

Istituto Tecnico Industriale «G. Galilei»
Arzignano

L'effetto delle impurezze dei coloranti sulla
solidità dei cuoi sottoposti a stress termici



Prof. Alberto Ballardini, AICC e consulente alla ricerca
Prof.ssa Laura Iannone, AICC e docente

Il problema



- ❧ Cuoio tinto che sottoposti a stress termici presentano
 - ❧ Variazione cromatica
 - ❧ Bronzature

- ❧ Tipico di cuoio tinto spedito all'estero.

Bronzatura in cuoio tinto con Brown Acid 75



Ipotesi di Lavoro



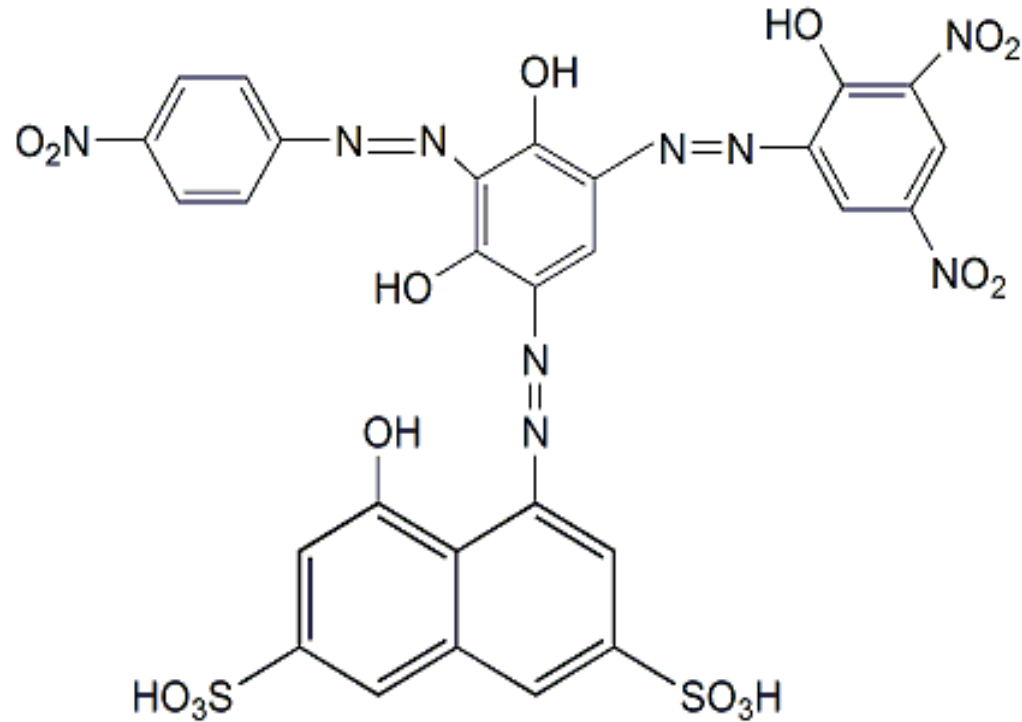
∞ Purezza del colorante ?

∞ Impurezze presenti come reagenti in eccesso o sottoprodotti della reazione di sintesi del colorante

∞ Plastificanti della rifinizione?

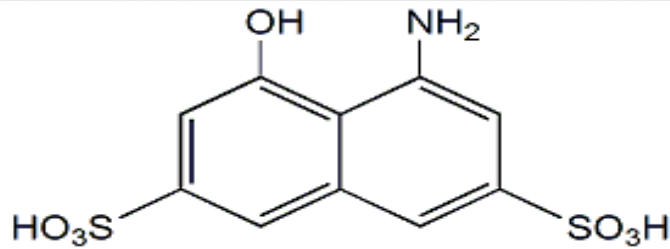
∞ Potrebbero favorire – in maniera selettiva - la mobilizzazione e il trasporto di alcuni coloranti alla superficie del cuoio

