

# INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES DE LA PIEL DE DIFERENTES TIPOS DE RESINAS, UTILIZADAS COMO PRECURTIENTES

Olga Ballús<sup>1</sup>, Ramón Palop<sup>1</sup>

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

## 1. Introducción

La aplicación de resinas, especialmente del tipo estireno-maleica, diciandiamida y acrílicas, han sido ampliamente estudiadas en los procesos de Recurtición, partiendo de wet blue.

Las mejoras que aportan a las pieles en dicho proceso de Recurtición, son evidentes y su utilización está ampliamente difundida en la Industria de Curtidos.

Sin embargo, la incorporación de resinas en esta fase del proceso, plantea una serie de problemas técnicos como es la dificultad de penetración, especialmente en piel vacuna gruesa, de las resinas con elevado peso molecular que son precisamente las que más contribuyen a rellenar.

Es lógico pensar, que en la curtición al cromo se ocupa una parte importante de los espacios interfibrilares, con el consiguiente impedimento estérico para las resinas utilizadas en recurtición; pero además se bloquean los grupos reactivos del colágeno, con lo cual las resinas utilizadas en recurtición, se fijan mayoritariamente con el cromo que se añade en dicho proceso; esto significa que hay una cierta dificultad en lograr una fijación profunda (fibrillas) y regular, como lo podrían hacer si se fijaran sobre la piel antes de curtir al cromo.

Estas consideraciones nos indujeron al estudio de seis resinas (tres acrílicas, una polimérica, una estireno-maleica y una diciandiamida) tanto por lo que respecta a su comportamiento en baños de curtición al cromo, como a las propiedades que otorgan a los cueros terminados.

**Palabras clave:** precurtición, resina estireno-maleica, resina diciandiamida y resinas

acrílicas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materia prima

En la primera parte se ha utilizado piel vacuna, cruponada en trozos de 30 x 30 cm, partiendo del estado piquelado a pH = 3,0.

Los ensayos siguientes se han realizado con cueros enteros de procedencia española, con un peso de 15 kg/piel. Las mitades izquierdas han sido tratadas con la resina y las mitades derechas sirven como referencia sin tratar.

En la segunda parte hemos utilizado piel ovina de Doméstico Inglés, en estado piquelado y seleccionadas como las más “vacías”; en esta parte se han utilizado seis pieles divididas por la mitad a lo largo de la espina dorsal.

### 2.2. Productos utilizados

1. PRODUCTO 1
2. PRODUCTO 2
3. PRODUCTO 3
4. PRODUCTO 4
5. PRODUCTO 5
6. PRODUCTO 6

### 2.3. Metodo operatorio

#### 2.3.1. Piel vacuna

La primera serie de ensayos se realizo sobre trozos del crupón siguiendo este proceso:

#### Proceso 1

Peso de referencia piel piquelada + 50% =  
Peso tripa = 412 g/trozo  
80% Agua a 30°C y 6°Be  
(poner trozos de piel en bombo y ajustar a pH = 3,0)

1,7% RESINA (materia activa)

Rodar 60 min

Controlar pH y Tc

7,0% Sal de cromo 33°Sch

Rodar 2 horas

0,8% PLENATOL HBE

Rodar 8 horas

Controlar:

- Cr2O3 en piel y baño
- Precipitado en baño
- pH final

Los trozos de wet blue se han rebajado a 1,8 mm y en ellos se ha realizado un proceso de Neutralización – Tintura – Engrase, sin Recurtición para poner así de manifiesto las propiedades que cada resina otorga al wet blue.

Peso de referencia wet blue rebajado a 1,8 mm

### LAVADO

200% Agua a 30°C

0,2% Acido oxálico

0,2% CELESAL DL

Rodar 20 min

Vaciar baño. Lavar 10 min

### NEUTRALIZACION

100% Agua a 35°C

2,0% Formiato sódico

Rodar 10 min

2,0% Bicarbonato sódico

Rodar 60 min

pH = 5,5 □

Vaciar baño y lavar 10 min

### TINTURA – ENGRASE

50% Agua a 30°C

2,0% DISPERSANTE NAFTALÉNICO

Rodar 10 min

3,0% Colorante

Rodar 60 min

Añadir:

100% Agua a 60°C

5,0% PARAFINA SULFOCLORADA

5,0% GRASA SULFATADA

Rodar 60 min

2,0% Acido fórmico

Rodar 45 min

Vaciar baño. Lavar 10 min

### OPERACIONES MECANICAS

Ecurrir. Secar al vacío 1 min a 70°C. Secar al aire. Acondicionar y ablandar

### Controles

Color (L\*), Grado de blando (IUP-36), Plenitud, Firmeza de flor

La aplicación sobre cueros enteros se ha realizado con el mismo proceso.

