

INFLUENCIA DE UN RECURTIENTE ANFÓTERO EN LAS PROPIEDADES DEL CUERO. PARTE I

Olga Ballús¹, Llorenç Noguera¹, Ricardo Micó¹, Ramón Palop¹

¹Laboratorio de Curtidos. Cromogenia Units S.A.
Zona Franca. Sector E. Calle nº 50, 08040-Barcelona, España

RESUMEN:

El presente proyecto consta de tres partes:

1. Estudio de un nuevo recurtiente de carácter anfótero AFF comparándolo con una referencia sin recurtición. Estudio de las propiedades que aporta al cuero cuando es aplicado en cuatro partes diferentes del proceso: recromado (antes y después del cromo), tintura y engrase.
2. Estudio comparativo del recurtiente AFF con diferentes tipos de recurtientes representativos de los utilizados con más frecuencia.
3. Optimización de la mezcla de los cuatro tipos de recurtientes, en función de los diferentes artículos a realizar.

El presente trabajo corresponde a la primera parte, en la cual se valoran diferentes propiedades como son grado de blando, grosor, intensidad de color, igualación de color, finura de flor, resistencias físicas y firmeza de flor, tanto en piel pequeña como en vacuno.

El estudio nos muestra que la eficacia de su aplicación es mayor en recurtido después del cromo y en tintura.

El trabajo muestra gráficos y fotografías, en los cuales se aprecian con detalle las valoraciones antes mencionadas.

Palabras Clave: Recurtición, Anfótero, Resistencias Físicas, Color

INTRODUCCIÓN

El proceso de recurtición tiene como objetivos prioritarios los siguientes (1,2):

a) Rellenar las partes más vacías, poco consistentes y defectuosas del cuero, homogeneizando sus propiedades físicas y organolépticas.

b) Mejorar la penetración y distribución de los colorantes y engrasantes utilizados en el proceso.

En la actualidad disponemos de numerosos productos recurtientes de diversa naturaleza, entre los cuales citaremos:

- 1-Derivados de condensación fenólicos
- 2-Vegetales
- 3-Derivados del ácido acrílico
- 4-Derivados de urea
- 5-Derivados de dicianidamida
- 6-Derivados estireno maleico
- 7-Proteína y sus derivados

Los citados del nº 1 al nº 6 tienen un carácter aniónico más o menos acentuado y el nº 7, tiene un carácter anfótero, al poseer grupos reactivos amínicos y carboxílicos.

Los estudios aplicativos (3) nos muestran que los recurtientes aniónicos, cumplen en general con los objetivos citados para los recurtientes, pero tienen como inconveniente una fuerte disminución en la intensidad y brillo de las tinturas.

Los derivados de proteína tienen un comportamiento intermedio, es decir, no rellenan tanto como los aniónicos, pero bajan poco las tinturas.

El presente trabajo consta de tres partes:

1º- Estudio de un nuevo recurtiente de carácter anfótero (AFF) y las propiedades que aporta al cuero cuando se aplica en cuatro partes diferentes del proceso (recromado antes y después del cromo, recurtido, engrase); comparándolas con una referencia sin recurtición.

2º- Estudio comparativo del recurtiente AFF con tres tipos de recurtientes representativos de los utilizados con más frecuencia.

3º- Optimización de la mezcla de los cuatro tipos de recurtientes, en función de los diferentes artículos a realizar.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

2.1.1. Substrato.

Se han utilizado pieles de cordero "lacaune" en estado wet blue, con un grosor de 1 mm y un peso medio de 720 g/piel. Se elige este substrato por ser pieles vacías y con dificultades tintóreas.

Las pieles fueron divididas a lo largo de la espina dorsal. Las mitades izquierdas se tomaron como referencia, sin producto recurtiente, mientras que las mitades derechas se sometieron al mismo proceso pero incluyendo el recurtiente AFF.

En una segunda parte, se utilizó un cuero vacuno en estado W.B. (1,5 mm). En la parte del crupón se cortaron muestras rectangulares simétricas con la espina dorsal y se aplicó la misma metodología que para la piel pequeña.

2.1.2. Producto

Existe una demanda incesante para mejorar las propiedades del cuero, por ello se han desarrollado y se siguen desarrollando nuevos recurtientes para mejorar su calidad.

Los recurtientes deben penetrar en el cuero y depositarse selectivamente en las zonas vacías. En el diseño de estos productos los parámetros más críticos son la composición, el peso molecular (en el caso de polímeros) y la afinidad con el cuero.

