

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1999

ÉPREUVE A CHIMIE

CETTE ÉPREUVE CONTIENT :

- | | |
|--------------------------------------|-----------------|
| * LETTRE DU CLIENT | 99/A(C)/F/1-7 |
| * DOCUMENT I (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 99/A(C)/F/8-9 |
| * DOCUMENT II (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 99/A(C)/F/10-12 |

LETTRE DU CLIENT

Mesdames, Messieurs,

Nous avons trouvé de nouveaux agents de tannage synthétiques. Les agents de tannage synthétiques sont souvent appelés syntans. Les syntans utilisés jusqu'à présent pour tanner les peaux animales ont encore besoin d'être améliorés en ce qui concerne le procédé de tannage et, souvent, en ce qui concerne les propriétés ainsi obtenues du cuir. Des propriétés importantes du cuir sont, par exemple, la douceur au toucher, le volume, la résistance à l'eau et l'insensibilité à la lumière. Pour obtenir les propriétés désirées, on a recours, dans l'industrie de la tannerie, à toute une série d'agents de traitement additionnels qui sont utilisés isolément ou en combinaison tels que des graisses, des huiles, des lubrifiants, des colorants, des cires et des vernis. Comme connu dans l'art antérieur, ces traitements servent à empêcher le pourrissement et la putréfaction causés par l'humidité, et à faire apparaître, à améliorer ou à stabiliser les propriétés du cuir. On a ainsi obtenu divers types de cuir présentant une large gamme de propriétés.

Les peaux sont prétraitées de la manière habituelle, comme requis en fonction de l'origine de la peau et l'objet en cuir recherché. Ensuite, elles sont généralement traitées en milieu acide avec des solutions aqueuses d'agents de tannage, dans un souci de vitesse de traitement et de qualité. Les agents de tannage transforment les protéines contenues dans les peaux, ce qui donne le matériau réticulé qui constitue le cuir. Pour un tannage ou retannage efficace, il est essentiel de disposer d'agents de tannage sous forme de solutions aqueuses stables. En aucun cas des précipités doivent se former dans ces solutions pendant leur utilisation, car ces précipités pourraient apparaître sur ou dans les peaux, donnant lieu à des produits irréguliers, et étant très difficiles à éliminer du cuir. En bref, les précipités nuisent à la qualité du cuir.

Notre invention concerne des syntans particuliers qui peuvent être utilisés efficacement pour tanner des peaux animales ou pour modifier du cuir déjà tanné (ce qui constitue un "retannage"), p. ex. au moyen de composés de chrome. Nos syntans répondent aux conditions précitées. De surcroît, ils présentent un autre avantage en ce qu'ils sont basés sur des composés de départ disponibles dans le commerce et déjà utilisés à cette fin.

Comme d'autres syntans bien connus, nos agents sont des produits de polycondensation sulfonés dérivés d'hydroxyarylsulfones, d'acides sulfoniques aromatiques et de formaldéhyde. La présence et les positions de tous substituants alkyles inférieurs dans les composés aromatiques sont sans importance pour autant

que les produits ne cristallisent ou ne précipitent pas à partir de leur solution aqueuse avant ou pendant leur utilisation.

Il est possible que vous ne soyez pas familiarisés avec les différents types de composés auxquels il est fait référence dans notre lettre. Pour cette raison, nous aimerions vous donner une brève indication de leur structure générale. Dans les formules correspondantes, **Ar** désigne chaque fois un groupe aryle substitué ou non.

Les composés du type **Ar-OH** sont appelés composés hydroxyaryles ou phénols, il peut s'agir, p. ex., du phénol (hydroxybenzène) proprement dit : C_6H_5OH . Les acides sulfoniques aromatiques répondent à la formule générale **Ar-SO₃H**, et les sulfones aromatiques sont des composés qui répondent à la formule de structure générale **Ar-SO₂-Ar**. Les sulfates comprennent l'anion de formule SO_4^{2-} tandis que l'anion sulfite répond à la formule SO_3^{2-} . Lorsqu'il est question de phénol "partiellement" ou "en partie sulfoné", il est fait référence à des mélanges du phénol initialement chargé, n'ayant pas réagi, et de l'acide hydroxyphénylsulfonique (= acide hydroxybenzènesulfonique) qui peut être obtenu en faisant réagir le phénol avec l'acide sulfurique.

