

---

## RICONCIA DEI CUOI E TANNINI SINTETICI

---

### Introduzione

La riconcia dei cuoi in genere è un procedimento introdotto negli anni 50-60 in USA nella produzione di cuoi sfiorati per calzatura. (Bayer)

Fino a tale data praticamente non si effettuava riconcia.

Per comprendere il perché dell'introduzione di tale lavorazione è opportuno considerare il ciclo di lavorazione delle pelli per tomaia, ad es. il vitello classico.

Il procedimento di lavorazione era il seguente :

- Rinverdimento completo,
- Calcinaio lungo (2-4 giorni),
- Spaccatura dopo calcinaio,
- Latte di calce e purga da fiore,
- Decalcinazione - macerazione accurate,
- Pichel , in genere durante la notte,
- Concia al cromo con elevate quantità di ossido di Cr offerta (contenuto in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  finale 4-6%),
- Stasi a cavalletto per almeno 24 ore,
- Rasatura,
- Neutralizzazione con bicarbonato di sodio o ammonio,
- Tintura e ingrasso in bagno nuovo (come ausiliario di tintura si utilizzavano di solito piccole quantità di sommaco),  
La quantità di ingrassante era piuttosto scarsa, in genere 2-4% di olio di piede di bue emulsionato con albume o sapone.
- Alla fine si asciugava alla retorsa e messa al vento a mano, quindi si asciugava completamente per appendimento a temperatura 25-45°C durante la notte.
- Le pelli completamente asciutte venivano ricondizionate mediante messa in segatura per 2-3 giorni, quindi palissonate e messe a telaio.
- Seguiva la rifinizione a tampone o a spruzzo a mano.

E' da osservare che il processo di fabbricazione non era complicato ma richiedeva tempi lunghi e dispendio di mano d'opera.

Inoltre la qualità del prodotto grezzo era migliore di quello attuale e la gamma di articoli richiesti dal mercato piuttosto limitato e sicuramente inferiore a quello attuale.

Agli inizi degli anni '50 entrò nel mercato, proveniente dagli USA, un vitello sfiorato la cui produzione era del tutto differente come si può rilevare dal seguente ciclo di lavorazione :

- Rinverdimento normale,
- Calcinaio breve (24-48 ore, di solito in bottale),
- La spaccatura non avveniva in trippa ma in conciato,
- Decalcinazione - macerazione - pichel normali,
- Concia al cromo con modesta offerta di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (3-4% su prodotto finito),
- Riconcia intensa,
- Seccaggio al pasting,
- Smerigliatura da fiore prima della rifinizione,
- Rifinizione a spruzzo (i primi sistemi automatici comparvero agli inizi degli anni '50),

Questo processo di lavorazione permise di accorciare notevolmente i tempi di lavorazione e le richieste di mano d'opera, aumentando così la produttività dell'azienda.

Contemporaneamente negli anni '60 nei paesi in via di sviluppo ricchi di pelli grezze (in particolar modo i paesi del sud America, Argentina e Brasile) sono sorte le prime concerie moderne indirizzate prevalentemente alla produzione di conciato al cromo il così detto wet-blue.

Considerando che il mercato interno sudamericano non era in grado di assorbire la equivalente produzione di cuoi finito, i vari paesi hanno varato delle leggi che impedivano l'esportazione della pelle grezza, ma permettevano l'esportazione del wet-blue e finito.

In tali condizioni si è venuto a creare un vasto mercato di cuoio conciato.

Successivamente i sistemi di automazione, il mercato che richiedeva sempre nuovi prodotti e colori, le esigenze di una rapida consegna obbligarono il conciatore a sviluppare un nuovo concetto di produzione.

Infatti se prima i conciatori dicevano "il pellame si fabbrica nella riviera" con l'avvento dei nuovi procedimenti il pellame si fabbrica nella riconcia, intendendo con questo termine le operazioni di riconcia - ingrasso, che abbinate sono in grado di conferire un'ampia gamma di caratteristiche a partire dallo stesso cuoio conciato.

E' del tutto appropriata la definizione data da Herfeld a queste lavorazioni di "rifinitura ad umido", anche se il termine non viene mai utilizzato.

Con questo non significa che la riviera abbia perso di importanza, una pelle mal lavorata in riviera da sempre e comunque un cattivo prodotto finito.

Questi concetti sono stati fatti propri dall'industria conciaria italiana degli anni 60-70 che ha sviluppato nuovi tipi di pellami pieno fiore alla moda con aspetto naturale e con molti gradi di morbidezza.

Nello stesso periodo, conseguente allo sviluppo economico, l'utilizzo di articoli in cuoio si è esteso ad altri settori quali l'arredamento e l'abbigliamento con pellami estremamente morbidi e sottili, con evidente aumento esponenziale delle pelli lavorate sia per quantità che per tipo.

E' evidente che una così rapida espansione della produzione e una così vasta diversificazione dell'artigianato, non potevano prevedere una fase di riviera altrettanto diversificata, pertanto l'industria si è adeguata adottando un ciclo di lavorazione della riviera non strettamente specifico per un singolo articolo e differenziando la produzione nei processi di riconcia ingrasso.

Risulta comprensibile quindi come dagli anni '60 i processi di riconcia abbiano avuto un enorme sviluppo, con l'introduzione di prodotti e tecnologie specifiche.

In questo contesto non si deve dimenticare l'effetto sul ciclo di lavorazione dei problemi ecologici connessi alla lavorazione della pelle.

Infatti fino a metà degli anni '70 non esistevano leggi che limitavano le caratteristiche delle acque di scarico, a partire da questa data è divenuto impellente trovare sistemi di lavorazione a minor impatto ambientale possibile con massima salvaguardia dell'ambiente di lavoro.

Ultima esigenza degli anni '80, non da sottovalutare il principio del 'just and time', ovvero la necessità della pronta consegna, ha obbligato il conciatore a creare i presupposti per una consegna praticamente immediata.

Questo è stato possibile portando la lavorazione fino al 'crust', ovvero una pelle asciutta, riconciata, ingrassata ed eventualmente tinta pronta da rifinire.

Le caratteristiche del prodotto finito vengono conferite in questo caso da adeguate lavorazioni meccaniche (tipo palissonatura, bottalatura, stampa, ecc.)

In questo caso è necessario, entro certi limiti, effettuare una lavorazione di riconcia-ingrasso di valenza generale, ovvero che permetta di ottenere articoli sia liscio che bottalato di qualità accettabile, anche se non del tutto specifici.

Per tutti i motivi indicati, la concia al cromo è stata particolarmente sviluppata dagli anni 50, dato che è l'unica concia che offre presupposti ideali per la lavorazione dei più svariati tipi di pellame.