De todos es conocido que los polímeros basados en dihidroxidifenil sulfonas solubles en agua son muy indicados para conseguir dichas propiedades y se está incrementando su uso para dicho fin.

DOSIS SOBRE PESO W.B. REBAJADO REMOJO

200% Agua a 35° C

0,2% Tensoactivo no iónico

0,2% Acido oxálico

Rodar 2 horas. Noche en baño, rodando 2 min cada hora. Día siguiente pH =3,8 . Vaciar baño y lavar 10 min

RECROMADO

100% Agua a 35°C

HOJAS IZQUIERDAS—REFERENCIA

HOJAS DERECHAS 2,5 % (m.a.) **RECURTIENTE AFF**

5% Sal de Cromo 33° Sch

X% Formiato sódico

Rodar 30 min.....pH=3,64

Rodar 30 min.....pH=5,24

Rodar 30 min

Ajustar a pH= 4,3

NEUTRALIZACIÓN

150% Agua a 30° C

2% Formiato sódico

0,5% Bicarbonato sódico
y lavar 10 min

Rodar 15 min

Rodar 60 min.....pH=5,5. Vaciar baño

TINTURA-ENGRASE

50% Agua a 35° C

2% Dispersante tintura

2% Colorante

100% Agua a 65° C

5% Pata de buey sulfatado

Rodar 60 min

En el caso de polímeros, un peso molecular excesivo nos dificultaría la penetración en el cuero, incrementando la dureza y provocando problemas en la flor. Si el peso molecular es demasiado bajo, el relleno podría no ser suficientemente selectivo.

Un polímero con afinidad excesiva conllevaría una flor áspera. En caso contrario sería mucho más difícil tener un relleno selectivo. Los productos anfotéricos bien equilibrados son muy indicados para conseguir una buena afinidad y al mismo tiempo una tintura intensa e igualada con flor lisa.

El recurtiente AFF es un polímero basado en dihidroxidifenil sulfona, con características anfóteras, diseñado para mejorar la calidad del cuero.

2.2. Método

Todos los ensayos se realizaron por duplicado y los resultados corresponden a los valores medios.

En el proceso nº 1 el producto se aplicó en el recromado antes de la adición del cromo. En el proceso nº 2 se aplicó en el recromado después del cromo. En el proceso nº 3 se aplicó en la recurtición-tintura y en el proceso nº 4 se aplicó en el engrase.

5% Parafina sulfoclorada
2% Acido fórmico
lavar 10 min

Rodar 60 min
Rodar 60 min. pH=3,7. Vaciar baño y

OPERACIONES MECÁNICAS

Reposo 12 horas en caballete. Secar pinzadas a 50°C. Acondicionar a 22°C y 62% H.R. durante 2 horas (12% H.R. medida en la piel). Ablandar

Proceso nº1

DOSIS SOBRE PESO W.B. REBAJADO

REMOJO

200% Agua a 35° C

0,2% Tensoactivo no iónico

0,2% Acido oxálico

Rodar 2 horas. Noche en baño, rodando 2 min cada hora. Día siguiente pH =3,8 . Vaciar baño y lavar 10 min

RECROMADO

100% Agua a 35°C

5% Sal de Cromo 33° Sch

2% Formiato sódico

HOJAS IZQUIERDAS—REF.

HOJAS DERECHAS 2,5' (m.a.)RECURTIENTE AF

Vaciar baño y lavar 10 min

Rodar 15 min

Rodar 30 min.....pH=4,1

Rodar 60 min.....pH=4,2

F Rodar 60 min.....pH=4,32.

NEUTRALIZACIÓN

150% Agua a 30° C

2% Formiato sódico

0,5% Bicarbonato sódico

Vaciar baño y lavar 10 min

Rodar 15 min

Rodar 60min.....pH=5,5.

TINTURA-ENGRASE

50% Agua a 35° C

2% Dispersante tintura

2% Colorante

100% Agua a 65° C

5% Pata de buey sulfatado

5% Parafina sulfoclorada

2% Acido formico

y lavar 10 min

Rodar 60 min

Rodar 60 min

Rodar 60 min - pH=3,7. Vaciar baño

OPERACIONES MECÁNICAS

Reposo 12 horas en caballete. Secar pinzadas a 50°C. Acondicionar a 22°C y 62% H.R. durante 2 horas (12% H.R. medida en la piel). Ablandar

Proceso nº2

DOSIS SOBRE PESO W.B. REBAJADO

REMOJO

200% Agua a 35°C

0,2% Tensoactivo no iónico

0,2% Acido oxálico

Rodar 2 horas. Noche en baño, rodando 2 min cada hora. Día siguiente pH = 3,8. Vaciar baño y lavar 10 min

RECROMADO

100% Agua a 35°C

5% Sal de Cromo 33° Sch

Rodar 15 min



- ▲ Especialmente diseñado para cueros hidrofugados con altos requerimientos en el test Maeser.
- ▲ Se fija con curtientes minerales.
- ▲ Tinturas igualadas.
- ▲ Tacto agradable y excelente plenitud.



