

LEMIT

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA - ARGENTINA



2-1970



LEMIT

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA - ARGENTINA

2-1970

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Ing. Héctor A. Pérez Pesce
Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Rodolfo A. Montalvo
Subsecretario de Urbanismo y Vivienda, Arq. Godofredo A. Cesio
Subsecretario de Programación, Ing. Pedro A. Gortari

L E M I T

Director, Dr. Pedro J. Carriquiriborde

Jefe del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica
Ing. Mecánico y Electricista Américo O. Boero

Jefe del Departamento de Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción
Ing. Civil Alberto S. C. Fava

Jefe del Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales
Dr. en Química Luis A. Mennucci

Jefe del Departamento Análisis y Ensayos de Materiales
Dr. en Química Vicente J. D. Rascio

Dirección de la Revista: Dr. Vicente J. D. Rascio

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Impresión: Sr. Ricardo Alberto Ríos

L. E. M. I. T.

52, entre 121 y 122

LA PLATA - ARGENTINA

I N D I C E

pág. 1 INFLUENCIA DEL RECURTIDO, SECADO Y METODO DE APLICACION DEL ACABADO SOBRE LAS CARACTERISTICAS DEL CUERO TERMINADO

Dr. A. W. Landmann
Dr. A. Sofía

pág. 31 LA INCIDENCIA DEL AGENTE RECURTIENTE Y DE LA NATURALEZA DEL ACABADO SOBRE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA Y OTRAS CARACTERISTICAS DEL CUERO TERMINADO

Dr. A. W. Landmann
Dr. A. Sofía

pág. 83 INFLUENCIA DE LA FORMULACION DEL FONDO Y DEL CUBRIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO TERMINADO

Dr. A. Sofía
Lic. V. D. Vera
Lic. J. A. Vergara

pág. 115 LA MICROSCOPIA Y EL CUERO

Lic. V. D. Vera
Tco. Quím. R. García

APENDICE

Resúmenes de los trabajos

EL CENTRO DE INVESTIGACION DE TECNOLOGIA DEL CUERO (CITEC)

promovido por LEMIT, INTI y CICA

El CITEC es una entidad no lucrativa, y fue organizado como tal a partir del año 1962, mediante un Convenio efectuado entre el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires (LEMITE) y el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), ad referendum del Poder Ejecutivo de la Provincia. Posteriormente, en el año 1964, se incorporó como miembro promotor la Cámara de la Industria Curtidora Argentina (CICA).

Según lo acordado en el Convenio de creación, el LEMIT aporta al CITEC su experiencia y la de sus profesionales en la materia, así como también las instalaciones, equipos y maquinarias necesarios para el cumplimiento de los planes de trabajo. El INTI realiza anualmente un aporte monetario, sobre la base de un programa presupuestado y de planes de trabajo aprobados, y ocasionalmente asigna subsidios especiales para adquisición de equipos indispensables para los fines del Centro. Por su parte, la contribución de CICA se canaliza a través del INTI.

La orientación de los trabajos que desarrolla el CITEC, está a cargo de un Comité Ejecutivo, constituido por el Director del LEMIT, un delegado de CICA y un representante del INTI, y los mismos se cumplen bajo la responsabilidad de su Director Técnico, designado por las tres Instituciones promotoras.

De esta forma, las actividades que hasta la fecha indicada más arriba había cumplido el LEMIT a través de sus Secciones Planta Experimental de Curtiduría y Curtientes y Productos de Curtiembre, experimentaron una amplia expansión al incrementarse sus posibilidades de realización a favor de una mayor disponibilidad de recursos y de un régimen de operación más ágil, como así también por el estímulo que un acto de gran trascendencia lleva implícito en sí mismo.

El CITEC ha realizado una vasta labor al servicio de la industria del cuero mediante la ejecución de sus planes de investigación, brindando asesoramiento técnico a los industriales en sus problemas particulares.

Colabora con los organismos de normalización, aportando su experiencia, y asesora permanentemente en sus adquisiciones a las reparticiones de la Provincia de Buenos Aires.

Las investigaciones que realiza se difunden en revistas técnicas especializadas del país y del extranjero, se presentan en los Simposios organizados por el CITEC y en los Congresos nacionales e internacionales.

Por otra parte, el CITEC se preocupa por la formación de personal técnico para la industria curtidora y afines, las que utilizan este servicio con bastante frecuencia. A su vez, también procura la permanente superación del personal profesional del Centro, apoyando su concurrencia a Institutos especializados de reconocido prestigio internacional.

El desarrollo logrado por el CITEC y la importancia de la acción cumplida, le ha significado un reconocimiento que se proyecta más allá de nuestras fronteras. Testimonio de ello, lo constituye el hecho auspi-

cioso de haber sido distinguido por el Consejo Interamericano Cultural de la Organización de los Estados Americanos, al designarlo como Centro Coordinador del Proyecto Multinacional de la Tecnología de la Curtición. Este Proyecto está incluido dentro del Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico creado por resolución de los Presidentes de los Estados Americanos, en el acta firmada en la reunión de Punta del Este, en abril de 1967. El Proyecto es una contribución al desarrollo Científico y Técnico de la Región en cuanto tiende a facilitar la expansión de los Centros de Investigación ya existentes en el área de la Tecnología del Cuero, y a la instalación de nuevos Centros en Universidades e Institutos de Investigaciones Tecnológicas oficiales, privados o mixtos de aquellos países que carecen de ellos.

**INFLUENCIA DEL RECURTIDO, SECADO Y METODO
DE APLICACION DEL ACABADO SOBRE LAS
CARACTERISTICAS DEL CUERO TERMINADO**

Dr. A.W. Landmann (BLMRA)

Dr. A. Sofía (LEMIT y CNICT)

Serie II, nº 159

INTRODUCCION

En la manufactura del cuero para empeine ha habido una serie de progresos, tales como el uso de equipos de secado al vacío y la introducción de equipos de acabado con soplete sin aire comprimido y la máquina de cortina.

Por ello, se ha considerado conveniente comparar estos métodos, con los tradicionales de secado al aire y acabado mediante felpa y soplete de aire comprimido. Para ello es esencial aplicar la misma cantidad de acabado en cada caso, pues de lo contrario se puede obtener efectos debidos a la cantidad aplicada en lugar del método empleado para su aplicación.

Trabajos previos han demostrado la importancia de la relación caseína/resina (1), y la capacidad de absorción del cuero (2), como así también, que la diferencia entre cueros de distinta carga superficial no era tan importante como se pensaba (3), pero Kliegl (4) ha informado que el uso de distintos equipos de secado, produce una distribución diferente del agente nutriente. Por ello, se consideró importante incluir nuevamente la nutrición catiónica y aniónica.

La impregnación modifica considerablemente la naturaleza de la superficie del cuero (5, 6), y este factor conviene incluirlo conjuntamente con una variación en la concentración del agente recurtiente.

DETALLES EXPERIMENTALES

Factores y sus niveles

AB - Métodos de Aplicación del Acabado

(i), Felpa y soplete de aire comprimido (en adelante, felpa + spray).

a, Equipo de cortina (en adelante, cortina).

b, Felpa y equipo de cortina (en adelante, felpa + cortina).

ab, Pistola sin aire comprimido (en adelante, airless spray).

C - Recurtición

(i), 3 % extracto de mimosa sulfitado (72 % tani-
no).

c, 8 % extracto de mimosa sulfitado (72 % tani-
no).

D - Nutrición

(i), 3 % aceite esperma sulfatado + 2 % aceite de
esperma crudo.

d, como (i) + un top de 1 % de aceite de esperma
catiónico.

E - Métodos de secado

(i), Secado al aire.

e, Secado al vacío

F - Impregnación

(i), Sin impregnación.

f, 161 g/m², Lankrothane 1304 (prepolímero po-
liuretánico, diluido en xilol, 1:1).

G - Acabado (relación resina/proteína)

,(i), elevada (en adelante, resínica).

g, baja (en adelante, proteínica).

H - Planchado

(i), Luego de la primera y de la última aplicación del acabado.

h, Luego de la última aplicación del acabado.

TRATAMIENTO ESTADISTICO

Se utilizó un diseño factorial 2⁸, fraccionado a la mitad, con contrastes de definición ABCDEFGH. Las 128 muestras de cuero fueron sorteadas en 8 bloques, y los generadores de interacciones confundidas con bloques correspondieron a ABCF; ABDG Y ADEF.

Este diseño factorial permite estudiar la influencia de varios factores a distintos niveles, y estimar el efecto y alcance de posibles interacciones.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Cuatro chapas de cuero curtido al cromo, flor entera, en azul, fueron cortadas en 8 bloques de 16 piezas de aproximadamente 15 cm de lado cada una.

Las 128 muestras de cuero se neutralizaron con 1,5 % de bicarbonato de sodio y luego se distribuyeron en dos grupos y recurtieron según se indica en factor C, durante 1 hora y 25°C de temperatura. La nutrición se efectuó según factor D (sobre cuatro grupos iguales), durante 45 minutos a 50°C, luego se adicionó ácido fórmico para llevar el pH final del baño a 3,5. Las muestras se reordenaron y secaron de acuerdo al factor E.

El secado al aire se realizó colgando las piezas de cuero en un ambiente acondicionado a 23°C y 55 % de humedad relativa, y el secado a vacío en un equipo experimental, du-

rante 13 minutos a 85°C y 48 mm de mercurio de presión, sin ninguna contrapresión del lado carne.

Todos los cueros fueron corregidos parcialmente, primero con papel esmeril de grano 180 y después con uno de grano 320, habiendo sido previamente acondicionados durante la noche y palizonados.

La impregnación se realizó de acuerdo a lo que se indica en factor F, aplicándose el prepolímero de poliuretano con un soplete de diseño especial que evita la formación y retroceso de nieblas tóxicas (mistless type spray gun).

Luego de 1 a 2 horas de aplicado el impregnante, todos los cueros fueron planchados a 80°C y alrededor de 8 kg/cm² de presión.

Con posterioridad, las muestras fueron ordenadas en 16 grupos de 8 cueros cada uno, a fin de aplicarles el acabado según lo especificado para los factores AB, G y H.

Las formulaciones básicas utilizadas se detallan en la tabla I.

Estas formulaciones se utilizaron tal cual, cuando la aplicación del acabado se realizó a felpa y soplete de aire comprimido. Para aplicarlas mediante equipo de cortina y soplete sin aire comprimido, fue necesario adicionarles 0,3 % Earnshaw Defoamer NL 99 (fosfato orgánico). Además se adicionó 0,85 % de Tetol A_I (espesante a base de poliacrilato de amonio) al acabado de alta proporción resina/proteína, a fin de llevar su viscosidad a un grado tal, que su ensayo con la copa Ford B₄ arrojara un valor de 30 segundos.

La operación de terminación se realizó de manera que todas las muestras recibieran la misma cantidad de acabado (344 g/m²).

Los cueros terminados con la formulación proteínica fueron fijados mediante la aplicación a soplete de una solución conteniendo 10 % de formaldehído y luego secados durante 30 minutos a 60°C de temperatura en una estufa cuya atmósfera estaba saturada con formaldehído. Por último, los

cueros fueron planchados de acuerdo al factor H. Los terminados con la formulación de alto contenido de resina, se plancharon a 65°C y 16 kg/cm² de presión, y los de bajo contenido de resina se plancharon a 85°C y 24 kg/cm² de presión.

T A B L A I

Fórmula básica	Relación resina/proteína			
	Elevada		Baja	
	Partes	Sólidos	Partes	Sólidos
Pasta pigmento blanco (60%)..	20	12,0	20	12,0
Caseína, sol. (15%).....	5	0,75	30	4,5
Primal CCS (40%) (resina)....	17,5	7,0	10	4,0
Primal CCH (40%) (resina)....	17,5	7,0	10	4,0
Agua.....	50	83,25	50	95,5
Aceite de ricino sulfatado...	-	-	4,5	4,5
Total.....	110	110	124,5	124,5

FNSAYOS APLICADOS

Absorción de Agua (Water Absorption)

Este ensayo se llevó a cabo por duplicado sobre el cuero sin terminar pero impregnado o no según factor F. Se utilizó para ello el equipo SATRA de frotamiento (7), pasándose los cueros antes y después de ser frotados durante un minuto con un fieltro humedecido, usando el peso mayor en la plataforma.

Firmeza de Flor (Break)

Fue valorada visualmente por comparación con una escala standard (8) de numeración 0 a 10, donde los valores más altos representan muy buena firmeza de flor.

"Blancura" (Whiteness)

Fue medida con el colorímetro Hilger J 20, utilizando un standard de óxido de magnesio al que se asigna valor 100.

Brillo (Gloss)

Apreciado por examen visual, ordenando las muestras en cuatro grupos según el brillo que presentan. Los valores más altos significan muy buen brillo.

Resistencia al plegado a baja temperatura (Cold crack resistance)

Mediante el uso de una caja bien aislada, la cual fue gradualmente enfriada con CO₂ sólido. El aire en la caja fue agitado mediante un ventilador. Las probetas se hallaban fijadas en un dispositivo especial que permitía plegarlas en un ángulo de 180° grados con su lado flor hacia el exterior. Las muestras de cuero fueron enfriadas desde 0°C a -25°C, disminuyendo la temperatura en etapas de 5°C y sosteniendo la misma durante 5 minutos antes de proceder a plegar las probetas.

Resistencia al frotamiento húmedo y seco (Wet and rub fastness)

Se empleó el equipo SATRA (7), y se examinó los cueros luego de 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 y 1 024 revoluciones, asignándoles valores de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, este último para el caso de no observarse ninguna alteración luego de 1 024 revoluciones.

Ensayo al impacto (Impact Test):

Realizado mediante un golpe de martillo desde 20 cm de altura en el lado carne y apreciando el efecto producido sobre el lado flor. Se ordenaron las probetas en cuatro grupos, representando los valores más altos un mayor deterioro.

Formación de burbujas en la película de acabado (Air bubbles formation)

Por observación con una lupa de 8 aumentos, colocando los cueros arbitrariamente en 4 grupos, correspondiendo el valor más elevado a los que presentaron mayor número de burbujas.

Resistencia a la flexion (Flexing resistance)

Determinada mediante el flexómetro Bally (9), registrándose el número de flexiones necesario para provocar la aparición de una pequeña falla en el acabado.

Adhesion de la película de acabado en seco y húmedo (Dry and wet adhesion)

Probetas de 1 cm de ancho fueron pegadas a tiras metálicas mediante un adhesivo especial (10). Las probetas fueron envejecidas dos días y luego se les aplicó una carga creciente de 25 g en cada etapa, hasta que la muestra fue completamente removida de la tira metálica. Se registró el promedio de las cargas límites de dos determinaciones. Todas las probetas se extrajeron en dirección paralela al espínazo.

Resistencia al arañado (Scuff resistance)

Determinada según el método de la Society of the Leather Trades' Chemists (11). La valoración del daño producido, fue realizada con la ayuda de un comparador visual adecuado (short viewing box), valores elevados significando pobre resistencia al arañado.

RESULTADOS Y DISCUSION

Absorción de agua

Los cueros recurtidos con 8 % de extracto vegetal absorbieron menos agua (60 mg), que aquellos recurtidos con 3 % (72 mg). Lo mismo ocurrió con los cueros secados al vacío (62 mg) frente a los secados al aire (70 mg). Como se esperaba, las muestras impregnadas exhibieron el promedio más bajo (52 mg), mientras que a las no impregnadas les correspondió el mayor (80 mg).

Firmeza de flor.

Los cueros recurtidos con 3 % de mimosa exhibieron mejor firmeza (6,7) que aquellos recurtidos con 8 % (5,9), y las muestras secadas al vacío fueron mejores (6,6) que las secadas al aire (6,0). La firmeza de la flor fue notablemente aumentada por impregnación. Al mismo tiempo, la adición extra de caseína causó un considerable deterioro, principalmente en aquellos cueros no impregnados. La tabla II muestra la interacción entre la formulación y la impregnación.

Una firmeza pobre, debida a la alta concentración de caseína en el acabado, solamente ocurre cuando el mismo puede penetrar apreciablemente en la flor del cuero. La impregnación actúa como un agente sellante o capa base y de esa forma atenúa la deteriorización de esta propiedad debida a la proporción elevada de caseína, que en un cuero de flor corregida tiende a dar un acabado con poca resistencia al quiebre.

En cuanto a los métodos de aplicación del acabado, se encontró ligeras diferencias entre los promedios individuales,

Felpa + spray	= 6,3
Cortina	= 6,3
Felpa + cortina	= 6,0
Airless spray	= 6,6

"Blancura"

T A B L A II

VALORES PROMEDIO PARA FIRMEZA DE FLOR

Impregnación	Formulación		Promedio
	Resínica	Proteínica	
Sin impregnar.....	6,4	3,4	4,9
Lankrothane.....	8,0	7,4	7,7
Promedio.....	7,2	5,4	6,3

T A B L A III

LUMINOSIDAD (%)

Método de aplicación	Formulación		Promedio
	Resínica	Proteínica	
Felpa + spray.....	87,6	86,4	87,0
Cortina.....	89,9	86,1	88,0
Felpa + cortina.....	89,1	85,5	87,3
Airless spray.....	90,6	87,2	88,9
Promedio.....	89,3	86,3	87,8

Se ha observado una blancura ligeramente superior en los cueros recurtidos con 3 % mimosa (88,1 %) comparada con la arrojada por aquellos recurtidos con 8 % (87,5 %). De igual forma, los cueros secados al vacío dieron mejor promedio (88 %) que aquellos secados al aire (87,6 %), a pesar de que los primeros eran más oscuros luego del secado.

Los métodos de aplicación y la formulación del acabado mostraron interesantes interacciones (Tabla III). Los acabados con mayor proporción de resina aplicados con pistola sin aire comprimido dieron los mejores resultados. Los cueros terminados con acabados de alta proporción de caseína no fueron tan blancos. Una diferencia del 1 % en blancura es fácilmente detectable a simple vista.

No se observaron diferencias atribuibles a la impregnación, pero los cueros acabados mediante airless spray fueron otra vez los mejores en ambos casos, no impregnados e impregnados (88,2 % y 89,6 % respectivamente).

Brillo

Los cueros secados al aire, y los nutridos con aceite catiónico dieron un promedio ligeramente superior (1,9), que los secados al vacío y los nutridos con aceites aniónicos (1,7).

La tabla IV exhibe las interacciones entre la impregnación y los métodos de aplicación. La impregnación parece favorecer el brillo de los cueros terminados tanto a felpa y cortina, como a cortina solamente, pero no produjo cambios para los otros métodos de aplicación.

Resistencia al plegado a baja temperatura

Las muestras recurtidas con 3 % de extracto vegetal exhibieron un promedio ligeramente superior (-12,8°C), que las recurtidas con 8 % (-11,2°C), y las secadas al vacío lo fueron también (-12,5°C) frente a las secadas al aire (-11,5°C).

La adición extra de caseína deterioró esta resistencia

T A B L A IV

VALORES PROMEDIO PARA BRILLO

Método de aplicación	Impregnación		Promedio
	Sin impregnar	Lankrothane 1 304	
Felpa + spray.....	1,8	1,8	1,8
Cortina.....	1,2	1,8	1,5
Felpa + cortina.....	1,5	2,3	1,9
Airless spray.....	2,0	2,0	2,0
Promedio.....	1,6	2,0	1,8

T A B L A V

RESISTENCIA AL PLEGADO A BAJA TEMPERATURA (°C)

Método de aplicación	Impregnación		Promedio
	Sin impregnar	Lankrothane 1 304	
Felpa + spray.....	- 12,0	- 13,6	- 12,8
Cortina.....	- 14,0	- 10,4	- 12,2
Felpa + cortina.....	- 12,7	- 13,3	- 13,0
Airless spray.....	- 8,5	- 11,5	- 10,0
Promedio.....	- 11,8	- 12,2	- 12,0

(-20,8°C resínica, a -3,2°C proteínica).

Aunque la diferencia entre el promedio de los cueros no impregnados e impregnados fue mínima, se encontró una interesante interacción entre los métodos de aplicación y la impregnación (Tabla V).

Los pobres resultados obtenidos con los cueros no impregnados terminados a soplete sin aire comprimido, fueron probablemente debidos a una deficiente integración de la película. El tiempo de secado del film en las muestras impregnadas es mayor, y posiblemente eso da al mismo mayor tiempo para que fluya y se integre.

Resistencia al frotamiento húmedo

Fue en general excelente, con el elevado promedio de 7,5. La diferencia entre los promedios de los cueros acabados con la formulación resínica y proteínica (7,9 y 7,1 respectivamente) fue inesperadamente pequeña.

Resistencia al frotamiento seco

Los promedios para los distintos métodos de aplicación del acabado resultaron ser:

Felpa + spray	= 4,7
Cortina	= 5,1
Felpa + cortina	= 4,8
Airless spray	= 4,4

La misma pequeña diferencia fue notada entre los cueros nutridos con aceite aniónico (4,6) y aceite catiónico como top (4,9).

La mayor adición de caseína favoreció la resistencia al frotamiento en seco (de 3,2 resínica a 6,2 proteínica).

No se hallaron otros factores significativos.

Resistencia al impacto

Este ensayo fue incluido en este trabajo debido a las quejas manifestadas por diversos productores acerca de la poca resistencia al impacto exhibida por algunos cueros terminados mediante la máquina de cortina, cuando ellos eran golpeados en su lado carne o cortados por un cuchillo (como sucede durante la operación de cortar el cuero en las fabricas de calzado).

Se ha verificado que cueros que son perfectamente satisfactorios bajo los ensayos habituales de distensión (Lastometer) o doble plegado, resultan completamente insatisfactorios en la práctica. El ensayo al impacto, sin embargo, señala claramente esta falla. La razón parece estar fincada en la velocidad de distensión de la película de acabado. Tanto el Lastometer como el ensayo de doble plegado, son mucho más lentos que el brusco impacto aplicado en esta oportunidad, y algunos acabados fallan bajo estas drásticas condiciones.

A través de los resultados obtenidos en este trabajo, el principal factor que afecta esta propiedad es la formulación del acabado; la caseína, cuando presente en alta proporción, reduce la resistencia al impacto en forma notable. La tabla VI exhibe la interacción existente entre la formulación y la nutrición.

El top catiónico parece ser que deteriora esta propiedad en mayor proporción que la nutrición aniónica.

Otro punto significativo estriba en los pobres resultados obtenidos con los cueros terminados mediante el equipo de cortina. Los terminados con el soplete airless, aunque arrojaron también pobres resultados para las muestras no impregnadas, mejoraron los mismos para las que fueron previamente impregnadas. La tabla VII muestra la relación existente entre la impregnación y los métodos de aplicación del acabado.