Brown Acid 75



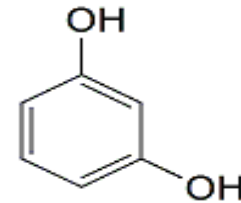
Bruno Acido 75

Sintesi del Brown Acid 75

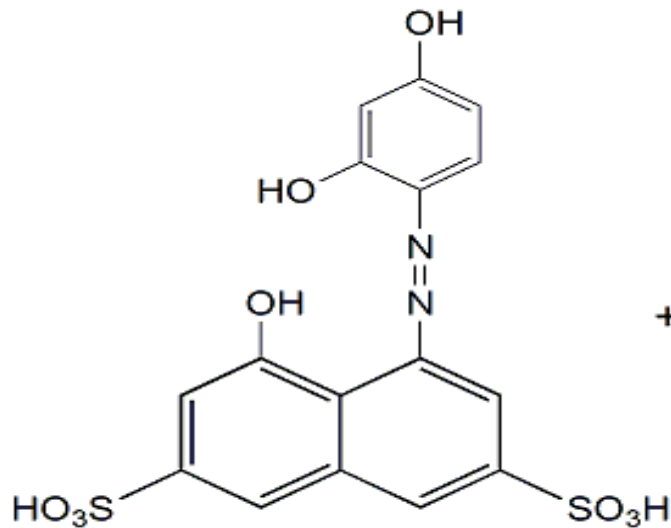


Acido H

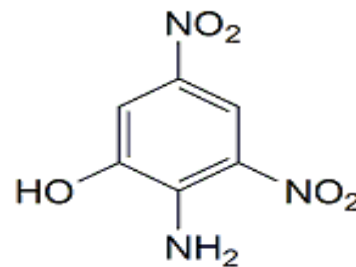
+



Resorcinolo



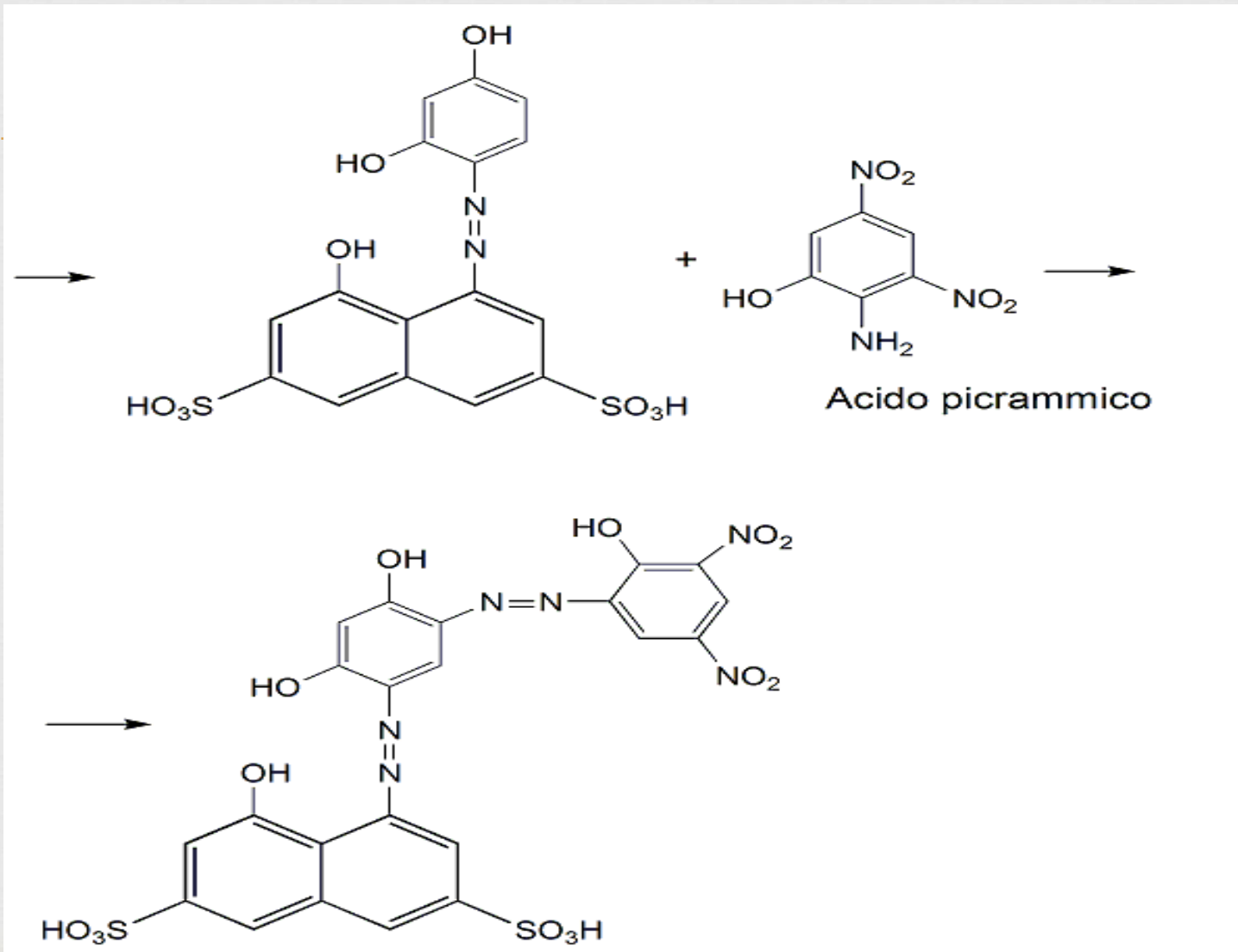
+



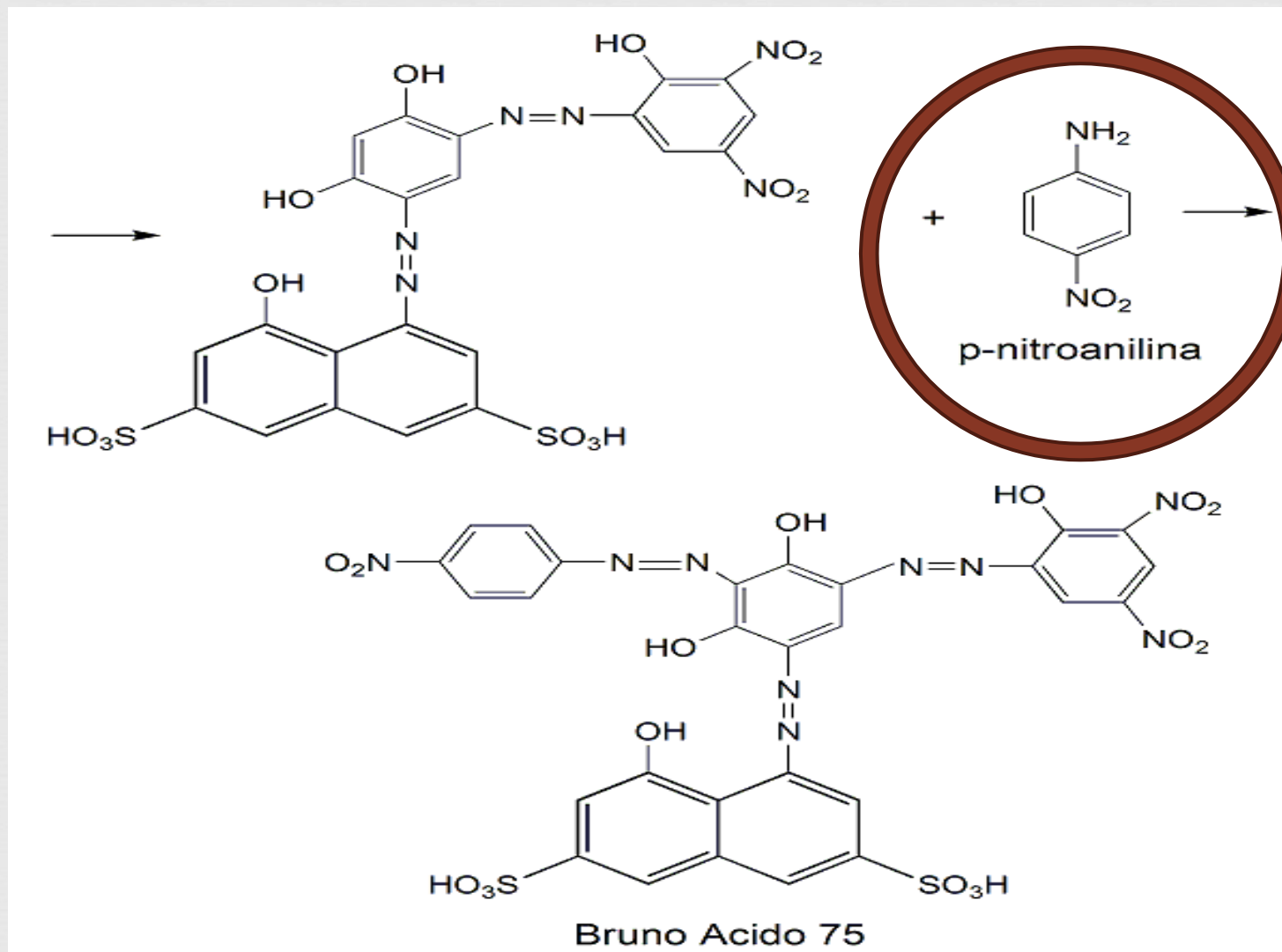
Acido picrammico



Sintesi del Brown Acid 75



Sintesi del Brown Acid 75



Brown Acid 75



⌘ p-nitroanilina

- ⌘ E' stata verificata la presenza con
 - ⌘ TLC,
 - ⌘ UV-Visibile,
 - ⌘ GC-MS.

Purificazione del BA 75



- ❧ 20 g di colorante sono stati sciolti in 800 mL di acqua, ed estratti con 200 mL di t-butilmetiletere, in un imbuto separatore di 1,5 L.
- ❧ Le fasi sono state lasciate sedimentare per 24 h.
- ❧ La fase organica contenente la p-nitroanilina veniva separata e sostituita con solvente organico puro.
- ❧ L'estrazione è stata ripetuta per 10 volte.

Ricetta Classica Pelletteria



| Pelle bovina wet-blue (1,1-1,2 mm) | | | | | |
|------------------------------------|-----|-------------------------|----|-------|----------------|