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

Farell, 9 - 08014 Barcelona (Spain)
Tel. (34) 93 432 94 00
Fax (34) 93 422 60 14
E-mail: cromogenia@cromogenia.com
www.cromogenia.com

1,5% Formiato sódico

Rodar 30 min.....pH=4,2

NEUTRALIZACION

100% Agua a 30°C

2,0% Formiato sódico

Rodar 15 min

1,0% Bicarbonato sódico

Rodar 60 min.....pH=5,5.

Vaciar baño y lavar 10 min

TINTURA-ENGRASE

50% Agua a 35°C

HOJAS IZQUIERDAS – REFERENCIA

HOJAS DERECHAS 2,5% (m.a.) RECURTIENTE AFF

Rodar 60 min

2% Dispersante tintura

2,0% Colorante

Rodar 45 min

100% Agua a 65°C

5,0% Pata de buey sulfatado

5,0% Parafina sulfoclorada

Rodar 60 min

2,0% Acido fórmico

Rodar 60 min. pH =3,7

Vaciar baño y lavar 10 min

OPERACIONES MECÁNICAS

Reposo 12 horas en caballete. Secar pinzadas a 50°C. Acondicionar a 22°C y 62% H.R. durante 2 horas (12% H.R. medida en la piel). Ablandar

Proceso nº 3

DOSIS SOBRE PESO W.B. REBAJADO

REMOJO

200% Agua a 35°C

0,2% Tensoactivo no iónico

0,2% Acido oxálico

Rodar 2 horas. Noche en baño, rodando 2 min cada hora. Día siguiente pH = 3,8. Vaciar baño y lavar 10 min

RECROMADO

100% Agua a 35°C

5% Sal de Cromo 33° Sch

Rodar 15 min

1,5% Formiato sódico

Rodar 30 min.....pH=4,2

NEUTRALIZACION

100% Agua a 30°C

2,0% Formiato sódico

Rodar 15 min

1,0% Bicarbonato sódico

Rodar 60 min.....pH=5,5.

Vaciar baño y lavar 10 min

TINTURA-ENGRASE

50% Agua a 35°C

2% Dispersante tintura

2,0% Colorante

Rodar 45 min

100% Agua a 65°C

5,0% Pata de buey sulfatado

5,0% Parafina sulfoclorada

Rodar 60 min

HOJAS IZQUIERDAS – REFERENCIA

HOJAS DERECHAS 2,5% (m.a.) RECURTIENTE AFF

Rodar 60 min

2,0% Acido fórmico

Rodar 60 min. pH = 3,7. Vaciar baño

y lavar 10 min

OPERACIONES MECÁNICAS

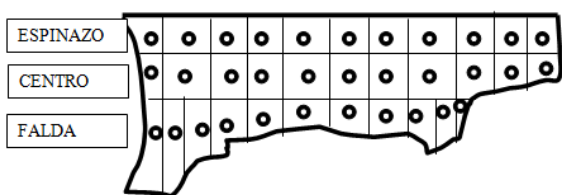
Reposo 12 horas en caballete. Secar pinzadas a 50°C. Acondicionar a 22°C y 62% H.R. durante 2 horas (12% H.R. medida en la piel). Ablandar
Proceso nº 4

Todos los procesos fueron realizados en bombos de planta piloto con controles automáticos de velocidad y temperatura.

