ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO

DE LA PIEL

DEBIDO A LA EXPOSICIÓN

DIRECTA

A LA INTEMPERIE

Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada
Escola Superior d'Adoberia
BIBLIOTECA
93 803 53 00

Anna Bacardit, Mireia Cobos, Joaquim Font, Lluís Ollé
Escola d'Enginyeria d'Igualada (UPC)
Plaça del Rei, 15. 08700-Igualada (España)
Tel.: +34-93-803-5300; Fax: +34-93-803-1589

Resumen

Un cuero para tapicería se considera un producto de alta tecnología que se puede utilizar en diversos sectores: mobiliario, automoción, aviación y naval. Sin embargo, para cada uno de estos sectores se exigen diferentes especificaciones de calidad. En el caso de tapicería para automóvil, la piel puede ser sometida a condiciones ambientales agresivas que pueden provocar su envejecimiento prematuro. Aunque se han llevado a cabo distintos estudios sobre el deterioro de la piel, la mayor parte de éstos se han centrado en piel vegetal proveniente de los Museos y Centros de Conservación de la Piel. También se han realizado trabajos sobre el envejecimiento de la piel sobre piel curtida al cromo, pero éstos se desarrollaron utilizando métodos de envejecimiento acelerado. No obstante, estudios realizados en otros sectores, como pueden ser el de plásticos y/o textiles, no han hallado ninguna correlación significativa entre los diferentes ensayos de laboratorio de envejecimiento acelerado y la exposición directa a la intemperie.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la exposición directa a la intemperie sobre dos tipos de piel para tapicería: piel curtida al cromo y piel curtida wet-white. La comparación de las propiedades analizadas en los dos tipos de piel muestran que mientras en la piel curtida al cromo, la pérdida de propiedades debida al envejecimiento se produce a los 40 días de exposición ambiental, en la piel curtida wet-white, la degradación empieza entre los 80-120 días.

Palabras clave:

Tapicería; exposición ambiental natural; envejecimiento prematuro.

Abstract

Upholstery leather is considered a very high-tech product for use in furniture, automobiles, airplanes and navy. However, for each of these sectors, different quality requirements are demanded. When this type of leather is used for automobiles, it can undergo extreme environmental conditions that may cause premature ageing. Despite the fact that there are several studies on deterioration of leather, the most part of these studies were focused on

vegetable leather conducted by leather conservation centres and museums. Also, different studies on leather ageing have been carried out on chrome tanned leather. But, these studies were performed using accelerated ageing tests. Nevertheless, studies carried out in other sectors such as plastics and/or textiles have found no significant correlation between natural weathering exposure and different laboratory tests.

The aim of this work is to study the effect of natural weathering on both chrome tanned leather and wet-white leather. Results indicate that whereas in chrome tanned leather the loss of properties is produced after 40 days' exposure, in wet-white leather the degradation starts after 80-120 days' exposure.

Keywords:

Upholstery leather; natural weathering; premature ageing.

INTRODUCCIÓN

Un cuero para tapicería se considera un producto de alta tecnología que se puede utilizar en diversos sectores: mobiliario, automoción, aviación y naval. Sin embargo, para cada uno de estos sectores se exigen diferentes especificaciones de calidad. En el caso de tapicería para automóvil, la piel puede ser sometida a condiciones ambientales agresivas que pueden provocar su envejecimiento prematuro[1-6].

En el sector de curtidos se efectúan dos tipos de ensayo de envejecimiento: envejecimiento mecánico, en el cual el cuero es sometido a sucesivos alargamientos utilizando un dinamómetro; y envejecimiento térmico, en el cual el cuero es sometido a la acción de calor durante un tiempo específico[7].

Aunque las diferentes marcas de automóviles han establecido sus propias exigencias y normas de calidad para su tapicería y se llevan a cabo estrictos tests de envejecimiento, no es fácil realizar simulaciones en el laboratorio debido a la gran complejidad de los factores ambientales que llevan a un envejecimiento prematuro.