T A B L A VI

VALORES PROMEDIO PARA RESISTENCIA AL IMPACTO

Nutrición	Formulación		Promedio
	Resínica	Proteínica	
Aniónica.....	0	0,8	0,4
Catiónica.....	0	1,2	0,6
Promedio.....	0	1,0	0,5

T A B L A VII

VALORES PROMEDIO PARA LA RESISTENCIA AL IMPACTO

Método de aplicación	Impregnación		Promedio
	Sin impregnar	Lankrothane 1 304	
Felpa + spray.....	0,2	0,4	0,3
Cortina.....	0,8	0,8	0,8
Felpa + cortina...	0,5	0,3	0,4
Airless spray.....	0,9	0,1	0,5
Promedio.....	0,6	0,4	0,5

Formación de burbujas en la película de acabado

La formación de burbujas en la película de terminación parece ser dependiente de los métodos de aplicación usados y de la formulación (Tabla VIII).

Todos los cueros terminados mediante el empleo de la pistola airless spray exhibieron un gran número de burbujas, pero ello no sucedió cuando fue empleada la formulación proteínica en lugar de la resínica.

La bomba de compresión de la unidad airless spray fue en parte responsable de la formación de espuma, que fue menos acentuada cuando se aumentó la proporción de caseína en el acabado. Además, se necesita efectuar nuevas observaciones (influencia de la viscosidad, etc.) para poder dilucidar con mayor claridad este fenómeno.

Por otra parte, los cueros acabados con formulación resínica y mediante felpa y sopleto no exhibieron ningún tipo de burbuja.

También se ha verificado que el efectuar el planchado del cuero luego de aplicar la primer capa y la segunda (top coat), tiende a favorecer dicha formación de burbujas (0,8) en mayor proporción que planchando solamente luego de la última aplicación de acabado (0,6).

Finalmente, el promedio de los cueros impregnados es ligeramente mayor (0,8) que el correspondiente a los cueros no impregnados (0,6).

Resistencia a la flexión

La aplicación de la formulación resínica mediante airless spray, y también mediante felpa + spray, mejoró acentuadamente la resistencia a la flexión. No se halló diferencias entre los métodos de aplicación cuando se usó la formulación proteínica. En este último caso, los cueros mostraron pobre resistencia a la flexión. La tabla IX señala la interacción entre la formulación y los métodos de aplicación.

T A B L A VIII

VALORES PROMEDIO PARA LA FORMACION DE BURBUJAS

Métodos de aplicación	Formulación		Promedio
	Resínica	Proteínica	
Felpa + spray.....	0	0	0
Cortina.....	1,3	0	0,65
Felpa + cortina....	1,3	0	0,65
Airless spray.....	3,0	0	1,5
Promedio.....	1,4	0	0,7

T A B L A IX

RESISTENCIA A LA FLEXION (NUMERO DE FLEXIONES \cdot 1000)

Métodos de aplicación	Formulación		Promedio
	Resínica	Proteínica	
Felpa + spray.....	13,6	0,4	7,0
Cortina.....	10,0	0,4	5,2
Felpa + cortina....	10,6	0,4	5,5
Airless spray.....	14,5	0,3	7,4
Promedio.....	12,2	0,4	6,3

Por otra parte, el promedio de los cueros recurtidos con 8 % de extracto vegetal fue mejor (7,0) que el de los recurtidos con 3 % (5,6); y los secados al vacío a su vez fueron mejores (6,9) que los secados al aire (5,7).

El tipo de nutrición no arrojó significativa diferencia, pero ha tenido una interesante interacción con los métodos de aplicación (Tabla X).

Dicha tabla nos dice que tanto las muestras terminadas mediante felpa + spray, y airless spray, dieron otra vez las mejores resistencias, pero se notó un considerable aumento de la resistencia a la flexión cuando los cueros terminados según los otros dos métodos recibieron un top de aceite catiónico.

Al mismo tiempo, con ese top catiónico, los cueros terminados mediante airless spray, y felpa + spray, disminuyeron su resistencia.

Finalmente, la impregnación (prepolímero poliuretánico) produjo una aguda caída desde 7,5 (no impregnados) a 5,1 (impregnados).

Adhesión de la película de acabado en seco y húmedo

La adhesión resultó ser en general muy buena. Los cueros recurtidos con 8 % de extracto vegetal dieron mejores resultados que aquellos recurtidos con 3 % (Tabla XI).

La adición extra de caseína incrementó la adhesión en casi la totalidad de los casos. La caseína, como se ha comentado en un trabajo previo (12), aumenta la adhesión de los acabados resínicos, pero se ha notado en el presente trabajo, marcadas interacciones entre la formulación y la impregnación (Tabla XII). El acabado proteínico exhibió el mejor promedio para los cueros no impregnados, pero el peor para aquellos que fueron impregnados.

Por otra parte, la nutrición con top de aceite catiónico disminuyó la adhesión del acabado en todos los casos (Tabla XIII), y los cueros impregnados dieron los resultados más bajos.

T A B L A X

RESISTENCIA A LA FLEXION (NUMERO FLEXIONES \cdot 1000)

Método de aplicación	Nutrición		Promedio
	Aniónica	Catiónica	
Felpa + spray.....	7,2	6,8	7,0
Cortina.....	4,4	6,0	5,2
Felpa + cortina.....	5,0	6,0	5,5
Airless spray.....	8,3	6,6	7,4
Promedio.....	6,2	6,4	6,3

T A B L A XI

ADHESION (g/cm ANCHO)

Recurtido	En seco	En húmedo
3 % extracto vegetal...	774	420
8 % " " ...	902	496
Promedio.....	838	458

T A B L A XII

ADHESION (g/cm ancho)

Impregnación	Formulación			
	En seco		En húmedo	
	Resínica	Proteínica	Resínica	Proteínica
Sin impregnar.....	988	1 488	528	776
Lankrothane l 304..	525	351	308	220
Promedio.....	756	919	418	498

T A B L A XIII

ADHESION (g/cm ancho)

Nutrición	En seco	En húmedo
Aniónica.....	897,5	486
Catiónica.....	778,5	430
Promedio.....	838	458

T A B L A XIV

ADHESION (g/cm ancho)

Método de aplicación	En seco			En húmedo		
	Sin impregnar	Lankrothane I 304	Promedio	Sin impregnar	Lankrothane I 304	Promedio
Felpa + spray....	I 536	510	I 023	825	307	566
Cortina.....	882	344	613	436	210	323
Felpa + cortina..	I 274	380	827	656	236	446
Airless spray....	I 260	518	889	691	303	497
Promedio.....	I 238	438	835	652	264	458

La tabla XIV muestra la interacción de la impregnación con los métodos de aplicación.

En general, la adhesión en seco fue satisfactoria en todos los casos, aunque, como se ha mencionado, la impregnación disminuye considerablemente la misma. La adhesión en húmedo exhibida por los cueros terminados a cortina, y felpa + cortina, está muy cercana al límite inferior, (200 g/cm ancho) nivel éste que a menudo significa quejas reales en servicio.

Los métodos de aplicación también han mostrado una interesante interacción con la formulación (Tabla XV). Los cueros terminados mediante airless fueron los únicos que dejaron de mejorar su adhesión con la formulación proteínica. No se hallaron otros factores que fueran significativos.

Resistencia al arañado

Los métodos de aplicación dieron nuevamente interesantes interacciones con el % de recurtiente, la impregnación y la formulación (Tabla XVI).

Los cueros terminados mediante airless spray fueron otra vez superiores a aquellos terminados acorde a los restantes métodos. Los cueros recurtidos con 8 % de extracto, los no impregnados, y los terminados con acabados de mayor proporción de caseína, mostraron una pobre resistencia al arañado.

Finalmente, los cueros secados al aire fueron mejores (6,4) que aquellos secados al vacío (7,8).

EL EFECTO DE LOS FACTORES EN ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO TERMINADO

Método de Aplicación del acabado

Este factor ha incidido, aproximadamente, sobre la totalidad de las propiedades estudiadas. Los cueros acabados mediante el uso de pistola airless spray exhibieron mejor firmeza de flor, cubrimiento, brillo, resistencia a la flexión y al arañado, mientras que aquellos terminados a felpa + soplete dieron mejor resistencia al plegado a baja temperatura, al impacto y adhesión tanto en húmedo como en seco. Ellos también arrojaron resultados muy cercanos a los primeros (airless spray) en lo que respecta a brillo, firmeza de flor, cubrimiento y resistencia a la flexión.

Los cueros terminados mediante el uso del equipo de cortina, y también aquellos terminados a felpa y cortina, exhibieron en general un pobre comportamiento frente a los ensayos aplicados, especialmente los primeros.

Las diferencias encontradas entre los métodos de aplicación fueron, algunas veces, mucho más marcadas cuando se usó formulación resínica (formación de burbujas, resistencia a la flexión, etc.). Este factor ha sido uno de los que ha tenido mayor número de interacciones con las otras variables en estudio.

Recurtición

Se verificó que los cueros recurtidos con 8 % de extracto vegetal, exhibieron mejor resistencia a la absorción de agua, a la flexión y adhesión en húmedo y seco; mientras que aquellos recurtidos con 3 % vegetal fueron ligeramente superiores en cuanto a firmeza de flor, cubrimiento, resistencia al plegado a baja temperatura y arañado.

Este factor no ha incidido sobre la resistencia al impacto, al frotamiento húmedo y seco, y sobre el brillo final del acabado.

Nutrición

Se hallaron sólo pequeñas diferencias en los promedios de los resultados para brillo, quiebre a baja temperatura y resistencia al frotamiento seco. La nutrición con un top

T A B L A XV

ADHESION EN SECO (g/cm ancho)

Métodos de aplicación	Formulación		Promedio
	Resínica	Proteínica	
Felpa + spray.....	918	1 128	1 023
Cortina.....	494	732	613
Felpa + cortina.....	697	957	827
Airless spray.....	917	861	889
Promedio.....	756	919	838

T A B L A XVI

VALORES PROMEDIO PARA RESISTENCIA AL ARAÑADO

Método de aplicación	Recurtido 8 %		Impregnación		Formulación		Promedio
	3 %	No	SI	Resínica	Proteílica		
Felpa + spray.....	6,5	7,5	9,1	4,9	6,1	7,9	7,0
Cortina.....	7,7	7,3	8,8	6,2	7,5	7,5	7,5
Felpa + cortina...	7,6	7,6	9,2	6,0	7,0	8,2	7,6
Airless spray.....	5,8	6,8	8,7	3,9	5,3	7,3	6,3
Promedio.....	6,9	7,3	9,0	5,2	6,5	7,7	7,1

de aceite catiónico dio resultados ligeramente superiores a la aniónica, la cual, por otra parte, confirió a los cueros mejor resistencia al impacto, y adhesión tanto en húmedo como en seco.

Se esperaba que la nutrición daría cierta interacción con el método de secado, pero no se obtuvo ningún resultado significativo.

Método de secado

Las muestras de cueros secadas al vacío mostraron una interesante y buena mejora en sus resistencias a la flexión, a la absorción de agua, y firmeza de flor. Además, exhibieron mejores promedios para cubrimiento y resistencia al quiebre a baja temperatura.

Los cueros secados al aire dieron a su vez ligeros incrementos en los promedios de brillo, resistencia al frotamiento húmedo y arañado.

No se halló ninguna incidencia sobre la adhesión del acabado y las restantes propiedades.

Se comprobó que los cueros secados al vacío dieron aproximadamente un incremento del 10 % de área comparados con los secados al aire.

Impregnación

La impregnación de los cueros, previa a su acabado, mejoró notablemente la resistencia a la absorción de agua, firmeza de flor, brillo y arañado, y en una menor extensión cubrimiento, quiebre a baja temperatura y resistencia al impacto. Pero ella redujo en forma drástica la adhesión en seco y húmedo, y la resistencia a la flexión. Tuvo también un ligero efecto negativo sobre la resistencia al frote húmedo, y favoreció la formación de burbujas en el film de acabado.

Formulación

En forma similar a las variables aplicación e impregnación, este factor también ha tenido una gran repercusión sobre los cueros terminados.

La adición de extra caseína causó una seria deterioración en la firmeza de flor (la cual fue más marcada en las muestras no impregnadas), y sobre el brillo, cubrimiento y resistencia al arañado. Hubo también una aguda caída en la resistencia al quiebre a baja temperatura, al impacto y a la flexión. Por otro lado, el acabado proteínico confirió al cuero mejor resistencia al frotamiento seco, y mejoró la adhesión tanto en húmedo como en seco. Sin embargo, se notó una interacción con la impregnación, en la cual el acabado proteínico dio pobre adhesión cuando aplicado sobre cueros impregnados. La razón de este comportamiento no es clara, pero como ello ocurre tanto en la adhesión en húmedo, como en seco y también tiene significancia estadística elevada, es realmente un efecto genuino y merece ser investigado en futuros trabajos.

Además, no se hallaron burbujas de aire en ningún cuero acabado con formulación proteínica sea cual fuere el método de aplicación, mientras que el acabado resínico solo se comportó en igual forma cuando aplicado mediante felpa + soplete.

Planchado

En general, este factor tuvo poca repercusión sobre las características del cuero acabado.

El planchado de los cueros luego de aplicar la capa base y la capa final o top, favoreció ligeramente la resistencia al frotamiento húmedo; pero parece favorecer también la formación de burbujas en la película de acabado, al emplear la formulación resínica.

CONCLUSIONES

La producción de cueros para peine blancos, significa un real problema en la etapa de terminación.

a lograr un tratamiento satisfactorio del cuero, tendencia a sobrepigmentar el acabado, o aplicar una película demasiado gruesa, lo cual, en ambos casos conduce a un cuero de quiebre inadecuado y tacto poco natural.

El color original del cuero, es por supuesto importante dado que, cuando más oscuro él es, más cantidad de pigmento es requerida para ocultarlo.

Es prudente recordar que el color puede cambiar tan pronto como el acabado es aplicado y muchos cueros "blancos" pueden oscurecerse o cambiar de color cuando sus fibras superficiales son cementadas por el acabado.

En nuestro trabajo, los cueros secados al vacío, aunque más oscuros que los secados al aire, produjeron muestras de mayor blancura que estos últimos.

Otro factor que puede ser responsable, es la absorción del agua del acabado por el cuero, con consecuentes diferencias en la formación del film. Similarmente, los cueros impregnados fueron mucho más oscuros antes de ser acabados, pero ello no provocó apreciables diferencias en la apariencia final del cuero.

Los cueros acabados mediante pistola sin sire comprimido, mostraron algunas remarcables buenas características, y exhibieron mejores cualidades que en experimentos previos, donde este sistema de aplicación, fue comparado con la máquina de cortina (13).

La formulación, el nivel de aplicación y la viscosidad, son probablemente importantes y responsables por las diferencias halladas. Esto conduce a la conclusión de que, aunque se tome mucho cuidado para comparar diferentes métodos de aplicación bajo condiciones idénticas, pueden ocurrir en ver-

dad desniveles que favorezcan a uno u otro método. Lo que realmente es necesario, es comparar cada método a su óptima formulación, y esto es más fácil de decir que lograr.

Los experimentos de diseño factorial suministran abundante e interesante información, quizá no fácilmente digerible, pero que provee la guía a un trabajo detallado al alcance de una armazón más pequeña. El objeto no es necesariamente dar el mejor método de aplicación, sino mostrar un camino para futuras mejoras.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Landmann, A. W. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1962, 46, 97.
- (2) Landmann, A. W. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1964, 48, 205.
- (3) Landmann, A. W. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1963, 47, 38.
- (4) Kliegl, W. - Leder Haütemarkt, 1964, 16 (18), 290.
- (5) Levy, A. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1964, 48, 122.
- (6) Landmann, A. W., Thomson, R. y Turner, J. - BLMRA Lab. Reports, 1964, 43, (2), 327.
- (7) Fastness Test Committee - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1957, 41, 120.
- (8) Landmann, A. W. y Thomson, R. S. - J. Soc. Leath. Chem., 1963, 47, 429.
- (9) "Flexing Test. IUP/20" - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1963, 47, 126.
- (10) Landmann, A. W. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1963, 47, 423.
- (11) Scuff Test - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1963, 47, 101.

- (12) Landmann, A. W.- BLMRA Lab. Reports, 1962, 41, 72.
- (13) Landmann, A. W. y Turner J.- BLMRA Journal, 1964, 7,
nº 11, 210.

Nota.- Este trabajo fué realizado por el Dr. Alberto Sofía, en colaboración con el Dr. A. W. Landmann, en los laboratorios de la British Leather Manufacturers Research Association (B.L.M.R.A.), Egham, Surrey, Gran Bretaña, en su carácter de miembro de la Carrera del Investigador Científico y becario del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. El mismo fué presentado al XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.

**LA INCIDENCIA DEL AGENTE RECURTIENTE Y DE LA
NATURALEZA DEL ACABADO SOBRE LA PERMEABILIDAD
AL VAPOR DE AGUA Y OTRAS CARACTERISTICAS
DEL CUERO TERMINADO**

Dr. A.W. Landmann (BLMRA)

Dr. A.Sofía (LEMIT y CNICT)

Serie II, nº 160

INTRODUCCION

Los nuevos procesos adoptados para acelerar la producción de calzados, involucran la acción combinada del calor y la humedad sobre el cuero. Los dos procesos más drásticos en este sentido son:

- a) La construcción con suela directamente vulcanizada al empeine, lo que habitualmente significa la presencia de un borde superior de sujeción en el molde metálico, a una temperatura que oscila entre los 150-185°C. Este borde "pellizca" al cuero del empeine durante períodos superiores a los 10 minutos.
- b) El premoldeado del cuero del empeine, en el que el lado carne del cuero, una vez humedecido, se coloca sobre una horma metálica calentada a unos 150°C, prolongándose la operación más de 30 segundos.

El daño que estos procesos puedan provocar al cuero, dependerá de la temperatura que éste alcance durante su procesamiento, de su contenido de humedad y de la facilidad con que dicha humedad pueda ser liberada bajo las condiciones mencionadas.

Mitton, demostró en el desarrollo de un "nip line test" (1), que el diseño del plato metálico (que contiene un diente rectangular que simulará el borde de sujeción), ejerce un marcado efecto sobre el grado de deterioro causado al cuero. Además, verificó que si el diente es demasiado ancho y bajo, tiende a prevenir la liberación de la humedad y por lo tanto aumenta el daño.

Es probable también que la permeabilidad al vapor de agua del cuero terminado, controle esta liberación, y es por ello que se estimó conveniente investigar si existe una relación entre esta propiedad y el daño causado al cuero.

Un trabajo preliminar efectuado con la Shoe and Allied Trades Research Association (SATRA), señaló cierta vinculación entre el porcentaje de deformación permanente y la permeabilidad al vapor de agua:

<u>Formulación del Acabado</u>	<u>Permeabilidad al vapor Agua</u>	<u>Deformación Permanente</u>
Caseínica	2,5 mg/cm ² /hora	59,8 %
Acrílica	0,9 " " "	71,5 %
Butadieno/PVdC	0,7 " " "	66,7 %
Laca Nitrocelulósica	0,8 " " "	77,2 %

Las condiciones experimentales fueron: premoldeado a 150°C, con adición de 5 % de agua, durante 10 segundos (15 % extensión superficial).

Los factores que afectan la permeabilidad al vapor de agua del acabado son: la naturaleza química de la resina, la cantidad aplicada y la forma de integración del film sobre un determinado tipo de sustrato. En vista de ello, en el presente trabajo se estudiarán varios agentes recurtientes; cuatro acabados diferentes a dos niveles, y dos métodos de aplicación de los mismos.

La impregnación, también ha demostrado incidir sobre las características del acabado (2, 3), y por lo tanto se la ha incluido en el estudio.

DETALLES EXPERIMENTALES

Factores y sus niveles

ABC - Agente recurtiente

- (i), Cuero cromo sin recurtir (en adelante, Control)
 - a. Mimosa
 - b, Glutaraldehido
 - ab, Glutaraldehido/Mimosa (1:1)
 - c, Artanol W.I.

ac, Drasil 507
bc, Tanigan R.6
abc, Orotan TV.

DE - Tipo de Acabado

- (i), Acrílico
 - d, Como (i) + un top de emulsión nitrocelulósica (en adelante, Acrílico + N/C top)
 - e, Sellado acrílico + Laca nitrocelulósica (en adelante, N/C laca)
 - de, Butadieno acrilonitrilo/cloruro de polivinilideno (en adelante, butadieno/PVdC)

F - Impregnación

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

G - Cantidad de Acabado

- (i), 215 g/m²
 - g, 300 g/m²

H - Método de Aplicación del Acabado

- (i), Felpa y soplete de aire comprimido (en adelante, Felpa + Spray)
 - f, Pistola sin aire comprimido (en adelante, Airless Spray)

TRATAMIENTO ESTADISTICO

Se empleó un diseño factorial 2^8 fraccionado a la mitad, con contrastes de definición ABCDEFGH. Las 128 muestras de cuero fueron distribuídas en 4 bloques y los generadores de interacciones confundidas con bloques correspondieron a ABFG y ACDF. Este diseño factorial permite estu-

diar la influencia de varios factores a distintos niveles, y estimar el efecto y alcance de las posibles interacciones.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se cortaron 4 chapas de cuero al cromo, en azul, flor entera, en 4 bloques de 32 piezas cada uno. Luego, dichas piezas fueron distribuidas de acuerdo a lo indicado para el factor ABC (Agente Recurtiente), y recurtidas según las indicaciones suministradas por los fabricantes, o, en el caso del extracto vegetal y el glutaraldenido, según procedimientos convencionales (ver Tabla I). Una vez escurridos, los cueros se secaron al vacío, por espacio de 14 minutos, a 85°C y 99 mm de Hg de presión, sin ninguna contrapresión del lado carne. Una vez secos, fueron acondicionados y palizonados, y luego corregidos con papel esmeril de grano 320.

La impregnación se efectuó de acuerdo a F, mediante felpa, y una vez secos los cueros fueron otra vez suavemente corregidos con un papel esmeril de grano 400. Posteriormente, los cueros se ordenaron en 16 grupos de 8 cueros cada uno, a fin de aplicarles el acabado según lo especificado para los factores DE, G y H.

La tabla II detalla las formulaciones básicas utilizadas.

La capa de sellado fue aplicada mediante felpa, a razón de 86 g/m² y luego los cueros se plancharon a 65°C y 16 kg/cm² de presión.

La capa principal fue aplicada según lo indicado en los factores G y H, tras lo cual, se plancharon los cueros a la temperatura y presión antes mencionada (con excepción de los acabados nitrocelulosa).

Aquellos cueros que les correspondió una capa tope (d), fueron sopleteados ligeramente con una emulsión de nitrocelulosa y secados a temperatura ambiente.

ENSAYOS APLICADOS

Espesor (Substance)

La mayoría de los agentes recurtientes imparten cierto incremento de espesor al cuero cromo original. En el presente trabajo se examinó esa variación de espesor, efectuando mediciones en cada muestra, antes y luego del recurtido (8 puntos diferentes). Si:

Sic = espesor inicial del control

Sir = espesor inicial de las muestras a recurtir

Sfc = espesor final del control

Sfr = espesor final del cuero recurtido, luego el

$$\% \text{ Incremento de espesor sobre el control está dado por} = \left[\left(\frac{Sfr - Sir}{Sir} \right) - \left(\frac{Sfc - Sic}{Sic} \right) \right] \times 100$$

De igual forma se calculó el porcentaje de aumento de área con respecto al cuero control, y con ambos datos el correspondiente aumento del volumen.