### 2.3.2. Piel lanar

Las seis mitades izquierdas han sido procesadas juntas en el mismo bombo, siguiendo el proceso que daremos a continuación, sin resina; y las mitades derechas correspondientes, han sido tratadas una a una con la resina correspondiente.

### Proceso 2

Peso de referencia piquel + 50%

### DESENGRASE

30% Agua a 35°C y 6°Be

6,0% ALCOHOL GRASO ETOXILADO

Rodar 45 min

Vaciar baño

100% Agua a 35°C y 5°Be

2,0% ALDEHÍDO

Rodar 15 min

2,0% ALCOHOL GRASO ETOXILADO

Rodar 10 min

2,0% Formiato sódico

Rodar 15 min

2,0% Bicarbonato sódico

Rodar 30 min

0,2% Carbonato sódico

Rodar 2 horas

pH = 6,0 □

Vaciar baño

150% Agua a 40°C

0,2% ALCOHOL GRASO ETOXILADO

Rodar 15 min

Vaciar baño

300% Agua a 40°C

Rodar 15 min

Vaciar baño

### CURTICION

Referencia (mitad izquierda)

80% Agua a 35°C y 5°Be

2,0% acido formico

Rodar 60 min

pH=3,1

3% RESINA (materia activa) (hoja derecha)

Rodar 60 min.

7,0% Sal de cromo 33°Sch

Rodar 2 horas

0,75% BASIFICANTE

Rodar 8 horas

Controlar:

Cr2O3 en piel y baño

pH final

Las pieles son rebajadas a 1,1 mm, neutralizadas, teñidas y engrasadas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Aplicación sobre trozos piel vacuna

### 3.1 Capacidad curtiende de las resinas

En el proceso n° 1 se han controlado las temperaturas de contracción, a los pH correspondientes del baño, antes de adicionar el cromo.

En la Fig. n° 1 se puede ver, como todos los pH de los baños en los cuales hay adición de resina suben del 3 original a valores más altos (3,6); mientras que la variable sin resina se mantiene a pH = 3,18.

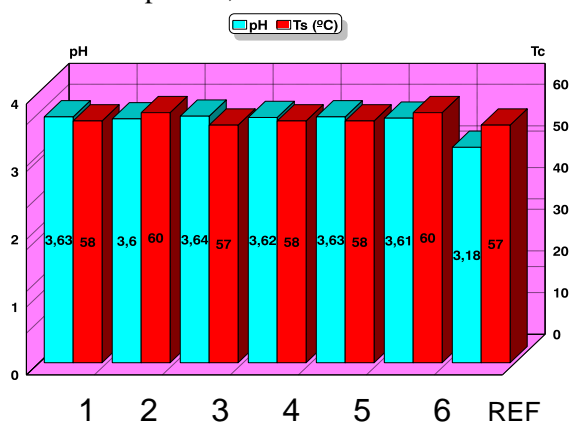


Fig. n° 1. Capacidad curtiende de las diferentes resinas en función del pH

Las temperaturas de contracción (Tc) no varían sustancialmente respecto a la referencia (Tc = 57); esto significa que ninguna de las resinas tiene capacidad para enlazarse entre las cadenas polipeptídicas, no aumentando por tanto la temperatura de contracción, lo cual confirma el trabajo de varios autores (1,3,4,8).

### 3.2 Influencia de la resina en el agotamiento del Óxido de cromo

Los pH finales fueron ajustados todos a 3,8, con la finalidad de que sean perfectamente comparativos todos los ensayos.

En la Fig. n° 2 podemos observar que el máximo agotamiento corresponde al PRODUCTO 6 (2,7 g/l); mientras que el resto varían poco los valores de ÓXIDO de cromo respecto a la referencia (3,1 g/l).