Las propiedades valoradas han sido las siguientes:

- GRADO DE BLANDO = BLA (IUP-36)
- GROSOR (IUP-4)
- INTENSIDAD DE COLOR = COL (Colorímetro)
- IGUALACIÓN DE COLOR = IGCO (Colorímetro)
- FINURA DE FLOR (Fotografía poro)
- RESISTENCIA A LA TRACCION (Media de los valores paralelo y perpendicular) = RTR (IUP-36)
- RESISTENCIA AL DESGARRO (Media de los valores paralelo y perpendicular) = RDE (IUP-8)
- ELONGACIÓN (Media de los valores paralelo y perpendicular) = ELO (IUP-36)
- ROTURA DE FLOR = RFL (IUP-9)
- FIRMEZA DE FLOR = FFL (SATRA PM-36)

Ensayos no destructivos



Blando, Grosor y Color (intensidad e igualación)

Ensayos destructivos

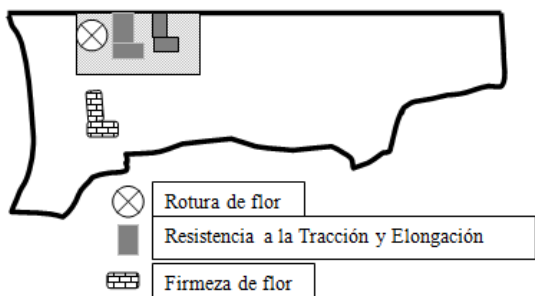


Fig. nº 1. Esquema de valoraciones y toma de muestras en piel pequeña

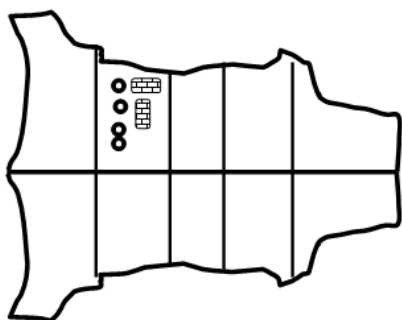


Fig. nº 2. Esquema toma de muestras en piel vacuna

Los datos expresados representan las variaciones (% Δ) de los valores de cada variable respecto al recuriente de referencia, utilizando la fórmula siguiente:

$$\Delta \% \text{ VARIABLE} = \frac{\text{Valor de la mitad derecha (variable)} - \text{Valor mitad izquierda (referencia)} \times 100}{\text{Valor mitad izquierda (referencia)}}$$

2.3 Resultados y Discusión

2.3.1. Grado de Blando

A) Piel pequeña

En la figura nº. 3 hemos representado las variaciones del grado de blando de la mitad tratada con el recuriente AFF, respecto a la no tratada (% Δ) y en las tres zonas del cuero (espinazo, centro y falda). Teniendo en cuenta que se hacen 11 valoraciones por zona y que el ensayo se ha realizado por duplicado, cada dato representado en el gráfico se corresponde a la media de 22 mediciones.

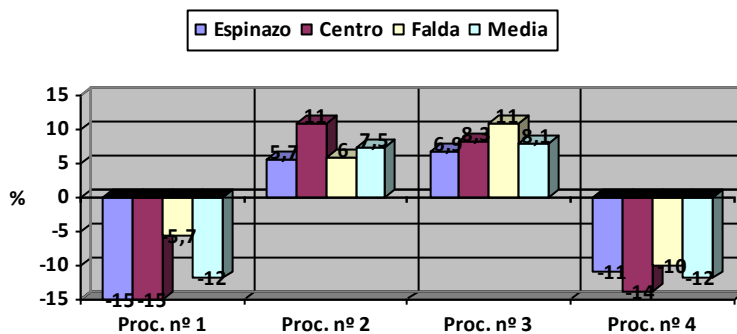


Fig. nº 3. Variación del Grado de Blando, según el proceso aplicado en piel pequeña

En el proceso n° 1, el recurtiende AFF endurece una media de 12%, haciéndolo en menor proporción (5%) en la zona de la falda.

En el proceso n° 2, el AFF ablanda una media de 7,5%, haciéndolo en proporciones similares (5,7 y 6%) en las zonas espinazo y falda y en mayor proporción en el centro (11%)

En el proceso n° 3, el AFF, ablanda una media de 8,1% y lo hace en sentido creciente espinazo, centro y falda (6,9 - 8,3 y 11%).

En el proceso n° 4, el AFF endurece una media de 12%, haciéndolo de una forma similar en las tres zonas.

B) Piel vacuna

Se realizan 5 mediciones por trozo y representamos los valores medios

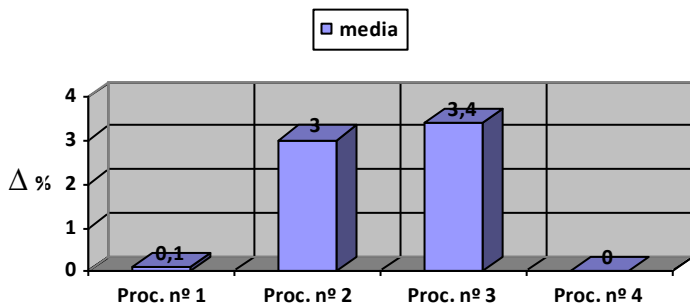


Fig. n° 4. Variación del grado de blando según el proceso aplicado en vacuno

En cuero vacuno hay una tendencia similar a la de piel pequeña pero las diferencias son menores.