Avant de revenir à notre invention, voici pour votre commodité quelques explications supplémentaires concernant différents systèmes aromatiques polycycliques. Les composés aromatiques polycycliques comprennent au moins deux noyaux aromatiques (p. ex. benzène) directement liés les uns aux autres. Le composé "non condensé" le plus simple de ce type est le biphényle ($C_6H_5-C_6H_5$; un atome de carbone du premier cycle est lié à un atome de carbone de l'autre). Les composés aromatiques polycycliques "condensés" ou "fusionnés" comportent au moins deux cycles aromatiques qui ont en commun deux atomes de carbone vicinaux (voisins), p. ex. le naphthalène ($C_{10}H_8$; deux hexagones ayant un côté en commun).

Les sulfones utilisées dans la préparation de nos syntans sont obtenues à partir de composés hydroxyaryles, tels que le phénol et les phénols substitués par des groupes alkyles inférieurs. Des exemples typiques sont les bis(hydroxyphényl)sulfones et les bisrésolsulfones. Une quantité en excès de composé hydroxyaryle est mise à réagir avec de l'acide sulfurique concentré à des températures élevées. En fonction du rapport molaire phénol/acide sulfurique, du phénol sulfoné peut être formé comme sous-produit (généralement sous la forme de l'acide hydroxyphénylsulfonique). Le produit brut est ensuite plus ou moins complètement neutralisé et peut être purifié afin d'éviter que ne soient dépassées certaines quantités de composé hydroxyaryle résiduel et de sous-produit. Cette préparation est déjà connue.

Le second matériau de départ est constitué par les acides sulfoniques aromatiques, en particulier ceux dérivés des composés aromatiques polycycliques. On préfère les mélanges des composés en question dans lesquels au moins un des composants est dérivé de composés aromatiques polycycliques non condensés et au moins un autre est dérivé de composés aromatiques polycycliques condensés. Des exemples typiques du premier type, sont constitués par les acides biphénylsulfoniques, les acides terphénylsulfoniques et les acides quaterphénylsulfoniques, à savoir les acides phénylsulfoniques dans lesquels le groupe phényle comporte un ou plusieurs substituants phényles. Des exemples du second type sont constitués par les acides sulfoniques dérivés du naphthalène, de l'anthracène ou du phénanthrène.

On peut utiliser toute forme commerciale de formaldéhyde qui dans les conditions de réaction libre du formaldéhyde (CH_2O). Le paraformaldéhyde, par exemple, convient.

Le procédé est décrit ci-après plus en détail en rapport avec un mode de réalisation préféré. Les domaines de rapports molaires, les températures et les autres conditions mentionnées ci-dessous sont applicables à tous les modes de réalisation de notre invention. Il va de soi que pour obtenir des résultats encore meilleurs, ces conditions devront être optimisées à l'intérieur de ces domaines pour chaque combinaison de composés de départ. Le déroulement de la réaction peut être suivi en analysant des échantillons du mélange réactionnel pour déterminer le moment auquel la conversion est complète ou a atteint une valeur satisfaisante. Tout ceci est connu.

Dans un procédé bien connu de l'art antérieur pour préparer la sulfone, on peut faire réagir le phénol avec de l'acide sulfurique concentré dans une enceinte réactionnelle fermée à des températures allant de 165 à 200° C. En règle générale, une température de 170 à 175° C suffit. La réaction est arrêtée quand la teneur en acide est tombée à environ 10 % de la quantité de départ, p. ex. en séparant par distillation le phénol résiduel (sous pression réduite) et en laissant refroidir. L'acide sulfurique résiduel est neutralisé en versant lentement le mélange réactionnel dans une solution alcaline aqueuse de façon à obtenir un pH de 4 à 7. Une partie de l'eau de la solution aqueuse s'évapore à ce stade. Après refroidissement, le produit brut est constitué par un mélange dispersé de bis(hydroxyphényl)sulfone, de quelque phénol partiellement sulfoné et de sulfate minéral. La sulfone peut facilement être récupérée du mélange réactionnel car elle est le composant le moins soluble. Pour obtenir la sulfone, principalement la bis(4-hydroxyphényl)sulfone, avec un rendement suffisant, on ajoute du phénol à l'acide sulfurique dans un rapport molaire d'approximativement (2 à 2,5):1.