Por lo que respecta al ÓXIDO de cromo fijado, el PRODUCTO 6 es el que más fija con un 4%; el que menos el PRODUCTO 4 con un

3,5%, estas diferencias son importantes en cuanto respecta a los agotamientos de los baños (aspecto ecológico), pero tanto en cuanto a la cantidad de cromo fijado en piel. Creemos que la diferencia importante se debe al tipo de fijación de dicho cromo con la piel, el cual otorga unas características organolépticas especiales, que describiremos en los apartados siguientes.

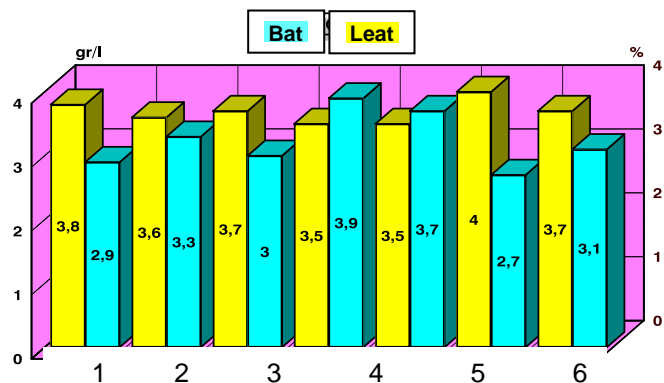


Fig. n° 2. Influencia de la resina en la distribución del ÓXIDO de cromo

### 3.3 Influencia de la resina en la formación del precipitado con sal de cromo. Reacciones colágeno-cromo-resina

De la observación de los baños residuales de curtición, se deduce que los productos PRODUCTO 2, PRODUCTO 3 y PRODUCTO 4 dan con el cromo un abundante precipitado de diferente aspecto según el tipo de resina. El PRODUCTO 5 da un ligero precipitado; PRODUCTO 1 y PRODUCTO 6 no dan precipitado.

Para conocer que sucede y que mecanismo de reacción existe entre la resina y el cromo, realizamos una valoración en blanco (es decir sin la piel) para cada resina.

En un vaso de precipitado de 1 litro se vertió 300 g de agua a 30°C y 6°Be de sal; se ajusta el pH a 3,0 con ácido fórmico diluido 1:10 y se añadió 4 g de resina (materia activa), juntamente con 9 g de sal de cromo se agitó durante 10 minutos y se dejó reposar durante 2 horas.

En las 6 resinas aparece un precipitado abundante de diferente aspecto, que se filtró y seco.

En los precipitados n° 1 y 6 analizamos los contenidos en ÓXIDO de cromo lo cual nos permite conocer su composición; PRODUCTO

1 precipita un 75% y el PRODUCTO 6 el 80%.

La composición porcentual de dichos precipitados es de un 85% de resina y 15% de ÓXIDO de cromo para el PRODUCTO 1 y de un 80% de resina y un 20% de ÓXIDO de cromo en el PRODUCTO 6..

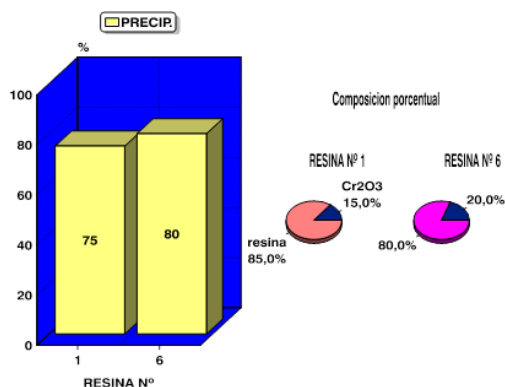


Fig. n° 3 Composición del precipitado resina-cromo

Dado que en el baño residual no hay precipitado en el PRODUCTO 1 (1) y PRODUCTO 6 (6), es lógico pensar que están fijados en la piel.

El hecho de que el PRODUCTO 6 se fija en un 80%, es debido a la especial estructura de los Radicales (R) en cuanto respecta al tamaño estérico y a la alternancia de sus cargas (negativas y no polares).