In particolare ha la prerogativa, ed è questo il maggior vantaggio di tale concia rispetto alle altre, di permettere l'ottenimento di un certo articolo con una appropriata lavorazione di riconcia e ingrasso, lavorando quindi del cuoio in wet-blu anche se non sono note le lavorazioni preliminari di riviera.

## **TIPI DI RICONCE**

L'esperienza ha dimostrato che raramente si può conferire al cuoio una determinata caratteristica con un solo tipo di riconciante, bensì occorre quasi sempre lavorare con una combinazione di più prodotti.

Per poter giungere alla giusta scelta fra i numerosi concianti è necessario studiare le loro proprietà ed i loro effetti sul cuoio al cromo.

Per la riconcia sono disponibili diversi prodotti, che si possono raggruppare nelle seguenti classi :

- 1) Concianti minerali,
- 2) Tannini vegetali,
- 3) Tannini sintetici, di sostituzione ed ausiliari,
- 4) Concianti aldeidici,
- 5) Concianti alla resina,
- 6) altri.

Si esaminano di seguito le caratteristiche di massima impartite ai cuoi al cromo dalle singole classi.

### **Riconce minerali.**

La più nota è la riconcia al cromo, anche se possono essere utilizzati quali riconcianti sali di Alluminio, Zirconio e negli ultimi anni di Titanio.

### **Riconcia al Cromo.**

Si possono utilizzare gli stessi prodotti utilizzati nella concia.

La quantità di riconciante può variare fino ad un massimo del 2% di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  calcolato rispetto al peso del cuoio rasato.

Si possono impiegare sali di cromo normali (così detti 25/33) oppure concianti al cromo a elevata basicità (organica od inorganica), in polvere o liquidi.

Il prodotto riconciato che si ottiene è un cuoio morbido, liscio, a pori fini, di media pienezza e per lo più con fianchi vuoti.

Queste pelli sono molto elastiche e il lato fiore presenta una cattiva smerigliabilità.

Presenta ottima tingibilità con i coloranti anionici, permettendo l'ottenimento di tinte piene, brillanti e tanto più solide quanto più cromo è stato legato nel cuoio.

In genere tanto più cromo è stato legato tanto maggiore sarà la quantità di colorante che è in grado di fissarsi in modo stabile.

Il cuoio al cromo è stabile all'acqua calda e alla luce.

Lo stato di carica (positiva) del cuoio al cromo può essere modificato entro un ampio margine mediante l'utilizzo di derivati ad azione mascherante (sali o acidi organici e/o tannini).

E' possibile pertanto influire sulla penetrazione dei reagenti anionici, in particolar modo i coloranti e gli ingrassanti.

Anionizzando il cuoio al cromo si possono ottenere:

- tinture più uniformi e che penetrano in sezione oppure tinture solo superficiali,
- ingrassi in sezione per ottenere pelli particolarmente morbide, oppure un ingrasso solo superficiale (come è per l'ottenimento dell'effetto scrivente sul velour, o una efficace impermeabilità).

Una situazione un po' diversa è la tintura a spruzzo del cuoio asciutto, in genere si ottengono tinture più sbiadite di quelle ottenute in bottale e il grado di penetrazione non è molto influenzato dai normali ausiliari.

In tal caso è importante il potere imbibente della soluzione di spruzzatura, è opportuno considerare che il cuoio al cromo è poco bagnabile con l'acqua mentre i solventi organici lo inumidiscono con grande facilità.

Nella tintura a spruzzo si utilizzeranno quali ausiliari dei solventi organici (tipo etilglicole) oppure tensioattivi con peculiare azione imbibente.

Da questo risulta che la concia al cromo è indicata per pelli morbidi, a pieno fiore partendo da un grezzo di buona qualità.

### **Riconcia all'Alluminio**

Si possono utilizzare il solfato di alluminio, oppure opportuni sali ad elevata basicità

Il cuoio che si ottiene presenta fiore fermo a pori fini, ma molto piatto e in parte duro.

Da questo risulta che la riconcia all'alluminio è limitata alla produzione di alcuni articoli dove sia richiesta una buona smerigliabilità, come nel caso del velours.

Dal punto di vista tintoriale il cuoio al cromo post-trattato con concianti a base di Alluminio si comporta come il cuoio al puro cromo, anzi le tinture in bottale con cloranti anionici risultano ancora più brillanti che non su puro cromo.

In genere riconcianti a base cromo o alluminio vengono impiegati in combinazione con altri riconcianti, tipo tannini vegetali o sintetici, in quanto abbinano i vantaggi di questi ultimi evitandone gli svantaggi.

### **Riconce con tannini vegetali**

La riconcia con tannini vegetali permette di ottenere un cuoio più pieno ma con fiore nettamente più grossolano.

Con l'aumentare delle dosi di impiego vengono completamente modificate le caratteristiche del cuoio al cromo, il tatto diviene più duro e secco, diminuiscono la cedevolezza e l'elasticità.

Le caratteristiche di tingibilità con i coloranti anionici vengono progressivamente perse e peggiora nettamente la solidità alla luce.

La smerigliabilità migliora nettamente.

La riconcia con tannini deve essere il meno superficiale possibile, soprattutto per cuoi destinati a tomaia.

Infatti se il tannino si deposita troppo in superficie, il fiore diventa duro e poco elastico con una scarsa resistenza allo scoppio, questo è un difetto particolarmente grave nella produzione di cuoi per tomaia.

Il cuoio riconciato al vegetale assume la colorazione propria dei concianti utilizzati quindi, dato che i tannini hanno in genere dei colori dal giallo al marron, le tinture in bottale risultano con toni offuscati e sporchi cosa che non li rende idonei per l'ottenimento di toni pastello o medi, mentre nel caso di toni scuri il colore proprio del conciante non determina inconvenienti particolari.

Considerando il carattere anionico dei tannini viene diminuita la capacità di fissazione del colorante da parte del cuoio.

Tra i tannini vegetali più utilizzati troviamo la mimosa, l'estratto di quebracho solfitato, l'estratto di castagno raddolcito, quest'ultimo è il meno utilizzato.

I tannini menzionati presentano una astringenza media, tuttavia l'affinità per il cuoio rimane ancora elevata tanto da poter causare sovraconcia del fiore e formazione di un fiore troppo grossolano.

### **Riconce con tannini sintetici**

I tannini sintetici di sostituzione possiedono in genere minore astringenza per il cuoio al cromo dei tannini vegetali non trattati.

La distribuzione del tannino in sezione è più uniforme e la concia ha un andamento più blando.

Il fiore del cuoio al cromo e il tatto non subiscono grosse modifiche, tuttavia l'effetto riempiente dei sintetici è meno pronunciato di quello dei vegetali.