Se han llevado a cabo distintos estudios sobre el deterioro de la piel, sin embargo la mayor parte de éstos se han centrado en piel vegetal proveniente de los Museos y Centros de Conservación de la Piel[8-20]. También se han realizado trabajos sobre el envejecimiento de la piel sobre piel curtida al cromo, pero éstos se desarrollaron utilizando métodos de envejecimiento acelerado[21-27]. No obstante, estudios realizados en otros sectores, como pueden ser el de plásticos y/o textiles, no han hallado ninguna correlación significativa entre los diferentes ensayos de laboratorio de envejecimiento acelerado y la exposición directa a la intemperie[28-31].

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la exposición directa a la intemperie sobre dos tipos de piel para tapicería: piel curtida al cromo y piel curtida wet-white.

PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos se realizaron en piel vacuna piquelada a pH = 3.2 – 3.5. Se dividieron en dos lotes para aplicar dos tipos de curtición: uno de los lotes se curtió al cromo y en el otro se realizó una curtición wet-white utilizando sulfato de tetrakishidroximetilfosfonio (THPS) y sintético silicato-fenólico. En los dos lotes, los cueros se neutralizaron a pH = 5.3 y se

recurtieron utilizando productos sintéticos y resinas. En el caso de los cueros wet-white, para la recurtición se utilizó un 18% de un polímero proteína-poliamida. Posteriormente, se tiñeron en negro y se engrasaron usando aceite marino oxi-sulfitado, lecitina de soya y pata de buey sulfonada. Finalmente, los cueros se secaron (vacío-aire) y se bombearon. Cada uno de los cueros se partió en hojas. Las hojas izquierdas se utilizaron para llevar a cabo la exposición ambiental mientras que las hojas derechas se utilizaron como blanco. Para el acabado se aplicó un fondo a pistola utilizando pigmento, aceite, cera, resina acrílica y dos tipos de poliuretano (3-4 g/pie^2) y prensando a 80 ºC / 80 bar / 1". Posteriormente, se aplicó un top a pistola utilizando dos tipos de poliuretano y reticulante (0.5 g/pie^2) y prensando a 80 ºC / 80 bar / 1". Finalmente los cueros fueron bombeados y pinzados.

Los cueros sin acabar y acabados se orientaron con una inclinación de 45º hacia el sur en Igualada (España) según la norma ISO8777:1994, Método A (exposición directa a la intemperie). Las coordenadas geográficas son 41º35'N, 1º37'E; la altura sobre el nivel del mar es 350 m; la lluvia total anual es alrededor de 500 mm. El tiempo de exposición fue entre marzo y octubre incluidos ambos con un tiempo total de 180 días. Según los datos meteorológicos recogidos durante este período, se obtuvo una temperatura media entre 10/12ºC por la noche y 20ºC/25ºC de día. Las pieles fueron sometidas a un valor medio de energía incidente de 24.25 MJ/m^2, con una irradiación máxima de 1015 W/m^2. La superficie de los cueros alcanzó una temperatura máxima de 68 ºC.

Las muestras se analizaron antes de la exposición (blanco) y después de 20 días, 40 días, 80 días, 120 días y 180 días de exposición. Los resultados experimentales se obtuvieron a partir de la media de tres medidas diferentes.

Para estudiar la evolución del envejecimiento producido en los cueros se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

IUP 8. Medición de la resistencia al desgarro.
IUP 9. Medición de la distensión y resistencia de flor en el ensayo de estallido.
IUP 16. Medición de la temperatura de contracción.
IUP 36. Medición de la blandura del cuero.
IUF 420. Determinación de la solidez del color del cuero a la gota de agua.
IUF 450. Determinación de la solidez al frote del color del cuero.
IUC 4. Determinación de las materias solubles en diclorometano.
IUC 6. Determinación de materias orgánicas e inorgánicas solubles en agua.
IUC 18. Determinación del contenido de cromo hexavalente.

El color de los cueros se midió mediante un espectrofotómetro (Datacolor International, Spectraflash SF300).

