

## 100 Años de Sintanes: Cómo la Química ha permitido aumentar las prestaciones de la piel

Jochen Ammenn

BASF SE, Ludwigshafen, Germany,  
6099381, e-mail: jochen.ammenn@basf.com.

Phone: +49-621-6099786,

Fax: +49-621-

**Palabras clave:** sintanes; cromatografía de permeación en gel; policondensados

### 1. Introducción

El primer sintán comercializado hace cien años por BASF era un condensado de ácido fenolsulfónico y formaldehído [1]. Su aplicación en el proceso de curtido permitió aumentar la eficiencia de los taninos vegetales. Aplicado como único agente de curtición dio lugar a una calidad del cuero insuficiente y por lo tanto, tenía que ser considerado como un agente auxiliar [2].

Quince años más tarde, la incorporación de la urea en la condensación del ácido fenolsulfónico - formaldehído estableció una segunda generación de sintanes y abrió la puerta al desarrollo de sintanes que podrían reemplazar los taninos vegetales.

La condensación del formaldehído de dihidroxidifenilsulfona (DHDPS) puede considerarse como un desarrollo adicional de los sintanes de sustitución y - siempre que esta química se lleva a cabo en condiciones drásticas - puede dar lugar a pieles con un número inferior de monómeros restantes.

Con el fin de comparar estas tres generaciones de sintanes, se sintetizaron policondensados de un tamaño molecular comparable. Después de llevar a cabo una curtición únicamente con dichos taninos sintéticos, se compararon varios aspectos y características adquiridas por la piel; incluyendo suavidad, plenitud, solidez a la luz y temperatura de contracción. Además, se comparó la influencia de los sintanes con respecto a la desnaturalización hidrotérmica del polvo de piel, a través del análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### 2. Materiales y métodos

Con el fin de determinar el peso molecular de los diferentes sintanes, se aplica la cromatografía de permeación en gel, que es un tipo de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) que separa los analitos en función de su

tamaño. Para su caracterización se utilizó el peso molecular promedio en peso (Mw) [3].

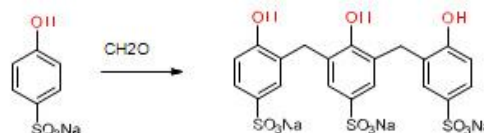
El proceso de curtición de la piel se desarrolla siguiendo un procedimiento publicado por Lollar y Tu [4]. Generalmente, el proceso de fijación en un baño por separado de dos horas aumenta la temperatura de contracción de 1 a 2 grados centígrados tal y como se recomienda en el artículo indicado [4].

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es un método termoanalítico donde se compara la absorción de calor de dos muestras [5]. Se someten a agitación en agua dos muestras de polvo de piel durante 6 h, una añadiendo un sintán y la otra sin sintán añadido. Después de filtrar la solución, se analizan las muestras en un equipo DSC para determinar la absorción de calor. En los diagramas obtenidos, se observan las diferencias en la absorción de calor entre las muestras de polvo de piel tratadas con sintán y las muestras no tratadas; a partir de los valores de temperaturas de onset en grados Kelvin. Esta medición se realizó en 5 valores de pH diferentes que van desde pH=3 a pH = 7.

### 3. Resultados y discusión

Los sintanes de primera generación se fabricaron a partir de ácido fenolsulfónico y formaldehído [3]. En la segunda generación de sintanes desarrollados en el año 1930 se incorporó la urea en la policondensación con formaldehído [2].

#### 1ª Generación de sintanes



#### 2ª Generación de sintanes

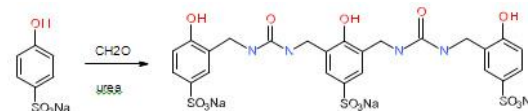


Figura 1. Síntesis y estructura de la 1ª y la 2ª Generación de Sintanes.

Sobre la base del mismo peso molecular promedio de estos dos policondensados, la diferencia en la calidad de las pieles es sorprendente. El policondensado obtenido con urea (segunda generación de sintanes) que se aplica en el proceso único de curtición da lugar a pieles más suaves, más llenas y más blancas con respecto a las pieles curtidas con productos de primera generación. Otra diferencia notable es la resistencia a la luz que se consigue mediante el uso de sintanes de segunda generación, la cual es significativamente mejor

### 1ª Generación de Sintanes

Grupo metileno activado por ambos lados

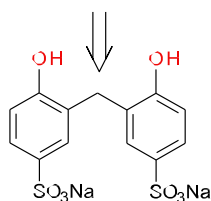


Figura 2. Reactividad de la 1ª y 2ª Generación de Sintanes

Mientras que la diferencia en la calidad del cuero y la resistencia a la luz es considerable, las diferencias en la temperatura de contracción son mínimas con respecto a la segunda generación de sintanes; dando lugar a un incremento de 2 grados en la temperatura de contracción.