Il colore del cuoio viene schiarito dai tannini sintetici, questo determina un miglioramento della tingibilità del cuoio soprattutto per toni pastello e medi che risultano più uniformi e puri.

Viceversa i toni intensi, in particolare modo i neri, sono difficilmente raggiungibili se non con l'utilizzo di elevate quantità di colorante o ausiliari cationici.

Pertanto i tannini sintetici di preferenza non vengono utilizzati per i toni scuri.

Nella tintura a spruzzo permettono di ottenere toni brillanti e tinte più piene che non la tintura in bottale.

Possono essere utilizzati anche in combinazione con gli estratti vegetali, in tal caso evitano una sovraconcia superficiale e schiariscono il colore proprio degli estratti.

La scelta del tannino è evidentemente funzione del tipo di prodotto che si vuole ottenere.

Particolarmente vantaggioso è il loro utilizzo, in forma di sali neutri o cloro combinazione con altri sali, nella neutralizzazione del cuoio in sostituzione del bicarbonato.

In tal caso permettono una neutralizzazione uniforme in tutta la sezione e contemporaneamente determinano una leggera riconcia che si traduce in un consolidamento della struttura fibrosa del collagene.

Spesso questi trattamenti sono gli unici possibili se si vuole ottenere pelli con fiore fermo, resistenti alla palissonatura.

## TANNINI SINTETICI

### Introduzione

Sotto il nome di 'tannini sintetici' si designano i prodotti organici, di struttura più o meno ben definita, preparati attraverso sintesi organica, aventi le caratteristiche di combinarsi con le sostanze proteiche, come la gelatina e la pelle, portando all'ottenimento di prodotti imputrescibili e dotati di una certa resistenza all'acqua, ovvero trasformando la pelle in cuoio.

I primi tannini sintetici sono stati preparati da Schiff nel 1871, per condensazione di prodotti naturali come l'acido gallico e pirogallico, per condensazione con ossicloruro di fosforo.

Nel 1872 Bayer studiò la reazione di condensazione del fenolo con formaldeide e introduce sul mercato il primo polimero con il nome di Bachelite.

Questa resina non era utilizzabile in conceria in quanto insolubile in acqua, dura e fragile.

Nel 1875 sempre Schiff, trovò il modo di ottenere dei derivati del tipo novolacche solubili in acqua, sottoponendo a condensazione non derivati naturali bensì dei fenoli aromatici solfonati, aprendo la strada alla produzione dei veri tannini sintetici.

I primi brevetti relativi ai tannini sintetici sono dovuti a Stiasny nel 1911, anche se in quell'occasione furono considerati come ausiliari per la concia e non come veri concianti.

Successivamente trovarono largo impiego nel settore conciario per le loro capacità disperdenti nei riguardi dei coloranti, per le loro capacità tamponanti del pH, come agenti sbiancanti e come inattivatori dei gruppi amminici del collagene.

In periodi successivi furono sviluppati dei tannini sintetici che manifestavano proprietà concianti del tutto simili a quelle dei tannini vegetali.

La spinta alla ricerca di questi concianti organici coincide con il periodo bellico, data l'esigenza di produrre cuoio senza ricorrere all'utilizzo di concianti vegetali per ovvi motivi di approvvigionamento.

Sono stati così immessi sul mercato tutta una gamma di prodotti ottenuti per sintesi che in certi casi riuscivano a sostituire i concianti vegetali anche nella produzione di cuoio.

Questo aumento delle caratteristiche concianti dei tannini della seconda generazione è da ricercarsi nel cambiamento del carattere acido dei tannini.

Nel primo gruppo infatti l'acidità era dovuta in principal modo al gruppo solfonico, l'effetto dei pochi gruppi fenolici era quindi marginale.

Nel secondo gruppo invece la maggior parte dell'acidità era relativa ai gruppi fenolici, mentre scarso contributo era da attribuire ai gruppi solfonici, questa modificazione dell'acidità era la causa dell'aumento delle caratteristiche concianti.

In questa ultima serie di tannini sintetici, i pochi gruppi solfonici presenti nella molecola avevano esclusivamente la funzione di conferire la necessaria solubilità in acqua alla molecola.

### **Classificazione dei tannini sintetici**

Prima di considerare la sintesi dei sintani e la loro reattività nei riguardi del collagene è opportuno dare una loro classificazione.

Otto ha dato una valutazione in funzione della curva di titolazione delle loro soluzioni acquose, riportando il valore del pK calcolato, ovvero il pH della soluzione dove metà dei gruppi acidi presenti nella molecola sono stati neutralizzati.

In base a questo, Otto ha classificato i tannini in tre classi :

#### **Tannini AUSILIARI.**

Sono tannini derivati da acidi solfonici, prevalentemente da acidi naftalensolfonici, la cui interazione con il collagene dipende essenzialmente dal gruppo acido solfonico.

Questi sono acidi forti, in soluzione acquosa alla concentrazione 0.1N danno un pH di 1,3-1,5.

Il gruppo ossidrilico viene ionizzato a pH > di 8-9.

Non presentano un importante effetto conciante, le caratteristiche del prodotto di condensazione sono determinata prevalentemente dal gruppo solfonico, il loro rendimento di concia è basso (circa 150).

Possono essere utilizzati quali ausiliari nella concia al vegetale per aumentare la velocità di diffusione dei tannini vegetali, anche se il loro dosaggio non può essere elevato.

E' stato rilevato in fatti che un loro sovradosaggio determina nel tempo liberazione dell'acido solfonico che causa una diminuzione notevole delle caratteristiche meccaniche del cuoio.

I gruppi fenolici presenti nel prodotto di condensazione (relativo al fenolo o cresolo di partenza), non hanno un ruolo importante nella fissazione del prodotto al collagene.

Questo è evidente comparando i prodotti di condensazione del fenolo e del naftalene, a pari grado di condensazione presentano lo stesso effetto conciante.

Considerando il loro carattere di acidi organici forti, la debole astringenza e l'ininfluenza delle alte concentrazioni di sali possono essere utilizzati in preconcia.

La preconcia con questi sintans determina una parziale concia, la pelle infatti non è in grado di fissare acidi minerali forti e non possono essere eliminati con il lavaggio.

Tale situazione tuttavia è diversa dal normale pichlaggio.

I derivati dell'acido naftalen solfonico presentano marcato effetto fungicida (A.Niger, P.Glaucum), quindi possono essere utilizzati per prevenire la formazione di muffe nei cuoi conciati.

Utilizzati nella concia al cromo permettono di ottenere una migliore distribuzione del conciante in tutta la sezione e l'impiego di minori quantità di cromo.