Los procesos n° 1 y 4 apenas muestran variación, mientras que los n° 2 y 3 aumentan el grado de blando

2.3.2. Variación de Grosor

A) Piel pequeña

Se ha realizado una valoración similar a la anterior. En la figura n° 5 hemos representado la variación de grosor respecto a la referencia no recurtida, y también en tres zonas y con el mismo número de mediciones.

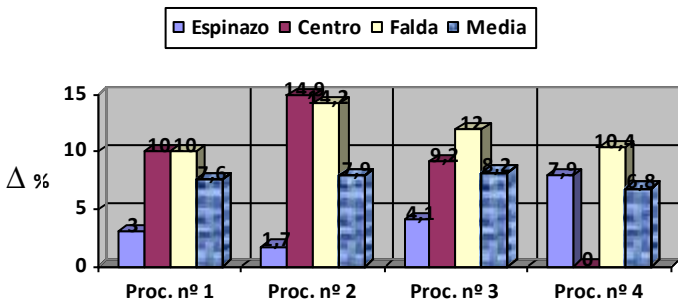


Fig. n° 5. Variación del grosor según el proceso aplicado en piel pequeña

En el proceso n° 1 el grosor medio aumenta un 7,6%, haciéndolo en mayor proporción en centro y falda (10%).

En el proceso n° 2, el grosor medio se aumenta en un 7,9%, haciéndolo en mayor proporción en centro y falda (14,9 y 14,2%).

En el proceso n° 3 el grosor medio se aumenta en un 8,2%, por zonas dicho aumento es progresivo desde el espinazo, centro y falda (4,1 - 9,2 y 12%)

En el proceso n° 4 el grosor medio aumenta un 6,8%, pero lo hace de una forma irregular.

B) Piel vacuna

Se realizan 5 mediciones por trozo y representamos los valores medios

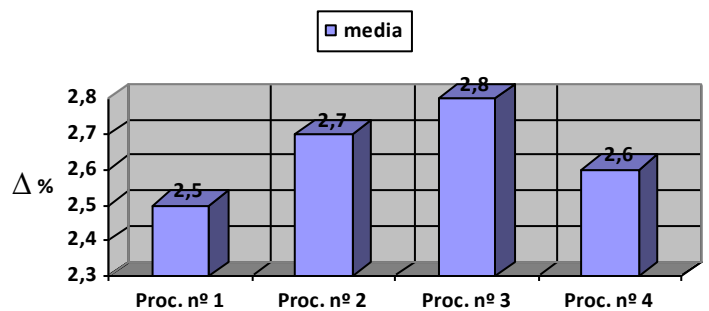


Fig. n° 6. Variación del Grosor, según el proceso aplicado en vacuno

En cuero vacuno, las diferencias de grosor son muy pequeñas, y al igual que en el Grado de Blando siguen la misma tendencia.

2.3.3. Intensidad de Color

A) Piel pequeña

Se ha medido la Luminosidad (L*) con el colorímetro. Las variaciones respecto a la referencia se han representado en la figura n° 7.

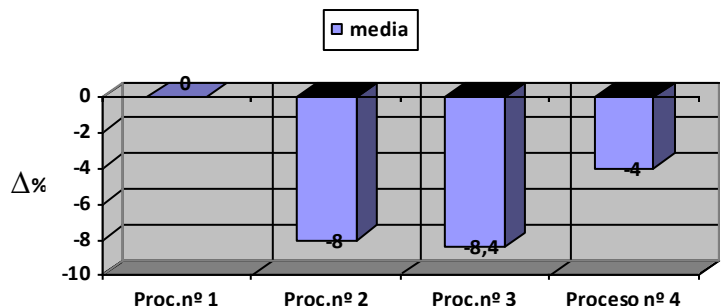


Fig. n° 7. Variación de la Intensidad de color, según el proceso aplicado en piel pequeña

El proceso nº 1 no varía la Intensidad.
El proceso nº 2 la disminuye un 8,6%
El proceso nº 3 la disminuye un 8,4%
El proceso nº 4 la disminuye un 4%