Nuestra teoría es que a pH = 3,0 la totalidad de los grupos amínicos (NH3+) del colágeno están cargados positivamente; los radicales con cargas positivas (R1; R4 y R5) de la resina quedan fijados por enlaces salinos, a los grupos amínicos según la siguiente reacción:

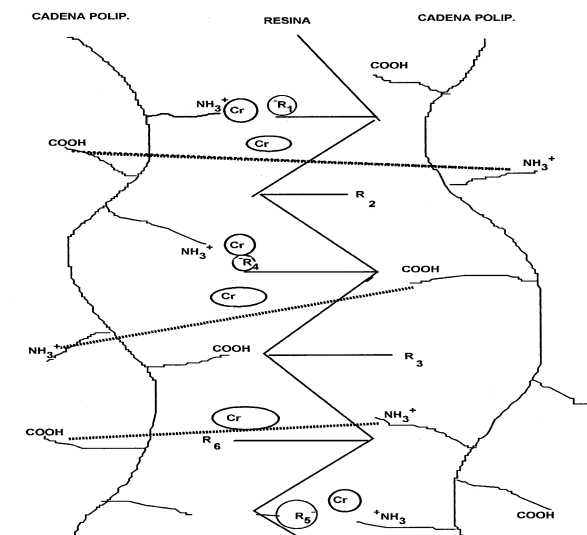


Fig. n° 4 Reacción de fijación de la resina n° 6 y el cromo en la proteína

### 3.4 Influencia de la resina en el color

El PRODUCTO 1 aclara el color sustancialmente, ya que tiene una L\* = 50 frente a los 40 de la referencia.

PRODUCTO 2, PRODUCTO 3, PRODUCTO 5 y PRODUCTO 6 también aclaran el color mientras que el PRODUCTO 4 apenas lo varía.

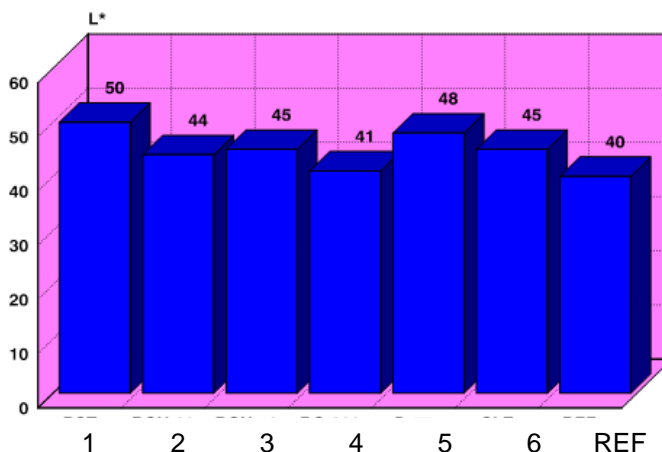


Fig. n° 5 Influencia de la resina en la intensidad de color

### 3.5 Influencia de la resina en el tacto (IUP-36)

Las mediciones se han realizado con el aparato Softness Tester ST-300, calibrado con el anillo de 35 mm que nos da el valor en la escala 0-10 para pieles de calzado.

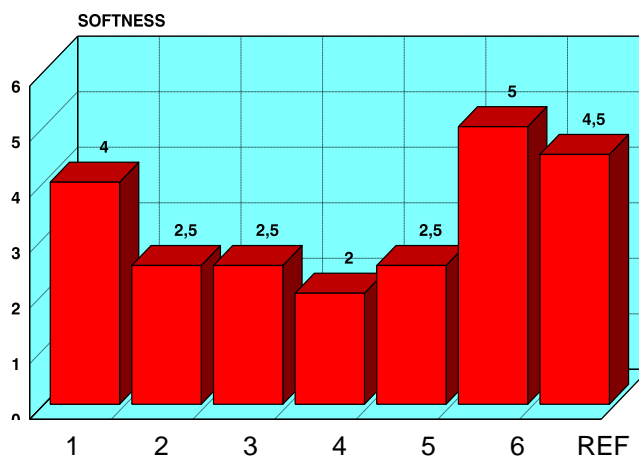


Fig. 6 Influence of resin on softness

La piel de referencia es blanda pero vacía y suelta de flor; la piel tratada con PRODUCTO 1 también es blanda y compacta pero suelta de flor; las pieles tratadas con PRODUCTO 2, PRODUCTO 3, PRODUCTO 4 y PRODUCTO 5 son duras de fondo y con muy

mal quiebre.