Absorción de agua (Water absorption)

Este ensayo se efectuó por duplicado sobre el cuero sin terminar pero impregnado o no según factor F. Se utilizó el equipo SATRA de frotamiento (4), pesándose los cueros antes y después de ser frotados durante un minuto con un fieltro humedecido, usando el peso mayor sobre la plataforma.

Los resultados están expresados en mg de agua absorbida por el cuero durante el ensayo.

Firmeza de la flor (Break)

Fue valorada visualmente por comparación con una escala standard (5) de numeración 0 a 10, donde los valores más elevados representan muy buena firmeza de flor.

T A B L A I

RESUMEN DE LOS PROCEDIMIENTOS DE RECURTICION

TODOS LOS PORCENTAJES ESTAN REFERIDOS AL PESO DE LA PIEL SIN NEUTRALIZAR

TRATAMIENTO	CONTROL	MIMOSA	GLUTARALDEHIDO	GLUT./MIMOSA	ARTANOL W. L.	DRASIL 507	TANIGAN R. 6	OROTAN T.V.
<u>Lavado</u>			15 minutos, 200 % de agua, 50°C					
<u>Neutralización</u>			200 % de agua, 50°C					
Formiato Calcio (%).....	3/4	3/4	1	1	3/4	3/4	3/4	3/4
Tiempo (minutos).....	15	15	15	15	15	15	15	15
Bicarbonato Sodio (%).....	1	1	1,5	1,5	1	1	1	1,5
Tiempo (minutos).....	30	30	45	45	30	30	30	30
pH del baño al fin de la operación.....	6,6	6,5	8,0	6,5	6,0	5,5	5,9	6,5
<u>Lavado</u>			15 minutos, 200 % de agua, 50°C					
<u>Recurtido</u>	-		200 % de agua, 60°C					
Concentración (%).....	-	10	10	5-5	10	10	10	10
Tiempo (horas).....	-	2,5	3	3	2	2	2	1,3
pH del baño al fin del recurtido.....	-	3,7	5,6	3,8	4,5	3,9	5,9	4,5
<u>Nutrición</u>			40 minutos a 1 hora, 200 % de agua, 60°C					
Aceite Esperma sulf. (%)...	4	4	4	4	4	4	4	4
Aceite Esperma crudo (%)...	2	2	2	2	2	2	2	2
pH del baño al fin de la nutrición.....	3,7	3,7	4,3	3,8	3,6	3,6	3,9	3,9

T A B L A II

FORMULACION DE LOS ACABADOS (Partes)

Fórmula Básica	Tipo de acabado			
	Acrílico	Acrílico + N/C top	N/C laca	Acabado PVdC
<u>Capa de sellado (Sealer coat)</u>				
Primal B 41 (40%).....	-	-	1	-
Agua.....	-	-	7	-
<u>Capa principal (base coat)</u>				
Pasta pigmento blanco (60%).....	20	20	-	20
Caseína, solución (15 %).....	15	15	-	7,5
Primal B 41 (40 %).....	15	15	-	-
Primal B 52 (40%).....	15	15	-	-
Breon 1 562 (41 %).....	-	-	-	10
Breon 652 (50%).....	-	-	-	20
Agua.....	25	25	-	25
Laca base blanca (12,5%).....	-	-	20	-
Laca base incolora N/C (10%).....	-	-	10	-
Ftalato dibutílico.....	-	-	2,5	-
Aceite de castor crudo.....	-	-	2,0	-
Butil acetato.....	-	-	30	-
Xilol.....	-	-	20	-
P-cloro n-cresol en % sobre el volumen total de acabado.....	0,2	0,2	-	0,2
Viscosidad (segundos).....	14	14	25	18
<u>Capa tope (top coat)</u>				
Hydrolac R.....	-	10	-	-
Agua.....	-	10	-	-

Cubrimiento (Cover)

Fue estimado visualmente, distribuyendo a los cueros en 5 grupos, significando los valores más altos a un buen cubrimiento.

"Blancura" (Whiteness)

Fue medida con el Hilger J 20 Tristimulus Colorimeter, utilizando un patrón de óxido de magnesio al que se asigna valor 100.

Brillo (Gloss)

Apreciado por examen visual, ordenando las muestras en cuatro grupos, según el brillo que presentan; los valores más elevados significan muy buen brillo.

Resistencia al plegado a baja temperatura (Cold crack resistance)

Mediante el uso de una caja bien aislada, la cual fue gradualmente enfriada usando CO₂ sólido. El aire en la caja fue circulado mediante un ventilador. Las muestras de cuero se hallaban fijadas a un dispositivo especial que permitía plegarlas en un ángulo de 180 grados, con su lado flor hacia el exterior. Las probetas fueron enfriadas desde temperatura ambiente hasta -25°C, disminuyéndose la misma en etapas de 5°C y sosteniéndola por espacio de 5 minutos antes de proceder a plegar las muestras.

Resistencia al frotamiento húmedo (Wet rub fastness)

Se usó el equipo SATRA (4), y se examinó los cueros luego de 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 y 1 024 revoluciones, asignándoles valores de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, este último para el caso de no observarse ninguna alteración luego de 1 024 revoluciones.

Adhesión de la película de acabado en húmedo (6) (Wet adhesion)

Probetas de 1 cm de ancho fueron pegadas a tiras metálicas mediante Araldite 105 (adhesivo) y 953 F (endurecedor). Las probetas fueron envejecidas dos días y luego se colocaron en agua por espacio de 30 minutos. Una vez removidas del agua, se escurrieron y se les aplicó una carga creciente de 25 g en cada etapa, hasta que la muestra fue completamente removida de la tira metálica. Se registró el promedio de las cargas límites de dos determinaciones.

Resistencia al calor (Heat resistance)

Cuero (7)

Fue determinada por medio de un ensayo que simula el "nip line" (borde metálico superior de la horma, que "pellizca" al empeine en la producción de calzado).

En este ensayo, se cortaron dos probetas adyacentes por cada cuero, para efectuar la medición de sus distensiones en el momento que ocurre la rotura de la flor (Lastometer). Una de estas muestras fue usada como control, y la compañera fue colocada sobre un plato metálico conteniendo el diente que simula dicho borde y prensada durante 4 minutos, usando a la vez "espaciadores" especialmente diseñados, con el objeto de reducir en un 50 % el espesor original del cuero.

La temperatura de este "diente" fue de 185°C, mientras que la del plato superior de la prensa era de 80°C. Luego de este tratamiento, se midió la distensión en la "nip line" producida, a fin de hallar en qué proporción la muestra ensayada disminuyó su distensión con respecto al control, calculándose mediante la ecuación:

$$\frac{\text{Distensión de la muestra ensayada}}{\text{Distensión de la muestra "control"}} \times 100$$

Acabado (8)

Una probeta del cuero bajo ensayo, luego de ser acondicionada a 25°C y 65 % H.R., fue colocada en contacto con la cara plana de una pieza metálica calentada a 200°C, por espacio de 5 segundos, con una presión de contacto de 0,21 kg/cm² (31b/sq.in.).

Una vez enfriada la probeta, se verificó la diferencia de color entre el área de ensayo y el resto de la muestra, usando para ello la escala gris, cuyos valores van de 1 a 5, representando este último, un cambio insignificante.

Permeabilidad al vapor de agua (Water vapour permeability)

Se utilizó el método PATRA que es similar al método oficial TAPPI T 448 m-45. Una probeta de 9 cm de diámetro se colocó en un recipiente de aluminio, previamente relleno con cloruro de calcio anhidro, hasta 1 ó 2 mm del borde del disco circular de soporte, en el cual la probeta fue centrada. Luego se colocó un molde metálico sobre la probeta y se vertió cera fundida en el anillo anular formado por dicho molde, efectuando de esta forma un seguro sellado de la probeta y recipiente, y dejando un área de transmisión de vapor de agua de dimensión constante. Se ubicó el recipiente en un ambiente acondicionado a 21°C y 68 % H.R., y se pesó luego de transcurridas 3, 5, 24 y 48 horas.

Los incrementos de peso (en mg) fueron graficados versus los períodos de ensayo (en horas), y la permeabilidad al vapor de agua determinada por medición de la pendiente correspondiente a la parte de la curva originada por aumentos constantes de peso.

Los resultados están expresados en mg por centímetro cuadrado y por hora.

Además, se comparó los métodos oficiales para permeabilidad al vapor de agua, I.U.P. (9) y PATRA, utilizando muestras de 14 cueros diferentes, a fin de establecer qué grado de correlación existía entre ambos, y se halló que el mismo era muy significativo ($r=0,97$).

Si. Y = Método oficial IUP (mg/cm²/hora)
 X = Método oficial PATRA (mg/cm²/hora)

luego, la ecuación para la línea de regresión que relaciona ambos métodos es:

$$\underline{Y = 0,077 + 1,32 X}$$

Premoldeado (10) (pre-forming)

Se utilizaron las probetas de cuero empleadas para el ensayo de permeabilidad al vapor de agua, las que fueron pesadas y humedecidas en su lado carne con 10 % (respecto al peso de la probeta), de agua.

Luego se colocaron sobre una cúpula metálica (Dome) a 150°C de temperatura (lado carne en contacto con el metal), y se las premoldeó por espacio de 15 segundos, confiriendo a los cueros una extensión superficial del 15 % (10 % lineal a lo largo de cualquier diámetro). Finalmente se midió la extensión residual, luego de 24 horas. El porcentaje de deformación permanente se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Deformación permanente} = \frac{h_1^2}{h_2^2} \times 100$$

donde h_1 , es la altura de copa de la probeta luego de 24 h, y h_2 , es la altura de copa de la probeta totalmente dilatada.

Resistencia a la flexión (Flexing resistance)

Se efectuó sobre la probeta que fue previamente premoldeada, utilizando para ello el Bally Flexometer (11), y registrándose el daño producido sobre el acabado al término de 500 flexiones, que se informó:

0 = Sin dañar o ligera formación de arrugas

1 = Arrugamiento severo

- 2 = Ligero cracking
- 3 = Obvio cracking
- 4 = Severo cracking o cracking transversal
- 5 = Escamado del acabado

RESULTADOS Y DISCUSION

Espesor

La Tabla III exhibe los porcentajes de aumento de espesor, área y volumen de los cueros recurtidos frente a sus controles no recurtidos.

Estos resultados muestran que todos los cueros recurtidos incrementaron su espesor sin detrimento del área.

Absorción de agua (Tabla IV)

Los cueros sin recurtir mostraron considerable absorción de agua, que fue considerablemente atenuada en el caso de Artanol W.L., Drasil 507 y la mezcla Glutaraldehido/Mimosa. Tanigan R. 6, exhibió el valor más elevado de absorción, mientras que Glutaraldehido dio un promedio similar al de los cueros control.

Se esperaba una disminución en la absorción de agua debido a la impregnación, pero la diferencia entre los promedios de los cueros impregnados y no impregnados (230 y 255 mg respectivamente) no fue significativa.

Firmeza de la flor (Break)

En este ensayo se obtuvieron algunos resultados interesantes. Hubo interacciones altamente significativas de la impregnación con el agente recurtiente (Tabla V) y el tipo de acabado (Tabla VI).

T A B L A III

% DE AUMENTO DE ESPESOR, AREA Y VOLUMEN DE LOS CUEROS

RECURTIDOS SOBRE LOS CONTROLES SIN RECURTIR

<u>Agente Recurtiente</u>	<u>Espesor</u>	<u>Area</u>	<u>Volumen</u>
Control	0	0	0
Mimosa	16,6	1,5	15,7
Glutaraldehido	8,0	0	6,8
Glutaraldehido/Mimosa	11,4	0,7	10,4
Artanol W. L.	23,2	2,1	22,1
Drasil 507	14,2	1,3	13,5
Tanigan R. 6	9,0	3,6	11,2
Orotan T.V.	10,5	1,2	10,1

T A B L A IV

ABSORCION DE AGUA (mg)

<u>Agente Recurtiente</u>	
Control	= 320
Mimosa	= 136
Glutaraldehido	= 326
Glutaraldehido/Mimosa	= 164
Artanol W. L.	= 88
Drasil 507	= 98
Tanigan R. 6	= 528
Orotan T.V.	= 277

T A B L A V

VALORES PROMEDIO PARA FIRMEZA DE FLOR

ETAPA	Antes del acabado		Luego del acabado		Luego acabado y premoldeado	
	No	Filler MS	No	Filler MS	No	Filler MS
<u>Agente Recurtiente</u>						
Control	6,0	8,4	6,1	8,3	3,6	8,0
Mimosa	7,2	8,0	5,8	8,0	3,5	7,5
Glutaraldehido	6,8	8,6	6,6	8,9	3,8	8,2
Glutar./Mimosa	6,8	9,0	6,3	8,5	3,3	7,9
Artanol W. L.	6,7	7,5	5,4	7,8	3,4	7,6
Drasil 507	7,2	7,6	6,3	7,5	4,6	7,0
Tanigan R. 6	6,2	7,0	5,3	7,1	2,6	6,6
Orotan T. V.	4,0	9,2	5,0	9,0	2,8	8,8
<u>Promedios</u>	6,3	8,2	5,9	8,1	3,5	7,7
Promedios generales	<u>7,3</u>		<u>7,0</u>		<u>5,6</u>	

T A B L A VI

VALORES PROMEDIO PARA FIRMEZA DE FLOR

ETAPA	Luego del acabado		Luego acabado y premoldeado	
	Impregnación	No Filler MS	No Filler MS	Filler MS
<u>Tipo de acabado</u>				
Acrílico	6,3	7,5	3,1	7,5
Acrílico + N/C top	5,9	8,1	4,1	7,9
N/C laca	6,5	8,1	4,5	7,5
Butadieno/PVdC	5,2	8,4	2,1	7,9
Promedios	5,9	8,1	3,5	7,7
Promedios generales	7,0		5,6	

T A B L A VII

VALORES PROMEDIO PARA CUBRIMIENTO

Agente Recurtiente

Control	= 2,2
Mimosa	= 2,3
Glutaraldehido	= 2,4
Glutar./Mimosa	= 2,1
Artanol W. L.	= 2,8
Drasil 507	2,2
Tanigan R. 6	= 2,3
Orotan T.V.	= 2,1

T A B L A VIII

VALORES PROMEDIO PARA CUBRIMIENTO

Tipo de Acabado	<u>Cantidad de Acabado</u>		Promedio
	<u>215 g/m²</u>	<u>300 g/m²</u>	
Acrílico	1,8	2,6	2,2
Acrílico + N/C top	2,4	3,2	2,8
N/C laca	0,2	0,4	0,3
Butadieno/PVdC	4,0	3,8	3,9
Promedio	2,1	2,5	2,3

T A B L A IX

LUMINOSIDAD (%)

Tipo de Acabado	<u>Cantidad de Acabado</u>		Promedio
	<u>215 g/m²</u>	<u>300 g/m²</u>	
Acrílico	90,9	91,7	91,3
Acrílico + N/C top	91,8	93,4	92,6
N/C laca	86,0	87,2	86,6
Butadieno/PVdC	89,9	89,9	89,9
Promedio	89,6	90,6	90,1

El principal efecto de la impregnación, fue el de un marcado mejoramiento de la flor, el cual, y esto es importante, fue conservado con pocas alteraciones luego de las operaciones de terminación y premoldeado.

Mientras tanto, los cueros no impregnados, aunque exhibieron una buena firmeza antes de ser terminados, mostraron una aguda deteriorización de la misma luego del premoldeado.

El examen del break correspondiente a los cueros no impregnados, efectuado antes del acabado, mostró que todos los agentes recurtientes, a excepción de Orotan T. V., lo mejoraron ligeramente, siendo Mimosa y Brasil 507 los que otorgaron un beneficio más pronunciado. Pero los recurtientes dieron un cuadro muy diferente cuando se consideraron los cueros impregnados.

Mimosa/Glutaraldehido y Orotan T. V., exhibieron ahora el más acentuado progreso comparados con el control, mientras que Mimosa sola, y los tres agentes resínicos, estaban por debajo del promedio del control.

En el caso del acabado, el acrílico + N/C y la laca N/C mostraron ser ligeramente superiores al resto, y poco afectados por la operación de premoldeado.

Las diferencias en break, atribuibles a los métodos de aplicación, fueron pequeñas, pero los cueros recurtidos con Glutaraldehido mejoraron de 7,4 a 8,2 cuando se aplicó el acabado mediante airless spray.

Cubrimiento

No hubo diferencias apreciables debidas al recurtido, en el examen visual del cubrimiento, aunque Artanol W.L. fue ligeramente superior (Tabla VII).

El tipo de acabado exhibió una interesante interacción, con la cantidad aplicada (Tabla VIII). Mientras la capacidad de cubrimiento del acrílico y acrílico + N/C top, mejoró con el aumento de la cantidad de acabado aplicada, ni la N/C laca, que fue de por sí pobre, ni el del Butadieno/PVdC que era bueno, fueron afectados apreciablemente por una cantidad extra de acabado.

"Blancura"

Nuevamente se encontro aquí una interesante interacción entre el tipo, y cantidad aplicada de acabado (Tabla IX).

T A B L A X

LUMINOSIDAD (%)

Agente recurtiente	Tipo de Acabado				Promedio
	Acrílico	Acrílico + N/C top	N/C Laca	Butadieno /PVdC	
Control	92,3	93,0	85,0	89,7	90,0
Mimosa	90,5	91,6	85,0	90,1	89,3
Glutaraldehido	91,0	92,8	88,4	90,2	90,6
Glutar./Mimosa	90,7	91,8	84,1	89,9	89,1
Artanol W. L.	91,9	93,6	89,1	89,8	91,1
Drasil 507	91,8	93,0	86,9	90,3	90,5
Tanigan R. 6	91,6	93,0	87,1	89,9	90,4
Orotan T.V.	91,0	92,2	87,2	89,7	90,0
Promedio	91,3	92,6	86,6	89,9	90,1

T A B L A XI

LUMINOSIDAD (%)

Agente Recurtiente	Impregnación		Promedio
	No impregnados	Filler MS	
Control	91,1	88,9	90,0
Mimosa	88,3	90,3	89,3
Glutaraldehido	90,4	90,8	90,6
Glutar./Mimosa	89,3	88,9	89,1
Artanol W. L.	91,4	90,8	91,1
Drasil 507	90,7	90,3	90,5
Tanigan R. 6	91,2	89,6	90,4
Orotan T.V.	89,8	90,2	90,0
Promedio	90,3	89,9	90,1

Ambos acabados acrílicos se beneficiaron con una cantidad extra de acabado, pero este progreso fue menor en el caso de la laca N/C y ausente en el Butadieno/PVdC.

Cabe señalar que el acabado Butadieno/PVdC tuvo un particular y distintivo color amarillento (color original de la resina), el cual fue responsable de tan baja luminosidad.

El agente recurtiente mostró interacciones con el tipo de acabado (Tabla X) y con la impregnación (Tabla XI).

Las diferencias entre los recurtientes fueron pequeñas para el caso del acabado acrílico y Butadieno/PVdC. El caso crítico fue el de la N/C laca, donde la eficiencia de la capa de sellado parece haber sido afectada por la diferente capacidad de absorción conferida por el agente recurtiente.

El promedio de los cueros impregnados ha sido algo más desfavorable que el correspondiente a los no impregnados, pero como muestra la tabla XI, esto no es válido para todos los agentes recurtientes empleados.

Finalmente, los cueros cuya terminación fue aplicada mediante airless spray, dieron mejor promedio (90,6) que aquellos terminados mediante felpa + spray (89,6).

Brillo

Hubo interacciones del agente recurtiente con el tipo de acabado (Tabla XII) y la impregnación (Tabla XIII).

Los cueros no recurtidos (control), dieron un brillo sorprendentemente elevado, solamente excedido por las muestras recurtidas con Glutaraldehido. En cambio, Drasil 507, Mimosa y su combinación con Glutaraldehido, exhibieron un brillo muy por debajo de los ya mencionados.

Poca correlación se ha hallado entre la absorción de agua y el brillo (por ejemplo Tanigan R. 6 mostró buen brillo, a despecho de su elevadísima absorción de agua).

El acabado Butadieno/PVdC mostró ser adecuado y afectado muy ligeramente por los distintos recurtidos (variación 2,0 a 2,8).

T A B L A XII

VALORES PROMEDIO PARA BRILLO

Agente Recurtiente	Tipo de Acabado				Promedio
	Acrílico	Acrílico +N/C top	N/C laca	Butadie- no/PVdC	
Control	1,3	2,0	2,5	2,0	1,9
Mimosa	0,8	0,8	1,5	2,3	1,3
Glutaraldehido	1,3	2,2	2,8	2,5	2,2
Glutar./Mimosa	0,8	1,0	1,3	2,3	1,3
Artanol W. L.	0,8	1,5	1,8	2,0	1,5
Drasil 507	0,5	1,0	1,3	2,3	1,3
Tanigan R. 6	0,8	1,2	2,8	2,8	1,9
Orotan T. V.	1,2	1,5	2,0	2,5	1,8
Promedio	0,9	1,4	2,0	2,3	1,65

T A B L A XIII

VALORES PROMEDIO PARA BRILLO

Agente Recurtiente	Impregnación		Promedio
	No impregnados	Filler MS	
Control	1,8	2,0	1,9
Mimosa	0,8	1,8	1,3
Glutaraldehido	2,0	2,4	2,2
Glutar./Mimosa	1,2	1,4	1,3
Artanol W. L.	1,4	1,6	1,5
Drasil 507	1,1	1,5	1,3
Tanigan R. 6	2,0	1,8	1,9
Orotan T. V.	1,5	2,1	1,8
Promedio	1,5	1,8	1,65

T A B L A XIV

VALORES PROMEDIO PARA BRILLO

Tipo de Acabado	Método de Aplicación		Promedio
	Felpa + Spray	Airless Spray	
Acrílico	0,8	1,0	0,9
Acrílico + N/C top	1,0	1,8	1,4
N/C laca	1,8	2,2	2,0
Butadieno/PVdC	1,9	2,7	2,3
Promedio	1,4	1,9	1,65

La impregnación mejoró el brillo, y esta mejora fue más pronunciada para el caso de Mimosa y Orotan T.V.; Tanigan R. 6 fue el único recurtiente sobre el cual la impregnación tuvo un efecto adverso (Tabla XIII).

Una cantidad extra de acabado sólo se tradujo en un ligero beneficio en brillo (1,5 a 1,8).

Los acabados exhibieron una marcada mejora en brillo cuando fueron aplicados mediante soplete airless spray, especialmente el acrílico + N/C top y Butadieno/PVdC (Tabla XIV).

Resistencia al plegado a baja temperatura

La resistencia al plegado a baja temperatura de los cueros terminados con N/C lacá y Butadieno/PVdC fue excelente, mientras que la arrojada por los terminados con acrílicos fue pobre y sólo incrementada en cierta extensión por la aplicación de una capa final (top coat) de emulsión de nitrocelulosa (Tabla XV).