Se observa una tendencia similar en los resultados obtenidos en el análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), ya que en la aplicación del sintán de segunda generación en la curtición de polvo piel se genera una temperatura de contracción 4 grados más alta con respecto a la aplicación de sintanes de primera generación.

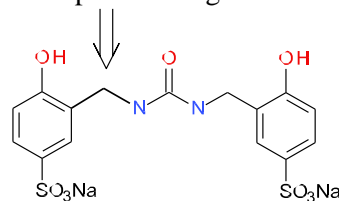
Los sintanes de segunda generación fueron el requisito previo para el desarrollo de sintanes de sustitución, los cuales fueron optimizados para reemplazar los taninos vegetales en el proceso de curtición. La diferencia entre un sintán de sustitución y uno de segunda generación es el grado de sulfonación, el sintán de sustitución presenta un grado de sulfonación inferior lo que indica que no todos los grupos hidróxidos aromáticos han sido sulfonados [6]. Un excelente artículo sobre las

con respecto a las pieles procesadas con la primera generación de sintanes.

Una diferencia importante en la reactividad entre estos dos policondensados se debe a los grupos puente de metileno que se derivan a partir del formaldehído reaccionado. Tal y como se muestra en la figura 2, en la primera generación de sintanes el grupo metileno es activado por grupos aromáticos en ambos lados. En la segunda generación de sintanes, el grupo metileno es activado por un solo grupo aromático, mientras que el nitrógeno en el otro lado, derivado de la urea, desactiva este grupo metileno; hecho que puede dar una explicación a una mejor resistencia a la luz debido a una tasa más baja de oxidación por la luz inducida.

### 2ª Generación de Sintanes

Grupo metileno activado por una parte del grupo funcional hidróxido aromático, desactivado por el nitrógeno



distintas posibilidades de lograr este hecho se describe por G. Reich [7].

El presente trabajo está dirigido al estudio de los sintanes de sustitución fabricados a partir de ácido fenolsulfónico, fenol, urea y formaldehído. El sintán de sustitución se compara con un sintán de segunda generación fabricado a partir de ácido fenolsulfónico, urea y formaldehído. El sintán de sustitución indicado tiene un grado de sulfonación de ~ 70%, mientras que los grupos aromáticos restantes de dicho sintán no se sulfonan, tal y como se representa en la figura 3.

## evolution loves creation

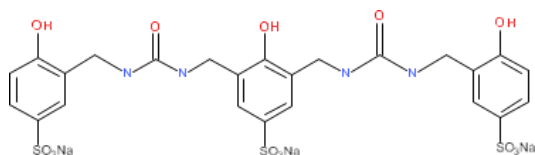
In 1912, we created the first synthetic tanning agent and have since evolved over the past 100 years. Basyntan® DLX-N & Basyntan® IS, our latest generation of Sulfone-based tanning agents not only improves fullness, softness and fastness, but also does not impart formaldehyde to leathers. Evolution that leads to the creation of possibilities? It's because at BASF, we create chemistry.

[www.basf.com/leather](http://www.basf.com/leather)



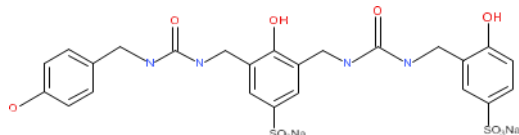
**BASF**  
The Chemical Company

## 2ª Generación de Sintanes



grado de sulfonación del 100% = todos los grupos funcionales hidróxidos fenólicos están sulfonados

## Sintán de Substitución



~ grado de sulfonación del 70%  
= ~el 70% de los grupos funcionales hidróxidos fenólicos están sulfonados

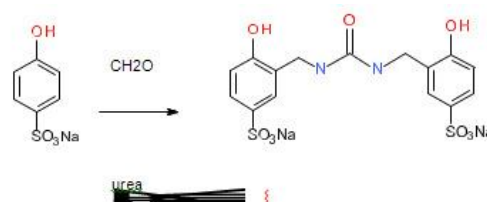
Figura 3. Estructura de los Sintanes de 2ª generación y de los Sintanes de Substitución

El producto policondensado se compara con un sintán de segunda generación del mismo peso molecular medio, en el que todos los grupos funcionales aromáticos se sulfonan (grado de sulfonación=100%). Después de llevar a cabo un proceso de curtición donde se utilizan ambos policondensados por separado, la piel curtida con el sintán de sustitución adquiere un carácter más suave y con más plenitud, pero con una solidez a la luz más baja.

La temperatura de contracción obtenida en la curtición con el sintán de segunda generación es dos grados más alta que con el de sustitución. En el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) la temperatura del onset en el ensayo con el sintán de sustitución es cuatro grados Kelvin más alta con respecto a los ensayos con el sintán de segunda generación. Las diferencias entre ambos análisis son pequeñas. El problema no resuelto en ambas policondensaciones es que quedan monómeros sin reaccionar, como el fenol y el formaldehído. La condensación del formaldehído en la dihidroxidifenilsulfona (DHDPS) puede considerarse como un avance en los sintanes de sustitución. Debido a la baja solubilidad del DHDPS en agua por debajo de pH 8, que es el valor del pKa de esta molécula, la reacción se lleva a cabo preferiblemente por encima de este valor de pH, es decir, en condiciones básicas. Existe un estudio relevante sobre la baja reactividad de DHDPS con formaldehído, véase G. Reich [8].

