

setiembre 1979

estudio de la influencia de la
relación resina-pigmentos
sobre propiedades de
la terminación.

ing. quím. r. l. boccone

ing. quím. fontana

monografías tecnológicas

serie cueros

6



ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA RELACION RESINA - PIGMENTO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA TERMINACION

Resumen

Se estudia la influencia sobre las resistencias al frote, a la flexión repetida y a la adherencia del acabado de: la relación resina-pigmento, de la naturaleza del pigmento empleado y de la fijación.

Se encontró que las resistencias al frote mejoran al aumentar la relación resina-pigmento en tanto que los valores de la resistencia a la flexión son independientes de la relación para el ensayo húmedo y mejoran para relaciones resina-pigmento bajas en el caso del ensayo seco. No se ha encontrado influencia sobre la adherencia del acabado. La fijación final mejora las propiedades, encontrándose los mejores valores con pigmentos inorgánicos.

La relación óptima de balance de las diferentes propiedades se sitúa entre 1:1 1/4 a 1:1 3/4 partes de pigmento por partes de resina.

Summary

The effect on rubfastness, flex resistance and finish adhesion of the resin to pigment ratio, nature of pigment employed and final top is studied.

Rubfastness increases and flex resistance generally decreases when the resin to pigment ratio increases. Effect on finish adhesion are not conclusive while final tops better rub and flex resistances. Best results were obtained when using inorganic pigments.

Ratios of pigment to resin between 1:1 1/4 to 1:1 3/4 were found to give best results.

Introducción

La relación entre las cantidades de resina y de pigmento que componen una formulación para acabado de cueros se varían en la técnica de la terminación para:

- asegurar, mediante una adecuada cantidad y selección de resinas, que las partículas de pigmentos queden rodeadas de una masa de ligante que forme una película resistente a los agentes externos;
- otorgar, al cuero, a través de la terminación, el aspecto estético deseado con el brillo, relleno superficial, finura de flor, etc., que se deseen.

Reconociendo la importancia que reviste el segundo de estos factores, debe admitirse que en el mismo intervienen elementos subjetivos imposibles de cuantificar por lo que este trabajo se ocupa exclusivamente del aspecto nombrado en primer término.

Encarado en esta forma interesa conocer:

- el sentido en que varían las propiedades de una terminación al alterarse la relación resina-pigmento;
- en qué punto se produce un cambio en las propiedades a partir del cual deja de tener influencia la relación resina a pigmento;
- cual es el efecto sobre las propiedades de una terminación al incorporar una fijación nitrocelulósica final.

A continuación se analizan las siguientes propiedades como representativas de una terminación:

- la resistencia al frote medida según la norma IUF/450;
- la resistencia a la flexión repetida medida según la norma IUP/20;
- la adherencia del acabado según la norma IUF/470.

En estas propiedades influyen:

- el tipo de pigmento (orgánico o inorgánico), su soporte (con caseína, hidrodisperso, etc.), el grado de molienda, etc.;
- el tipo de resina, es decir la naturaleza del polímero, el tamaño de partículas, el uso conjunto de resinas, etc.;
- el tipo de auxiliares que se agregan a la formulación, incluyendo agentes de penetración;
- la naturaleza del cuero, en especial su carga superficial y absorción;
- la naturaleza y características de la fijación que se utilice;
- las cantidades, método de aplicación y secado de las capas de terminación.

Parte experimental

Se emplearon en las experiencias cueros para calzado de 1.6 a 1.8 mm de espesor, curtidos al cromo con recurtido vegetal-sintético y engrase a base de aceites naturales sulfonados y sintéticos.

Las muestras, de igual tamaño, se recortaron a lo largo de toda la superficie útil de los cueros al ser la carga superficial la misma en todo el cuero y pareja la absorción. No se emplearon en las aplicaciones ni las cabezas ni las faldas.