| OPERAZIONE | % | PRODOTTO | °C | TEMPO | CONTROLLI-NOTE |
| Sbagnatura | | | | | |
| | 200 | Acqua | 20 | 5' | |
| Scolare | | | | | |
| Deconcia | | | | | |
| | 200 | Acqua | 40 | | |
| | 0,5 | Sgrassante | | | |
| | 0,5 | Acido formico | | 30' | pH = 3,5 |
| Scolare e lavare | | | | | |
| Riconcia | | | | | |
| | 100 | Acqua | 38 | | |
| | 4 | Tannino sintetico | | 10' | |
| | 5 | Salcromo 26/33 | | 90' | |
| | 2 | Ingrasso solfitato | | 90' | |
| Scolare | | | | | |
| | 50 | Acqua | 35 | | |
| | 1,5 | Formiato di sodio | | 30' | |
| | 4 | Resina diciandiamminica | | | pH=3,8-4,0 |
| Scolare | | | | | |
| Neutralizzazione | | | | | |
| | 200 | Acqua | 35 | | |
| | 1 | Formiato di sodio | | | |
| | 1 | Bicarbonato di sodio | | 60' | |
| | 5 | Resina acrilica | | 60' | pH=5,5 |
| Scolare e lavare | | | | | |

Ricetta (continuazione)



| OPERAZIONE | % | PRODOTTO | °C | TEMPO | CONTROLLI-NOTE |
|--|-----|--------------------------|----|-------|-------------------|