La piel tratada con PRODUCTO 6 es la más blanda, compacta, llena y firme de flor.

B) Aplicación sobre cueros enteros  
3.6 Sobre un cuero vacuno en estado piquelado y dividido, se divide por la mitad a lo largo de la espina dorsal, aplicándose el Proceso n° 1 y utilizando PRODUCTO 6 frente a la referencia (sin resina).

	REF.	PRODUCTO 6
Indice diferencial de pH	0.95	0.5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> baño (g/l)	3	2.7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> piel (%)	3.8	4
Compacidad	++	++++

Tabla n° 1 Propiedades del wet blue

En la Tabla n° 1 hemos resumido las propiedades del wet blue:

- ❖ El índice diferencial de pH es prácticamente la mitad en el proceso con PRODUCTO 6 que el de la referencia.
- ❖ El ÓXIDO de cromo tanto en baños residuales como en piel es favorable para el proceso con PRODUCTO 6.
- ❖ La compacidad de la piel también es mejorada en el tratamiento con PRODUCTO 6; la comprobación numerica de este aumento de compacidad, la hemos realizado sobre el wet blue escurrido, haciendo medidas de grosor tal como muestra la Fig. n° 7.

En ella podemos observar un aumento de grosor de un 7% en la zona del crupon más próxima a la espina dorsal, que es la parte más compacta de la piel; de un 10,4% en la zona del centro de la hoja; y de un 12,4% en las faldas, que son las zonas más flojas; es decir encontramos que hay un relleno en profundidad dentro de la estructura de la piel, que se pone de manifiesto en mayor medida en zonas de menor compacidad de fibras, en las cuales el complejo proteína-cromo-resina realiza lo que se conoce como “relleno selectivo”.



Fig. n° 7 Variación del grosor de la hoja tratada con PRODUCTO 6 frente a la referencia

### 3.7 Propiedades físico-químicas y organolépticas

En las dos hojas teñidas, engrasadas, secadas y mecanizadas hemos valorado las siguientes propiedades:

- ❑ Color (L\*)
- ❑ Grado de blando (BL)
- ❑ Características organolépticas (OR)
- ❑ Resistencia a la tracción (RT)
- ❑ Resistencia al desgarro (RD)
- ❑ Compresibilidad (C)
- ❑ Resistencia térmica (r)
- ❑ Penetrabilidad térmica (p)
- ❑ Variación de superficie (S)

En la Fig. n° 8 hemos representado la variación en % de las nueve propiedades antes citadas, de la hoja tratada con resina frente a la no tratada.