Le caratteristiche dei cuoi sono, tuttavia, leggermente diverse da quelli al puro cromo; le fibre del collagene risultano più separate e gonfie, così che si ottiene un cuoio di spessore maggiore.

La temperatura di contrazione è leggermente inferiore, tuttavia si riscontra una migliore distribuzione, in sezione, dei grassi naturali.

In genere formano dei complessi con il cromo di colore meno verde, quindi permettono di ottenere un cuoio di colore più chiaro con migliori caratteristiche tintoriali.

#### **Tannini di COMBINAZIONE O COMPLEMENTARI**

Questo gruppo comprende i sintan che presentano effetto tamponante, in ambienti alcalini durante la titolazione, quindi presentano nella molecola dei gruppi aventi caratteristiche di acidi deboli simili a quelli dei tannini vegetali.

Il loro pK è nell'intervallo da 7 a 8.

Differiscono dai tannini vegetali perché presentano nella loro molecola anche dei gruppi solfonici, quindi avente carattere di acido forte che sono titolati in ambiente nettamente acido. I tannini vegetali non presentano gruppi solfonici nella molecola.

Questa serie, tuttavia, comprende prodotti nettamente meno acidi dei sintan ausiliari e sono sensibili all'azione di acidi e sali, che tendono a far aggregare le frazioni molecolari più voluminose, il pH delle loro soluzioni 0,1 N è di circa 2,4-3,1.

La presenza di tali frazioni ad elevato peso molecolare si riflette favorevolmente sull'effetto riempiente di questi tannini comparati con i precedenti, il loro rendimento di concia è circa 180.

In genere questi tannini di combinazione vengono utilizzati assieme ai tannini vegetali (da cui deriva il loro nome) dato che presentano effetto solubilizzante nei confronti delle frazioni meno solubili dei vegetali.

### **Tannini di SOSTITUZIONE**

Sono quei tannini che presentano curve di titolazione simili a quelle dei tannini vegetali, con pK compreso tra 7 e 9, e che non vengono titolati in ambiente nettamente acido (questo indica l'assenza di gruppi aventi caratteristiche di acidi forti).

Questi tannini hanno carattere di acidi deboli, e sono sensibili all'azione degli acidi forti.

Il pH delle loro soluzioni 0,1 N è compreso tra 3,1 e 3,8.

Secondo altri autori i tannini di sostituzione alla concentrazione di 4 grammi/litro devono avere un pH maggiore di 3,5, e la differenza di pH della stessa soluzione diluita dieci volte deve essere inferiore a 0,7 (questo indica l'assenza di acidi forti).

Il loro rendimento di concia è circa 200, del tutto simile a quello dei tannini vegetali, che possono pertanto essere completamente sostituiti da questa serie di tannini.

Per le tre serie di tannini è possibile stabilire in linea di principio un meccanismo preferenziale di reazione con il collagene :

- tannini che si legano prevalentemente attraverso il gruppo solfonico,
- tannini che si legano prevalentemente attraverso il gruppo acido debole dell'OH fenolico,
- tannini che sono costituiti da macromolecole (tipo novolacche) disperse in mezzo acquoso, ad esempio con l'ausilio di condensati dell'acido naftalin solfonico che non presenta effetto conciate.

La capacità conciante dei vari tannini , in funzione del tipo di interazione è stata ipotizzata per primo da Ekstrom e discussa più tardi da Tu e Lollar.

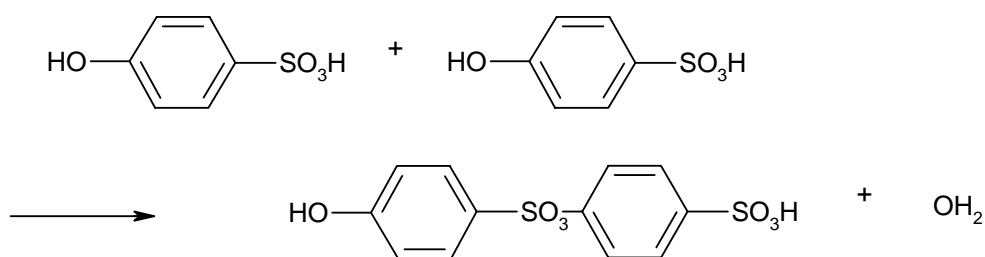
Secondo gli autori il potere conciante diminuisce all'aumentare del numero di gruppi solfonici presenti nella molecola considerando che i derivati dell'acido naftalin solfonico presentano scarso effetto conciante, mentre i derivati dell'acido fenolsolfonico condensati con formaldeide sono notevolmente più efficienti e i derivati dalla condensazione del fenolo-formaldeide trattati con bisolfito presentano una capacità conciante ancora maggiore.

## **SINTESI DEI TANNINI SINTETICI**

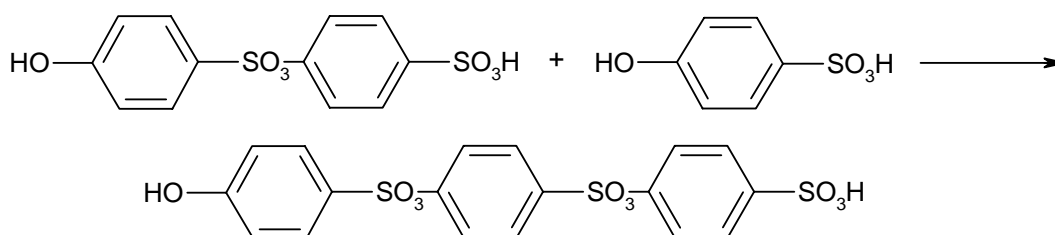
### **CONDENSAZIONE DI SCHIFF**

I primi tannini sintetici sono stati preparati da SCHIFF nel 1875 dalla condensazione di due o più molecole di acido fenolsolfonico sotto l'azione del calore in presenza di ossicloruro di fosforo.

La reazione ipotizzata era la seguente :



La reazione può procedere ulteriormente portando alla formazione di prodotti a diverso grado di condensazione.



Il prodotto che si ottiene è con tutta probabilità una miscela di acidi poli-idrossiaril solfonici e arilfenoli solfonati.

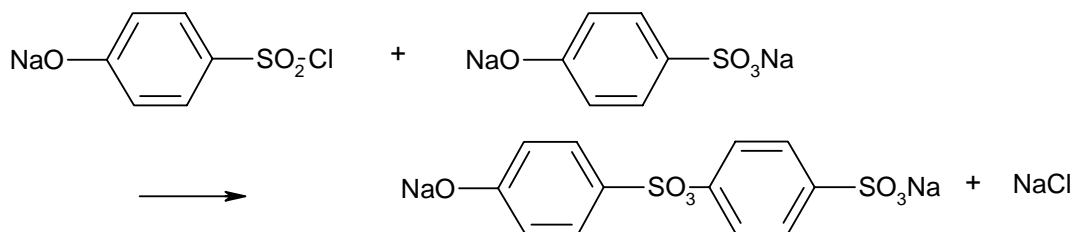
Questi derivati rappresentano la base per la preparazione di una serie di tannini aventi buone proprietà concianti e discreta solidità alla luce.