La fórmula aplicada contemplaba variaciones en la relación resina-pigmento entre 1/2:1 a 3:1 que cubre el rango encontrado en la práctica. Estas formulaciones se calcularon a 15% de sólidos y se cuidó de aplicar 15 g/pie² de preparación pigmentaria en dos cruces con secado intermedio y final a 45°.

Los productos usados para las capas de fondo y la fijación tienen las características generales siguientes:

- pigmento orgánico hidrodisperso a 26% de sólidos;
- pigmento inorgánico hidrodisperso a 32% de sólidos;
- resina de acrilato de etilo a 41% de sólidos;
- laca nitrocelulósica en solventes;
- como vehículo de las preparaciones pigmentarias se empleó una mezcla al 70% de agua, siendo el 30% restante una mezcla de solventes (alcohol etílico, etilglicol y amoníaco).

Para los ensayos con lacas nitrocelulósicas se emplearon la mitad de las muestras recortadas y previamente tratadas con la mezcla de pigmentos. Se aplicó una laca en solvente (1:2) a razón de 7 g/pie². Las tablas I y II recogen las formulaciones empleadas.

TABLA I
RELACION DE RESINA A PIGMENTO INORGANICO

prueba	cantidad de pigmento	cantidad de resina	vehículo (*)
	(g)	(g)	(g)
I	1	1/2	57.6
II	1	3/4	69.8
III	1	1	81.9
IV	1	1 1/4	94.1
V	1	1 1/2	106.2
VI	1	1 3/4	118.4
VII	1	2	130.5
VIII	1	2 1/4	142.7
IX	1	2 1/2	154.8
X	1	2 3/4	166.9
XI	1	3	179.1

TABLA II
RELACION DE RESINA A PIGMENTO ORGANICO

prueba	cantidad de pigmento	cantidad de resina	vehículo (*)
	(g)	(g)	(g)
I	1	1/2	31.7
II	1	3/4	40.5
III	1	1	49.0
IV	1	1 1/4	57.9
V	1	1 1/2	66.7
VI	1	1 3/4	75.4
VII	1	2	84.1
VIII	1	2 1/4	92.8
IX	1	2 1/2	101.6
X	1	2 3/4	110.3

(*) El vehículo está formado por un 70 % de agua y un 30 % de mezcla de solventes (alcohol etílico, etilglicol y amoníaco).

Resultados y discusión

Para el examen de las muestras se procedió a ensayar de acuerdo al siguiente criterio, para cada propiedad:

— resistencia al frote

cuero seco-fieltro seco a 1000 y 350 vueltas

cuero seco-fieltro húmedo a 250 y 30 vueltas

cuero húmedo-fieltro seco a 250 y 30 vueltas

Respectivamente para cueros con y sin fijación.

Los valores elegidos permiten obtener contrastes marcados sobre las muestras ensayadas.

— resistencia a la flexión repetida

cuero seco a 50000 (con fijación) y 20000 (sin fijación)

cuero húmedo a 20000 (con fijación) y 5000 (sin fijación)

Los resultados obtenidos, que se recogen en las Tablas III, IV, V y VI se evalúan de acuerdo a una escala arbitraria de 1 a 5 en la que, 1 es pobre y 5 es muy bueno para las resistencias al frote en tanto que para la resistencia a la flexión repetida los resultados se evalúan de acuerdo a una escala de 1 a 3, en la que:

3: designa aquellas muestras que no acusan rotura;

2: designa aquellas muestras que rompen ligeramente;

1: designa aquellas muestras que rompen; todo referido al número de flexiones indicado.

— **Aplicaciones sin fijación nitrocelulósica (Tablas III y IV).**

Resistencias al frote

— con pigmento inorgánico

cuero seco-fieltro seco: es independiente de la relación siendo los valores buenos.

cuero húmedo-fieltro seco: depende de la relación, ocurriendo un cambio marcado a partir de la formulación V, aunque con resultados pobres.

cuero seco-fieltro húmedo: mismos resultados que para el caso precedente.