Los espectros infrarrojo de la superficie de los cueros se obtuvieron con un Espectrómetro Infrarrojo con Reflectancia Total Atenuada (Perkin-Elmer Spectrum One FTIR with UATR accessory) y Spectrum v5.0.1. software.

Para examinar los cambios producidos en la estructura fibrosa de los cueros se usó un microscopio scanner electrónico JEOL JSM 6400.

RESULTADOS

1. Modificación de las propiedades físicas y solideces del cuero debido a la exposición directa a la intemperie

Una piel sometida a envejecimiento puede presentar tres tipos de degradación: mecánica, química y organoléptica. La degradación mecánica puede ser evaluada mediante la determinación de la temperatura de contracción, la resistencia al desgarro y la distensión de la flor. Asimismo, la degradación de las solideces se puede evaluar mediante la determinación de la solidez al frote y la gota de agua. Los resultados obtenidos en cada uno de estos ensayos se muestran en las Figuras 1-5.

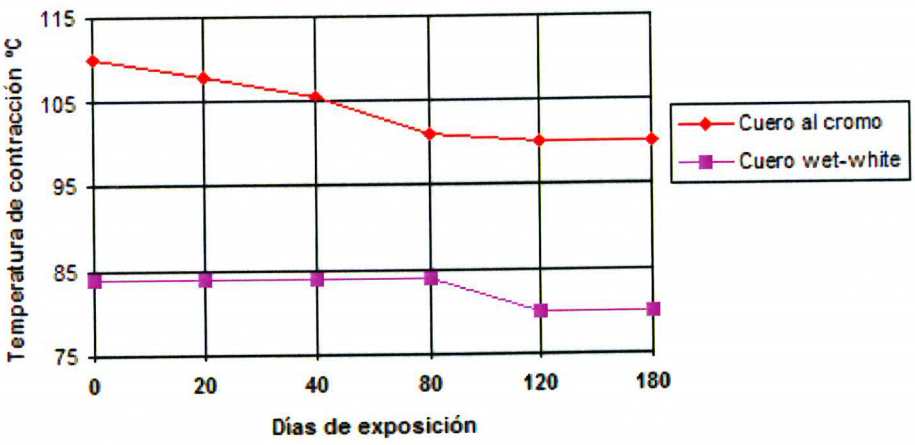

Fig. 1. Evolución de la temperatura de contracción debido a la exposición directa a la intemperie

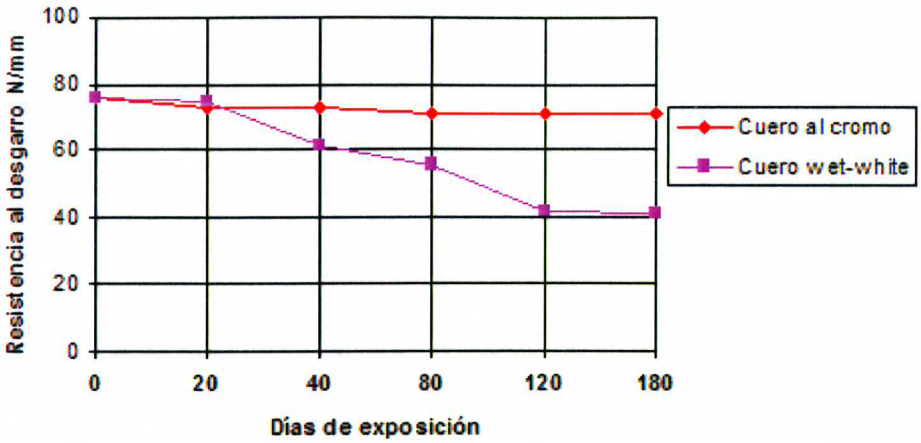

Fig. 2. Evolución de la resistencia al desgarro debido a la exposición directa a la intemperie