El policondensado de DHDPS con formaldehído (sintán de tipo sulfona) se comparó con un sintán de segunda generación del mismo peso molecular medio. Después de un proceso de curtición únicamente con ambos policondensados, no se encontraron diferencias importantes en las pieles procesadas.

## 2ª Generación de Sintanes



## Sintán tipo Sulfona

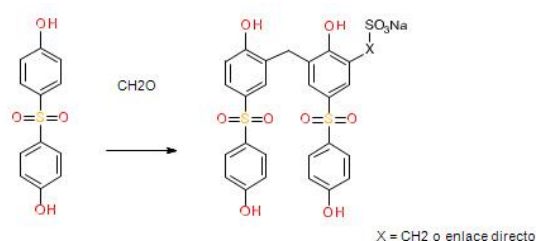


Figura 4. Síntesis y estructura de los Sintanes de 2ª Generación y los Sintanes tipo Sulfona

No se encontraron diferencias significativas entre la temperatura de contracción y la temperatura de inicio de pico (onset) obtenida por DCS. Las principales diferencias se encuentran en relación con los monómeros que quedan por reaccionar. En este aspecto, los sintanes de tipo sulfona tienen valores significativamente menores que los alcanzado en los valores de referencia, ya que esta química se lleva a cabo en condiciones drásticas.

Comparando los tres diferentes sintanes de segunda generación con diferente peso molecular medio, no se encuentran diferencias significativas entre ellos en relación a las temperaturas de contracción (71-74°C). Lo mismo ocurre en los análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), donde no se observan diferencias significativas a pH=4, como puede observarse en la figura 5.

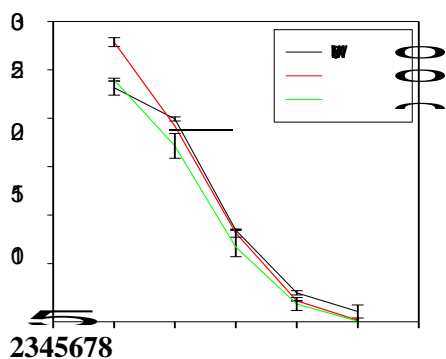


Figura 5. Análisis mediante DSC de 3 sintanes de segunda generación con distinto peso molecular medio.

#### 4. Conclusiones

El sintán segunda generación aplicado como único agente de curtición da lugar a una piel más suave, más completa, más blanca y una mejor solidez a la luz con respecto a la piel curtida con un sintán de primera generación, pero estos productos inducen temperaturas de contracción ligeramente superiores.

#### 5. Referencias

- [1] E. Stiasny, Patentschrift 58405, 1913.
- [2] Bibliothek des Leders (1990), Umschau Verlag, Frankfurt, Band 3, p. 50-66.
- [3] Lathe, G.H.; Ruthven, C.R.J. The Separation of Substance and Estimation of their Relative Molecular Sizes by the use of Columns of Starch in Water. *Biochem J.* 1956, 62, 665–674.
- [4] S.-T- Tu, R. M. Lollar, *JALCA* 1950 (45), 324-328.
- [5] Wunderlich, B. (1990). *Thermal Analysis*. New York: Academic Press. pp. 137–140. [6] E. Heidemann, *Fundamentals of Leather Manufacturing*, 1993, Roether, Darmstadt, p. 397-411.
- [7] G. Reich, *Das Leder* 1956, 7(12), 289 – 297: Herstellung synthetischer Gerbstoffe durch Mischkondensation sulfonierter und unsulfonierter Komponenten.
- [8] G. Reich, G. Hebestreit, *J. f. Prakt. Chemie* 1963, 19, 303 -308.

#### 6. Agradecimientos

Este trabajo es fruto del esfuerzo compartido entre el departamento de desarrollo de pieles de BASF y el instituto FILK en Freiberg, Alemania; donde los análisis por DSC fueron llevados a cabo por Michaela Schropfer. Una aportación importante en la química y la historia de los sintanes ha sido aportada por parte del Prof. Reich.

La diferencia entre un sintán de segunda generación y un sintán de sustitución es que las pieles curtidas con sintéticos de sustitución son más llenas y más suaves, pero menos resistentes a la luz. Ambos policondensados dan lugar a temperaturas de contracción similares, pero queda el problema de los monómeros sin reaccionar, como el fenol y el formaldehído.

Los agentes de curtición de tipo sulfona pueden considerarse como la respuesta a la solución del problema de los monómeros restantes, manteniendo altos niveles de suavidad y plenitud así como altas temperaturas de contracción en las pieles procesadas.