B) Piel vacuna

Se realizan 5 mediciones por trozo y representamos los valores medios

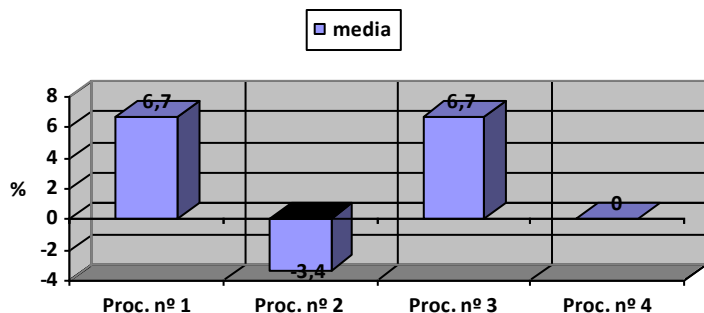


Fig. nº 8. Variación de la Intensidad de color según el proceso aplicado en vacuno

En cuero vacuno, los procesos nº 1 y 3 aumentan la intensidad de color un 6,7%, mientras que el nº 2 la disminuye ligeramente y el nº 4 no la varía.

El comportamiento tintóreo de la piel vacuna es diferente a la piel pequeña. Este fenómeno cabe atribuirlo al diferente tratamiento que han tenido ambos tipos de piel hasta su curtición.

Es de destacar el hecho de que un recurtiende no disminuya significativamente la intensidad de tinte sino que incluso la intensifique (respecto a la no tratada)

2.3.4. Igualación de color

A) Piel pequeña

Se ha medido el Color total (E*) en un punto de referencia (ensayos físicos) y en 10 puntos de las diferentes zonas de la piel, en los gráficos representamos el ΔE* respecto a este punto. Esto significa que cuanto menor sean estos valores mejor será la igualación de tinte.

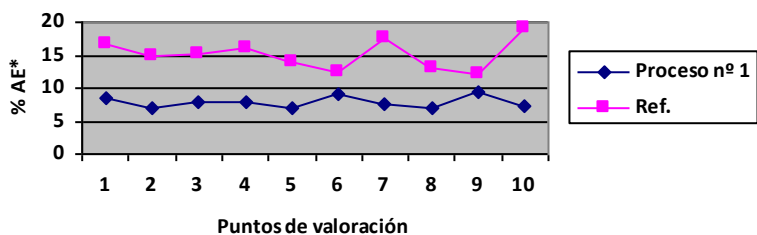


Fig. nº 9. Dispersión de Color en el proceso nº 1.

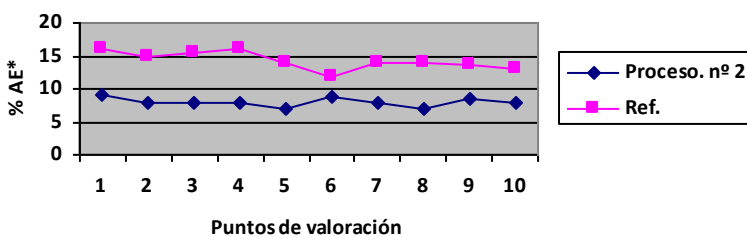


Fig. nº 10. Dispersión de Color en el proceso nº 2.

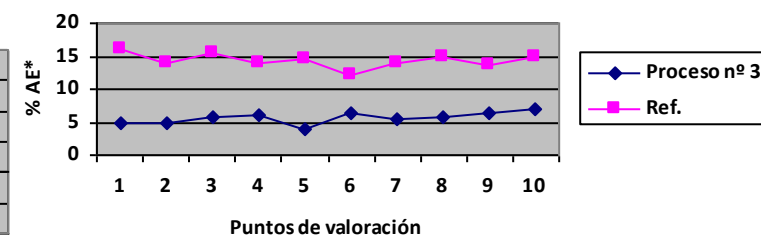


Fig. nº 11. Dispersión de Color en el proceso nº 3.

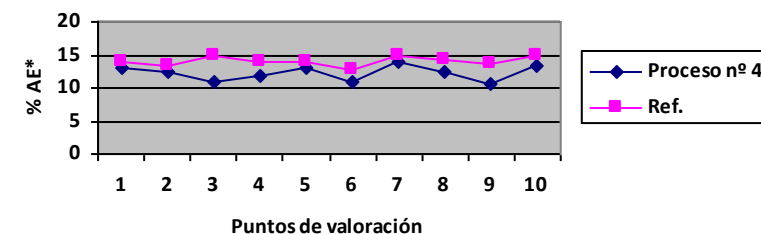


Fig. nº 12. Dispersión de Color en el proceso nº 4.