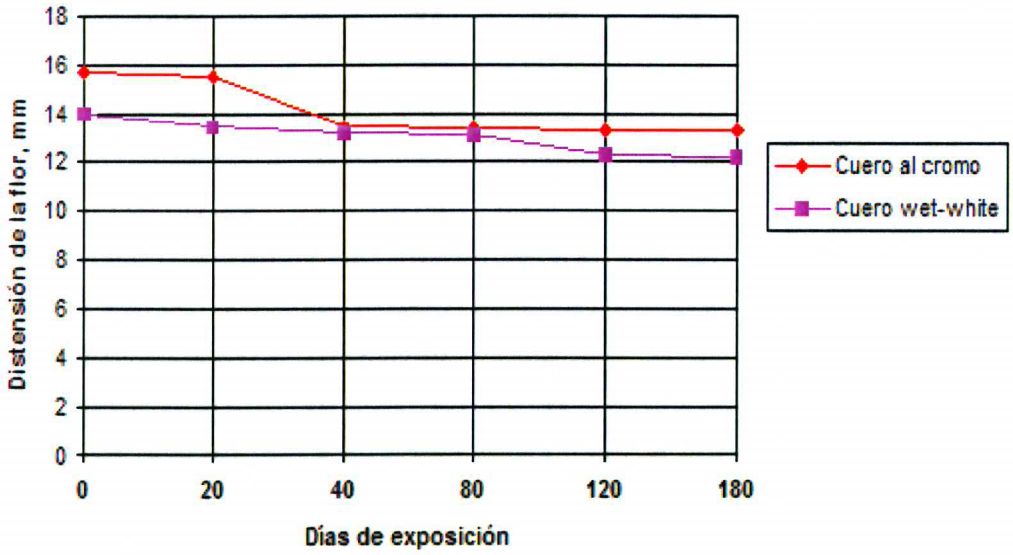

Fig. 3. Evolución de la distensión de la flor debido a la exposición directa a la intemperie

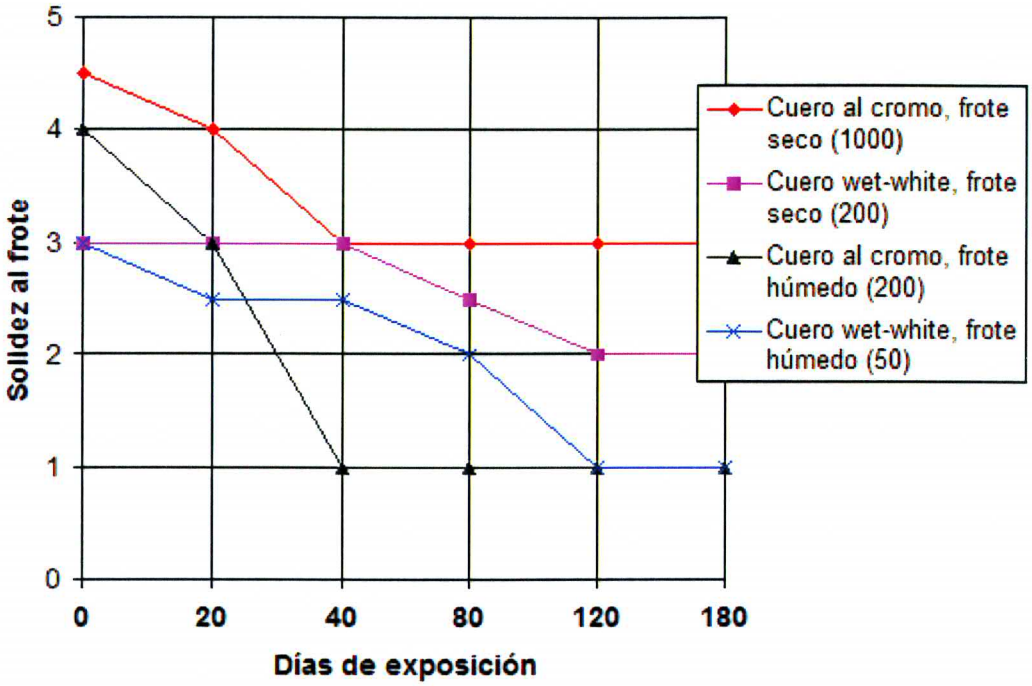

Fig. 4. Evolución de la solidez al frote debido a la exposición directa a la intemperie

