
LA INFLUENCIA DE LA RELACION RESINA/CASEINA
SOBRE LA PERFORMANCE DEL ACABADO

Dr. A. W. Landmann (British Leather Manufacturers' Research Association)

Dr. A. Sofía (Carrera del Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas)

INTRODUCCION

Los acrilatos, son aún las resinas más populares en la terminación de cueros, y el etil acrilato es la base principal de muchos de los copolímeros disponibles en el comercio.

El butadieno copolimerizado con metil meta acrilato estireno o acrilonitrilo, ofrece series de resinas económicas con algunas ventajas sobre los acrilatos, pero también con la desventaja de posibles oxidaciones durante el envejecimiento.

Además, estas resinas son mezcladas con proporciones variables de caseína para obtener de esta forma acabados que confieran al cuero propiedades particulares.

En un trabajo previo (1), se investigó un rango completo de formulaciones sobre cueros corregidos, que variaban desde 100% de resina a 100% de caseína, mientras que en un segundo trabajo (2), se examinaron dos relaciones de resina/proteína (18:1 y 1,8:1).

En nuestro trabajo previo (3), no se pudo correlacionar el porcentaje de deformación permanente obtenido en la operación de premoldeado, con la permeabilidad al vapor de agua del cuero terminado, y es por ello que se examinaron nuevamente estas propiedades con el objeto de establecer si las adiciones de caseína se comportan en forma similar con los dos tipos de resina en estudio, y si la caseína confiere alguna mejora a la permeabilidad al vapor de agua del cuero.

Se decidió también, controlar la firmeza de la flor de los cueros luego de la operación de premoldeado, dado la notable retención del valor original exhibida por aquellos cueros que habían sido impregnados antes de su terminación (3).

El estudio de los métodos de aplicación del acabado, se limitó a la tradicional felpa y soplete frente a la exclusiva aplicación a soplete o mediante pistola sin aire comprimido (airless spray gun).

DETALLES EXPERIMENTALES

a) FACTORES Y SUS NIVELES:

AB - RELACION RESINA/CASEINA:

- (i) 11,8 : 1
 - a, 5,7 : 1
 - b, 3,3 : 1
 - ab, 1,8 : 1
- en base a la cantidad de sólidos
del binder.

CD - METODOS DE APLICACION:

- (i) Mediante felpa y soplete de aire comprimido (en adelante, P+S).
- c, Mediante soplete de aire comprimido. (en adelante S).
- d, Mediante soplete de y sin aire comprimido. (en adelante S+A).
- cd, Mediante soplete sin aire comprimido. (en adelante A).

E - RESINAS:

- (i) Acrílica.
- e, Butadieno acrilonitrilo/cloruro de polivilideno (en adelante, Butadieno/PVdC).

F - IMPREGNACION:

- (i), Sin impregnación.
- f, 215 g/m², Filler M.S. (resina acrílica diluída en solvente y agua, 1:1:1.).

b) TRATAMIENTO ESTADISTICO:

A fin de poder realizar el estudio de los factores mencionados se utilizó un diseño factorial completo, replicado, con contrastes de definición ABCDEF. Este diseño posee 30 grados de libertad, que le confieren un elevado grado de sensibilidad a las pruebas de significación entre las medias de efectos correspondientes a los factores principales e interacciones.

Se utilizaron 64 muestras de cueros que fueron

distribuidas en cuatro bloques de 16 cada uno, y los generadores interacciones confundidos con bloques correspondieron a ACDE y ABDF.

c) DESARROLLO DEL TRABAJO:

Se cortaron dos chapas de cuero curtido al cromo en azul, flor entera, en dos grupos de 32 piezas cada uno.

Las 64 muestras de cuero se neutralizaron con 1,5 % de bicarbonato de sodio, y luego recurtieron con 5% de extracto de mimosa sulfitado, por espacio de dos horas a 65°C. La nutrición se efectuó con 4% y 2% de aceite de esperma sulfatado y crudo respectivamente, durante 1 hora a 60°C, luego se adicionó ácido fórmico, para llevar el pH final del baño a 3,5.

Una vez escurridos los cueros se secaron al vacío en un equipo experimental por espacio de 14 minutos, a 85°C y 40mm. de mercurio de presión, sin ninguna contrapresión del lado carne.

Una vez secos, los cueros fueron acondicionados 24 horas y luego palizonados y corregidos parcialmente con papel esmeril de grano 320.

La impregnación se realizó de acuerdo a lo que se indica en factor F, aplicándose la solución de resina acrílica mediante felpa, a razón de 215 g/m², y una vez secos, fueron otra vez suavemente corregidos con papel esmeril de grano 400.