En los cuatros procesos los valores de ΔE* son menores que los de su correspondiente referencia, es decir tienen mejor igualación de color.

En los procesos nº 1 y 2 (recromado), los ΔE* oscilan entre 5 y 10.

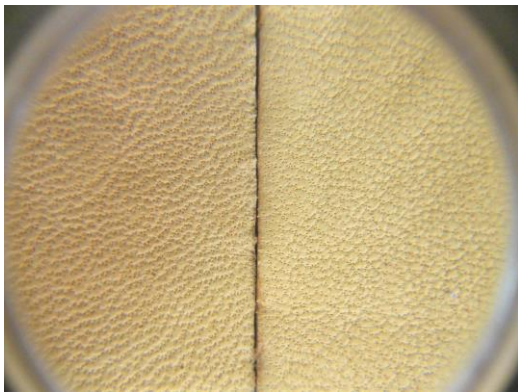
En el proceso nº 4 las diferencias entre proceso y referencia son mínimas y por tanto es el proceso que menos influye en la mejora de la igualación de tinte

2.3.5. Finura de flor.

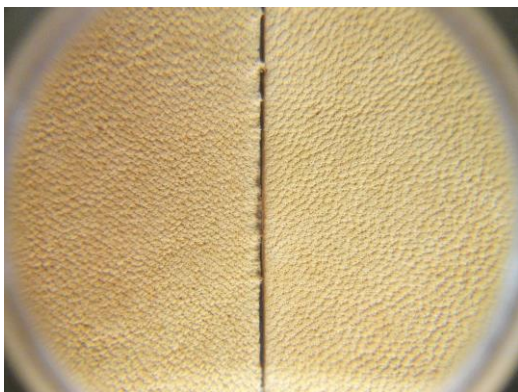
A) Piel pequeña

Hemos definido una escala para valorar la “finura de flor”, con valores del 0 al 5 (de menor a mayor) teniendo en cuenta la uniformidad del grano y su tamaño y relieve. En la fotografía nº 1 mostramos en la parte de la derecha la piel tratada con el producto AFF (Valor 5) y en la izquierda la referencia sin recurtiende (Valor 2).

En la fotografía nº 2 mostramos en la parte derecha la piel tratada con el producto AFF (Valor 2) y en la izquierda la referencia sin recurrir (Valor 2)



Fotografía n° 1



Fotografía n° 2

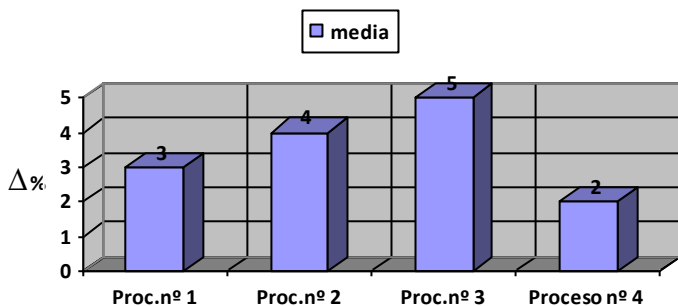
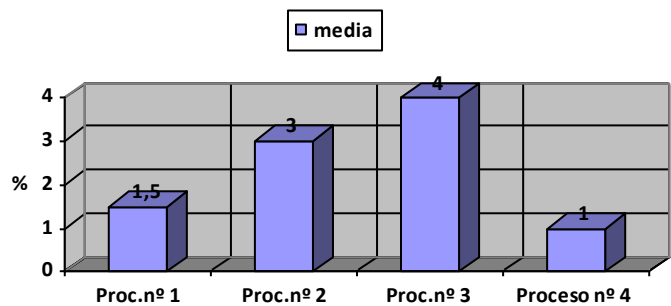


Fig. n° 9. Finura de flor según el proceso aplicado en piel pequeña

Con el proceso n° 3 se obtiene la mayor finura de flor (valor 5, correspondiente a la foto n° 1) respecto a la referencia. Con el proceso n° 4 se obtiene la menor finura (valor 2, correspondiente a la foto n° 2.) respecto a la referencia.

B) Piel vacuna

Siguen las mismas tendencias que en piel pequeña, pero las diferencias son menores.