L'acide aromatique sulfonique est préparé par sulfonation avec de l'acide sulfurique concentré à des températures allant de 130 à 170° C d'un mélange constitué de naphthalène et de la fraction lourde provenant de la production industrielle du biphenyle, principalement constituée de terphenyle. La fin de cette réaction peut facilement être déterminée en testant la solubilité dans l'eau d'échantillons prélevés du mélange réactionnel. Les acides sulfoniques sont entièrement solubles dans l'eau contrairement aux composés aromatiques de départ. Après la fin de la réaction, le pH du mélange réactionnel est ajusté à une valeur de 3 à 6 au moyen d'un composé basique. Le produit peut être isolé.

L'acide sulfonique et la sulfone ainsi obtenus sont introduits dans une enceinte réactionnelle, les quantités étant celles indiquées ci-dessous. Une solution aqueuse de formaldéhyde, contenant généralement de 20 à 40 % de formaldéhyde est ensuite ajoutée sous agitation. Les quantités molaires des réactifs, par mole d'acide sulfonique aromatique polycyclique (a), dans ce mélange réactionnel initial devraient être les suivantes :

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| b) l'acide sulfonique aromatique polycyclique condensé | 0,2 à 2 (de préférence 0,5 à 1,6) |
| c) la sulfone | 0,3 à 2 (de préférence 0,5 à 1,5) |
| d) le formaldéhyde | 0,65 à 5,5 (de préférence 0,7 à 3,5) |
| e) le phénol et l'acide hydroxyphénylsulfonique (exprimés en une quantité) | 0 à 1 (de préférence moins de 0,1). |

Ce mélange est chauffé jusqu'à au moins 60° C, mais en restant au-dessous du point d'ébullition, pendant une période, en général, de 10 minutes à 3 heures. De préférence, la réaction est effectuée entre 30 minutes et 2 heures, à une température allant de 80° C jusqu'à une température située juste sous le point d'ébullition du mélange.

Il a été constaté qu'en l'absence de l'acide sulfonique aromatique polycyclique condensé (b), l'acide sulfonique aromatique polycyclique non condensé (a) et la sulfone (c) réagissent avec le formaldéhyde (d) pour former des produits hétérogènes, partiellement insolubles dans l'eau. Comme indiqué plus haut, les produits insolubles rendent le produit inutilisable pour nos buts. Des produits insolubles sont également obtenus souvent quand du phénol partiellement sulfoné (e) est présent dans le mélange réactionnel. Pour diminuer ce risque, la quantité de phénol partiellement sulfoné (e), s'il y en a, ne doit pas dépasser la moitié de la quantité de composés aromatiques polycycliques condensés (b) ; parallèlement, le formaldéhyde (d)

doit être introduit en une quantité telle pour que le rapport molaire initial entre l'aldéhyde et le phénol partiellement sulfoné (e) soit au moins égal à 1,25:1.

Les précipités susmentionnés ne peuvent être éliminés, p. ex. par filtration, qu'au prix d'un effort disproportionné. On peut toutefois réduire leur effet néfaste en faisant réagir, au cours d'une étape supplémentaire, le mélange réactionnel qui les renferme avec une solution aqueuse d'un sulfite (f) tel que l'hydrogénosulfite de sodium et une quantité supplémentaire de formaldéhyde, à une température allant de 80 à 120° C, pendant une période additionnelle allant de 30 minutes à 5 heures et à un pH de 4 à 8. Le rapport molaire dudit phénol partiellement sulfoné (e) par rapport au sulfite (f) doit être inférieur à 1:1, de préférence (0,4 à 0,7):1. Le rapport molaire du phénol (e) par rapport au formaldéhyde dans cette étape réactionnelle doit être 1:(1 à 2,5). Cette modification supplémentaire peut également être effectuée lorsque le mélange réactionnel est exempt de tout phénol (e) partiellement sulfoné. La solubilité du syntan peut être davantage augmentée de cette façon, de telle sorte qu'il devienne possible d'obtenir des solutions homogènes ayant une teneur en solides plus élevée.