— con pigmento orgánico

cuero seco-fieltro seco: es independiente de la relación siendo los valores pobres.

cuero húmedo-fieltro seco: depende de la relación, ocurriendo un cambio marcado a partir de la formulación V, aunque con resultados pobres.

cuero seco-fieltro húmedo: depende de la relación, con un cambio en la formulación IV y valores pobres para las siguientes.

Flexión repetida

— con pigmento inorgánico — la flexión seca es independiente de la relación, aunque con resultados pobres. La flexión húmeda depende de la relación y cambia a partir de la formulación V obteniéndose valores pobres hacia el final.

con pigmento orgánico — tanto la flexión seca como la flexión húmeda son independientes de la relación resina-pigmento, aunque se obtienen valores pobres en el primer caso y aceptables en el segundo.

Adherencia del acabado

Los resultados obtenidos son erráticos y no permiten sacar conclusiones. Se insinúa, sin embargo, una tendencia a obtener mejores resultados al aumentar la relación resina a pigmento.

Aplicaciones con fijación nitrocelulósica (Tablas V y VI)

Resistencias al frote

— con pigmento inorgánico

cuero seco-fieltro seco: la propiedad se hace independiente

desde la formulación II, siendo los valores buenos.
cuero húmedo-fieltro seco: los valores son aceptables. La propiedad es dependiente de la relación y cambia desde la formulación VI.

cuero seco-fieltro húmedo: análogo al caso anterior.

— con pigmento orgánico

cuero seco-fieltro seco: se obtienen buenos valores siendo la propiedad independiente de la relación resina-pigmento.

cuero húmedo-fieltro seco: es dependiente de la relación, cambiando desde la formulación IV, siendo los valores regulares hasta el final.

cuero seco-fieltro húmedo: análogo al caso anterior, aunque con buenos resultados.

Flexión repetida

— con pigmento inorgánico: la propiedad en la flexión seca, se hace dependiente de la relación desde la formulación V, obteniéndose valores más pobres al incrementarse la relación resina-pigmento; para la flexión en húmedo los valores son aceptables e independientes de la relación.

— con pigmento orgánico: la flexión seca se hace dependiente desde la formulación IV, siendo aceptables los valores hasta ésta. Al crecer la relación la propiedad decae.

La flexión húmeda, es por el contrario, independiente de la relación, siendo aceptables los valores en todos los casos.

Adherencia al acabado

Los valores son erráticos aunque mejoran para relaciones resina-pigmento crecientes.

Conclusiones

1) Influencia del tipo de pigmento

Las formulaciones con pigmentos inorgánicos dieron en todos los casos mejores resultados que aquellas empleando pigmentos orgánicos.

2) Influencia de la relación resina-pigmento

Teniendo presentes las consideraciones indicadas en la introducción sobre el sentido de este parámetro los mejores resultados se obtienen con las formulaciones IV, V y VI, es decir con relaciones pigmento-resina de: 1 a 1 1/4 a 1:1 3/4. Del punto de vista de las propiedades, exclusivamente, no se obtiene ningún beneficio adicional aumentando esta relación.

3) Influencia de la fijación nitrocelulósica

independientemente del tipo de pigmento empleado la fijación mejora sustancialmente las resistencias a los frotos y a la flexión repetida de las capas de fondo.

Este efecto se manifiesta sobre todo en aquellos cueros ensayados en húmedo.

La adherencia del acabado se ve sin embargo disminuida por la fijación. Este hecho se explica al fijarse el adhesivo mucho más al cuero cuando no existe top final. La laca nitrocelulósica empleada actúa en consecuencia como barrera a la penetración del adhesivo.