Gli acidi solfonici dei derivati aromatici si comportano nello stesso modo.

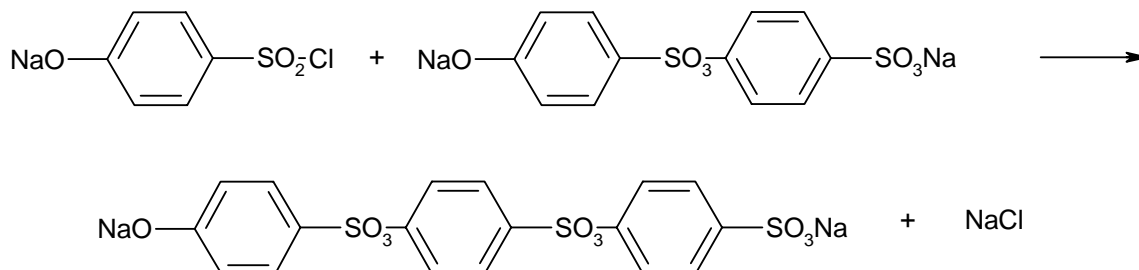
I derivati dell'acido benzensolfonico e toluensolfonico tuttavia non presentano effetto conciante.

Presentano effetto conciante invece i derivati dell'acido naftalensolfonico e antrachinonsolfonico, come ha dimostrato GRASSER.

La condensazione degli acidi solfonici può essere ottenuta anche a partire dal cloruro dell'acido fenolsolfonico sul sale alcalino di un fenolo solfonato, secondo la reazione :



successivamente la reazione può procedere ulteriormente per formare :

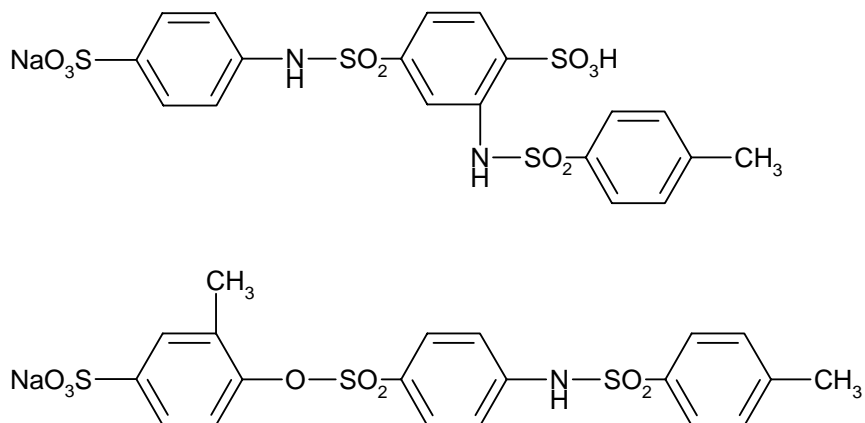


Questi prodotti di condensazione, presentano pochi gruppi solfonici e si sono rivelati degli effettivi agenti concianti.

Inoltre la condensazione degli acidi solfonici attraverso i loro cloruri ha permesso la sintesi di tannini sintetici a partire da ammine.

Su questa base esistono numerosi brevetti relativi alla sintesi di prodotti concianti, un esempio è dato dal brevetto n.297.187 del 1917, che prevedeva la condensazione tra il cloruro di un acido solfonico aromatico e un derivato fenolico o un derivato amminico.

I prodotti ottenuti secondo il suddetto brevetto erano i seguenti :



### CONSENSAZIONE DI STIASNY

Questa serie di tannini è ottenuta attraverso condensazione di un fenolo o suo derivato con formaldeide.

In pratica si tratta di una modifica della sintesi di Bayer relativa all'ottenimento della Bachelite introdotta nel 1875.

Il merito di Stiasny è stato quello di modificare le condizioni di reazione in modo da ottenere dei prodotti solubili in acqua.

La variante introdotta da Stiasny è una solfonazione iniziale del fenolo.

Il primo prodotto ottenuto da Stiasny e brevettato dalla B.A.S.F. con il nome di 'Neradol d', prevedeva la condensazione dell'acido p-cresol solfonico con formaldeide.

Il prodotto di reazione è stato ipotizzato essere il seguente :

*manca la formula*

In effetti si tratta di un miscuglio di prodotti, dove  $n=0,1,2,3$ , come verificato da Eksroem.

E' stato verificato che il composto con  $n=0$  (che rappresenta circa il 30% del miscuglio), non presenta effetto conciante, così come l'acido p-cresol solfonico iniziale.

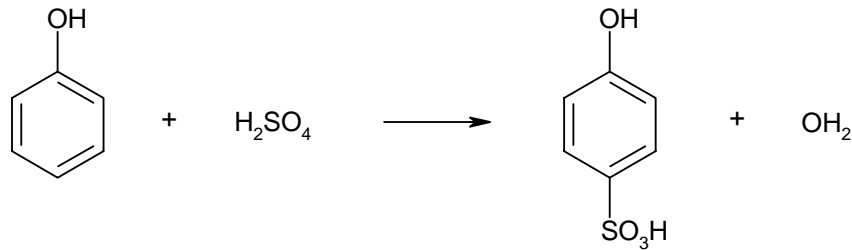
L'effetto di questi derivati è esclusivamente quella di formare un sale con il collagene, attraverso la reazione con i gruppi amminici, in definitiva la loro azione è del tutto analoga a quella dell'acido solforico.

Aumentando il grado di condensazione aumentano i gruppi fenolici, in rapporto ai gruppi solfonici, e aumenta il potere conciante.

Da questa prima sintesi sono stati ottenuti una miriade di prodotti che avevano in comune la stessa reazione ma un prodotto di partenza diverso.

Quindi la reazione di Stiasny può essere così considerata, prendendo come partenza il fenolo:

- solfonazione del fenolo secondo lo schema :



Si ottiene in effetti una miscela dei tre isomeri orto- para- meta.

Secondo il brevetto originale, la reazione condotta a 105-106°C per 1 ora sotto agitazione, portava alla formazione prevalente dell'isomero para.

- Condensazione.

Il secondo stadio della reazione, prevedeva la condensazione con la formaldeide.