2.3.6 Resistencias Físicas (piel pequeña)

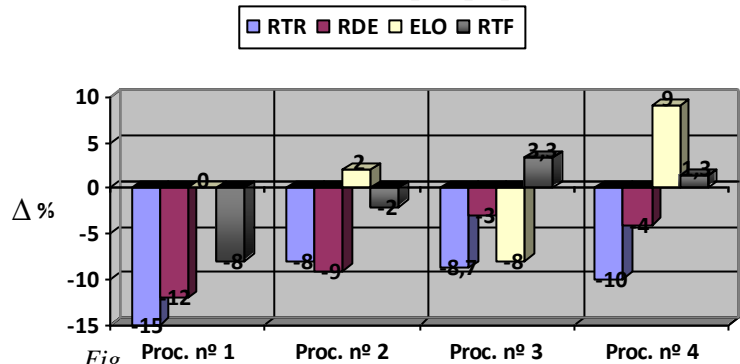


Fig. n° 8. Variación de las resistencias físicas según el proceso aplicado en piel pequeña

Los procesos n° 2 y 3 varían las resistencias físicas en valores que están dentro de los márgenes de error del método de valoración (RTR = \pm .8%; RDE= \pm .5%; ELO= \pm .12%; RTF= \pm .5%).

Los procesos n° 1 y 4 dan unas variaciones algo mayores.

No se evaluaron las resistencias físicas en piel vacuna porque al tratarse de trozos del crupón, no se corresponden con la norma de toma de muestras para ensayos físicos.

2.3.7. Firmeza de flor

A) Piel pequeña

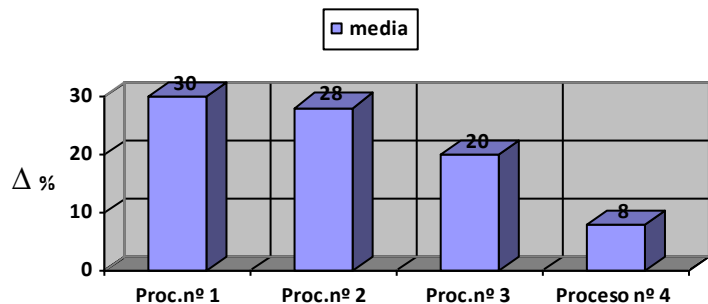


Fig. n° 9. Variación de la firmeza de flor según el proceso aplicado en piel pequeña

La máxima firmeza de flor se obtiene con el proceso n°1 (30%), seguido de los procesos n° 2, 3 y 4.

B) Piel vacuna

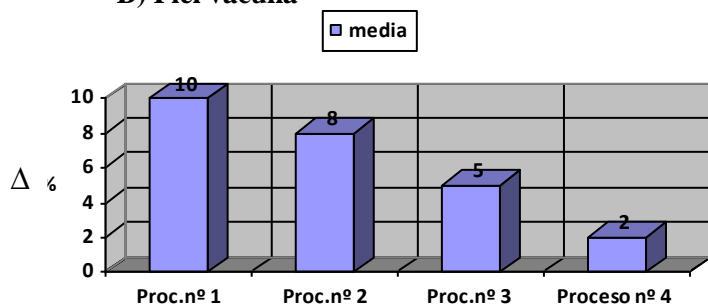


Fig. nº 10. Variación de la firmeza de flor en función del proceso aplicado en vacuno

El aumento de la firmeza de flor sigue la misma secuencia que en piel pequeña, aunque en menor proporción.

3. CONCLUSIONES

3.1. Los procesos nº 2 y 3 aumentan ligeramente el grado de blando y la finura de flor y disminuyen mínimamente las resistencias físicas.

3.2. Por lo que respecta al color todas las variables mejoran la igualación, haciéndolo de una forma excepcional la nº 3. Las variables nº 2 y 3 aumentan significativamente la intensidad.

3.3. Todas las variables mejoran la firmeza de flor, haciéndolo de una forma más significativa las variables 1, 2 y 3.

3.4. Las variables 2 y 3 son las que aportan mejores propiedades (tomando un promedio de todos los valores obtenidos en este trabajo).

BIBLIOGRAFÍA

- (1)-J. M. Morera. Química Técnica de Curtición; pg. 175; Escuela Superior de Tenerife (Igalada).2003
- (2)-J. Soler. Procesos de curtición; pg. 177; Escuela Superior de Tenerife (Igalada).2002
- (3)-R. Palop; J. Parareda; O. Ballús. Estudio aplicativo de los recurientes sintéticos. Parte I. AQEIC (Nº 1; Enero-Feb-Marzo) 2008

Producto utilizado:

Recurtiente AFF = RETANAL A FF (Cromogenia Units, S.A.)