| Riconcia | | | | | |
| | 50 | Acqua | 35 | | |
| | 4 | Tannino sint. + resina | | 10' | |
| | 5 | Tannino sint. fenolico | | | |
| | 1 | Lecitina | | 30' | |
| Ingrasso | | | | | |
| | 100 | Acqua | 50 | | |
| | 6 | Filler proteico | | 10' | |
| | 7 | Ingrasso per sezione | | | |
| | 2 | Ingrasso solfitato | | | |
| | 5 | Ingrasso poco penetrante | | 60' | |
| | 0,5 | Acido formico | | 30' | |
| Scolare e lavare | | | | | |
| Tintura | 50 | Acqua | 20 | | |
| | 1 | Penetrante | | | |
| | 0,5 | Ammoniaca | | 5' | |
| | 3 | Colore* | | 60' | Controllo sezione |
| | 20 | Acqua | 55 | | |
| | 2 | Acido formico | | 30' | |
| Scolare e lavare | | | | | |
| | 200 | Acqua | 55 | | |
| | 1,5 | Colore sciolto a caldo* | | 15' | |
| | 1 | Acido formico | | 30' | |
| Scolare e lavare | | | | | |
| Notte a cavalletto – Asciugatura a telaio | | | | | |
| *In questi punti abbiamo usato o il BA75 industriale o il nostro BA75 purificato, ottenendo quindi due serie di campioni di pelle. | | | | | |