In effetti la reazione può decorrere in modi diversi a seconda delle condizioni, infatti si può ottenere formazione di :

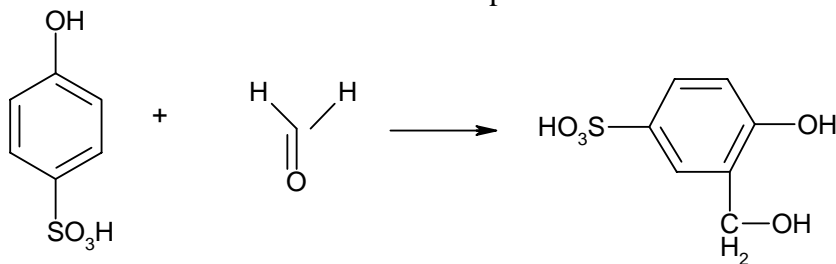
- eteri-ossido,
- eteri-sali,
- derivati del difenilmetano.

Si considerano di seguito le varie possibilità.

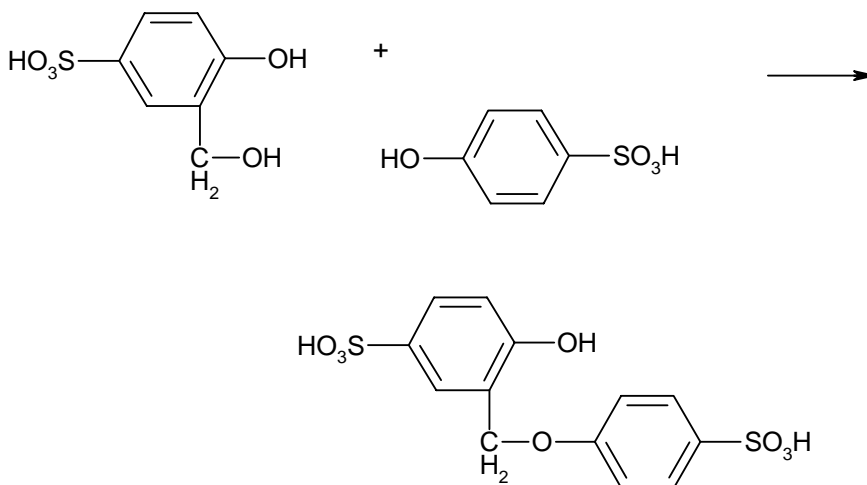
#### eteri -ossidi.

E' una reazione che procede a stadi :

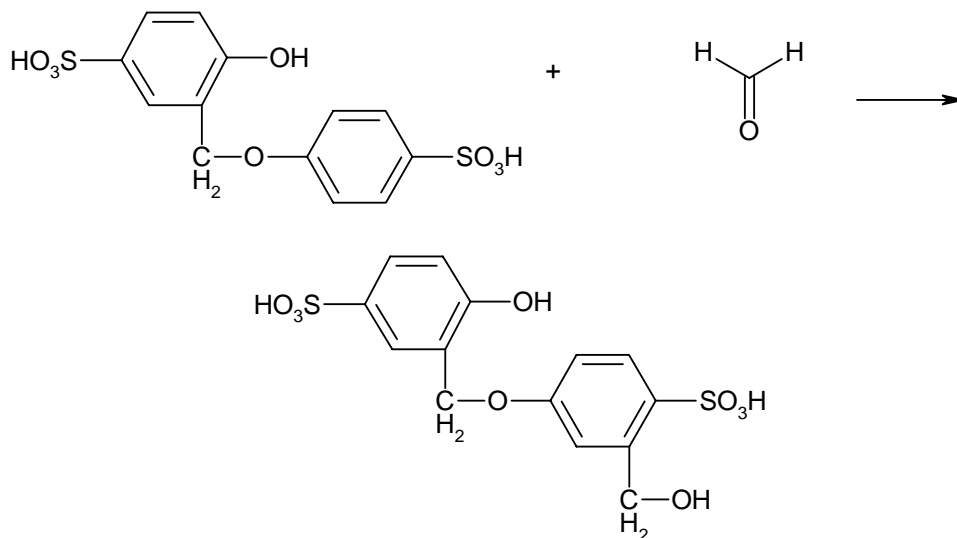
1- addizione di una mole di formaldeide all'acido p-fenolsolfonico :



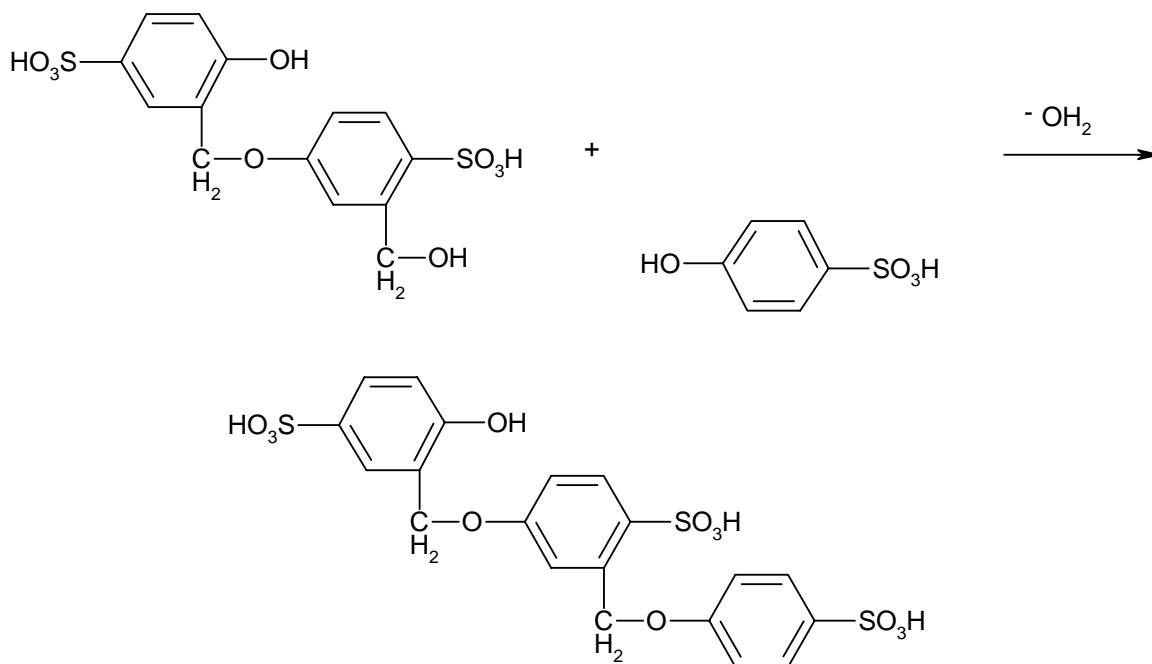
2- reazione dell'intermedio con un'altra mole di acido p-fenolsolfonico:



3- ulteriore reazione con formaldeide:



4- ulteriore reazione con acido p-fenolsolfonico.