Une indication de sa stabilité envers la formation de précipités réside dans le fait que le syntan forme des solutions aqueuses homogènes ayant une teneur en solides allant jusqu'à 50 % en poids. Le produit peut être séché jusqu'à obtenir un solide friable qui peut facilement être redissous. La susdite façon de procéder permet un contrôle particulièrement bon du pH ; elle peut être effectuée dans une enceinte réactionnelle unique, et le danger d'obtenir des produits du type résine insolubles est pour le moins considérablement réduit.

Notre premier but était de trouver un produit qui ne précipite pas à partir de sa solution aqueuse à quelque stade que ce soit de la procédure normale de tannage. Le produit peut également être utilisé comme agent de finition ou agent de retannage sur des cuirs tannés au moyen d'agents de tannage minéraux. Il peut également être utilisé pour donner du brillant aux cuirs tannés au chrome. D'un point de vue pratique, on peut dire que les cuirs tannés ou retannés avec nos compositions sont équivalents aux cuirs disponibles sur le marché tannés ou retannés à l'aide d'autres syntans. Les cuirs tannés ou retannés avec nos compositions se caractérisent par un volume et une douceur au toucher remarquables, ainsi que par une excellente insensibilité à l'égard de la lumière.

Le fait qu'il soit possible de préparer des solutions aqueuses concentrées de nos syntans sans apparition de précipités permet d'utiliser des durées de tannage plus courtes.

Comme d'habitude, le tannage est toujours effectué à des valeurs de pH de 3 à 6. Lorsque le syntan est utilisé comme agent de finition (de retannage), une valeur de pH proche de la valeur de neutralité 7 s'est avérée utile.

Il est évident qu'il est impossible ou difficilement possible de définir le produit par une formule chimique car les réactions ne sont pas strictement stœchiométriques. Le syntan produit est constitué d'un mélange complexe de composés. Les solutions des syntans peuvent optionnellement être utilisées avec des acides aliphatiques et/ou aromatiques monocarboxyliques ou dicarboxyliques, et/ou avec de l'ammoniaque ou des amines en vue d'un contrôle supplémentaire du pH.

Les groupes alkyles inférieurs comprennent les groupes alkyles jusqu'en C₄. Les pourcentages mentionnés dans les exemples qui suivent, et qui sont destinés à expliciter davantage notre invention, se rapportent au poids (masse), sauf indications contraires.

Exemple 1

Dans un appareil fermé équipé d'un agitateur ainsi que d'un condenseur à reflux et d'un thermomètre, 230 g (1 mole) de terphényle sont mis à fondre avec 90 g (0,7 mole) de naphthalène à 120° C. 372 g de monohydrate d'acide sulfurique sont ensuite introduits et une sulfonation est effectuée à 140° C pendant 3 heures, sous agitation continue. On laisse ensuite le mélange refroidir jusqu'à 110° C, puis on l'introduit lentement dans 300 g d'hydroxyde alcalin dilué, avec refroidissement externe. Une fois terminée l'addition à la solution aqueuse, la valeur du pH de la solution est de 3,5 et sa température de 80 à 90° C. On ajoute 250 g (1 mole) de bis-(4-hydroxyphényl)sulfone à cette température, et ensuite lentement, en maintenant une température constante de 80° C, 120 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde (à 30 % ; 1,2 moles). On laisse ensuite se dérouler la réaction de condensation à 90° C, sous agitation continue. Pendant cette réaction de condensation, la bis-(4-hydroxyphényl)sulfone se dissout complètement et la viscosité du mélange réactionnel s'élève au fur et à mesure que le degré de condensation augmente. A l'issue d'une réaction de condensation d'environ 3 à 4 heures, on ne détecte plus de formaldéhyde libre et le mélange réactionnel est ajusté à la valeur de pH désirée de 3,5 à 4 au moyen d'une solution à 45 % d'hydroxyde de sodium, en vue d'être utilisé comme syntan.