Preparazione dei campioni



- œ Dalle pelli asciutte sono stati fustellati i campioni e sono stati rifiniti:
 - œ **Olio su metà campione**
 - œ Aggancio (su tutto il campione)
 - œ 60 p PU aromatico in soluzione acquosa
 - œ 20 p Alcol isopropilico
 - œ Asciugare e pressare per 3" a 70°C
 - œ Fondo (su tutto il campione)
 - œ 5 p Fondo
 - œ 1,5 p Bianco
 - œ Asciugare
 - œ Fissaggio
 - œ 100 p PU alifatico in soluzione acquosa
 - œ 1 p Reticolante
 - œ Additivi
 - œ Asciugare

Prove per verificare la migrazione del colorante su un supporto inerte



- ❧ Colorante spruzzato sull'intera superficie, ed oli applicati su metà. (sx)
- ❧ Olio su tutta la superficie e colorante su metà (dx)
- ❧ Risultati e differenze di comportamento degli oli molto marcati su questa matrice.



Cuoio tinto e rifinito di riferimento



Viraggio del cuoio tinto e rifinito al clima test



Prove con diversi oli da rifinizione - 1



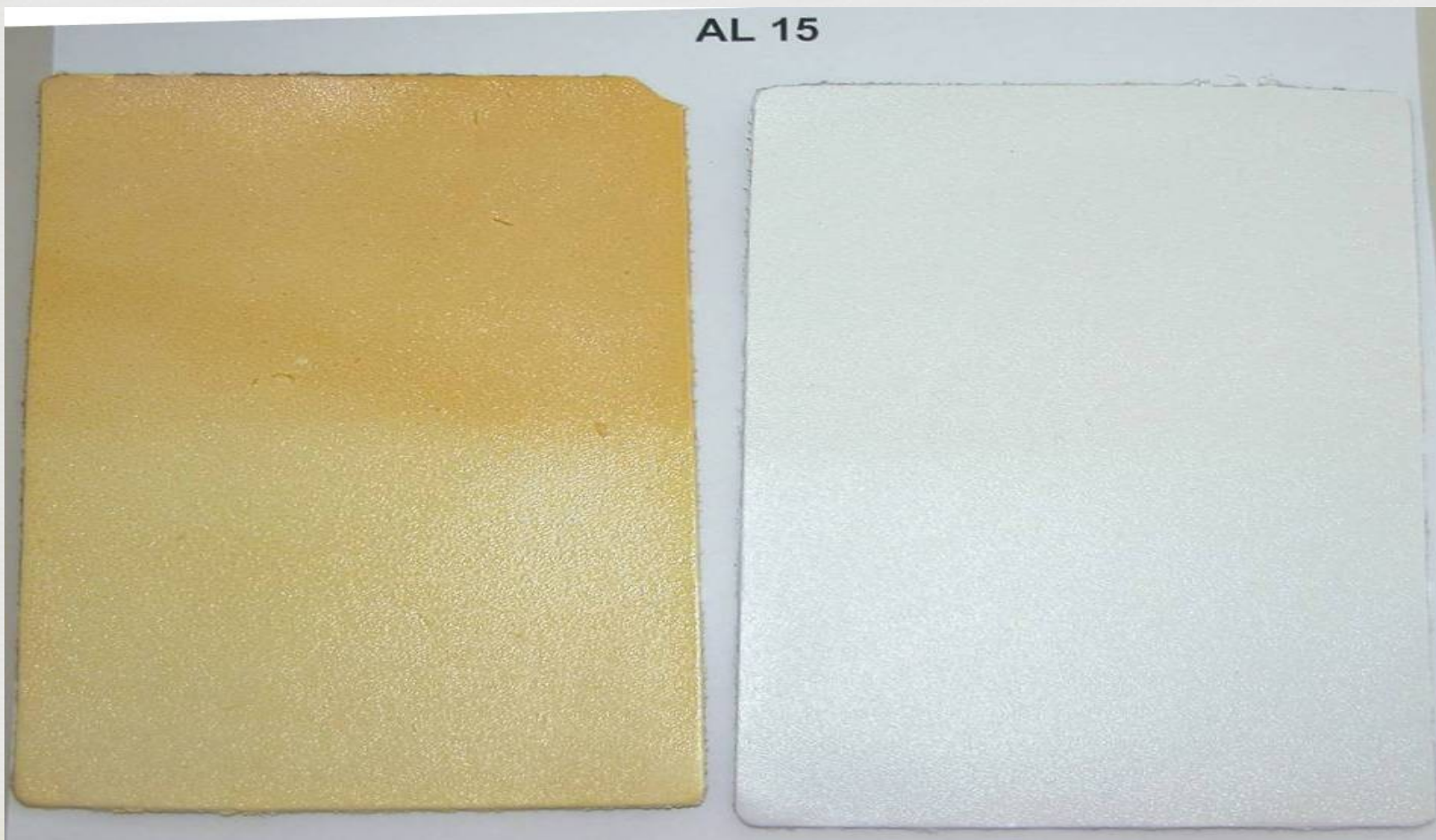
Prove con diversi oli da rifinizione - 2