Otro hecho significativo en esta interacción entre los recurtientes y tipo de acabados, ha sido el bajo e idéntico promedio, exhibido por los tres recurtientes resínicos.

El promedio de los cueros terminados mediante airless spray fue ligeramente superior (- 14°C), al de los acabados mediante felpa + spray (- 12°C).

Resistencia al frotamiento húmedo (Tabla XVI)

En general, la resistencia al frotamiento en húmedo fue excelente, con el elevado promedio de 7,5.

Como se puede apreciar en la Tabla XVI, el acabado Butadieno/PVdC, dio la mejor resistencia al frotamiento húmedo, sin exhibir daño alguno luego de 1 024 frotos. El acabado nitrocelulósico fue el más sensible al cambio de agente recurtiente. Las diferencias entre los promedios de los recurtientes fueron pequeñas (de 7,2 a 7,6).

T A B L A XV

RESISTENCIA AL PLEGADO A BAJA TEMPERATURA (°C)

Agente Recurtiente	Tipo de Acabado				Promedio
	Acrílico	Acrílico N/C Top	N/C Laca	Butadie- no/PVdC	
Control	- 5	- 5	- 27	- 23	- 15
Mimosa	0	0	- 28	- 16	- 11
Glutaraldehido	- 5	- 3	- 30	- 23	- 15
Glutar./Mimosa	- 4	- 7	- 29	- 27	- 17
Artanol W. L.	0	- 2	- 25	- 15	- 10
Drasil 507	+ 1	+ 1	- 24	- 15	- 9
Tanigan R. 6	+ 1	0	- 27	- 16	- 10
Oregon T. V.	- 6	- 8	- 29	- 20	- 16
Promedio	- 2	- 3	- 27	- 19	- 13

T A B L A X V I

VALORES PROMEDIO PARA RESISTENCIA AL FROTE HUMEDO

Agente Recurtiente	Tipo de Acabado				Promedio
	Acrílico	Acrílico + N/C Top	N/C Laca	Butadie- no/PVdC	
Control	7,2	7,5	6,2	8,0	7,2
Mimosa	6,7	8,0	7,7	8,0	7,6
Glutaraldehido	6,5	8,0	7,5	8,0	7,5
Glutar./Mimosa	6,5	7,7	8,0	8,0	7,6
Artanol W. L.	6,5	8,0	7,7	8,0	7,6
Drasil 507	6,7	8,0	7,7	8,0	7,6
Tarigan R. 6	6,8	8,0	6,8	8,0	7,4
Orotan T. V.	6,0	8,0	8,0	8,0	7,5
Promedio	6,6	7,9	7,5	8,0	7,5

La impregnación, extra cantidad de acabado, y la aplicación mediante felpa + spray, parecieron ser ligeramente desfavorables (los promedios disminuyeron de 7,6 a 7,4).

Adhesión de la película de acabado en húmedo

La adhesión en húmedo fue muy buena. Todos los recurtientes excepto el Glutaraldehido y Drasil 507, la mejoraron frente a los controles sin recurtir.

Al mismo tiempo, los agentes recurtientes tuvieron interacciones con el tipo de acabado (Tabla XVII), el método de aplicación (Tabla XVIII) y la impregnación (Tabla XIX).

La combinación que dio los peores resultados, fue aquella de acabado Butadieno/PVdC sobre cueros sin recurtir, mientras que el recurtido con Glutaraldehido/Mimosa exhibió buena adhesión con todos los tipos de acabado.

La aplicación de una capa tope de emulsión nitrocelulósica mejoró la adhesión en húmedo en casi todos los casos, y esto probablemente indica la penetración de algunos de los solventes de punto de inflamación elevado, a través de la película pigmentada.

En general, hubo una disminución de la adhesión, cuando la terminación se efectuó mediante airless spray, siendo los cueros recurtidos con Mimosa y Orotan T.V. los afectados en mayor proporción.

Aunque la terminación con acrílico + N/C top, la no impregnación de los cueros, y la aplicación mediante felpa + spray, arrojaron los mejores promedios, estas Tablas indican claramente que el agente recurtiente ejerce una considerable influencia en ciertas combinaciones.

Las razones de estas interacciones no son claras, pero ellas son útiles punteros en el caso de que la adhesión en húmedo sea un factor crítico en cualquier aplicación particular.

Resistencia al calor

T A B L A XVII

ADHESION EN HUMEDO (g/cm de ancho)

Agente Recurtiente	Tipo de Acabado				Promedio
	Acrílico	Acrílico + N/C Top	N/C Laca	Butadie- no/PVdC	
Control	475	488	325	288	394
Mimosa	425	500	512	475	478
Glutaraldehido	400	400	388	400	397
Glutar./Mimosa	488	550	525	525	522
Artanol W. L.	363	513	538	362	444
Drasil 507	338	538	300	400	394
Tanigan R. 6	500	475	300	350	406
Orotan T. V.	363	512	437	400	428
Promedio	419	497	416	400	433

T A B L A XVIII

ADHESION EN HUMEDO (g/cm de ancho)

Agente Recurtiente	Método de Aplicación		Promedio
	Felpa + Spray	Airless Spray	
Control	388	400	394
Mimosa	575	381	478
Glutaraldehido	413	381	397
Glutar./Mimosa	563	481	522
Artanol W. L.	463	425	444
Drasil 507	419	369	394
Tanigan R. 6	400	412	406
Orotan T. V.	481	375	428
Promedio	463	403	433

T A B L A XIX

ADHESION EN HUMEDO (g/cm de ancho)

Agente Recurtiente	Impregnación		Promedio
	No	Filler MS	
Control	406	382	394
Mimosa	519	437	478
Glutaraldehido	381	413	397
Glutar./Mimosa	556	488	522
Artanol W. L.	513	375	444
Drasil 507	469	319	394
Tanigan R. 6	500	312	406
Orotan T. V.	412	444	428
Promedio	470	396	433

T A B L A XX

DISTENSION A LA ROTURA DE FLOR (mm)

<u>Agente</u> <u>Recurtiente</u>	<u>Cuero</u> <u>Original</u>	<u>Cuero sometido</u> <u>a ensayo</u>	<u>% de la Dis-</u> <u>tension ori-</u> <u>ginal</u>
Control	11,3	8,1	71,7
Mimosa	8,5	7,5	88,2
Glutaraldehido	10,9	9,9	90,8
Glutar./Mimosa	9,4	8,0	85,1
Artanol W. L.	9,8	9,1	92,8
Drasil 507	9,6	7,5	78,1
Tanigan R. 6	9,9	8,5	85,8
Orotan T. V.	10,4	8,5	81,7
Promedio	10,0	8,4	84,0

Cuero

La Tabla XX nos muestra la distensión original, la distensión luego del ensayo "nip line" y el porcentaje remanente de la distensión original, correspondiente a los distintos recurtientes en estudio, y control sin recurtir.

Puede apreciarse que los promedios de las distensiones originales correspondientes a los cueros recurtidos están por debajo del exhibido por el control sin recurtir, pero un cuadro bien diferente, es el arrojado por las distensiones de los cueros ensayados (nip line test), donde solamente dos recurtientes (Mimosa y Drasil 507), estuvieron esta vez por debajo del promedio hallado para el cuero sin recurtir.

También se observó que los valores de distensión exhibidos por los cueros sometidos al ensayo de calor eran en su totalidad inferiores a las distensiones originales, pero aún adecuados (todos por arriba de los 7,0 mm).

La expresión de los resultados según una de las dos formas posibles, plantea una cuestión interesante.

Si consideramos el porcentaje remanente de la distensión original (ver Tabla XX), nos encontramos con que el promedio exhibido por el control (full chrome) es inferior al verificado en los cueros recurtidos con mimosa, pero esta situación se invierte, si se consideran solamente las distensiones finales de los mencionados cueros, y la pregunta que origina estas formas diferentes de expresar el daño causado por la acción del calor, es: Cuál de estos cueros es en realidad el mejor?

Además, los cueros recurtidos con glutaraldehído y con Artanol W.L. fueron (bajo ambas formas de expresión de resultados), consistentemente superiores a los controles, y ello también es el caso de los recurtidos con Drasil 507, donde ahora los datos son inferiores al cuero control.

Un trabajo efectuado por separado por Awwack (12) ha confirmado estos resultados.

Se podría argumentar que la expresión porcentual de

la distensión original remanente, representa el grado de daño causado, y que el valor de distensión del cuero ensayado, es solo relevante en el propósito de dar una medida de este porcentaje.

Pero también es posible argumentar, que, aunque el cuero ensayado no será puesto en la horna otra vez, estará sujeto a tensión en la "nip line" durante su uso, y por lo tanto es muy deseable tener un adecuado grado de extensibilidad.

De aquí la distensión del cuero ensayado o distensión final, sería luego directamente relevante, argumento éste, por el cual estamos más inclinados.

Está aún en discusión, cuál de estas dos medidas del grado de daño provocado por la acción del calor, representa el verdadero comportamiento del cuero en la práctica, y ello será dilucidado cuando se haya obtenido una mayor experiencia práctica sobre cueros ensayados previamente en el laboratorio.

En lo que respecta al tipo de terminación, se verificó que el acabado Butadieno/PVdC confirió el mejor promedio de distensión, tanto el original como el ensayado (Tabla XXI).

El método de aplicación del acabado también exhibió cierta influencia. La aplicación mediante airless spray arrojó mejores promedios para ambas distensiones originales y finales (10,1 y 8,6 mm), que los obtenidos para la aplicación mediante felpa + spray (9,9 y 8,2 mm respectivamente).

No se halló correlación alguna entre el comportamiento del cuero en el ensayo "nip line" y su permeabilidad al vapor de agua. Una indicación al respecto la da el hecho de que los cuatro tipos de acabado estudiados presentaron pocas diferencias entre sus distensiones finales, mientras que la permeabilidad al vapor de agua de los cueros terminados con Butadieno/PVdC fue aproximadamente 10 veces inferior a la de los restantes acabados.

Por otra parte, Mitton (7) ha demostrado que la distensión original del cuero, puede decrecer luego del ensa-

T A B L A XXI

DISTENSION A LA ROTURA DE FLOR (mm)

Tipo de Acabado	Cuero original	Cuero sometido a ensayo	% Distensión original
Acrílico	10,3	8,6	83,5
Acrílico + N/C top	10,3	8,6	83,5
N/C Laca	8,7	7,4	85,0
Butadieno/PVdC	10,7	9,0	84,0
Promedio	10,0	8,4	84,0

T A B L A XXII

VALORES PROMEDIO PARA RESISTENCIA DEL ACABADO AL CALOR
(Cambio de color)

Agente Recurtiente

Control	=	3,9
Mimosa	=	3,6
Glutaraldehido	=	3,6
Glutar./Mimosa	=	3,7
Artanol W. L.	=	3,4
Drasil 507	=	3,9
Tanigan R. 6	=	3,6
Orotan T. V.	=	3,1

T A B L A XXIII

VALORES PROMEDIO PARA RESISTENCIA DEL ACABADO AL CALOR
(Cambio de color)

TIPO DE ACABADO

Acrílico	=	4,5
Acrílico + N/C top	=	2,1
N/C Laca	=	3,4
Butadieno/PVdC	=	4,4

T A B L A XXIV

PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (mg/cm²/hora)

TIPO DE ACABADO

Acrílico	=	0,58
Acrílico + N/C top	=	0,47
N/C Laca	=	0,46
Butadieno/PVdC	=	0,05

yo sólo por el hecho de la compresión a que es sometida la probeta, y a veces en proporciones como las verificadas en la Tabla XXI, lo que habilita el camino a la suposición de que los cueros no han sufrido daño por la acción del calor.

Acabado

En la mayoría de los cueros, la resistencia al calor del acabado demostró ser buena a temperaturas de 150°C. A 200°C, la temperatura finalmente adoptada en este ensayo, hubo diferencias significativas que pudieron ser informadas mediante el uso de la Escala Gris para cambios de color.

Hubo solamente pequeñas diferencias entre los agentes recurtientes, pero el control y Drasil 507, exhibieron mejores promedios que el resto, correspondiendo a Orotan T.V. el valor más bajo (Tabla XXII).

El tipo de terminación fue un factor crítico (Tabla XXIII). El acabado acrílico (sin top coat) dio el mejor resultado, y aunque el hallado para el Butadieno/PVdC fue similar, partes de dicho acabado fueron removidas durante el ensayo debido a su adhesión a la superficie metálica caliente.

Por otra parte, los cueros con acabado acrílico a los que se aplicó una emulsión nitrocelulósica, exhibieron poca resistencia a la acción del calor. Se efectuó por ello un ensayo similar sobre un film seco de la emulsión nitrocelulósica usada en esa capa final, y se verificó que esta película ya cambiaba su color original, a los 150°C.

Es interesante acotar que el cambio de color de este acabado es mucho más pronunciado que el observado en los cueros terminados con laca nitrocelulósica.

La aplicación de una cantidad extra de acabado, aumentó ligeramente el deterioro producido por la acción del calor (de 3,5 a 3,7).

Permeabilidad al vapor de agua

El promedio general obtenido para este ensayo es sor-

prendentemente bajo. Esto es debido en parte, a las relativamente elevadas cantidades de acabado aplicado, con objeto de obtener un adecuado cubrimiento.

La permeabilidad de los cueros acabados con acrílicos, se vio reducida cuando se les aplicó una capa final de emulsión nitrocelulósica. El acabado Butadieno/PVdC fue el menos permeable, solamente representó la décima parte del valor obtenido para los restantes (Tabla XXIV).

Como se esperaba, la cantidad extra de acabado decreció la permeabilidad al vapor de agua de los cueros de 0,43 a 0,35 mg/cm²/h.

A su vez, los acabados aplicados mediante airless spray fueron menos permeables (0,36) que aquellos aplicados con felpa + spray (0,42).

La impregnación también disminuyó la permeabilidad de los cueros (de 0,40 a 0,38).

La Tabla XXV, señala que los cueros recurtidos con Mimosa, y su mezcla con Glutaraldehido han sido los más permeables, seguidos por los recurtidos con resinas, Glutaraldehido y Orotan T.V., que estuvieron muy cerca del promedio exhibido por los controles, pero fueron inferiores al mismo.

Este diferente comportamiento en permeabilidad según el recurtiente empleado, difícilmente se relacione a la permeabilidad original de los cueros, pero sí a la influencia del recurtido sobre la formación de la película de acabado.

Premoldeado

La Tabla XXVI exhibe los resultados de la interacción del agente recurtiente con la impregnación.

Los cueros recurtidos con Mimosa, su mezcla con glutaraldehido, y Orotan T.V., mostraron un marcado aumento del % deformación permanente al comparárselos con el exhibido por el cuero control; mientras que los recurtidos con agentes a base de resinas y Glutaraldehido fueron inferiores

T A B L A XXV

PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (mg/cm²/hora)

Agente Recurtiente

Control	=	0,37
Mimosa	=	0,44
Glutaraldehido	=	0,36
Glutar./Mimosa	=	0,42
Artanol W. L.	=	0,38
Drasil 507	=	0,39
Tanigan R. 6	=	0,39
Orotan T. V.	=	0,36

T A B L A XXVII

% DEFORMACION PERMANENTE LUEGO DE 24 HORAS

Tipo de Acabado

Acrílico	=	54,2
Acrílico + N/C top	=	49,5
N/C Laca	=	57,8
Butadieno/PVdC	=	54,8

T A B L A XXVI

% DEFORMACION PERMANENTE LUEGO DE 24 HORAS

Agente Recurtiente	Impregnación		Promedio
	No	Filler MS	
Control	57,1	45,3	51,2
Mimosa	62,5	53,1	57,8
Glutaraldehido	57,9	41,7	49,8
Glutar./Mimosa	68,1	55,0	61,6
Artanol W. L.	50,5	44,3	47,4
Drasil 507	46,1	49,1	47,6
Tanigan R. 6	52,1	48,7	50,4
Orotan T. V.	72,6	61,0	66,8
Promedio	58,4	49,8	54,1

al control.

La impregnación disminuyó el porcentaje de deformación permanente, y los cueros impregnados menos afectados, fueron aquellos recurtidos con agentes resínicos.

Se hallaron sólo pequeñas diferencias entre los distintos tipos de acabados (Tabla XXVII). La laca nitrocelulósica exhibió el mejor % de deformación permanente, seguida muy de cerca por Butadieno/PVdC. Estos resultados no parecen estar relacionados a un aumento de permeabilidad al vapor de agua (ver Tabla XXIV)

Resistencia a la flexión

En general, la resistencia a la flexión fue sorprendentemente baja en vista de que formulaciones de acabados similares a las utilizadas en este trabajo, resistieran previamente (3) más de 15 000 flexiones antes de dañarse el acabado. La única diferencia, es que en aquella oportunidad el ensayo se efectuó sobre cueros sin premoldear.

En este trabajo, la mayoría de las muestras fueron dañadas con sólo 500 flexiones. Las conclusiones que ello pueda originar, necesitan nuevas comprobaciones, pero parecería que la acción combinada de calor y humedad durante la operación de premoldeado, ha reducido seriamente la resistencia a la flexión.

La película de laca nitrocelulósica fue muy frágil y la falla presentó las características de un film astillado; la del acabado Butadieno/PVdC, tendió a fallar por falta de adhesión. Los dos acabados acrílicos fueron los menos afectados. La impregnación mejoró la resistencia en el caso de los acrílicos, pero disminuyó la misma en el caso de la laca N/C y Butadieno/PVdC (Tabla XXVIII).

La recurtición parece haber disminuído ligeramente la resistencia a la flexión, especialmente cuando se empleó para ello Mimosa, Glutaraldehído y sus combinaciones (Tabla XXIX).

Los cueros terminados mediante felpa + spray, dieron mejores promedios (2,5) que los terminados mediante Airless

T A B L A XXVIII

DAÑO DE LA PELICULA LUEGO DE 500 FLEXIONES (VALORES PROMEDIO)

Tipo de Acabado	Impregnación		Promedio
	No	Filler MS	
Acrílico	2,0	1,8	1,9
Acrílico + N/C top	2,4	1,4	1,9
N/C Laca	4,1	4,3	4,2
Butadieno/PVdC	2,7	3,7	3,2
Promedio	2,8	2,8	2,8

T A B L A XXIX

DAÑO DE LA PELICULA LUEGO DE 500 FLEXIONES (VALORES PROMEDIO)

Agente Recurtiente

Control	=	2,5
Mimosa	=	3,2
Glutaraldehido	=	2,9
Glutar./Mimosa	=	3,0
Artanol W. L.	=	2,7
Drasil 507	=	2,7
Tanigan R. 6	=	2,7
Orotan T. V.	=	2,7

spray (3,1).

Nos proponemos confirmar en futuros experimentos, la influencia del premoldeado sobre la resistencia a la flexión.

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

Agente recurtiente

El recurtido ha incidido sobre la totalidad de las propiedades examinadas. La Tabla XXX presenta un ranking de los recurtientes para cada una de las propiedades estudiadas. Por recurtición, se pueden obtener aumentos de espesor del cuero original sin pérdida de área, aunque el efecto cuantitativo dependerá en forma considerable de las condiciones de secado. Tanto la Mimosa, como el Artanol W.L., han demostrado ser particularmente adecuados cuando se desea un apreciable incremento del espesor original del cuero.

El quiebre del cuero antes de ser terminado, es siempre importante, y la mejor ubicación del Glutaraldehído a este respecto, sólo representa un primer puesto crítico. El Orotan T.V. es ligeramente mejor luego de la impregnación de los cueros.

El Glutaraldehído también confirió un brillo levemente superior, y su combinación con Mimosa dio muy buena resistencia al plegado a baja temperatura y la mejor adhesión en húmedo. Asimismo, sigue al Orotan T.V. en lo que respecta al comportamiento de los cueros en la operación de premoldeado (% de deformación permanente).

Los controles sin recurtir (full chrome), son sorprendentemente pobres frente al ensayo de calor (nip line), pero lo suficientemente adecuados para resistir bajas temperaturas, flexiones repetidas y conferir brillo.

En cuanto a la permeabilidad al vapor de agua, el ex-

tracto vegetal y su combinación con Glutaraldehído, fueron los que exhibieron mejor promedio (0,44 y 0,42 mg/cm²/h), seguidos por los recurtientes a base de resinas (0,39).

Resumiendo, la elección de un agente recurtiente, es obviamente un compromiso, pero los datos acumulados en este trabajo proveen cierta guía para su selección.

Tipo de acabado

El tipo de acabado, ha demostrado una vez más, ejercer un rol dominante en las características del cuero terminado. La Tabla XXXI, exhibe el ranking de los mismos frente a los ensayados estudiados.

La aplicación de una capa final de emulsión nitrocelulósica a los cueros terminados con acabado acrílico, que introducimos originalmente con la intención de decrecer ligeramente la permeabilidad al vapor de agua de los mismos, ha tenido varios efectos colaterales.

Mejóro el quiebre de la película de acabado, luego de ser sometido el cuero a la operación de premoldeado, y asimismo, ayudó a mejorar cubrimiento, brillo, luminosidad, resistencia al frote húmedo y adherencia de la película en húmedo. Mientras que su principal desventaja, fue el pobre comportamiento exhibido frente al ensayo del acabado al calor (SATRA), donde el cambio de color operado fue mucho más intenso que el verificado para la laca nitrocelulósica.

En cuanto a los cueros terminados con Butadieno-acrilonitrilo/PVdC, se observó que presentaban excelente cubrimiento, y resistencia al frote húmedo, tendiendo a fallar en el ensayo al calor (SATRA), por adherirse a la superficie metálica caliente, y en el de flexión, por falta de adecuada adherencia. El color del film fue amarillento y la permeabilidad al vapor de agua excesivamente pequeña (0,05 mg/cm²/h).