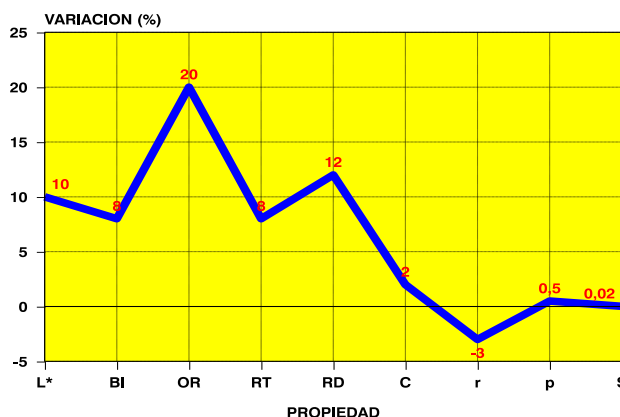


Fig. n° 8 Variación en % de las propiedades del cuero tratado con PRODUCTO 6

- **Color (L\*)**, se han realizado 20 mediciones en cada hoja, del valor medio se deduce que la resina aclara el color un 10%; sin embargo la uniformidad es mayor ya que la variación entre las diferentes zonas de la piel es de 3 unidades para la referencia, y de 2,2 para la tratada.
- **Grado de blando (BI)**, se mejora en un 8% lo cual significa que la piel tiene más resorte al ser menos compacta, también aquí se observan que de las 30 lecturas, la variación de la referencia es de 1 unidad (softeness tester) y de 0,6 en la tratada con resina.
- **Características organolépticas (OR)**, como son tacto global, relleno, etc. se ven mejoradas en un 20%.
- **Resistencia a la tracción (RT)**, se ve mejorada en un 8%.
- **Resistencia al desgarro (RD)**, se mejora en un 12%, siendo las diferencias entre las probetas paralelas, perpendicular y oblicua, mucho menores que las de la referencia. Este fenómeno observado también en la resistencia a la tracción obedece a una uniformización, de las líneas de tensión interna de la piel, por efecto de la curtición cromo-resina combinadas.
- **Compresibilidad (C)**, está relacionada con la "Rigidez de la piel"; en el caso de la piel tratada con resina disminuye un 2%.
- **Resistencia térmica (r)**, es una medida de la capacidad aislante frío-calor que posee la piel; que en el caso del tratamiento con resina se ve ligeramente disminuida en un 3%.
- **Penetrabilidad térmica (p)**, está relacionada con la sensación frío-calor en la superficie del cuero; es decir, así como la Resistencia Térmica nos informa del aislamiento en todo el espesor del cuero, la penetrabilidad, nos informa de la capacidad superficial del cuero para cambiar de temperatura, cuando lo hace la temperatura ambiente. La piel tratada con resina, aumenta un 17%, lo cual resulta positivo ya que la superficie del cuero mantendrá durante más tiempo la temperatura.
- **Variación de superficie (S)**, ha sido valorada, mediante un factor de conversión que resulta de la medición de las hojas piqueladas y las mismas hojas terminadas. La variación de este factor en la piel tratada con resina, respecto a la no

tratada es de 0,02%, lo cual significa que no hay una variación sustancial de pietaje.

#### A) Aplicación sobre piel lanar

La aplicación del proceso N° 2 nos lleva a los siguientes resultados:

3.8 Las cantidades de ÓXIDO de Cromo en piel y baño, siguen la misma proporción que la indicada en el apartado 3.2 para piel vacuna.

#### 3.9 Valoraciones organolépticas y de color

Las propiedades colorimétricas y de tacto las hemos representado en la Fig. n° 9

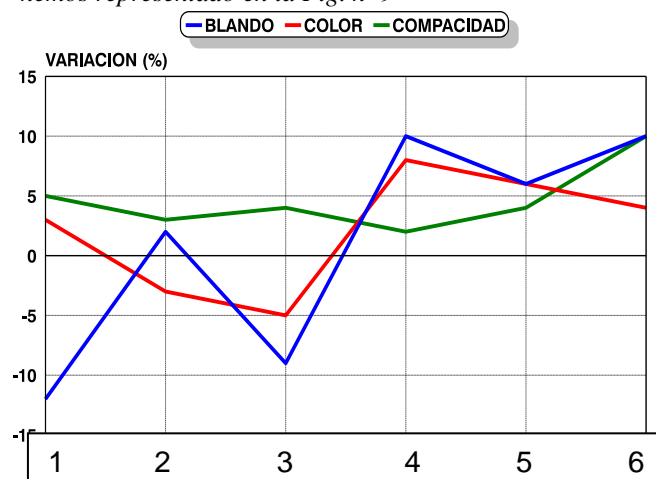


Fig. n° 9 Influencia de las resinas en el color, blandura y compacidad

Por lo que respecta al Blando, el PRODUCTO 4 lo aumenta en un 10%, el PRODUCTO 5 también lo aumenta un 6% y el PRODUCTO 6 lo aumenta en un 10%.

En cuanto al Color todas las resinas lo disminuyen respecto a la referencia en mayor o menor proporción.

La Compacidad (valoración organoléptica), todos la mejoran ligeramente destacando el PRODUCTO 6 con un 10%.

#### 3.10 Variación de las propiedades mecánicas

Las propiedades de Resistencias a la Tracción y Desgarro así como la Compresibilidad, las hemos representado en la Fig. n° 10.

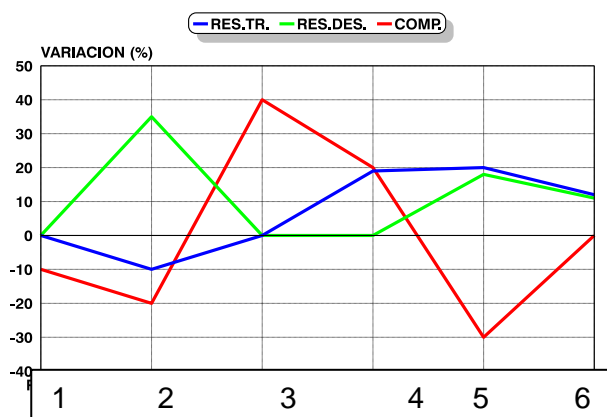


Fig. nº 10 Influencia de la resina en las propiedades mecánicas (tracción, desgarro y compresibilidad)

La Resistencia a la Tracción se ve mejorada por el PRODUCTO 4, PRODUCTO 5 y PRODUCTO 6.