TABLA III
Resultados de los ensayos empleando
PIGMENTO ORGANICO SIN FIJACION

ENSAYOS		FORMULACIONES N°									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
FROTE	Cuero seco- fieltro seco 300 V y V	3	3	3	3	3	4	3	3	3	4
	Cuero húmedo- fieltro seco 30 V y V	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
	Cuero seco- fieltro húmedo 30 V y V	1	1	2	3	3	3	3	3	3	3
FLEXION EN SECO	1.000 Flex.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	2.000 "										
	5.000 "										
	10.000 "										
	20.000 "										
	50.000 "										
FLEXION EN HUMEDO	1.000 Flex.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	10.000 "	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1
	20.000 "	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
ADHESION g/cm		370	385	445	700	570	415	500	550	800	680

TABLA IV
Resultados de los ensayos empleando
PIGMENTO INORGANICO SIN FIJACION

ENSAYOS		FORMULACIONES Nº									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
FROTE	Cuero seco- fieltro seco 300 V y V	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5
	Cuero húmedo- fieltro seco 30 V y V	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3
	Cuero seco- fieltro húmedo 30 V y V	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3
FLEXION EN SECO	1.000 Flex.	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3
	2.000 "	1	1	1	1	1	1	2	3	3	2
	5.000 "	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1
	10.000 "	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1
	20.000 "	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
	50.000 "										
FLEXION EN HUMEDO	1.000 Flex.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2.000 "	3	3	3	3	3	1	1	1	1	1
	5.000 "	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
	10.000 "										
	20.000 "										
ADHESION g/cm		485	730	570	735	565	505	575	740	750	710

TABLA V
Resultados de los ensayos empleando
PIGMENTO ORGANICO CON FIJACION

ENSAYOS		FORMULACIONES Nº									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
FROTE	Cuero seco-fieltro seco 1000 V y V	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5
	Cuero húmedo-fieltro seco 250 V y V	1	1	1	3	3	3	3	3	3	4
	Cuero seco-fieltro húmedo 250 V y V	1	3	3	4	4	4	4	4	4	5
FLEXION EN SECO	1.000 Flex.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	10.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	20.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	50.000 "	3	3	3	2	2	3	2	2	1	1
FLEXION EN HUMEDO	1.000 Flex.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	10.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	20.000 "	3	3	3	3	3	2	2	3	3	3
ADHESION g/cm		250	205	435	465	380	365	500	490	610	

TABLA VI
Resultados de los ensayos empleando
PIGMENTO INORGANICO CON FIJACION

ENSAYOS		FORMULACIONES N°									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
FROTE	Cuero seco fieltro seco 1.000 V y V	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5
	Cuero húmedo fieltro seco 250 V y V	1	2	3	3	3	3	4	4	4	4
	Cuero seco fieltro húmedo 250 V y V	1	3	3	3	3	4	5	5	5	5
FLEXION EN SECO	1.000 Flex.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	1	3
	10.000 "	3	3	3	3	3	1	3	1	1	1
	20.000 "	3	3	3	2	3	1	1	1	1	1
	50.000 "	3	3	3	2	3	1	1	1	1	1
FLEXION EN HUMEDO	1.000 Flex.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	10.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	20.000 "	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ADHESION g/cm		275	440	430	420	400	385	450	640	575	690

MONOGRAFIAS PUBLICADAS

SERIE CUEROS

1. Estudio de la relación existente entre las cargas de rotura del cuero medidas con el dinamómetro y el lastómetro. R. L. Boccone, J. A. Fontana, G. Kamp. Enero, 1977.
2. Distribución de propiedades medibles con el lastómetro en cueros softy para calzados. - R. L. Boccone, J. A. Fontana, G. Kamp. Febrero, 1977.
3. Modificaciones en el curtido de cueros bovinos para vestimenta que mejoran la resistencia al desgarro. - R. L. Boccone, J. Fontana.
4. Factores que influyen en la resistencia al desgarro de cueros bovinos para vestimenta. - R. L. Boccone, J. Fontana. Marzo, 1979.
5. Terminación de cueros ovinos con lana. - R. L. Boccone, J. Fontana. Agosto, 1979.

Dep. Legal Nº 33036
Martínez Recco S.A.