En cuanto a la laca nitrocelulósica, confirió a los cueros una adhesión en húmedo razonable, dado que se esperaban datos más bajos, y una permeabilidad al vapor de agua mayor a la esperada y similar a la arrojada por los cueros

T A B L A XXX

RANKING DE LOS AGENTES RECURTIENTES FRENTE A DIFERENTES ENSAYOS

1 = BUENO a 8 = POBRE

AGENTE RECURTIENTE	Aumento de espesor	Aumento de área	Aumento de volumen	Resist. absorción agua	Break antes del acabado	Break luego del acabado	Break luego del premoldeado	Cubrimiento	Blancura	Brillo	Resist. baja temperatura	Resist. frote húmedo	Adhesión en húmedo	Distensión original	Distensión final	% Dist. orig. remanente	Res. al calor (cambio color)	Permeabilidad vapor de agua	Premoldeado	Resistencia a la flexión
Control	8	8	8	6	5	3	2	5	5	2	4	8	7	1	5	8	1	6	4	1
Mimosa	2	3	2	3	3	5	6	3	7	6	5	1	2	8	7	3	4	1	3	8
Glutaraldehido	7	8	7	4	2	1	1	2	2	1	3	5	6	2	1	2	4	7	6	6
Glutar./Mimosa	4	6	5	7	1	2	5	8	8	6	1	1	1	7	6	5	3	2	2	7
Artanol W. L.	1	2	1	1	5	7	6	1	1	5	6	1	3	5	2	1	7	5	8	2
Drasil 507	3	4	3	2	4	5	2	5	3	6	8	1	7	6	7	7	1	3	7	2
Taniga R. 6	6	1	4	8	7	8	8	3	4	2	6	7	5	4	3	4	4	3	5	2
Orotan T. V.	5	5	6	5	7	4	2	8	5	4	2	5	4	3	3	6	8	7	1	2

T A B L A XXXI

RANKING DE LOS TIPOS DE ACABADO FRENTE A DIFERENTES ENSAYOS

1 = BUENO a 4 = POBRE

TIPO DE ACABADO	Break luego del acabado	Break luego del premoldeado	Cubrimiento	Blancura	Brillo	Resist. baja temperatura	Resist. frote húmedo	Adhesión en húmedo	Distensión original	Distensión final	Res. al calor (cambio color)	Permeabilidad vapor de agua	Premoldeado	Resistencia a la flexión
Acrílico	3	3	3	2	4	4	4	2	2	2	1	1	3	1
Acrílico + N/C top	2	1	2	1	3	3	2	1	2	2	4	2	4	1
Laca nitrocelulósica	1	1	4	4	2	1	3	3	4	4	3	3	1	4
Butadieno/PVdC	3	4	1	3	1	2	1	4	1	1	2	4	2	3

terminados con acrílico + emuls. nitrocelulósica (0,47 mg/
/cm²/h). Asimismo, los cueros acabados con esta laca y con
Butadieno-acrilonitrilo, exhibieron una resistencia al ple-
gado a baja temperatura realmente excelente.

Impregnación

La impregnación, benefició en forma notable la firmeza
de flor del cuero original, y su rasgo principal fue que el
cuero retuvo esta mejora luego de las operaciones de termi-
nación y premoldeado.

El aspecto negativo de la impregnación, estriba en el
deterioro experimentado en la resistencia al frote húmedo;
la adherencia de la película de acabado; la permeabilidad al
vapor de agua; el porcentaje de deformación permanente; y
en menor extensión, luminosidad y distensión a la rotura de
flor de los cueros sometidos a la acción del calor (nip line
test)

Cantidad de acabado

Como se esperaba, la aplicación extra de acabado, dis-
minuyó apreciablemente la permeabilidad al vapor de agua del
cuero, pero mejoró su cubrimiento, brillo y luminosidad. No
afectó en forma significativa al resto de las propiedades
ensayadas.

Método de aplicación

Los cueros terminados mediante el uso de la pistola sin
aire comprimido (airless spray), exhibieron mejor quiebre;
brillo y luminosidad; y un ligero beneficio en cuanto a re-
sistencia al plegado a baja temperatura; frote húmedo y dis-
tensión del cuero original y del sometido al calor (nip line
test).

Por otro lado, los cueros terminados según el tradicio-
nal método de felpa y soplete de aire comprimido, presentaron
mejor adherencia en húmedo, permeabilidad al vapor de agua,
resistencia a flexiones repetidas, y cuando se usó acabados

acrílicos, mejor resistencia al cambio de color por efecto del calor.

CONCLUSIONES

Los valores de permeabilidad al vapor de agua obtenidos, no exhibieron relación alguna con la resistencia al calor de los cueros. La permeabilidad bien diferente y pequeña de aquellos acabados con Butadieno-acrilonitrilo/PVdC, no se reflejó, ni en las propiedades de resistencia al calor, ni en el porcentaje de deformación permanente alcanzado por el cuero en la operación de premoldeado.

Los resultados obtenidos indican que, con las cantidades de acabado empleadas, la permeabilidad al vapor de agua puede ser reducida a niveles cercanos a los obtenidos con sustitutos del cuero, lo que muchos autores califican de completamente indeseable del punto de vista del confort del pie. Según ellos, habría que hacer todo tipo de esfuerzos para obtener un adecuado cubrimiento sin detrimento de esta propiedad.

Los cueros que fueron recurtidos, generalmente mostraron mejor resistencia al calor que los controles sin recurrir, y esto parece estar en desacuerdo con la experiencia de algunos curtidores. El nivel de recurtido fue adecuado, y las condiciones de ensayo se eligieron de forma de obtener una diferenciación razonable entre los recurtientes estudiados.

El efecto de la operación de premoldeado sobre la flexibilidad del acabado fue realmente deletéreo, y aunque puede atribuirse a la baja permeabilidad al vapor de agua del cuero, en un futuro trabajo se tratará de dilucidar este punto.

El pobre quiebre de las muestras no impregnadas, también apunta a ciertas interferencias con el acabado, o la flexibilidad de la capa flor del cuero.

En experimentos efectuados sobre otros cueros, también se verificó un empobrecimiento del quiebre por acción del premoldeado, de 0,5 a 1,5 unidades. Pero en este trabajo, el efecto se elevó a diferencias de 3 unidades de la misma escala. Se ha demostrado claramente la ventaja de la impregnación con el objeto de retener el quiebre original del cuero, como así también que ello ocurre con todos los recurtientes ensayados.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Mitton R. G. - J. Soc. Leath. Tr. Chem. 1967, 21, 183.
- (2) - Landmann A. W., Thomson R. y Turner J. - BLMRA Lab. Reports, 1964, 43, (2), 327.
- (3) - Landmann A. W. y Sofia A. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1969, 53, 481.
- (4) - Norma S.L.F. 5 - Sociedad de Químicos Británicos del Cuero (SLTC), 1967.
- (5) - Landmann A. W. y Thomson R. - J. Soc. Leath. Tr. Chem. 1963, 47, 429.
- (6) - Landmann A. W. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1963, 47, 421.
- (7) - Mitton R. G. y Millar M. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 1968, 52, 378.
- (8) - Norma S. L. F. 2 - Sociedad Británica de Químicos del Cuero (SLTC), 1967.
- (9) - Norma SLP 25 (IUP/15) - Idem.
- (10) - SATRA Technical Memorandum n° 1 312, abril 1965.
- (11) - Norma SLP. 14 (IUP/20) - Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.
- (12) - Awmack A. F. - The retannage of side leather (inédito).

Nota.- Este trabajo fue realizado por el Dr. A. Sofía, en colaboración con el Dr. A. W. Landmann, en los laboratorios de la British Leather Manufacturers Research Association (B.L.M.R.A.), Egham, Surrey, Gran Bretaña, en su carácter de miembro de la Carrera del Investigador Científico y Becario del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. El mismo fue presentado al XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.

**INFLUENCIA DE LA FORMULACION DEL FONDO
Y DEL CUBRIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES
DEL CUERO TERMINADO**

Dr. A. Sofía (LEMITy CNICT)
Lic. V. D. Vera
Lic. J. A. Vergara

Serie II, nº 161

INTRODUCCION

En trabajos previos (1, 2, 3, 4), se estudió la influencia del curtiembre, recurtiente, etc. sobre diversas propiedades de la película de acabado.

En esta oportunidad, y prosiguiendo con esa línea de estudios se desea conocer el comportamiento de productos utilizados como fondo, y la posible interacción de los mismos con cuatro formulaciones de cubrimiento diferentes.

Para ello, se ha elegido fondos de distinta naturaleza química y de uso corriente en nuestra industria, suministrados por diversas firmas comerciales. Estos fondos se formularon a dos concentraciones.

Además, dado que los citados estudios demostraron la importancia del método de aplicación del cubrimiento, se ha estimado conveniente examinar ahora la influencia del método de aplicación del fondo sobre las características del acabado del cuero.

La impregnación también ha mostrado afectar dichas características y por lo tanto se la ha incluido en este trabajo.

DETALLES EXPERIMENTALES

Factores en estudio y sus niveles

ABC.- Naturaleza del Fondo (ver tabla I)

- (i), - Fondo 1
- a , - Fondo 2
- b , - Fondo 3
- ab , - Fondo 4

- c . - Fondo 5
- ac , - Fondo 6
- bc , - Fondo 7
- abc , - Fondo 8

DE.- Formulación de la película de cubrimiento

- (i), - Proteínica
- d , - Resínica
- e , - Resínica + top de emulsión nitrocelulósica
- de , - Poliuretánica

F.- Impregnación

- (i), - Sin impregnar
- f , - 266 g/m² impregnante acrílico diluído en agua y solvente

G.- Concentración de sólidos del fondo

- (i), - 5 %
- g , - 10 %

H.- Aplicación del fondo

- (i), - mediante felpa
- h , - mediante soplete

Diseño factorial: 2⁸ fraccionado a la mitad

Muestras de cueros: 128 divididas en cuatro bloques

Contraste de definición: A B C D E F G H

Generadores de interacciones confundidas con bloques: ABFG
y ACDF

Grados de libertad: 57

TRATAMIENTO ESTADISTICO

A fin de poder realizar el estudio de los factores mencionados, se utilizó un diseño factorial 2⁸, fraccionado a la mitad.

El diseño factorial (5, 6, 7, 8), se distingue del diseño clásico de un factor a la vez, en que permite estudiar la influencia de varios factores y a distintos niveles, y estimar el efecto y alcance de posibles interacciones.

El confundimiento de los cueros, es necesario para eliminar una fuente de error experimental, dada la imposibilidad de disponer de suficiente material homogéneo para el total de unidades que demanda el diseño factorial adoptado.

Además, los cueros deben ser divididos en 4 bloques para reducir también el error experimental originado en las variaciones propias de la piel.

Dado que el diseño factorial completo (2^8) requiere 256 unidades experimentales, se utilizó una media réplica, esto es, 128 unidades, lo cual no afecta la precisión, puesto que cuenta con suficientes grados de libertad (57) para la estimación del error experimental.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se cortaron cuatro chapas de cuero vacuno curtido al cromo, recurtido, flor corregida en cuatro bloques de 32 trozos rectangulares cada uno.

La impregnación se efectuó de acuerdo a lo que se indica en el factor F, utilizándose una mezcla de resinas acrílicas diluída con alcohol y agua (8 % sólidos) y un humectante apropiado, que se aplicó mediante felpa a razón de 266 g/m^2 (24 g/pie^2). (Tabla II).

Una vez secos, los cueros fueron planchados a 60°C y 100 kg/cm^2 de presión y corregidos con un papel esmeril de grano 400.

Posteriormente, se ordenaron en 16 grupos de 8 cueros cada uno, a fin de aplicarles el acabado según lo especificado en el factor ABC (Naturaleza), DE (Formulación del cubrimiento), G (Concentración de sólidos del fondo) y H (Aplicación del fondo).

T A B L A I

NATURALEZA DEL FONDO

Fondo Nº	N A T U R A L E Z A	pH solución 1 + 10 agua	Concentración de sólidos (%)
1	Poliacrilato de etilo	3,4	40
2	Copolímero de butadieno y compuestos acrílicos	4,0	40
3	Compuestos clorados de etileno y acrílico	5,0	50
4	Etil acrilato en emulsión de aceite	4,0	55
5	Butadieno metil metacrilato	4,5	40
6	Fondo a base de acrilatos	5,0	15
7	Butadieno acrilonitrilo	8,2	35
8	Poli acrilonitrilo + poli etil acrilato	7,6	42

T A B L A II

FORMULACION DEL IMPREGNANTE (PARTES)

Acrilato de etilo (Polímero A, 22%)	=	245
Acrilato de etilo (Polímero B, 40%)	=	73
Alcohol etílico	=	210
Agua	=	470
Humectante	=	16

T A B L A III

FORMULACION DEL CUBRIMIENTO (PARTES)

Formulación Básica	Proteínica	Resínica	Resínica + top N/C	Poliuretánica
Pigmento negro sin caseína (11%)	12	15	15	-
Ligante acrílico (40%)	18	22	22	-
Caseína amoniaca (15%)	24	-	-	-
Agua	30	20	20	-
Aceite de ricino sulfonado	4	-	-	-
Antiséptico	0,2% s/total	-	-	-
<hr/>				
Emulsión nitrocelulósica	-	-	1	-
Agua	-	-	1	-
<hr/>				
Base de poliuretano pigmentada	-	-	-	20
Solventes	-	-	-	18
Base de poliuretano pigmentada	-	-	-	80
Catalizador para poliuretano	-	-	-	15
Solventes	-	-	-	28
Brillo incoloro poliuretánico	-	-	-	60
Catalizador para el brillo incoloro	-	-	-	30
Estabilizante del secado	-	-	-	1
Solventes	-	-	-	19

Todos los cueros recibieron 215 g/m^2 de fondo y luego de secos se plancharon a 65°C y 110 kg/cm^2 de presión.

La operación de terminación se realizó de manera que todos los cueros recibieron la misma cantidad de pigmento.

Los cueros acabados con la formulación proteínica fueron fijados mediante la aplicación a soplete de una solución conteniendo 10 % de formaldehído y luego secados a 60°C en una estufa cuya atmósfera estaba saturada con formaldehído, siendo luego planchados a 80°C y 100 kg/cm^2 de presión.

Aquellos terminados con la formulación resínica, se plancharon directamente a 60°C y 100 kg/cm^2 .

La mitad de ellos recibió un ligero top de emulsión nitrocelulósica (1 + 1 agua) aplicado a soplete, y luego de secados a temperatura ambiente se plancharon a 60°C y 80 kg/cm^2 .

La aplicación de acabado poliuretánico, se efectuó en una curtiembre por carecer nuestro laboratorio de un ambiente y equipo adecuado.

La Tabla III exhibe las formulaciones de cubrimiento empleadas en este estudio. Finalmente, los cueros terminados se acondicionaron a 20°C y 60 % H.R. durante dos semanas, antes de ser sometidos a diversos ensayos.

ENSAYOS APLICADOS

Absorción de agua

Este ensayo se efectuó sobre el cuero sin terminar, pero impregnado o no, según el factor F. Se utilizó para ello el equipo SATRA de frotamiento (9) pesándose los cueros antes y luego de ser frotados durante un minuto con un fieltro humedecido (con el peso mayor sobre la plataforma). Los resultados están expresados en mg de agua absorbidos por el cuero durante el ensayo.

Firmeza de la flor (Break)

Fue valorado visualmente por comparación con una escala standard (10) de numeración 0 a 10, donde los valores más elevados representan muy buena firmeza de flor.

Brillo

Apreciado por examen visual, ordenando las muestras en 5 grupos (0 a 4), los valores más elevados representando muy buen brillo.

Resistencia al frote húmedo y seco

Se usó el equipo SATRA (9), y los cueros se examinaron luego de 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 y 1 024 revoluciones, asignándoles estos valores cuando se verificó daño en la película de acabado.

Si luego de 1 024 revoluciones no hay daño, se expresa esto con la anotación + 1 024.

Resistencia al calor (11)

Una probeta de cuero luego de acondicionada a 25°C y 65 % H.R. fue colocada en contacto con la cara plana de una pieza metálica calentada a 200°C por espacio de 5 segundos, con una presión de contacto de 0,21 kg/cm² (3 lb/pulgada 2). Una vez enfriada la probeta, se verificó la diferencia de color entre el área de ensayo y el resto de la muestra, usando para ello una escala gris cuyos valores van del 1 al 5, representando éste último un cambio insignificante.

Resistencia al impacto pendular

Se determinó según método de la Sociedad Inglesa de Químicos del Cuero (12). La valoración del daño producido fue realizada con la ayuda de un comparador visual (Short viewing box), donde los resultados más elevados (1 a 10) significan una pobre resistencia al impacto.

T A B L A IV

VALORES PROMEDIO PARA FIRMEZA DE FLOR

CUEROS	E T A P A		
	Antes de Aplicar fondo	Luego de Aplicar fondo	Luego de terminados
Sin impreg- nar	5,4	5,5	4,8
Impregnados	7,6	8,5	8,4

T A B L A V

FIRMEZA DE FLOR (BREAK) DE LOS CUEROS TERMINADOS

ABC - Fondo	F - Impregnación		Promedio
	Sin Impregnar	Impregnados	
1	4,6	8,8	6,7
2	4,1	8,6	6,3
3	4,1	9,1	6,6
4	5,2	7,5	6,3
5	4,1	8,1	6,1
6	6,2	8,6	7,4
7	5,0	8,2	6,6
8	5,1	8,6	6,8
Promedio	4,8	8,4	6,6

Resistencia de la flor a la rotura y del cuero al estallido

Se efectuó sobre los cueros terminados, utilizándose un equipo SATRA LASTOMETER (13). Se determinó la extensibilidad (mm) al instante de la rotura de flor, y del estallido del cuero.

Resistencia a la flexión

Verificada mediante un flexómetro Bally (14) y registrándose el número de flexiones al cual se evidenciaba una falla en la película de acabado.

RESULTADOS Y DISCUSION

Absorción de agua

Los cueros impregnados exhibieron una elevada absorción de agua (promedio 274 mg), casi el doble de la obtenida para los cueros no impregnados (157 mg). Esto se puede atribuir a la presencia de humectantes en la formulación del impregnante.

Firmeza de flor (Break)

En este ensayo se obtuvieron interesantes resultados.

La impregnación del cuero con una resina acrílica mejoró notablemente su break original, y lo más importante, es que fue conservada con pocas alteraciones luego de las operaciones de terminación (Tabla IV).

En dicha tabla también se aprecia que el fondo aumenta la firmeza de la flor del cuero impregnado mientras que no ocurre lo mismo en los cueros sin impregnar. Esto puede explicarse por la mayor hidrofilia exhibida por los cueros impregnados que facilita en este caso, cierto efecto "impregnante" de los fondos.

En lo que respecta al break de los cueros terminados,

T A B L A VI

FIRMEZA DE FLOR (BREAK) PARA LOS CUEROS TERMINADOS

DE. Formulación del cubrimiento

Proteínica.....	6,5
Resínica.....	6,5
Resínica + N/C.....	6,9
Poliuretánica.....	6,6

T A B L A VII

BRILLO DEL CUERO TERMINADO

ABC Fondo	DE - Formulación del Cubrimiento				Promedio
	Proteínica	Resínica	Resínica + N/C	Poliuretá- nica	
1	2,3	2,0	3,0	4,0	2,8
2	2,5	1,5	2,8	4,0	2,7
3	2,8	1,8	3,0	4,0	2,9
4	2,8	2,0	2,8	4,0	2,9
5	1,8	1,0	2,8	4,0	2,4
6	1,5	2,3	3,0	4,0	2,7
7	2,5	1,5	2,8	4,0	2,7
8	2,2	0,8	3,0	4,0	2,5
Promedio	2,3	1,6	2,9	4,0	2,7

se pudo verificar que existe una interesante interacción entre la naturaleza del fondo y el factor impregnación (ver tabla V).

En primer lugar, se evidencia claramente la diferencia de break entre cueros impregnados o no, ya mencionada precedentemente.

Además, en el caso de los cueros no impregnados, los fondos n°s 4 y 6, que no forman película con facilidad, exhibieron el mejor valor de break; mientras que para los cueros impregnados, el n° 4 dio el valor más bajo, y el n° 6 cercano al promedio.

Asimismo, se ha comprobado que al aumentar la concentración de sólidos del fondo de 5 a 10 %, aumenta ligeramente la firmeza de flor (promedio 6,5 y 6,7 respectivamente), salvo en el caso del fondo n° 6, donde se opera un aumento de 6,6 a 8,2, no se justifica para esta propiedad, una mayor concentración del fondo y por ende un mayor costo.

En cuanto a los cubrimientos estudiados, se verificó que los promedios para cada uno de ellos difieren muy poco. Cabe sí señalar, que el top con emulsión nitrocelulósica, tiende a incrementar el break del cuero de terminación resínica (Tabla VI).

Brillo

Hubo una interesante interacción entre los factores naturaleza del fondo y formulación del cubrimiento (Tabla VII).

La formulación poliuretánica ha sido lógicamente la que confirió mayor brillo a los cueros, seguida en orden decreciente por la resínica con un top de nitrocelulosa, la proteínica y finalmente la resínica.

La tabla también pone de manifiesto el hecho de que los fondos no incidieron prácticamente en el brillo, cuando los cueros fueron terminados con poliuretano o resina + N/C, pero en cambio sí se aprecia interacción en aquellos cueros cuyas formulaciones de cubrimiento eran proteínicas o resínicas.

También es clara la mejoría introducida en el brillo por

T A B L A VIII

NUMERO DE FROTES EN HUMEDO

Formulación del cubrimiento

Proteínica.....	32
Resínica.....	256
Resínica + N/C.....	1 024
Poliuretánica.....	1 024

T A B L A IX

NUMERO DE FROTES EN HUMEDO

ABC Fondo	F - Impregnación		Promedio
	Sin Impregnar	Impregnados	
1	512	512	512
2	256	256	256
3	512	512	512
4	1 024	256	640
5	512	256	384
6	256	512	384
7	256	256	256
8	256	512	384
Promedio	448	384	416

el sopleteado de una emulsión nitrocelulósica a cueros de terminación resínica.

Resistencia al frotamiento

a) En húmedo

Como cabía esperar, la formulación del cubrimiento tuvo un rol preponderante (tabla VIII).

En primer lugar, las formulaciones poliuretánicas y resínicas + N/C, dieron los valores más altos de resistencia al frote húmedo. Es notable la resistencia conferida a la formulación resínica por simple sopleteado de una emulsión de nitrocelulosa. No es desconocido el hecho de que la misma mejora el frote húmedo, pero aquí se operó un incremento del 400 %.

Por otra parte, la impregnación ha interactuado con el factor naturaleza del fondo (Tabla IX).

Si bien el promedio de los cueros impregnados es ligeramente inferior al de los no impregnados, en dicha tabla, se observa que los cueros que recibieron los fondos n°s 4 y 5 reducen drásticamente su resistencia al frote húmedo si antes han sido impregnados. En sentido contrario los tratados con los fondos n°s 6 y 8 aumentan dicha resistencia si han sido impregnados. El resto no sufre cambio alguno.

b) En seco

La formulación del cubrimiento interactuó con el factor naturaleza del fondo. En la tabla X se aprecia que para la formulación poliuretánica, aunque se utilizaron 8 fondos diferentes, la resistencia de la película de acabado al frote seco no se modificó. Algo similar se verificó con la formulación proteínica. En cambio la formulación resínica, con o sin top nitrocelulósico, manifestó mayor variabilidad.

En general, los fondos n°s 1, 5, 7 y 8, exhibieron los valores más altos de resistencia seguidos en orden decreciente por los n°s 3, 6, 2 y 4.