Posteriormente los cueros fueron ordenados en 8 grupos de 8 muestras cada uno, a fin de ser terminados según lo especificado para los factores AB, CD y E.

La operación de terminación se realizó de manera que todas las muestras recibieran la misma cantidad total de pigmento.

Los cueros acabados con las dos formulaciones de mayor contenido de caseína, fueron fijados mediante la aplicación a soplete de una solución conteniendo 10% de formaldehído y luego secados durante 30 minutos a 60°C en

una estufa cuya atmósfera estaba saturada con formaldehído, siendo planchados a 85°C y 23 kg/cm² de presión.

Aquellos terminados con las formulaciones de alto contenido de resina, se plancharon directamente a 65°C y 15,5 kg/cm² de presión.

EL EFECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO TERMINADO

RELACION RESINA/CASEINA

La tabla I exhibe un resumen de las posiciones obtenidas por cada relación para cada una de las propiedades examinadas.

T A B L A I

<u>PROPIEDAD EXAMINADA</u>	<u>RELACION RESINA/CASEINA</u>			
	<u>11.8:1</u>	<u>5.7:1</u>	<u>3.3:1</u>	<u>1.8:1</u>
Cubrimiento	1	2	3	4
Blancura	2	3	1	3
Brillo	2	1	3	4
Resistencia al plegado a baja temperatura.	1	2	3	4
Resistencia al frote seco	4	3	2	1
Resistencia al frote húmedo	1	2	3	4
Adhesión húmedo	2	4	1	3
Permeabilidad al vapor de agua	3	4	1	2
% deformación permanente	1	2	3	4
Daño luego premoldeado	1	2	3	4
Resistencia a la flexión	1	2	3	4

Dentro de los límites estudiados, la proporción resina/caseína no tuvo efecto sobre la firmeza del cuero. Esto confirma un trabajo previo (1) en el cual se estableció que se puede adicionar caseína convenientemente plastificada a emulsiones de resina sin afectar dicha propiedad.

La capacidad de cubrimiento de los distintos acabados se vió afectada negativamente cuando los mismos contenían grandes cantidades de caseína, aunque la "blancura" otorgada al cuero fue similar para todas las relaciones estudiadas.

Asimismo, el brillo obtenido con la resina acrílica disminuyó considerablemente para las formulaciones de alto contenido de caseína.

La resistencia a la flexión y al plegado a baja temperatura, han sido las propiedades más afectadas por adiciones elevadas de caseína y las relaciones resina/caseína 3.3:1 y 1.8:1, deben, bajo este punto de vista ser consideradas como insatisfactorias, y se recomienda un acabado totalmente resínico para lograr adecuada flexibilidad tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas.

El porcentaje de deformación permanente se vió deteriorado en el caso de formulaciones de elevado contenido de caseína, pero no lo suficiente como para llegar a ser un serio problema.

En cuanto a la permeabilidad al vapor de agua, el efecto de extra caseína fue lamentablemente pequeño al nivel de cantidad total de acabado empleado, y por lo tanto, el único camino para retener la buena permeabilidad original del cuero, es aplicar una cantidad mínima de acabado compatible con un razonable cubrimiento.

El efecto de las distintas formulaciones sobre la resistencia al frotamiento, se manifestó de acuerdo a lo esperado. Extra caseína disminuyó la resistencia al frotamiento húmedo y aumentó la resistencia al frote seco, pero como se informó previamente, la resistencia en húmedo se ve principalmente disminuída con la relación resina/caseína 5.7:1, mientras que al frote seco solamente se torna adecuada para la resina acrílica, relación 3.3:1, mientras que el nivel

más elevado de caseína no llega aún a ser suficiente para la butadiénica.

METODO DE APLICACION

El método de aplicación demostró nuevamente ejercer un rol predominante sobre las características del cuero terminado.

La Tabla II contiene un sumario de la ubicación lograda por cada método frente a las propiedades ensayadas.

T A B L A II

<u>PROPIEDAD</u>	<u>METODO DE APLICACION</u>			
	FELPA + SOPLETE	SOPLETE	SOPLETE + AIRLESS SPRAY	AIRLESS SPRAY
Cubrimiento	3	2	1	1
Blancura	3	2	1	1
Brillo	4	3	2	1
Resistencia fro te seco	2	1	3	4
Resistencia fro te húmedo	4	3	2	1
Adhesión en hú- medo	2	4	3	1
Permeabilidad al vapor de agua	1	2	3	4
Resistencia al calor	3	3	2	1
Resistencia a la flexión	1	2	3	4

Con la aplicación mediante felpa y soplete se verificó el cubrimiento y la "blancura" más pobre, mientras

las diferencias entre el soplete común y el airless fueron pequeñas.