Exemple 2

Etant donné que le produit peut également être utilisé pour le retannage de cuir tanné au chrome, un autre lot, par ailleurs identique à celui de l'exemple 1, a été ajusté à une valeur de pH de 6,5 à l'aide d'ammoniaque aqueux.

Exemple 3

Des peaux de veaux prétraitées par les méthodes usuelles sont traitées dans un tambour de tannage avec 200 % d'une liqueur qui a une teneur en solides égale de 25 % en produit de condensation selon l'exemple 1 et qui a été partiellement neutralisée jusqu'à pH 3,5 et ajustée à un indice d'acidité de 100 par l'ajout d'acide acétique glacial. Après un temps de tannage total de 6 heures, l'agent de tannage est complètement absorbé. Après les graissage, séchage et travail mécanique habituels, on obtient un cuir d'excellente qualité pour ce qui est du volume et de la douceur au toucher. Ce cuir fait preuve d'une très bonne résistance à la décoloration par la lumière.

Exemple 4

Du cuir de vache tanné au chrome selon la pratique habituelle est soigneusement rincé, puis neutralisé à une valeur de pH de 5,2 à 6,8 au sein du cuir humide. On fait ensuite agir sur le cuir la liqueur du produit de condensation de l'exemple 2, dans un tambour de tannage rotatif. Après environ 30 minutes, le syntan est complètement absorbé par le cuir. On procède ensuite à la teinture et au graissage de la manière habituelle. Après les séchage et travail mécanique usuels, on obtient un cuir de très bons volume, douceur au toucher et brillance, d'excellente égalité et de bonne insensibilité à la lumière.

Etant donné que des syntans similaires sont bien connus depuis des décennies, voir les deux documents ci-joints, et que la fabrication de cuir est une technique banale effectuée dans toutes les régions du monde, nous craignons que, par hasard, notre invention soit répétée ailleurs. Par conséquent, nous vous prions de préparer d'urgence une demande de brevet européen et de la déposer le plus tôt possible, de préférence cette semaine. Nous vous prions de veiller à ce que notre invention soit bien protégée par un brevet européen valide étant donné que nos concurrents feront presque certainement opposition contre tout brevet qui nous serait délivré, étant donné que des perfectionnements même apparemment mineurs peuvent conduire à un succès commercial considérable sur ce marché très concurrentiel.

Veuillez agréer, Mesdames, Messieurs, l'assurance de notre considération distinguée.

Bright Hide Ltd.

DOCUMENT I (Etat de la technique)

Des composés ayant d'excellentes propriétés de tannage sont obtenus par le chauffage d'acides sulfoniques aromatiques, de formaldéhyde et de bis(hydroxyphényl)sulfones en une solution acide à neutre. Les sulfones, difficilement solubles, se dissolvent au cours de la réaction de condensation pour fournir des produits miscibles à l'eau quel que soit le rapport. Ces produits ont de bonnes propriétés de tannage en solution faiblement acide, et le cuir ainsi obtenu est insensible à la lumière et présente de bonnes propriétés physiques.

Les bis(hydroxyphényl)sulfones sont obtenues en chauffant du phénol en excès avec de l'acide sulfurique concentré ou fumant jusqu'à des températures de 160 à 190° C. Les sulfones peuvent être purifiées afin de chasser le phénol et tout acide hydroxyphénylsulfonique qui est formé en tant que produit secondaire en distillant le phénol sous pression réduite et en cristallisant ou précipitant les sulfones à partir du mélange réactionnel aqueux concentré en mettant à profit leur faible solubilité.

En tant qu'acides sulfoniques aromatiques, on peut citer l'acide naphthalènesulfonique, qui est obtenu en chauffant le naphthalène avec de l'acide sulfurique concentré à une température de 130 à 170° C, jusqu'à ce que le produit soit entièrement soluble dans l'eau.

Les susdites sulfones sont ensuite chauffées avec une quantité égale du susdit acide sulfonique, avec de faibles quantités d'eau et avec du formaldéhyde, pendant environ 1 à 4 heures à des températures de 100 à 130° C. Les produits résultants sont facilement solubles dans l'eau et fournissent des solutions aqueuses claires. Ils donnent, de manière similaire aux matériaux de tannage végétaux, un fort précipité avec le chlorure ferrique et peuvent être récupérés à l'état solide.