La Resistencia al Desgarro, se ve mejorada por el PRODUCTO 2, PRODUCTO 5 y PRODUCTO 6.

La Compresibilidad se ve aumentada extraordinariamente (un 40%) con el PRODUCTO 3 y disminuida con el PRODUCTO 5.

### 3.11 Variación de las propiedades de confort

La Resistencia Térmica se ve fuertemente incrementada por el PRODUCTO 1, disminuida por PRODUCTO 2, PRODUCTO 3 y PRODUCTO 6, y apenas influenciada por el PRODUCTO 5.

La Penetrabilidad Térmica, se ve disminuida por el PRODUCTO 1, PRODUCTO 2, PRODUCTO 3 y PRODUCTO 4 no se ve influenciada por el PRODUCTO 5 y ligeramente aumentada por PRODUCTO 6.

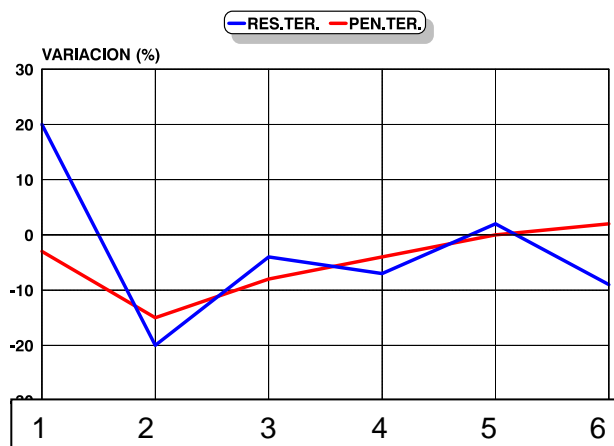


Fig. nº 11 Influencia de la resina en las propiedades de confort (Resistencias y penetrabilidad térmica)

D) Aplicaciones sobre diferentes tipos de pieles

Siguiendo los esquemas de los procesos nº 1 y 2 en cuero vacuno y piel lanar se han realizado experiencias sobre pieles de diferentes procedencias, para valorar los resultados y tener un más amplio conocimiento de su aplicación.

En la Tabla nº 2 resumimos las particularidades de los procesos nº 1 (piel vacuna) y nº 2 (cordero), así como para Double face, cuando se aplica la resina nº 6. TIPO DE PIEL	% Materia activa Resina nº 6	PARTICULARIDADES DEL PROCESO
Vacuno español dividido (15 kg/cuero)	1,2	Mayor compacidad y mejor igualación de tintura
Vacuno Rusia sin dividir (18 kg/cuero)	1,7	Rodar 3 horas antes de adicionar el cromo, para obtener buena penetración
Vacuno Sudáfrica seco dividido (12 kg/cuero)	1,5	Destaca la firmeza de flor, además de las características citadas
Cordero Doméstico Inglés (1,3 kg/piel)	3	Tanto en artículos para nappa, ante y nubuck, se mejoran todas las características
Cordero Merino Español D. Face (1,1 kg/piel)	3,3	Compacidad y plenitud, manteniendo ligereza

Tabla nº 2

**4. CONCLUSIONES**

- 4.1. El PRODUCTO 1 y PRODUCTO 6 son los que mejor se comportan en la curtición al cromo.
- 4.2. A los pH de curtición ninguna resina tiene efecto curtiente.
- 4.3. El PRODUCTO 6 aumenta el agotamiento del baño de cromo; mejorar el tacto y el grosor (compacidad), aumentando las Resistencias al Desgarro y Tracción.

5. Los productos utilizados en este estudio han sido fabricados por CROMOGENIA UNITS, S.A.

1. RETANAL RST
2. RETANAL RCN-30
3. RETANAL RCN-40
4. RETANAL RC-200
5. RETANAL D-57
6. RETANAL CLE