La adhesión de la película en húmedo fue en general satisfactoria, pero la pistola airless dió resultados elevados y consistentes con todas las formulaciones, mientras que la pistola común exhibió con una de las formulaciones una pobre adhesión entre capas.

La permeabilidad al vapor de agua fue ligeramente mayor en aquellos cueros terminados mediante felpa y soplete.

La operación de premoldeado no se vio afectada significativamente por la aplicación, pero en cambio, los cueros terminados con soplete airless exhibieron pobre resistencia a la flexión.

RESINAS

La formulación acrílica confirió al cuero mayor blancura, resistencia al frotamiento húmedo y seco, permeabilidad al vapor de agua, flexibilidad y una ligera mejora en adhesión y resistencia al calor.

A su vez, la resina butadiénica mejoró la resistencia al plegado a baja temperatura y en menor extensión al brillo.

Es probable que una relación butadieno a cloruro de polivilideno ligeramente menor podría haber mejorado el nivel de resistencia al frotamiento, sin necesidad de empeorar la flexibilidad de la película.

IMPREGNACION

La impregnación del cuero previa a su terminación, mejoró notablemente su firmeza y su rasgo principal fue nuevamente que los cueros retuvieron esta mejora luego de las ope-

raciones de terminación y premoldeado, aunque a expensas de una ligera disminución en el porcentaje de deformación permanente.

Asimismo, redujo la absorción de agua, brillo, resistencia al frotamiento húmedo y seco, y la flexibilidad del film de acabado, pero no se verificó en este trabajo que afectara la adhesión, cubrimiento y permeabilidad al vapor de agua.

CONCLUSIONES

Si se efectúa un balance general, se verifica que la adición de extra caseína no es deseable.

La pronunciada disminución en flexibilidad, la pobre resistencia a bajas temperaturas y la reducción en la resistencia al frotamiento húmedo, no están compensadas por el incremento logrado en resistencia al frote seco y permeabilidad al vapor de agua.

La resina butadieno/PVdC fue algo más sensible a las adiciones de caseína que la acrílica.

La permeabilidad al vapor de agua fue en general pobre y la aplicación del acabado mediante airless spray y la resina butadiénica, acentuaron esta baja permeabilidad.

Aún permanece sin resolver el problema de alcanzar buen cubrimiento junto a una adecuada flexibilidad y permeabilidad al vapor de agua.

Se puede lograr cubrimiento y flexibilidad usando una resina blanda y un mínimo de caseína, pero la permeabilidad al vapor de agua resultaría muy baja.

La operación de premoldeado no ha arrojado mayores problemas. La disminución en break y la tendencia a aumentar la formación de pliegues en la película de acabado pueden ser evitadas por impregnación de los cueros, y el porcentaje de deformación permanente exhibido por estos cueros impregnados, si bien es un 10% de menor que las no im -

pregnados, es aún adecuado del punto de vista de retención de forma.

Otro trabajo efectuado en este laboratorio ha de mostrado que los impregnantes poliuretánicos pueden conferir al cuero una performance en el premoldeado similar a los impregnantes acrílicos.

Sin embargo, aún queda por cumplir un requisito previo, para que la impregnación confiera al cuero esta ca pacidad de retención de su firmeza original, y es que el break original del cuero debe ser de moderado a bueno, de otra manera, la impregnación sólo acentuará la pobreza ori ginal de dicho break.

Finalmente, la flexibilidad original del acabado se ve ligeramente disminuída luego del premoldeado, pero no existe suficiente evidencia de que esto ocurra también con las técnicas actualmente en práctica.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - LANDMANN, A.W. - J.Soc. Leath. Tr. Chem. 1962, 46, 97.
- 2 - LANDMANN, A.W. y SOFIA, Alberto - The Influence of Retannage, Drying and Method of Finish Application on the Characteristics of the Finished Leather.
- 3 - LANDMANN, A.W. y SOFIA, Alberto - The Effect of Retannage and Nature of the Finish on Water Vapour Permeability and other Characteristics of the Finished Leather.
- 4 - SLTC Official Methods, SLF 5.
- 5 - LANDMANN A.W. y THOMSON, R. - J. Soc. Leath Tr. Chem. 1963, 47, 431.
- 6 - LANDMANN, A.W. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1963, 47, 421.
- 7 - B.S. 3177: 1959.
- 8 - SLTC Official Methods, SLF 2.
- 9 - SATRA Technical Memorandum, n° 1312, April 1965.
- 10 - SLTC Official Methods, SLP 14 (IUP 20).
- 11 - LANDMANN, A.W. , THOMSON, R. and TURNER, J., BLMRA Lab. Reports 1964, 43, 427.