Prove con diversi oli da rifinizione - 3



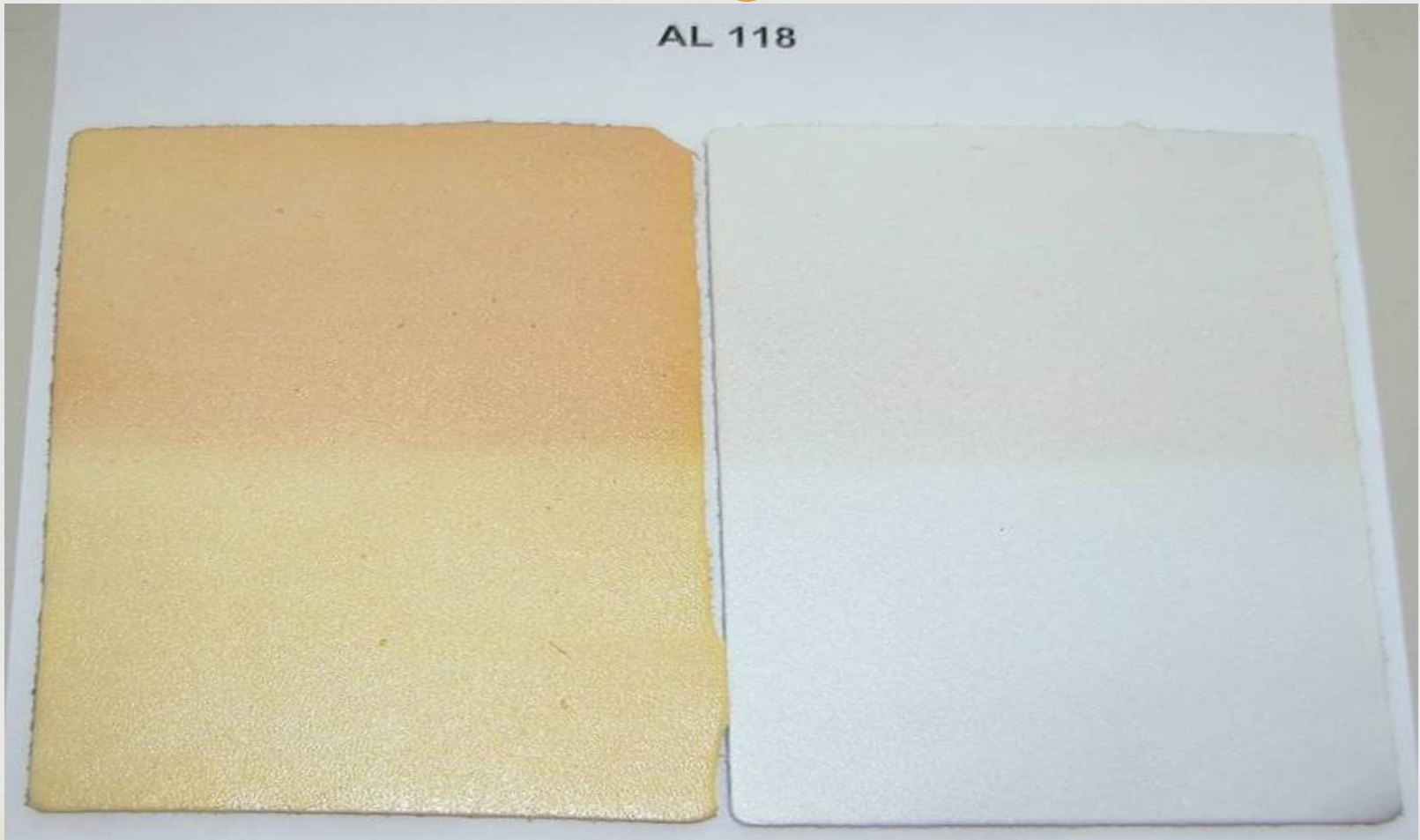
AL 15



Prove con diversi oli da rifinizione - 4



AL 118



Prove con diversi oli da rifinizione - 5



TIMOIL LG



Risultati

| Olio | Affinità per il colorante (1-5): migrazione sul dischetto | Pelle tinta con colorante non purificato (fondo bianco) | Pelle tinta con colorante purificato (fondo bianco) |
|---------------|---|---|---|
| Timoil LG | 1 | gialla intensa | bianca |
| 25 V | 2 | gialla | bianca |
| 1215 Sintehem | 3 | gialla | bianca |
| AL15 | 3,5 | gialla | bianca |
| AL118 | 4 | gialla | lievemente gialla |

Risultati



- ✎ In tutti i casi si verifica una forte affinità della p-nitroanilina per gli oli e per gli altri componenti della raffinazione.
- ✎ Questa impurezza del colorante si separa facilmente e sale in superficie nelle pelli: la natura dell'olio non è indifferente nella migrazione del colore.
- ✎ Se il colorante si purifica correttamente, l'effetto degli oli sulla migrazione è praticamente nullo.

Discussione



- ❧ Il Brown Acid 75 è un colorante unitario (una sola molecola colorante), ma dopo la sua sintesi rimangono reagenti residui.
- ❧ Le sue proprietà coloranti dipendono dal contributo di tutte le molecole presenti.