Exemple 1

Dans une première étape, 520 parties en poids de naphthalène et 560 parties en poids d'acide sulfurique concentré sont chauffés, pendant deux heures, à une température de 140 à 160° C jusqu'à ce que l'acide sulfonique soluble dans l'eau se soit formé. Dans une autre enceinte, le constituant sulfone est préparé par chauffage de 540 parties en poids de phénol avec de l'acide sulfurique concentré à une température de 170 à 180° C, pendant trois heures. Ensuite, le phénol résiduel est chassé par distillation.

100 parties en poids de l'acide naphthalènesulfonique brut obtenu, 100 parties en poids de la sulfone brute

obtenue, 50 parties en poids d'eau et 45 parties en poids de formaldéhyde à 30 % en poids sont chauffés jusqu'à environ 110° C pendant environ une heure. Le produit peut être dissous dans l'eau pour fournir une solution aqueuse claire. Pour le tannage, la solution a été ajustée à une faible acidité par addition d'une solution alcaline (lessive de soude).

5

Exemple 2

L'exemple 1 est répété à la différence près que c'est du tétrahydronaphtalène qui est mis à réagir avec de l'acide sulfurique concentré dans une première étape.

- 10 Les deux produits de tannage peuvent être utilisés dans une solution acide aqueuse d'une teneur en solide jusqu'à 20 % pour tanner les peaux de vache. Un cuir ayant une insensibilité à la lumière et à l'humidité très élevée est obtenu, d'une qualité au moins égale à celle d'un cuir obtenu au moyen d'agents de tannage végétaux.

Revendication

Procédé de préparation de produits de tannage consistant en produits de condensation de bis(hydroxyphényl)sulfones, caractérisés en ce que les bis(hydroxyphényl)sulfones non sulfonées sont chauffées avec du formaldéhyde en présence d'acides sulfoniques aromatiques en solution aqueuse acide.

DOCUMENT II (Etat de la technique)

Des composés solubles dans l'eau peuvent être obtenus en traitant des composés aromatiques comportant un groupe hydroxy, tels que les phénols, avec du formaldéhyde ou avec une combinaison de formaldéhyde et de sulfite. Le chauffage des bis(hydroxyaryl)sulfones avec une combinaison de formaldéhyde et de sulfite à pression élevée fournit également des composés solubles dans l'eau. Cette réaction est désignée
5 par l'expression "sulfitation formylique", pour des raisons de simplicité. Des expériences consistant à appliquer cette réaction de sulfitation formylique aux produits de condensation des bis(hydroxyaryl)sulfones avec le formaldéhyde, ou aux produits de condensation des bis(hydroxyaryl)sulfones avec des acides sulfoniques aromatiques et avec du formaldéhyde, fournissent en général des produits insolubles dans l'eau.

10

De façon surprenante il a à présent été trouvé que lesdits produits de condensation des bis(hydroxyaryl)sulfones avec le formaldéhyde et, optionnellement, avec un acide sulfonique aromatique qui ont été préparés sous des conditions de réaction spécifiques réagissent plus facilement avec le formaldéhyde et avec un sulfite que les sulfones de départ, et fournissent des produits solubles dans l'eau
15 utiles en tant qu'agents de tannage.

La réaction de condensation entre la bis(hydroxyaryl)sulfone, le formaldéhyde et, optionnellement, l'acide sulfonique aromatique, est effectuée sous des conditions alcalines faibles (pH d'environ 8 à 10). De faibles quantités, tel que 0,6 moles, de formaldéhyde pour 2 moles de sulfone, nécessitent un chauffage
20 significativement plus long du mélange réactionnel, que la réaction avec des quantités plus élevées d'aldéhyde, tel que 1,25 moles pour 2 moles de sulfone. Ces dernières quantités peuvent toutefois accroître le danger d'un degré de condensation trop élevé, qui détériore la solubilité dans l'eau des produits finaux, ceci à un degré tel qu'ils ne peuvent plus être convertis avec succès en agents de tannage solubles dans l'eau. De préférence, on utilise aussi peu d'eau que possible tant qu'il est possible d'agiter le mélange,
25 et la température de réaction est de préférence maintenue au point d'ébullition du mélange, p. ex. jusqu'à 110 ou 130° C. Les meilleures conditions réactionnelles et rapports molaires pour la réaction de condensation peuvent être facilement déterminées par l'homme de métier à l'aide de quelques expériences préliminaires de telle sorte que dans la réaction de sulfitation formylique subséquente les produits solubles dans l'eau désirés peuvent être obtenus.