En dicha tabla se pone de manifiesto una vez más, que la formulación del cubrimiento juega un papel destacado en

T A B L A X

NUMERO DE FROTES EN SECO

ABC Fondo	DE - Formulación del Cubrimiento				Promedio
	Proteínica	Resínica	Resínica + N/C	Poliuretá- nica	
1	512	16	1 024	512	516
2	512	32	256	512	328
3	256	16	1 024	512	452
4	256	8	512	512	322
5	512	16	1 024	512	516
6	512	8	512	512	386
7	512	16	1 024	512	516
8	512	32	1 024	512	520
Promedio	448	18	800	512	444

T A B L A XI

VALORES DE RESISTENCIA DEL ACABADO AL CALOR

ABC Fondo	DE - Formulación del Cubrimiento				Promedio
	Proteínica	Resínica	Resínica + N/C	Poliuretá- nica	
1	5,0	4,2	4,2	5,0	4,6
2	5,0	4,4	3,6	4,9	4,5
3	5,0	3,8	3,9	4,9	4,4
4	4,9	3,9	4,1	5,0	4,5
5	5,0	4,2	3,6	5,0	4,4
6	4,9	4,3	3,9	4,9	4,5
7	5,0	4,1	3,9	4,9	4,5
8	4,8	4,6	4,0	5,0	4,6
Promedio	5,0	4,2	3,9	5,0	4,5

la resistencia del acabado al frotamiento.

Al igual que en el frote húmedo, las formulaciones proteínicas y poliuretánicas, dieron valores muy similares, entre sí.

La formulación resínica exhibió una pobrísima resistencia al frote seco, que aunque prevista, señala la inconveniencia de emplear altas cantidades de resina en la formulación del acabado.

En realidad, lo que sorprende es el exagerado aumento de resistencia, que la aplicación de un top nitrocelulósico confirió a los cueros de terminación resínica (de 18 a 800 frotos).

Finalmente, la impregnación con una resina acrílica disminuyó ligeramente la resistencia del acabado al frote seco (de 470 a 418 frotos).

No hubo otros factores significativos.

Resistencia al calor

La formulación del cubrimiento interactuó con el factor fondo, y este ha sido el único hecho significativo manifestado en este ensayo.

La tabla XI consigna los valores obtenidos, y nos señala que el tipo de acabado es el factor decisivo en cuanto a esta propiedad. En efecto, los cueros terminados con formulaciones proteínicas y poliuretánicas no sufrieron deterioro de su película por acción del calor (200°C). En cambio, aquellos que recibieron un acabado resínico mostraron un leve deterioro que se hizo un poco más pronunciado, cuando a los mismos se les aplicó un top nitrocelulósico. Esto último se atribuye a la poca resistencia al calor de la nitrocelulosa, pues en trabajos previos, se verificó que este mismo ensayo, efectuado sobre un film seco de emulsión de nitrocelulosa ya cambiaba su color original a los 150°C.

La tabla XI también nos señala, que en promedio, el fondo no incidió mayormente sobre el comportamiento del acabado sometido a elevada temperatura, en especial en el caso de formulaciones proteínicas y poliuretánicas.

T A B L A XII

VALORES DE RESISTENCIA AL IMPACTO

ABC Fondo	DE - Formulación del Cubrimiento				Promedio
	Proteínica	Resínica	Resínica + N/C	Poliuretá- nica	
1	2,8	2,5	1,5	1,2	2,0
2	2,8	1,8	2,7	0,5	2,0
3	4,0	1,0	2,8	0	2,0
4	6,3	2,3	4,5	1,0	3,5
5	4,3	2,5	3,0	0,5	2,6
6	2,3	1,3	1,8	0	1,3
7	2,8	2,5	2,2	1,0	2,1
8	1,8	1,8	1,5	0	1,3
Promedio	3,4	2,0	2,5	0,5	2,1

T A B L A XIII

VALORES DE RESISTENCIA AL IMPACTO

ABC - Fondo	F - Impregnación		Promedio
	Sin Impregnar	Impregnados	
1	2,1	1,9	2,0
2	2,8	1,0	2,0
3	2,9	1,0	2,0
4	4,3	2,7	3,5
5	0,4	4,8	2,6
6	1,6	1,0	1,3
7	3,4	0,9	2,1
8	1,7	0,8	1,3
Promedio	2,4	1,8	2,1

Resistencia al impacto (Scuff test)

El promedio general de la resistencia del acabado al impacto fue bueno (2,1). El factor de naturaleza del fondo dió nuevamente interesantes interacciones con la formulación del cubrimiento.

Los cueros terminados con una formulación poliuretánica exhibieron un excelente comportamiento (daño casi nulo), mientras que aquellos que recibieron un acabado proteínico demostraron ser los más sensibles a este ensayo. La naturaleza del fondo incidió en forma variable sobre esta propiedad.

Como se observa en la tabla XII, no mostró mayor efecto para el acabado poliuretánico, pero en los otros fondos varió en forma sustancial.

La aplicación de un top de nitrocelulosa deterioró la resistencia del acabado al impacto en algunas combinaciones de fondos.

El fondo n° 4 dió los peores resultados para cada formulación en particular.

Por otra parte, los fondos n°s 6 y 8 exhibieron el mejor valor promedio.

Asimismo, la impregnación también interactuó con la naturaleza del fondo (Tabla XIII).

En promedio, la impregnación aumentó la resistencia al impacto de la película de terminación. Pero en dicha tabla se puede observar que la naturaleza del fondo invirtió en un caso esta tendencia, y en otros, el incremento de resistencia operado. El fondo n° 5 fue el único que disminuyó la resistencia al impacto de los cueros previamente impregnados, y lo hizo en forma muy drástica.

Se trata de un butadieno metil meta acrilato, y lo notable es que los otros fondos de base butadiénica aumentaron la resistencia al impacto de los cueros impregnados.

Por último, la aplicación del fondo mediante soplete dió una resistencia promedio ligeramente superior a la exhibida

T A B L A XIV

EXTENSIBILIDAD DE LA FLOR A LA ROTURA (mm)

ABC Fondo	DE - Formulación del Cubrimiento				Promedio
	Proteínica	Resínica	Resínica + N/C	Poliuretá- nica	
1	8,8	8,6	7,7	8,1	8,3
2	7,6	8,1	8,1	8,3	8,0
3	9,2	8,1	8,8	7,8	8,5
4	8,4	8,2	9,4	8,5	8,6
5	9,0	8,0	7,9	8,2	8,3
6	8,2	8,3	8,6	7,8	8,2
7	8,2	7,8	9,1	7,7	8,2
8	8,2	8,2	8,9	7,6	8,4
Promedio	8,4	8,2	8,6	8,0	8,3

T A B L A XV

RESISTENCIA A LA FLEXION
(nº de flexiones)

DE - Formulación del Cubrimiento	F - Impregnación		Promedio
	Sin Impregnar	Impregnados	
Proteínica.....	900	600	750
Resínica.....	3 000	1 000	2 000
Resínica + N/C.....	7 500	2 500	5 000
Poliuretánica.....	700	600	650
Promedio.....	3 000	1 200	2 100

por la aplicación a felpa (1,7 y 2,5 respectivamente).

Resistencia de la flor a la rotura y del cuero al estallido

a) Extensibilidad de la flor a la rotura

En la tabla XIV se consignan los valores obtenidos para los cueros terminados. La misma señala la interacción que se manifestó entre el factor naturaleza del fondo y formulación del cubrimiento.

Como se aprecia en dicha tabla, el promedio general de extensibilidad a la rotura de la flor es bueno (8,3 mm).

Si bien no hubo grandes modificaciones en la extensibilidad de la flor, se notan ciertas tendencias. Por ejemplo, el fondo n° 4 (resina en emulsión de aceite) dio el mejor promedio, seguido muy cerca por el n° 3 y 8.

Asimismo, los valores internos de la tabla indican fluctuaciones según el fondo y cubrimiento empleado, y dan una guía de lo que al respecto se puede esperar de tales combinaciones.

Cabe recordar que la extensibilidad mínima que se recomienda para los cueros de capellada es de 7 mm y ninguno de los resultados obtenidos está por debajo de dicho valor.

b) Extensibilidad al estallido del cuero

Los únicos factores estadísticamente significativos, la formulación del cubrimiento e impregnación, exhibieron ligeras modificaciones, las cuales, del punto de vista práctico no tienen mayor importancia.

La impregnación aumentó la extensibilidad al estallido desde 10,7 mm a 10,9 mm.

Por otra parte, las formulaciones proteínica y resínica + N/C, dieron el promedio más alto (11,0 mm), seguidas por la resínica (10,7 mm) y la poliuretánica (10,2 mm).

Resistencia a la flexión de la película de acabado

Los cueros que recibieron el fondo mediante felpa die-

T A B L A XVI

RESISTENCIA A LA FLEXION
(n° de flexiones)

ABC - NATURALEZA DEL FONDO

Fondo N° 1.....	2 200
Fondo N° 2.....	1 700
Fondo N° 3.....	2 400
Fondo N° 4.....	2 400
Fondo N° 5.....	1 700
Fondo N° 6.....	2 600
Fondo N° 7.....	1 600
Fondo N° 8.....	2 200

ron mejor promedio de resistencia (2 300 flexiones), que aquellos en el cual el fondo se aplicó a soplete (1 900 flexiones).

A su vez, el aumento de la concentración de sólidos en el fondo, se tradujo en una disminución de la resistencia del acabado a flexiones repetidas (2 500 y 1 700 flexiones para 5 % y 10 % sólidos respectivamente).

El hecho más saliente en este ensayo, se verificó en la interacción de la formulación del cubrimiento con la impregnación (Tabla XV). En efecto, la impregnación redujo considerablemente la resistencia original de los cueros, y esto fue más notorio cuando se utilizó la formulación resínica con o sin top de nitrocelulosa.

Asimismo, las formulaciones proteínicas y poliuretánica confirieron a la película de acabado muy pobre resistencia a flexiones repetidas.

En cuanto a los fondos, se observó que aquellos de base butadiénica (n°s 2,5 y 7) dieron resultados bajos y similares entre sí (Tabla XVI).

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

Naturaleza del fondo

Este factor ha incidido sobre la casi totalidad de las propiedades examinadas.

En ciertos casos, las diferencias entre los distintos fondos, si bien significativas, no son en promedio muy grandes, pero ellas hácese marcadas cuando este factor interactuó con otros factores en examen. Esto último, es lo que se ha verificado en la mayoría de las propiedades estudiadas.

Asimismo, a veces se pudo establecer diferencias de conjunto para cierta naturaleza química del fondo, pero ello depende en sumo grado de las mencionadas interacciones. A continuación se suministra un resumen general.

El quiebre al doblado suave del cuero terminado es siempre importante, y el mejor promedio del fondo nº 6 (poliacrilato de bajo contenido de sólidos), sólo representa un primer puesto crítico, puesto que los fondos se ubican en forma diferente según el cuero haya sido o no impregnado.

En cuanto a los fondos de base butadiénica, (nºs 2,5 y 7) se ha comprobado que para ciertas propiedades se comportan en forma similar entre sí. Por ejemplo, exhibieron los promedios más bajos de break, resistencia al frote húmedo, y a las flexiones repetidas, y fueron ligeramente inferiores al resto en cuanto a la extensibilidad de la flor del cuero a la rotura, y resistencia de la película de acabado al impacto. Los cueros a los cuales se aplicó un fondo de base etilacrilato en emulsión de aceite (nº 4), dieron el mejor valor promedio de resistencia al frote húmedo, y esto se hizo más evidente en los cueros sin impregnar. En cambio, para el ensayo de frote seco, este fondo se comportó en forma bien diferente, esto es, obtuvo el menor valor promedio de resistencia. Asimismo, su promedio de extensibilidad a la rotura

de flor fue ligeramente superior al de los otros fondos. aunque se manifestaron diversas variantes cuando este factor interactuó con los distintos cubrimientos.

Finalmente, este fondo fue el que dio más baja resistencia del acabado al impacto, tanto en el valor promedio, como para cada uno de los cubrimientos estudiados.

Los fondos n°s 1, 3 y 8, de naturaleza acrílica, dieron resultados muy semejantes entre sí, y para la mayoría de los ensayos practicados, valores ligeramente superiores a los restantes fondos.

Formulación del cubrimiento

Este factor ha ejercido un rol predominante sobre las características del cuero terminado.

La aplicación de un top de emulsión nitrocelulósica a los cueros acabados con una formulación resínica, ha tenido varios efectos importantes: Mejoró notablemente la resistencia de la película de acabado al frote húmedo y seco, y a las flexiones repetidas. También aumentó señaladamente el brillo. Asimismo, aumentó ligeramente el break y la extensibilidad de la flor a la rotura y sólo disminuyó muy poco, la resistencia al calor y al impacto. Se demuestra entonces la conveniencia de la aplicación de este tipo de top a cueros de terminación resínica.

Los cueros terminados con poliuretanos también exhibieron muy buenos valores frente a los ensayos practicados, pero cabe señalar que esta performance no se cumplió para la resistencia a la flexión, dado que a la par que los cueros terminados con una formulación proteínica, exhibieron muy pobre promedio, por falta de adecuada adherencia del acabado.

Los cueros de terminación proteínica se comportaron de acuerdo a lo esperado. Fallaron notablemente frente a los ensayos de flexión y frote húmedo, y para los restantes se mantuvieron en un nivel moderado.

Finalmente, cabe señalar que este factor ha interactuado en diversas oportunidades con el factor naturaleza del fondo, y en ciertos ensayos, con los restantes factores en

estudio, lo cual confirma que la elección de una determinada formulación de cubrimiento implica un compromiso, que puede ser guiada en buena parte por los resultados obtenidos, teniendo siempre en cuenta las condiciones experimentales adoptadas en este estudio.

Impregnación

La impregnación del cuero mediante una mezcla de resinas acrílicas, benefició en forma notable la firmeza original de la flor del cuero, y su rasgo principal fue que éste retuvo dicha mejora luego de la aplicación del fondo y del cubrimiento final.

También mejoró ligeramente la resistencia del acabado al impacto y la extensibilidad del cuero al estallido.

Sin embargo, disminuyó a la tercera parte la resistencia original del acabado ante flexiones repetidas, y a esta diferencia debe agregarse una leve merma en la resistencia al frote húmedo y seco. Estas anomalías parecen estar conectadas a una inadecuada adherencia de la película de acabado al cuero.

Finalmente, cabe señalar que este factor interactuó en dos oportunidades y en forma interesante con el factor naturaleza del fondo (Tablas V y IX) y en una oportunidad con el factor formulación del cubrimiento (Tabla XV).

Concentración de sólidos del fondo

El aumento de la concentración de sólidos del fondo, del 5 al 10 %, se tradujo en una disminución de la resistencia a la flexión de la película de acabado.

También se apreció una tendencia a mejorar el break del cuero, aunque la misma fue de un orden muy pequeño.

En resumen, en las condiciones experimentales de este trabajo, no se aprecian ventajas con el aumento del contenido de sólidos del fondo.

T A B L A X V I I

RANKING DE LOS FONDOS

0 = muy pobre a 10 = muy bueno

Fondo N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Break.....	7	6	7	6	6	7	7	7
Brillo.....	6	5	6	6	5	5	5	5
Resistencia al frote húmedo.....	9	7	9	10	8	8	7	8
Resistencia al frote seco.....	8	6	7	6	8	6	8	8
Resistencia al calor.....	9	9	9	9	9	9	9	9
Resistencia al impacto.....	8	8	8	6	7	9	8	9
Extensibilidad de la flor a la rotu- ra.....	6	6	6	7	6	6	6	6
Resistencia a la flexión.....	4	2	4	4	2	4	2	4

T A B L A XVIII

RANKING DE LAS FORMULACIONES DE CUBRIMIENTO

0 = muy pobre a 10 = muy bueno

FORMULACION	Proteínica	Resínica	Resínica + N/C	Poliuretánica
Break.....	6	6	7	7
Brillo.....	5	3	6	8
Resistencia al frote húmedo.....	2	7	10	10
Resistencia al frote seco.....	6	2	9	7
Resistencia al calor.....	10	8	8	10
Resistencia al impacto.....	7	8	8	10
Extensibilidad de la flor a la ro- tura.....	6	6	7	6
Resistencia a la flexión.....	1	4	7	1

Aplicación del fondo

Los cueros cuyo fondo se aplicó a felpa, exhibieron mejor resistencia del acabado a la flexión, pero sufrieron una ligera disminución en su resistencia al impacto.

CONCLUSIONES

Si efectuamos un balance general, se hace evidente que las propiedades del cuero terminado dependen en mayor grado de la formulación de cubrimiento que de la naturaleza del fondo. Por supuesto, se deben tener en cuenta las interacciones de ambos factores entre sí y con otros en estudio, pero hay una clara tendencia de la formulación del cubrimiento a ser decisiva en propiedades fundamentales de la película de terminación.

La tabla XVII consigna el ranking de cada uno de los fondos estudiados frente a las propiedades examinadas, y la tabla XVIII, el correspondiente a cada formulación de cubrimiento. Ambas ilustran numéricamente lo expresado precedentemente.

Es difícil generalizar en cuanto a los fondos, pero a grandes rasgos, los tipo butadiénico fueron algo más deletéreos para ciertas propiedades; los de base acrílica moderados en su comportamiento; y los altibajos más pronunciados correspondieron al fondo de resina acrílica en emulsión de aceite.

En lo referente a la formulación del cubrimiento, se puede concluir que tanto la adición extra de caseína, como la utilización exclusiva de resinas en el acabado, no es conveniente.

Los pobres resultados de resistencia a la flexión, al frotamiento húmedo y al impacto, observados para los cueros de terminación proteínica, no están compensados por un incremento en la resistencia al frote seco. Asimismo, el cubrimiento resínico, si bien confirió al cuero mejor resistencia al

frote húmedo y flexión, falló exageradamente frente al frotamiento seco y fue más sensible a la acción del calor. La aplicación a este tipo de acabado de un top de emulsión nitrocelulósica obvió en forma contundente estos problemas, y mejoró notablemente las otras propiedades.

El acabado poliuretánico, cumplió una buena performance frente a los ensayos efectuados, salvo en el caso de flexiones repetidas, donde se constató una pobre resistencia.

Al respecto cabe señalar que hemos comprobado que cueros con esta terminación, provenientes de diferentes curtimientos, también exhiben pobre resistencia.

En nuestra opinión, esto se debe atribuir a una formulación incorrecta del acabado (en especial, la concentración del catalizador), y no a los solventes empleados como se ha sugerido en ciertas oportunidades.

La impregnación del cuero es evidentemente un compromiso. La firmeza de la flor del cuero, es incuestionablemente incrementada por este tratamiento pero en oposición a ello, se observa una acentuada disminución en la resistencia a la flexión de la película de acabado. También hemos verificado que el 90 % de los cueros que fallaron en el ensayo de plegado a baja temperatura (-5°C), habían sido impregnados.

Estos datos y los obtenidos sobre el particular en trabajos previos (1, 2, 3, 4), nos ha inducido a la programación de un extenso estudio sobre impregnación, que actualmente se encuentra en pleno desarrollo.

La concentración de sólidos del fondo y su método de aplicación, no han aportado mayores variantes en la propiedades del cuero terminado.

Como acotación final cabe señalar que sólo un tipo de cuero fue usado, y un único agente recurtiente. Los valores absolutos obtenidos en este estudio podrían ciertamente variar para otro tipo de cuero, pero se espera que aquellos que estén directa o indirectamente interesados en la terminación del cuero, puedan encontrar en este trabajo una guía hacia exitosos esfuerzos.

Los autores agradecen a los Tcos. Qcos. D. Egüen y L.

Lasta, la colaboración prestada en la ejecución de este trabajo, y a la Curtiembre Ventura Hnos. las facilidades brindadas para la terminación de los cueros de formulación poliuretánica.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Landmann A. W. y A. Sofía - British Leather Manufacturers' Research Association Laboratory Reports, XLV, nº 2, 261-275, 1966. Egham, Surrey, Inglaterra.
- 2.- Landmann A. W. y Sofía A. - Idem. XLVI, nº 1, 103-129, 1967.
- 3.- Landmann A. W. y Sofía A. - Idem. XLVI, nº 1, 131-146, 1967. LEMIT 1, 1969 (Serie II, nº 119).
- 4.- Sofía A. Angelinetti A. R. - Trabajo inédito.
- 5.- Fisher R.- Statistical Methods for Research Works, Edinburgh, 1936.
- 6.- Yates F. - The Design and Analysis of Factorial Experiments, England, 1958.
- 7.- Mitton R. G. y Morgan F. R. - Biometrika, 46, 251, 1959.
- 8.- Barnard M. M. - Journal of the Royal Statistical Society, III, nº 2, 195, 1936.
- 9.- Norma S.L.F. 5 - Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.
- 10.- Landmann A. W. y Thomson R. - J. Soc. Leath. Tr. Chem., 47, 431, 1963.
- 11.- Norma S.L.F. 2 - Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.
- 12.- Normas S.L.P. nº 15 y 16 - Idem.
- 13.- Norma S.L.P. 9 (I.U.P./9) - Idem.
- 14.- Norma S.L.P. 14 (I.U.P./20) - Idem.

Nota.- Este trabajo mereció el 1er. Premio en el Concurso X Aniversario de la Asociación Argentina de los Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero (noviembre 1969). Fue publicado en la Revista de dicha asociación, Vol. 11, 43/63, 1970.

LA MICROSCOPIA Y EL CUERO

**Lic. Víctor D. Vera
Tco.Qco. Raúl García**

Serie II, nº 162

INTRODUCCION

A fines del siglo pasado en varios países europeos y en los Estados Unidos de Norteamérica, se comenzó a utilizar el microscopio como un aliado irreplaceable para el estudio íntimo de pieles y cueros, como así también para resolver diversos problemas que se presentan en la industria de curtiembre. En la segunda década de este siglo, en Inglaterra se desarrolló un método de evaluación de calidad de pieles y cueros por medio del microscopio. Actualmente, diversos Centros de Investigación, fábricas de productos auxiliares y ciertas curtiembres (una en nuestro país), utilizan constantemente este equipo para el estudio y control de materias primas, procesos y productos.

En vista de la necesidad de desarrollar esta técnica, el CITEC encaró los pertinentes estudios, equipamiento y entrenamiento de su personal, y está ahora en condiciones de poder brindar a la industria curtidora, el apoyo técnico que ella solicita. Asimismo, utiliza este recurso en sus trabajos de investigación.

A continuación, se efectuará una breve reseña sobre las principales aplicaciones de este instrumento. Los temas a tratar son los siguientes:

- 1.- Método de evaluación microscópica.
- 2.- Estudio y calidad de la materia prima piel.
- 3.- Calidad de cueros y control de procesos.
- 4.- Estudio de defectos.

METODO DE EVALUACION MICROSCOPICA

El cuero está integrado principalmente por fibras de colágeno o haces fibrosos cuyo entrecruzamiento constituye la estructura fibrosa. Las propiedades físicas del cuero son resultantes de la suma de las propiedades físicas de las fibras y del modelo de tejido. Es posible entonces estimar con cierto grado de seguridad, la calidad de un cuero mediante el examen de la apariencia de su estructura fibrosa.

La evaluación microscópica se realiza por comparación con fotos patrones las que son obtenidas en condiciones standard y que reciben una clasificación determinada para cada uno de los caracteres evaluados. Es conveniente establecer los patrones para cada tipo de curtido (cromo, vegetal, etc.) y en caso necesario, para algún proceso en particular, a fin de facilitar el estudio de las variaciones estructurales.

Para obtener fotomicrografías de cueros de gran espesor se elige la zona central del corium. En el caso de los cueros delgados (capellada), se obtienen fotomicrografías de todo el espesor.