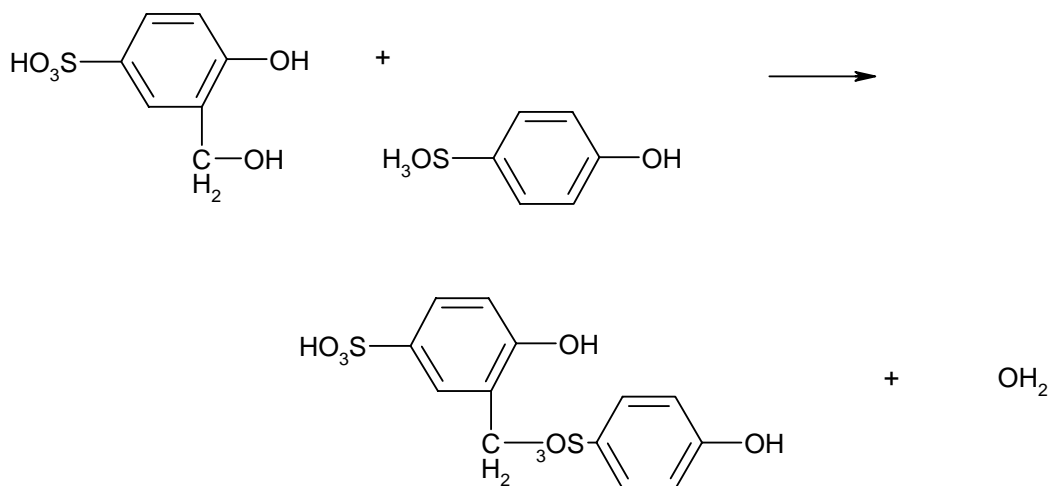


La reazione può procedere secondo le fasi 3- e 4- fino ad ottenere un polimero solubile in acqua del peso molecolare di ca.800-1000.

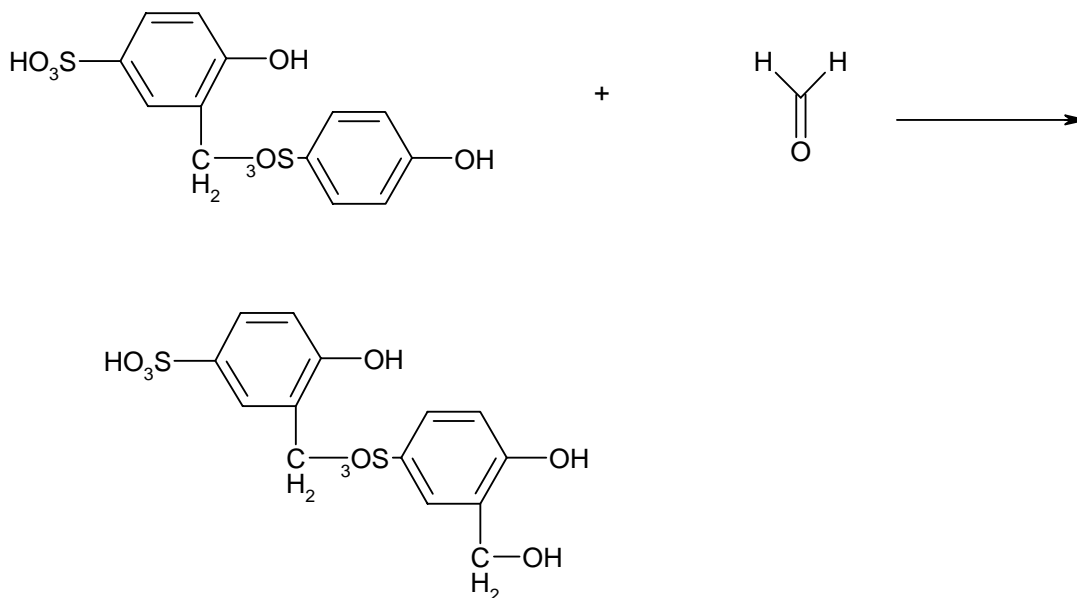
Le caratteristiche di questo tipo di tannino è quella di presentare uno scheletro di anelli aromatici con i gruppi solfonici rivolti verso l'esterno, quindi il suo comportamento è del tutto simile a quello degli acidi solfonici.

#### Eteri-sali

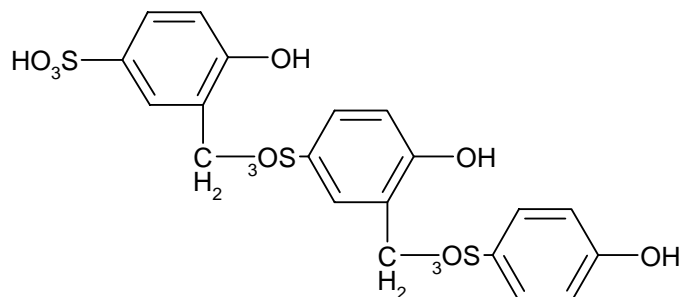
L'acido p-fenolsolfonico può reagire con la formaldeide per formare un etere sale secondo lo schema :



L'intermedio reagisce con una seconda molecola di formaldeide per dare :



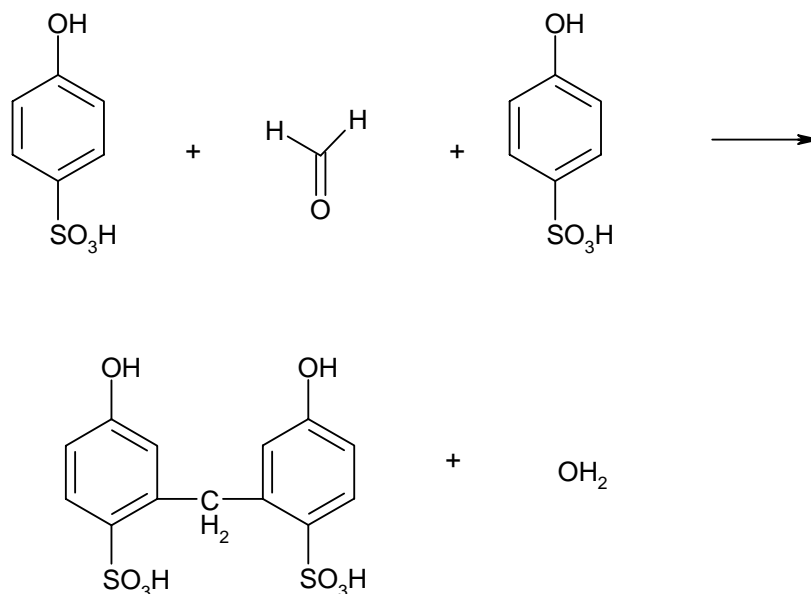
e successivamente :