- ❧ L'operazione di purificazione, da noi proposta, per eliminare la variazione di colore può modificare il tono finale del cuoio.
- ❧ Sia la direttiva europea REACH sia ovvie considerazioni sulla nocività dei prodotti chimici, suggeriscono una severa limitazione della presenza di sostanze dannose nel cuoio. La p-nitronilina è un composto altamente tossico e la sua presenza andrebbe drasticamente ridotta.
- ❧ La variazione di tono può essere contrastata con l'aggiunta di un colorante biocompatibile.

Conclusioni



- ❧ Certe sostanze residue nei coloranti possono avere gravi conseguenze sulla solidità e la biocompatibilità dei cuoi.
- ❧ L'impurezza si può eliminare dal colorante in modo semplice e poi essere riciclata nel processo produttivo.
- ❧ L'aumento di costo di produzione si giustifica con i vantaggi finali qualitativi e di riduzione della tossicità nel cuoio finito.

Ringraziamenti



- ✧ Studenti delle classi quinte – indirizzo conciaro - dell'Istituto:
A. Antoniazzi, M. Lorenzi, M. Marchetto, G. Dal Grande.
- ✧ P.i. Massimo De Bernardini, Conceria Sabrina
- ✧ P.i. Paolo Rasia - ITIS Galilei –Ass. di Laboratorio
- ✧ Analytical Spa
- ✧ Dr. T. Campbell Page, TFL France
- ✧ Prof. Carlo Canale
- ✧ D.S. Prof.ssa Eleonora Schiavo e D.S.G.A. Rosanna Pezzelato