Las microsecciones se cortan en sentido perpendicular a la superficie del cuero paralela al sentido de los pelos.

Cuando se evalúa una estructura fibrosa se examinan dos aspectos:

- a) Lo concerniente al modo como se entrecruzan los haces fibrosos, esto es, su ordenación, ángulo y compacidad del tejido, etc.
- b) Las condiciones inherentes a las fibras, por ejemplo, determinación, plenitud y división de los haces fibrosos.

Para simplificar la comparación de las diferentes mues-

tras se adopta un sistema de clasificación numérica, entre 0 y 8 (propiedad en su menor y mayor expresión).

En la figura 1 se muestra un esquema de la disposición de haces fibrosos y su constitución (fibras y fibrillas).

A continuación haremos una breve descripción de las propiedades que se evalúan.

Determinación

La determinación de un haz fibroso es la expresión de su vigor y solidez acoplada con una sugestión de tensión en su apariencia general. En la figura 2 se aprecia una determinación decreciente de izquierda a derecha.

Angulo de tejido

Es el ángulo que los haces fibrosos forman con la superficie de la flor (figura 3). Naturalmente, no todos los haces forman un mismo ángulo y para juzgar esta característica se toma un promedio. En el primer esquema (arriba a la izquierda) se ve un ángulo de tejido muy bajo con haces fibrosos paralelos a la superficie del cuero; en el segundo, tercero y cuarto esquema, se aprecian ángulos de tejido inferiores, cercanos y superiores a 45°.

División y separación

La división está indicada por las líneas que se extienden a lo largo de las fibras, y las características de la sección transversal de las mismas.

La separación se reconoce porque los bordes de los haces son menos netos, y además por un distanciamiento entre las fibras en los extremos de los haces. En la figura 4 se aprecian los siguientes ejemplos: A, poca división y sin separación. B, poco divididos pero separados. C, muy divididos y sin separación. D, muy divididos y separados.

Compacidad

Esta propiedad se refiere al tejido fibroso. En un te-

jido compacto los haces fibrosos se entrecruzan en forma apretada sin dejar espacios intermedios. Los haces tienen bordes muy finos y generalmente muestran una moderada división. En la figura 5 se aprecia una compacidad decreciente de izquierda a derecha.

Ordenación

En un tejido ordenado los haces fibrosos no varían mayormente de tamaño y grado de división, y se entrecruzan en forma regular. Un tejido ordenado, en otras palabras, tiende a repetirse.

En la figura 6, se puede apreciar un tejido ordenado a la izquierda y otro desordenado a la derecha.

Plenitud y turgencia

La plenitud y turgencia están relacionadas al tamaño aparente de las fibras y haces fibrosos. Los haces fibrosos presentan turgencia cuando aparecen hinchados, siendo su anchura mayor que la que poseían en estado natural.

Los haces con plenitud son anchos por su propia estructura, esto es, no atribuible a una acción hinchante (encalado, etc.). En el esquema izquierdo de la figura 7, se observa un tejido de haces turgente, y a la derecha un tejido de haces plenos.

Enderezamiento

Está relacionado con el grado de curvatura de las fibras, y a su vez por la presencia o no de bordes sinuosos (figura 8).

ESTUDIO Y CALIDAD DE LA MATERIA PRIMA PIEL

Las técnicas de tinción diferencial o la observación directa sin tinción, utilizando óptica de contraste de fase, permite el estudio de las estructuras íntimas de los tejidos constitutivos de la piel; evaluar la importancia relativa de

los mismos de acuerdo a la práctica de curtiembre; estudiar las variaciones según las condiciones de conservación, y observar las características particulares del animal del cual proviene (raza, edad, sexo).

Como es bien conocido, y se puede apreciar en la figura 9 (piel vacuna, sin tinción) la estructura de la piel varía sustancialmente a través de su espesor. En la parte superior se puede apreciar la zona denominada flor que abarca aproximadamente hasta el nivel de las raíces de los pelos. Esta parte, además de los diversos elementos histológicos del sistema glandular, del sistema venoso y arterial, del tejido muscular, etc. posee una fina estructura formada por tejido colagénico. En esta zona, y a diferencia con el corium, no es posible discernir en esta fina estructura un patrón o esquema de distribución.

Hacia el centro de la piel se observa principalmente el tejido colagénico formado por fibras y haces de fibras (ver figura 1). Estos haces van disminuyendo paulatinamente de tamaño y ángulo de entrecruzamiento hacia el lado carne de la piel, donde se pueden observar haces de pequeño diámetro que corren casi paralelamente a la superficie de la misma. Esta disposición particular explica la menor resistencia a la tracción de los descarnes cuando son obtenidos de la zona central del corium, donde la estructura fibrosa, como se mencionó anteriormente, es de ángulo de tejido elevado.

La figura 10 (piel vacuna fresca, tinción para evidenciar estructura celular), permite apreciar los diferentes tejidos constitutivos de la capa flor: músculo, erector pili (A), pelo (B) y tejidos relacionados, glándulas (C) y unión de la capa flor con el corium. También se puede apreciar sobre la capa flor la epidermis (D), que será eliminada posteriormente junto con algunos de los elementos mencionados en los procesos de ribera.

El estudio de la distribución e importancia de los diferentes tejidos constitutivos de la piel permite explicar las características particulares del comportamiento de diversos tipos de pieles durante los procesos de curtición, y propiedades específicas de los cueros obtenidos.

Así por ejemplo, en la figura 11 se muestra la microsec-

ción de una piel seca de cabra (teñida para evidenciar estructura celular), donde es evidente la gran proporción de capa flor que tiene en relación con la que presenta una piel vacuna (comparar con la figura 9), como así también la figura de su tejido colagénico.

Estas y otras propiedades posibilitan la obtención de un cuero con las características por todos conocidas.

Por otra parte, la carencia de cohesión entre la capa flor y el corium, verificada en pieles ovinas, está motivada por la acumulación excesiva de lípidos en dicha zona de unión, que son eliminados en el transcurso de los procesos de curtición.

Dado que las pieles a partir del momento del desuello permanecen cierto tiempo conservadas o no hasta que ingresan a los procesos de ribera, sus características estructurales sufren modificaciones de diferente grado, que en última instancia repercuten sobre su calidad.

Estas modificaciones son factibles de ser evaluadas mediante técnicas microscópicas, que incluyen tinciones especiales, y permiten clasificar las pieles de acuerdo a la mayor o menor importancia de los cambios operados. Así por ejemplo, se puede estudiar la presencia y nivel de penetración de las bacterias, su influencia sobre los lípidos, la unión de la dermis y epidermis, etc.

En la figura 12, en su parte superior se verifica la ausencia de la epidermis (comparar con la figura 10, referencia D), ocasionada por las enzimas segregadas por los microorganismos que actuaron principalmente sobre la capa basal de la epidermis.

Otra manifestación de la acción negativa de estos microorganismos, se puede estudiar mediante el uso de tinciones para lípidos, dado que ellos los degradan. Esto se puede evidenciar por medio de la tinción con Sulfato de Azul Nilo, que toma color rosado con grasas neutras no degradadas (figura 13, parte inferior) y azul cuando las grasas poseen cierta cantidad de ácidos libres producidos por degradación (figura 14, manchas oscuras en su zona central).

CALIDAD DE CUEROS Y CONTROL DE PROCESOS

Así como determinados ensayos físicomecánicos nos permiten obtener una idea sobre el posible comportamiento del cuero durante su uso, la evaluación microscópica también posibilita predecir la futura performance de un cuero.

El tipo de estructura fibrosa requerida a un cuero variará por supuesto según el uso a que se destine.

Por ejemplo, un cuero para suela deberá poseer un ángulo de tejido mediano que equilibrará su resistencia a la tracción y el desgaste abrasivo. En un cuero para correa, a la par de un ángulo de tejido mediano debemos hallar gran cantidad de divisiones entre fibras y fibrillas suficientemente separadas como para permitirles deslizarse fácilmente la una sobre la otra.

Existen sobre el particular numerosos ejemplos, y lo que se ha querido exponer, es simplemente la utilidad del microscopio al respecto. Por otra parte, y utilizando estas correlaciones estructura fibrosa-calidad cuero, es posible modificar las variables de los procesos de curtición de manera de alcanzar una estructura determinada, puesto que se conoce la incidencia de cada uno de los procesos. Volviendo al ejemplo del cuero para suela, es sabido que el ángulo de tejido queda principalmente determinado por el proceso de encalado.

Presentaremos aquí algunas observaciones complementarias.

En el encalado, con baños cortos, es posible determinar por observación microscópica, cuál es el tiempo necesario para que los agentes químicos atraviesen totalmente el espesor de la piel, para así luego proseguir con el agregado del agua necesaria para completar este proceso. La figura 15 corresponde a una microsección de una piel vacuna donde aún no se ha completado el cruce de los agentes de encalado (zo-

na central más clara), y donde también es factible evaluar la acción depilatoria hasta ese momento.

En una piel purgada se puede estimar la acción ejercida por las enzimas sobre el tejido elastina. La figura 16 revela un tejido elastina sin aparente degradación, en un corte micrográfico de la capa flor de una piel de conejo purgada.

En la figura 17 es posible estudiar el nivel de penetración de un recurtiente vegetal en un cuero vacuno curtido al cromo. En forma similar se puede apreciar la penetración de un determinado colorante, o mediante el uso de tintaciones especiales, la penetración de sustancias grasas luego de la nutrición.

Con respecto al acabado del cuero hay infinidad de posibilidades. Desde medir la penetración de un polímero impregnante, hasta el espesor de la película final de un cuero charol poliuretánico, espesor éste que se aprecia muy bien en la figura 18.

Asimismo, se pueden controlar diversas operaciones en la fabricación de artículos de cuero: el cementado de correas, vulcanización de zapatos, etc.

ESTUDIO DE DEFECTOS

Se puede decir que la historia del cuero se encuentra en gran parte escrita en la apariencia de sus fibras, y la relación que existe entre calidad y estructura fibrosa permite un diagnóstico de los defectos de las muestras en todas las etapas de fabricación, desde la piel recién obtenida hasta el cuero ya terminado.

Por ejemplo en la figura 19 se muestra la microsección de un cuero de cabra manchado a causa de un ataque por microorganismo durante el proceso de conservación.

Las figuras 20, 21 y 22 representan 3 defectos dife-

rentes que a simple vista se manifiestan de igual forma, esto es, como pequeñas zonas brillantes en la capa de acabado. En la figura 20 se aprecia que estos defectos son originados por el depósito de partículas sólidas sobre la película de poliuretano; lo que evidentemente ocurrió luego de la aplicación del acabado. La figura 21 muestra un defecto similar pero que ahora es originado por burbujas, y una aparente falta de homogeneidad de la película. En la figura 22, el defecto fue causado por fibras de cuero sueltas no eliminadas por un correcto despolvado previo al acabado.

Existe también la posibilidad de identificar defectos en el cuero causados durante la vida del animal. Se obvia aquellos visibles a simple vista (marca de fuego, espinillo, etc.) y en la figura 23, se ilustra un caso de cuero dañado por parásitos.

Otro tipo importante de defecto de factible evaluación, es el causado por la migración de sales en el cuero. La figura 24 muestra el nivel de migración de sales que, provenientes del lado carne, se desplazan hacia el lado flor, y en la figura 25 se aprecia el arribo de las sales a la superficie flor en la zona dañada del cuero. Se trata de un cuero para capellada proveniente de un zapato con eflorescencias. En este caso se pudo afirmar que dichas sales no provinieron del cuero aludido, sino de los otros materiales constitutivos del calzado.

CONCEPTOS FINALES

De lo expuesto se manifiesta claramente el hecho de que el microscopio es un elemento que debe considerarse indispensable en los establecimientos de curtiembre. También es evidente que ello requiere personal de cierto grado de adiestramiento, y por supuesto, contar con un equipo que permita cubrir las necesidades mínimas.

Como ya se ha expresado, la industria curtidora puede

solicitar al CITEC el apoyo técnico que le sea necesario. Así mismo, también puede enviar uno de sus técnicos para que sea adiestrado convenientemente en dicho Centro. Cabe mencionar que actualmente son numerosas las consultas que han sido evacuadas en el CITEC, y que le han formulado no sólo establecimientos de curtiembre, sino también firmas de productos auxiliares, y de la industria del calzado.

REFERENCIAS

- (1).- Las figuras 1 a 8 inclusive, son reproducciones del libro "Hides, Skins and Leather under the Microscope", editado por la British Leather Manufacturers' Research Association (BLMRA), Egham, Surrey, Inglaterra.
- (2).- Las figuras 9 a 25 inclusive, pertenecen a diversos estudios y asesoramientos realizados en el CITEC (archivo fotomicrográfico).

Nota.- Los autores agradecen al Dr. A. Sofía el asesoramiento brindado en el presente trabajo.



Fig. 1.- Esquema simplificado del tejido colagénico



Fig. 2.- Determinación de haces fibrosos

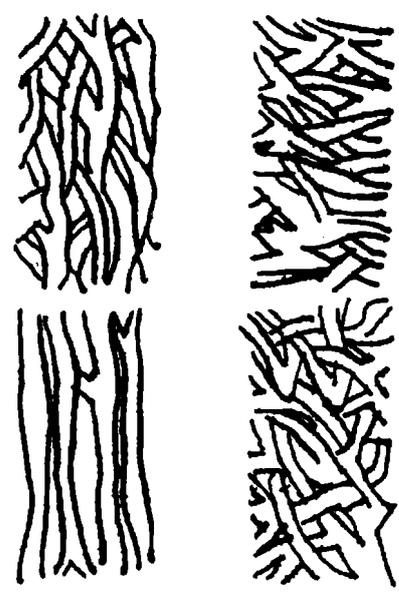


Fig. 3.- Angulos de tejidos

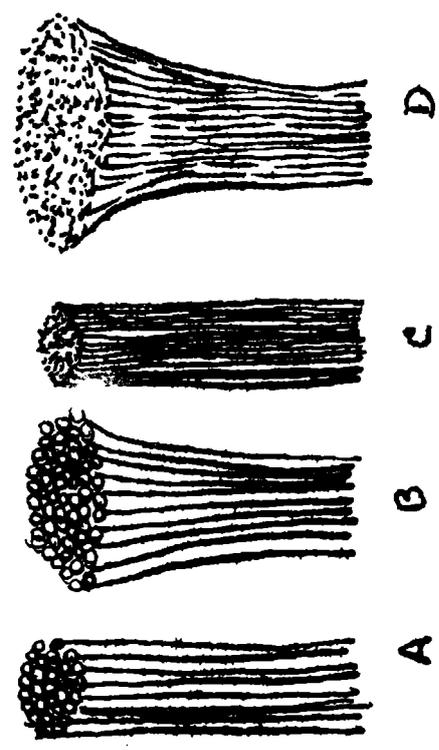


Fig. 4.- División y separación de un haz fibroso



Fig. 5.- Compacidad

Fig. 6.- Ordenación de un tejido colagénico



Fig. 7.- Plenitud y turgencia

Fig. 8.- Enderezamiento

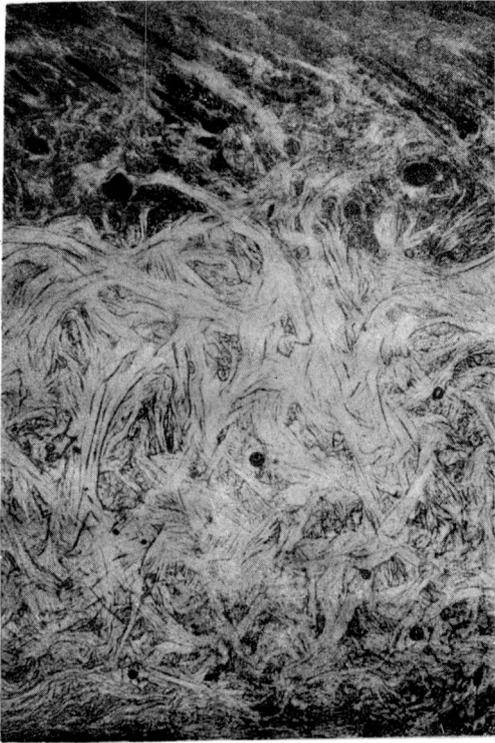


Fig. 9.- Piel vacuna fresca, sin tinción

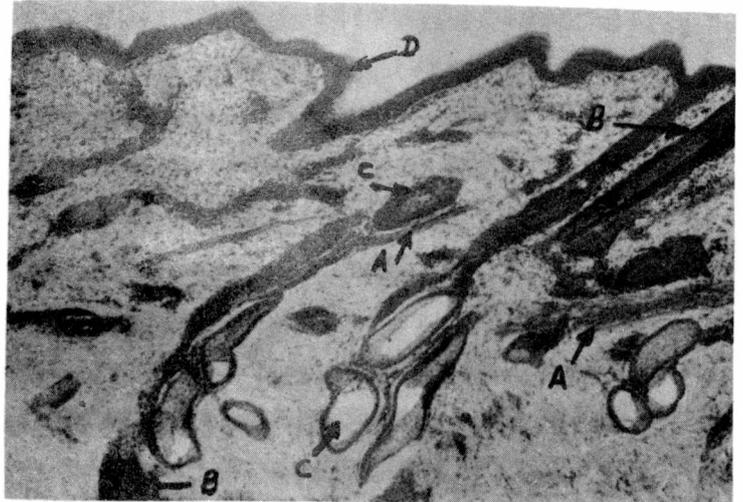


Fig. 10.- Piel vacuna fresca; estructura celular

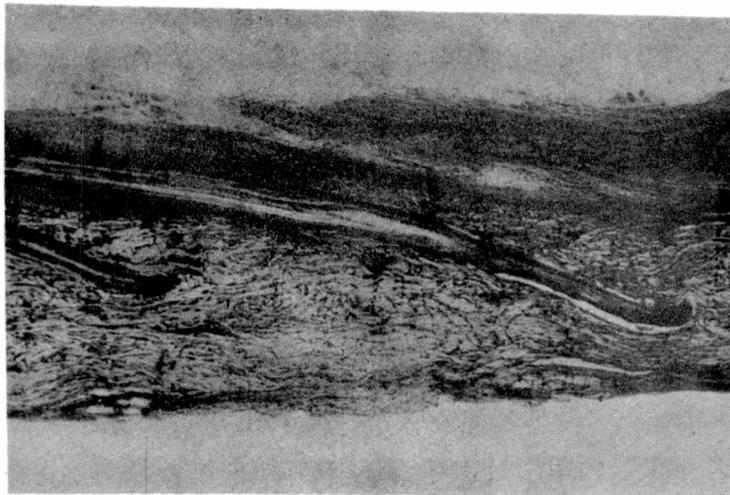


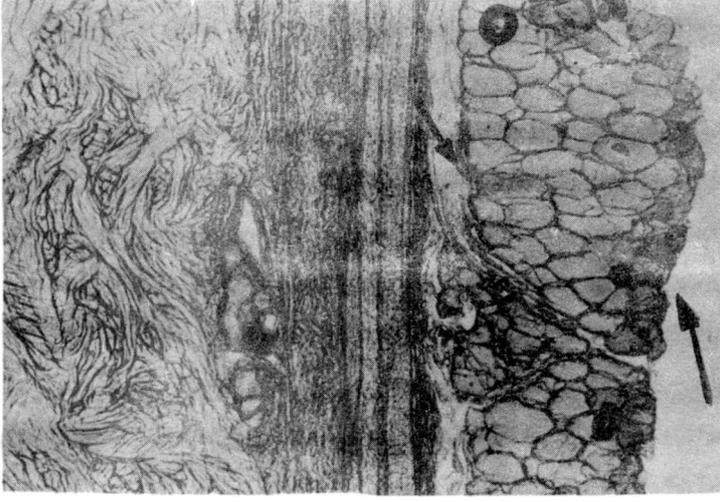
Fig. 11.- Piel de cabra seca; estructura celular



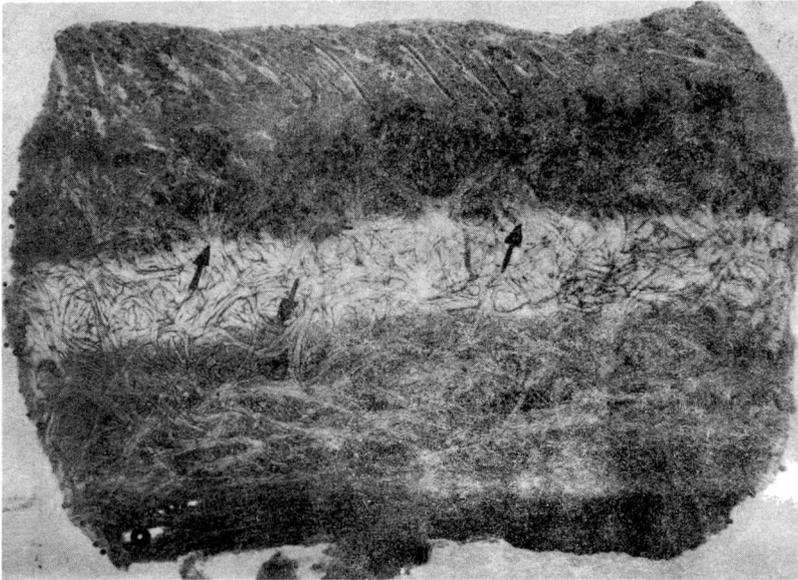
**Fig. 12.- Piel vacuna; conservación
deficiente**



**Fig. 14.- Piel vacuna fresca; conser-
vación deficiente, lípidos de-
gradados**

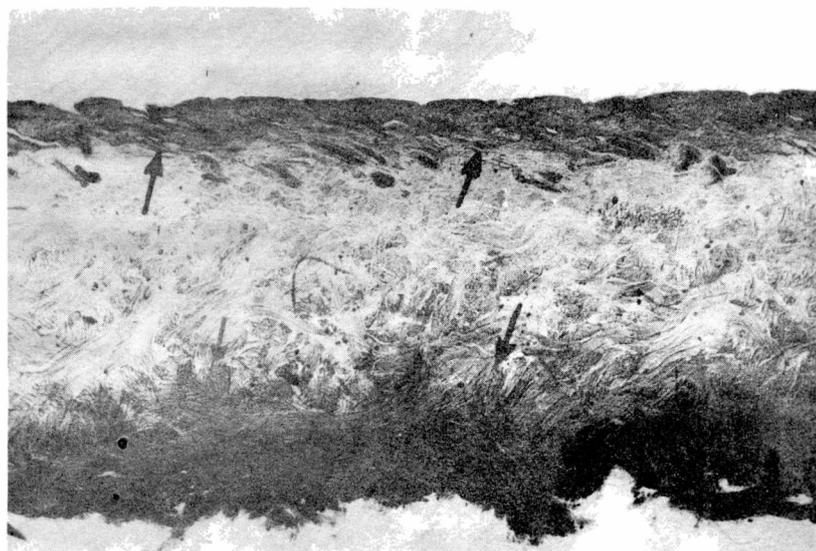
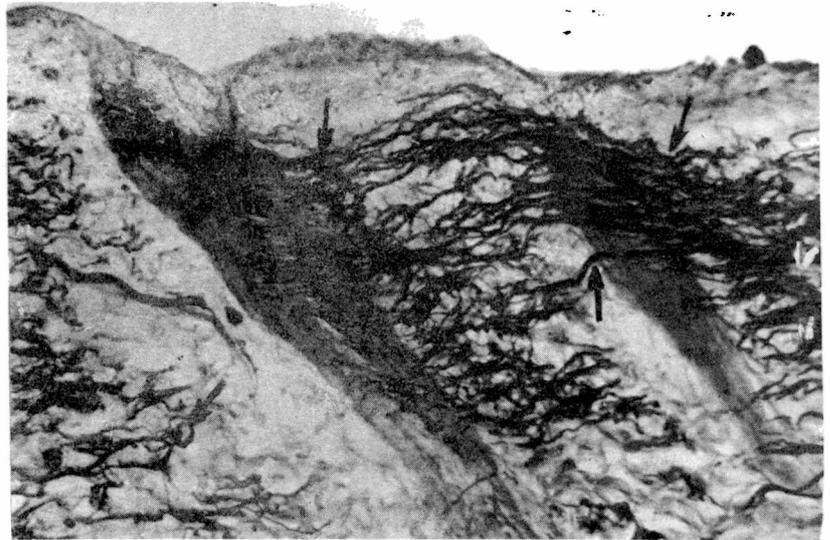