30

En général, la sulfitation formylique est effectuée en utilisant 1 mole d'un sulfite et 1 mole de formaldéhyde pour chaque mole de la sulfone initialement utilisée dans la réaction de condensation. Souvent on a

avantageusement recours à des mélanges d'un hydrogénosulfite et d'un sulfite neutre. Ces composés peuvent être mélangés de telle sorte qu'il ne se forme aucun précipité quand ils sont ajoutés au mélange réactionnel. Le formaldéhyde est de préférence utilisé sous forme de solution aqueuse d'environ 30 % en poids.

5

Les produits solubles dans l'eau selon le présent procédé peuvent être efficacement utilisés comme agents de tannage dans la fabrication du cuir à partir de peaux de divers animaux. Le cuir présente une insensibilité à la lumière sensiblement améliorée.

10 Exemple 1

De la m,m'-dicrésolsulfone (100 parties en poids) est chauffée sous agitation dans un mélange de 50 parties en poids d'eau et de 23 parties en poids d'hydroxyde de sodium jusqu'à une température de 100° C. Ensuite 16 parties en poids de formaldéhyde sont ajoutées sous la forme d'une solution à 30 % en poids, et on maintient le mélange à cette température pendant deux heures.

15

A ce mélange réactionnel contenant le produit de condensation des constituants susmentionnés a été ajoutée, sous agitation, une solution aqueuse concentrée préparée à partir de 35 parties en poids d'hydrogénosulfite de sodium, de 28 parties en poids de sulfite de sodium et de 38 parties en poids de formaldéhyde (solution à 30 % en poids) et le pH a été ajusté à une valeur située entre 4 et 6. Le mélange
20 réactionnel a été maintenu à la même température qu'indiqué ci-dessus jusqu'à ce que le test suivant a été positif. C'est le cas après un temps de réaction d'environ une heure. Dans ce test, un échantillon du mélange réactionnel a été acidifié à l'aide d'un acide minéral fort pour précipiter la résine y contenue. Le test est positif dès lors que la résine récupérée à partir du mélange se redissout dans l'eau.

25 Ensuite, la totalité du mélange réactionnel a été traitée avec un acide minéral pour précipiter la résine. La résine a été récupérée. En vue de son utilisation elle a été redissoute dans l'eau et faiblement acidifiée par addition d'un acide organique.

Exemple 2

30 De façon analogue à celle décrite à l'exemple 1, 100 parties en poids de bis(hydroxyphényl)sulfone ont été chauffées pendant 5 heures à 100° C en mélange avec 25 parties en poids d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30 %, 15 parties en poids d'eau additionnelle et 16 parties en poids de formaldéhyde (à 30 % en poids). Après la réaction de condensation, l'on ajoute une solution aqueuse

concentrée de 26 parties en poids d'hydrogénosulfite de sodium, de 35 parties en poids de sulfite de sodium et de 38 parties en poids de formaldéhyde (solution à 30 % en poids). Ce mélange réactionnel est ensuite chauffé à 100° C à un pH compris entre 5 et 7 jusqu'à ce que le susdit test soit positif (après 5 heures généralement). Le produit est ensuite récupéré comme décrit à l'exemple 1.

5

Revendication

Procédé de préparation de produits de condensation solubles dans l'eau par précondensation de la bis(hydroxyaryl)sulfone avec du formaldéhyde ou avec un mélange de formaldéhyde et d'un acide sulfonique aromatique sous des conditions alcalines faibles, et par réaction du produit de condensation intermédiaire ainsi obtenu avec un mélange de formaldéhyde et des sels de l'acide sulfureux à pression atmosphérique, à la température du point d'ébullition du mélange.