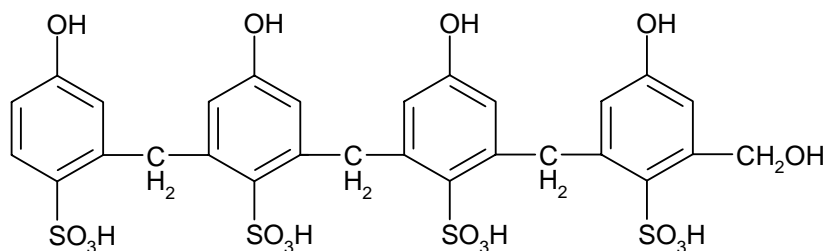
La reazione di condensazione può procedere fino a formare una macromolecola. In tal caso il tannino presenta lo scheletro aromatico con i gruppi fenolici rivolti verso l'esterno, pertanto avrà le caratteristiche chimiche dei polifenoli.

### Derivati del difenilmetano

Una terza possibilità di condensazione è data dalla reazione di una mole di formaldeide con due moli di acido p-fenolsolfonico, secondo la reazione :



Il processo di condensazione può procedere per formare una macromolecola del tipo:



In questo caso si constata la presenza di gruppi solfonici e fenolici, quindi il tannino avrà le caratteristiche sia dei fenoli sia degli acidi solfonici.

Queste reazioni possono avvenire preferenzialmente in una direzione o l'altra a seconda delle condizioni di reazione, come ad es. concentrazione del derivato solfonico, della velocità di aggiunta della formaldeide, della temperatura di reazione ecc.

Uno studio accurato sulla reazione di condensazione è stato condotto da Meunier e Castellu.

Secondo gli autori i prodotti di reazione dipendono da :

- quantità di fenolo libero dopo solfonazione.

Tanto maggiore è la quantità di fenolo libero nella miscela solfonica tanto maggiore è la quantità di un prodotto insolubile in acqua che si forma.

Questo è spiegabile considerando la reazione di Bayer, infatti l'acido p-fenolsolfonico porta all'ottenimento di composti solubili, il fenolo porta alla formazione di bachelite, insolubile in acqua ma parzialmente solubile nella miscela dei derivati solfonici.

- quantità di formaldeide.

Tanto più elevata è la quantità di formaldeide tanto più elevato è il grado di polimerizzazione, quindi le dimensioni della molecola.

Gli autori hanno trovato che lavorando con un rapporto molare formaldeide/acido fenolsolfonico di 1:2 si ottiene un prodotto che è facilmente solubile in acqua, man mano che aumenta la formaldeide il tempo di reazione aumenta e si ottengono delle soluzioni sempre più opalescenti.

Questo indica un aumento delle dimensioni molecolari e la trasformazione in un sistema colloidale.

Se il rapporto è troppo elevato (>1.7) si ottengono dei prodotti insolubili in acqua di tipo gommoso.

Le condizioni di reazione pertanto devono essere le più costanti possibili al fine di ottenere un tannino che, seppur miscela di diversi composti, presenti caratteristiche costanti.

In particolar modo la solubilità è data dalla presenza dei gruppi solfonici liberi, pertanto è necessario che il loro numero sia sufficientemente elevato da rendere la macromolecola solubile in acqua, ma non così elevato da conferire al prodotto scarse proprietà concianti.

Il criterio per una buona condensazione è quella di ottenere una molecola il più grossa possibile, completamente solubile con la più bassa acidità effettiva.

Questo significa che nel prodotto finito deve essere rispettato un definito rapporto tra gli ossidrilici fenolici e i gruppi solfonici liberi.

La preparazione del tannino comporta quale ultima fase la neutralizzazione del prodotto di reazione, infatti quello che si ottiene è un prodotto nettamente acido che non possiede proprietà concianti ottimali.

La neutralizzazione viene in genere effettuata con carbonato di sodio, tuttavia può essere fatta con idrato di sodio o di ammonio.

Il pH di neutralizzazione è convenientemente portato intorno a 3.5-4.0.

Quali agenti neutralizzanti possono essere utilizzati anche idrossidi di cromo e, in minor misura, idrossidi di alluminio.

Si ottengono in questo modo i tannini misti cromo-sintetico, il cui capostipite è stato il TANNESCO HN e che hanno trovato largo impiego negli ultimi decenni.

La letteratura brevettuale contiene numerosi esempi di tannini sintetici ottenuti secondo il principio di Stiasny, dove il prodotto di condensazione con la formaldeide, oltre al fenolo, poteva essere : cresolo, xilenolo, naftolo, naftalene e loro miscele varie.

I migliori risultati, dal punto di vista dell'effetto conciante, sono stati ottenuti con l'acido p-fenolsolfonico.

#### BIBLIOGRAFIA :

- 1- HOLLERING H., VERFAHREN DER GERBEREICHEMIE, WISS.VERLAGSGESELLSCHAFT STUTTGARD, 1954,
- 2- GUSTAVSON K.H., THE CHEMISTRY OF TANNING PROCESSES, AC.PRESS INC.PUBL.,N.Y.1956
- 3- JULLIEN I., DURANDE A YME R., LE TANNAGE VEGETALE-LE TANNINS SYNTETIQUE, CENTRE TECHNIQUE DU CUIR, 1980.
- 4- MEUNIER L., VANEY C., LA TANNERIE, GAUTHIER-VILLAR PARIS, 1951, pag.578.
- 5- OTTO G., COLLEGIUM, 1937, 449 \*\*\*
- 6- KUNTZEL A., SCHWANK M, COLLEGIUM 1940, 441,455,489,500\*\*\*
- 7- TU S.T., LOLLAR RM., J.A.L.C.A. 45,324, (1950)
- 8- ALABOUVETTE C., REV.TECH.IND.CUIR, Lett.N.1, 3 1948.
- 9- SCHIAPPARELLI C.,ASS.IT.CHIM.TECN.CONC., pag.26, 1940.
- 10- MEUNIER L., CASTELLU C., LE CUIR TECHNIQUE, 1,3,1928
- 11- GRASSINO P.,ASS.IT.CHIM.TECN.CONC., pag.49,1940
- 12- NOTIZIE BAYER, MODERNE FORMULAZIONI DI RICONCIA, 1989.
- 13- FISHER K.H.,RICONCIA E TINTURA DEL CUIRO AL CROMO,BASF 1965.
- 14- Brevetto Svizzero P.239.762.(1946)
- 15- Brevetto Francese P.853.675 (1940)