**Fig. 13.- Piel vacuna fres-
ca; lípidos no degradados**



**Fig. 15.- Piel vacuna;
proceso incompleto de
encalado**

**Fig. 16.- Piel de co-
nejo purgada; elastina**



**Fig. 17.- Cuero vacuno pa-
ra capellada; penetración
del recurtiente**

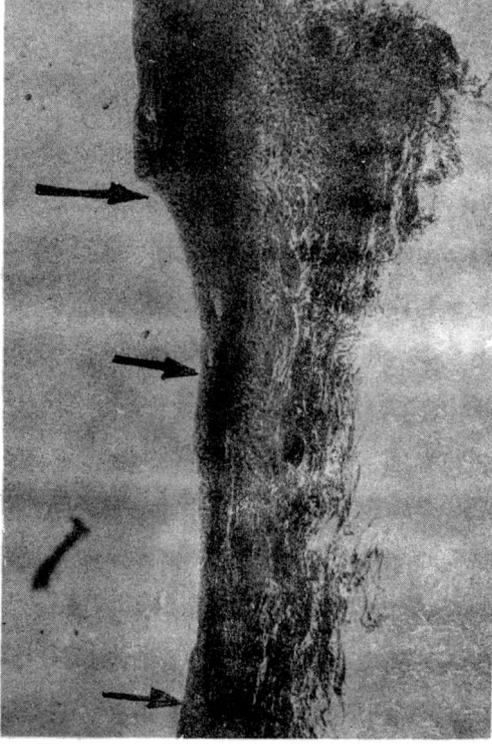


Fig. 19.- Cabritilla; manchas



Fig. 18.- Cuero charol poliuretánico; espesor de la película de acabado

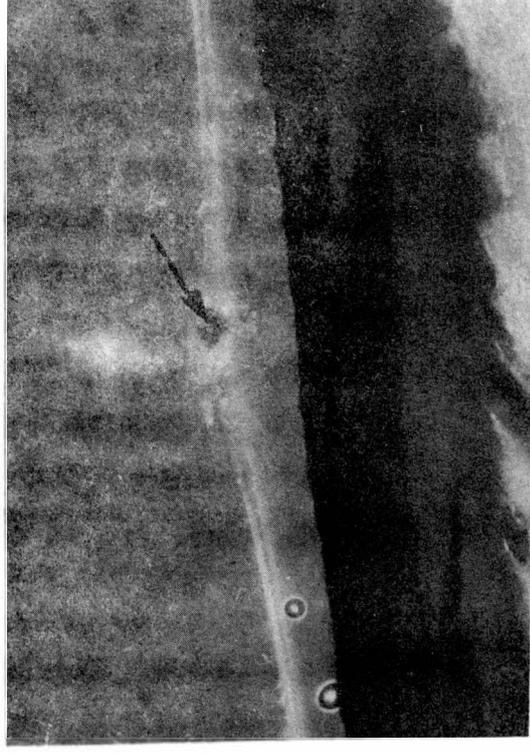
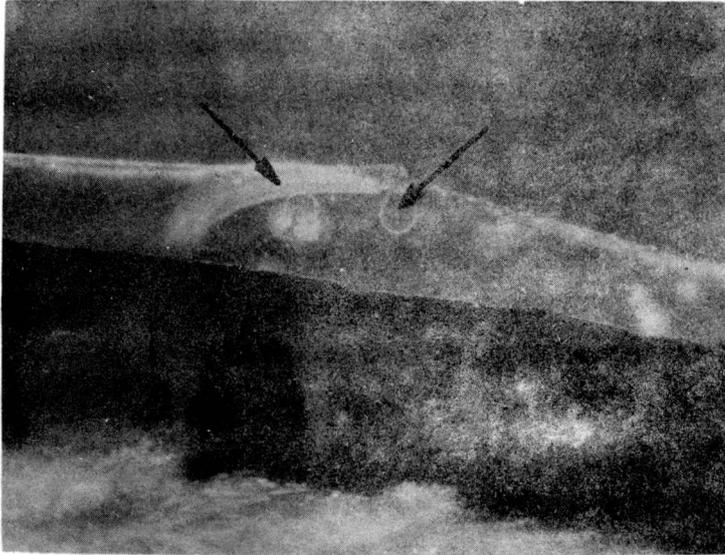
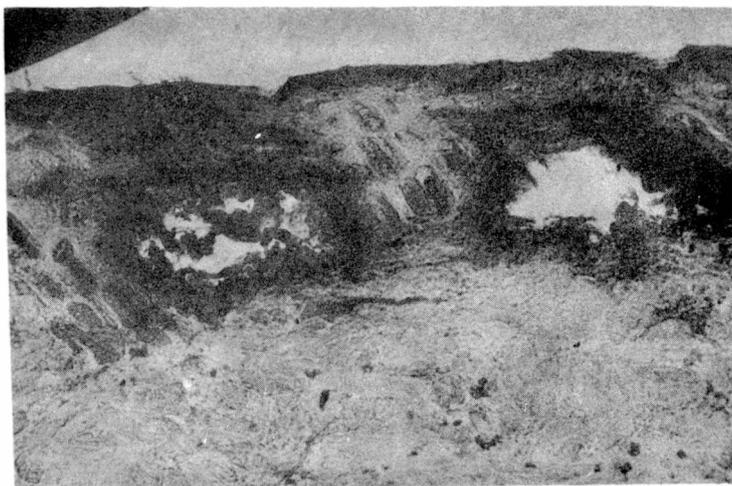


Fig. 20.- Cuero charol; película de acabado con defecto (partículas sólidas)



**Fig. 21.- Cuero charol; pelí-
cula de acabado con defecto:
falta de homogeneidad**

**Fig. 22.- Cuero charol; pelí-
cula de acabado con defecto:
fibras de cuero**



**Fig. 23.- Cuero vacuno cur-
tido al cromo: parásitos**

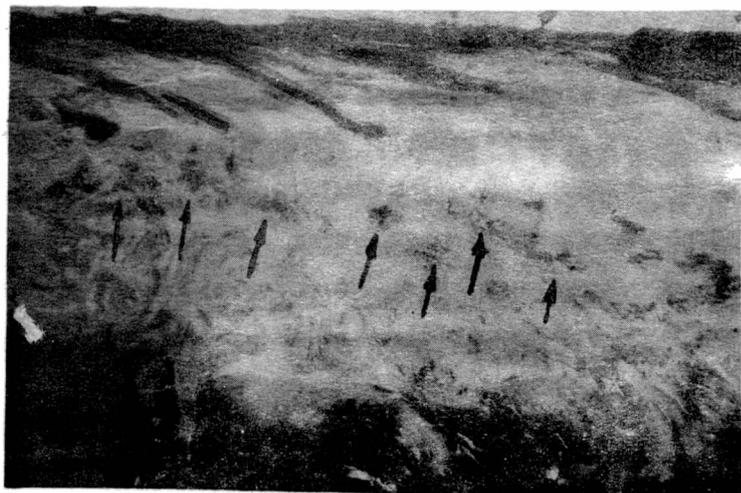


Fig. 24.- Cuero para ca-
pellada: migración de sa-
les

Fig. 25.- Cuero para ca-
pellada: eflorescencias
salinas



Landmann A. W. and Sofia A.

THE INFLUENCE OF RETANNAGE, DRYING AND METHOD OF FINISH APPLICATION ON THE CHARACTERISTICS OF THE FINISHED LEATHER

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1970, 1/30 (Serie II, n° 159).

Pad and spray methods of applying finishes have been compared with airless spray gun and curtain coating with two levels of vegetable retannage, two types of fat-liquor and air or vacuum drying.

It has been shown that the methods of application affect nearly all the characteristics examined such as break, whiteness, gloss and flex resistance of the finish.

Foaming was less with finishes containing more casein but their flex resistance was lower. A previously unrecognised type of fault is one in which leather finish will withstand the double bend test, but splinter similarly to cold cracking when hit at normal temperatures.

Landmann A. W. and Sofia A.

THE EFFECT OF RETANNAGE AND NATURE OF THE FINISH ON WATER VAPOUR PERMEABILITY AND OTHER CHARACTERISTICS OF THE FINISHED LEATHER

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1970, 31/81 (Serie II, n° 160).

A number of retannages have been compared with an unretanned control after applying acrylate, butadiene acrylonitrile/polyvinylidene chloride and nitrocellulose finishes by normal pad and spray or airless spray techniques. It has not found possible to relate water vapour permeability with the percentage set achieved in the laboratory performing test.

There is some evidence that preforming results in a reduction in break and a loss of flexibility of the finish. Impregnation with an acrylate resin reduces water vapour permeability and the percentage set in preforming but prevents the reduction in break due to preforming.

C.D.U. 675.026

Landmann A. W. y Sofía A.

INFLUENCIA DEL RECURTIDO, SECADO Y METODO DE APLICACION DEL ACABADO SOBRE LAS CARACTERISTICAS DEL CUERO TERMINADO

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1970, 1/30 (Serie II, n° 159).

Se han comparado los métodos tradicionales de aplicación del acabado (felpa y soplete de aire comprimido), con los nuevos métodos que emplean el soplete sin aire comprimido (airless spray gun) y la máquina de cortina (curtain coating machine), sobre cueros recurtidos a dos concentraciones diferentes, curtidos con distintos tipos de aceite y secados al aire o mediante el empleo de vacío.

Los métodos de aplicación del acabado inciden sobre la casi totalidad de las propiedades examinadas (firmeza de la flor, brillo, resistencia a la flexión) del producto final.

Un nuevo tipo de falla, similar a la que ocurre a baja temperatura, puede originarse al golpear el cuero a temperaturas normales, las cuales son lo suficientemente amplias como para que éste resista un ensayo de doble plegado.

C.D.U. 675.026

Landmann A. W. y Sofía A.

LA INCIDENCIA DEL AGENTE RECURTIENTE Y DE LA NATURALEZA DEL ACABADO SOBRE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA Y OTRAS CARACTERISTICAS DEL CUERO TERMINADO

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1970, 31/81 (Serie II, n° 160).

Cueros curtidos al cromo fueron recurtidos con diferentes agentes, y luego se les aplicó acabados acrílicos, nitrocelulósicos o de butadieno-acrilonitrilo/cloruro de polivinilideno, mediante felpa y soplete o mediante soplete sin aire comprimido.

El porcentaje de deformación permanente alcanzado por el cuero en la operación de premoldeado no exhibió relación alguna con su permeabilidad al vapor de agua. Hay cierta evidencia de que el premoldeado reduce la flexibilidad del acabado, agudizando al mismo tiempo la formación de arrugas.

La impregnación del cuero con una resina acrílica disminuyó su permeabilidad al vapor de agua y el porcentaje de deformación permanente, pero previno la formación de arrugas durante el premoldeado.

U.D.C. 675.026

Sofía A., Vera V. D. and Vergara J. A.

THE INFLUENCE OF BOTTOM AND TOP COATS FORMULATION ON THE CHARACTERISTICS OF THE FINISHED LEATHER

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1970, 83/113 (Serie II, nº 161).

Eight bottom resin emulsions applied by pad or spray have been examined with four different finishes.

Leathers with and acrylate bottom resin showed better break and flexibility than those with butadiene bottom resin. On the other hand, it has been shown that the type of finish affects nearly all the characteristics examined.

Impregnation with an acrylate resin has been found to give improved break and scuff resistance, but decreased wet and dry rub fastness and flex resistance.

Other properties examined include the heat resistance of the finish. Lastometer distension at grain crack, water absorption, etc.

U.D.C. 675:578.6

Vera V. D. and García R.

LEATHER MICROSCOPY

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1970, 115/141 (Serie II, nº 162).

The use of the microscope and the interpretation of observations made with it are described in this paper.

Leather microscopy is considered under four broad headings: microscopical assessment methods; the quality of raw hides and skins; the control of different processes and the quality of the final leather; and microscopy of hide and leather faults.

C.D.U. 675.026

Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.

INFLUENCIA DE LA FORMULACION DEL FONDO Y DEL CUBRIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO TERMINADO

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1970, 83/113 (Serie II, nº 161).

Se estudiaron ocho fondos aplicados a felpa o soplete conjuntamente con cuatro formulaciones de cubrimiento diferentes.

Los cueros terminados con fondos de tipo acrílico dieron resultados muy semejantes entre sí y ligeramente superiores a los otros fondos examinados. La formulación de cubrimiento incidió en la totalidad de las propiedades estudiadas y ha interactuado con la mayoría de los factores incluidos en este trabajo.

La impregnación con resinas acrílicas mejoró la firmeza original de la flor del cuero, pero disminuyó la resistencia de la película de acabado al frotamiento húmedo y seco y a flexiones repetidas.

C.D.U. 675:578.6

Vera V. D. y García R.

LA MICROSCOPIA Y EL CUERO

LEMIT (La Plata, Argentina), 2-1970, 115/141 (Serie II, nº 162).

Se efectúa una reseña de las particulares ventajas que ofrece el uso del microscopio para el estudio de diversos problemas vinculados a la tecnología del cuero.

El trabajo comprende cuatro capítulos, en los que se hace referencia a los métodos de evaluación microscópica, al estudio y calidad de la materia prima piel, a la calidad de cueros y control de procesos, y, finalmente, al estudio de los defectos de pieles y cueros.

ESTUDIOS SOBRE TECNOLOGIA DEL CUERO

I. TRABAJOS PUBLICADOS

- Calidades y deficiencias comparativas de la suela fabricada en la Argentina; futuras perspectivas. E. Mezey. LEMIT, serie II, n° 12, 1947.
- Características de algunas suelas para calzado de producción nacional deducidas de su análisis previa división en capas. A. Giacomí. LEMIT, serie II, n° 20, 1947.
- Encogimiento hidrotérmico y composición química de la suela en las distintas fases del curtido. V. Rascio. LEMIT, serie II, n° 24, 1948.
- Estudio comparativo de productos de industria nacional; suelas para calzado. H. Giovambattista, A. Giacomí y V. Rascio. LEMIT, serie II, n° 31, 1949.
- Estudio sobre curtido vegetal en las condiciones utilizadas en la República Argentina. Influencia del pH en el curtido con extracto de quebracho sulfitado. H. Giovambattista, A. Giacomí y W. Palavecino. LEMIT, serie II, n° 37, 1950. Presentado al V Congreso Sudamericano de Química, Lima, Perú, 1951.
- Estudio sobre curtido vegetal en las condiciones utilizadas en la República Argentina. Curtido mixto con extracto de quebracho directo y sulfitado. H. Giovambattista, A. Giacomí y W. Palavecino. LEMIT, serie II, n° 45, 1952; *Industria y Química*, 14, 262, 1952.
- Water absorption of vegetable tanned sole leather. H. Giovambattista and A. Giacomí. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 51, 283, 1956; LEMIT, serie II, n° 58, 1956.
- Precurtido al cromo en el curtido con extracto de quebracho. Características físicas y químicas del material obtenido. H. Giovambattista. *Revista Química Industrial*, X, 3, n° 2, 480, 1957 (Uruguay). Presentado a las IV Sesiones Químicas Rioplatenses, Montevideo, abril 1957.
- Curtición combinada cromo vegetal en la elaboración del cuero para suelas. II. Ensayos en planta. H. Giovambattista, N. Lacour y C. A. Bernardi. *Industria y Química*, 20, (4), 434, 1960. Presentado al VII Congreso Latinoamericano de Química, México, 1959 y a las V Sesiones Químicas Rioplatenses, Buenos Aires, 1959.
- Proceso del curtido al cromo. Estudio del mecanismo cinético en base al agotamiento de la fase externa. I y II. A. Soffa. *Rev. Facultad Ciencias Químicas U.N.L.P.*, 34, 173, 1962-63. Presentado a las IX Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960.
- Procedimiento de insolubilización de materias hidrosolubles del cuero e influencia sobre sus propiedades. III parte. H. Giovambattista y H. R. Moggia. Comisión de Investigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1961-62, 731, 1963. Presentado al 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan de Puerto Rico, 1961.
- Proceso de secado de cueros de curtición vegetal. R. Vodanovich, H. Giovambattista y J. J. Ronco. Comisión de Investigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1962, 739, 1963. Presentado al 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan de Puerto Rico, 1961.
- Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. III. Influencia de la concentración de cromo y de la concentración y naturaleza de la sal neutra adicionada al baño curtiente. H. Giovambattista y A. Soffa. *Revista de la Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero*, 4, 100, 1963; Comisión de Investigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1961-62, 681, 1963. Presentado al 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan, Puerto Rico, 1961.

- Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. IV. Influencia de la adición de sales complejantes orgánicas. H. Giovambattista y A. Sofía. Revista de la Asoc. Arg. de Quím. y Técnicos de la Industria del Cuero, 4, 159, 1963. Presentado al VIII Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, 1962.
- Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. V y VI parte. H. Giovambattista y A. Sofía. Revista de la Asoc. Arg. de Quím. y Técnicos de la Industria del Cuero, 5, 69, 1964. Presentado al 2° Congreso Interamericano de Ingeniería Química, Lima, Perú, 1964.
- Absorción de agua del cuero para suela. Nota sobre el procedimiento Kubelka. I.U.P. /7. A. Sofía, H. Giovambattista y L. E. Lasta. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 6, 57, 1965. Presentado al I Simposio del Cuero, La Plata, 1964.
- Resistencia al agua del cuero para suela de producción nacional. Su determinación en condiciones estáticas y dinámicas. I parte. H. Giovambattista, A. Sofía, C. A. Bernardi y F. Díaz. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 31, 1967. Presentado al II Simposio del Cuero, La Plata, 1965.
- Resistencia al agua del cuero para suela de producción nacional. Su determinación en condiciones estáticas y dinámicas. II parte. H. Giovambattista, A. Sofía, C. Bernardi y F. Díaz. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 41, 1967. Presentado al Ier. Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1966.
- Antecedentes para una norma sobre calzado. I. Resistencia a la tracción del cuero para suela. H. Giovambattista y R. García. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 122/39, 1967. Presentado al II Simposio del Cuero, La Plata, 1965.
- Antecedentes para una norma sobre calzado. II. Valores de absorción de agua (Kubelka) en el área del crupón e incidencia de algunas operaciones del montaje de la suela. H. Giovambattista, A. Sofía y D. Egüen. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 10, 1/14, 1969.
- Incidencia del recurtido y el engrase sobre algunas propiedades del cuero vacuno para empeines de calzado. N. A. Lacour. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 10, 110/35, 1969.
- The influence of retannage, drying and method of finish application on the characteristics of the finished leather. A. W. Landmann and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 53, (12), 481/93, 1969. Presentado al XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.
- The influence of the resin/casein ratio on finish performance. A. W. Landmann and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 53, (12), 494/508, 1969. Presentado al XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.
- The effect of retannage and nature of the finish on water vapour permeability and other characteristics of the finished leather. A. W. Landmann and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 54, (1), 3/26, 1970. Presentado al XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.
- Influencia de la formulación del fondo y del cubrimiento sobre las propiedades del cuero terminado. A. Sofía, V. D. Vera y J. A. Vergara. Revista de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 43/63, 1970. Primer Premio del Concurso X Aniversario de la Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, noviembre 1969.

II. TRABAJOS TERMINADOS, NO PUBLICADOS.

- Cueros curtidos al cromo. Características físicas y químicas. H. Giovambattista. Presentado a las IV Sesiones Químicas Rioplatenses, Montevideo, 1957.
- Procedimiento de insolubilización de materias hidrosolubles del cuero e influencia sobre sus propiedades. I parte. H. Giovambattista, H. Moggia y L. E. Lasta. Presentado a las Sesiones Químicas Argentinas, San Juan, 1958, y al VII Congreso Latinoamericano de Química, México, 1959.
- Resistencia a la abrasión del cuero para suela de producción nacional. H. Giovambattista, A. Sofía y F. Díaz.
- Resistencia al desgarramiento del cuero. H. Giovambattista, A. Sofía y L. E. Lasta. Presentado al I Simposio del Cuero, La Plata, 1964.
- Curtición vegetal sistema solvente. H. Giovambattista y A. Angelinetti. Presentado al I Simposio del Cuero, La Plata, 1964.
- Curtición combinada formaldehído-extracto de quebracho sulfitado. H. Giovambattista, N. A. Lacour y C. Bernardi. Presentado al I Simposio del Cuero, La Plata, 1964.
- Plasticidad y otras propiedades del cuero para capellada elaborado en diferentes condiciones. H. Giovambattista, N. A. Lacour, N. Murrich y C. Bernardi. Presentado al II Simposio del Cuero, La Plata, 1965.
- Curtición al cromo acelerada para cuero para capellada, flor corregida, recurtido. N. A. Lacour y V. D. Vera. 1966.
- Verificación del grado de regularidad de la calidad de cueros de fabricación nacional. I. Cuero para capellada. H. Giovambattista, A. Sofía, D. Egüen y J. Urrizmendi. Presentado al III Simposio sobre Tecnología del Cuero, La Plata, 1967.
- Correlación entre el ensayo de tracción y estallido de cueros para capellada. H. Giovambattista, A. Sofía y D. Egüen. Presentado al III Simposio sobre Tecnología del Cuero, La Plata, 1967.
- Eucalyptus; sus propiedades como agente recurtiente de cueros para capellada. I parte. A. Angelinetti, 1969.
- Eucalyptus; sus propiedades como agente recurtiente de cueros para capellada. II parte. A. Angelinetti, 1970.
- Impregnación superficial del cuero. I. Variaciones en la formulación del impregnante. A. Sofía, V. D. Vera y J. A. Vergara. 1970.

Este número se terminó de
imprimir el día 17 de ju-
nio de 1970

Se permite la publicación parcial o total de estos trabajos
siempre que se deje constancia de la fuente de origen