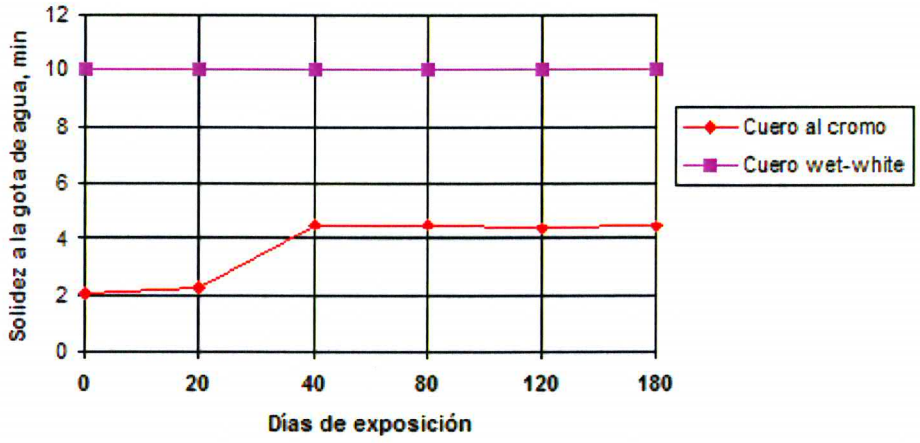

Fig. 5. Evolución de la solidez a la gota de agua debido a la exposición directa a la intemperie

Los resultados obtenidos muestran que la exposición directa a la intemperie causa una degradación mecánica en el cuero, ya que se puede observar una clara reducción en la temperatura de contracción, la resistencia al desgarro y la distensión de la flor. La disminución de estas propiedades indica que el envejecimiento puede provocar deshidratación, una

partición parcial de la cadena proteínica del colágeno y/o descurtición. Cuando el cuero es expuesto a la luz solar o altas temperaturas, absorbe energía la cual induce reacciones fotoquímicas mediante mecanismos radicales. Primero, se rompen compuestos químicos formando radicales libres. Posteriormente, estos radicales libres reaccionan rápidamente con oxigeno para formar radicales peróxidos. Y estos radicales peróxidos reaccionan con los compuestos orgánicos del cuero, es decir: colorantes, productos curtientes y engrases, rompiéndose algunos de los enlaces formados con estos compuestos y el colágeno[21-27].

Otro punto importante es que aunque se produce una pérdida de solidez al frote, se observa un aumento significante de la solidez a la gota de agua. Este fenómeno puede ser debido a que las grasas del cuero, y a causa de las reacciones de oxidación resultantes de la exposición ambiental, se transforman en moléculas hidroxiladas que pueden formar enlaces covalentes con el substrato. Por lo tanto, la superficie del cuero adquiere un cierto efecto hidrofóbico.

Es interesante comparar las propiedades analizadas en el cuero al cromo y el cuero wet-white. En general, se puede observar que las gráficas obtenidas en el cuero al cromo presentan un punto de inflexión después de los 40 días de exposición, y a partir de este punto los valores se estabilizan. En cambio, en el cuero wet-white, la degradación mecánica se acentúa después de 80-120 días de exposición.

2. Modificación de la composición química del cuero debido a la exposición directa a la intemperie

Los principales componentes del cuero se pueden clasificar en 7 grupos diferentes de sustancias: la sustancia piel, materias grasas, humedad, sustancias inorgánicas solubles en agua, sustancias inorgánicas insolubles en agua, sustancias orgánicas solubles en agua y sustancias orgánicas insolubles en agua[7]. En este trabajo hemos analizado aquellos componentes que son probables de ser transformados debido a un envejecimiento del cuero: sustancias inorgánicas solubles en agua (sales), sustancias orgánicas solubles en agua (agentes recurtientes) y materias grasas. Adicionalmente, se ha analizado la formación de cromo hexavalente en los cueros al cromo. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 6-8.

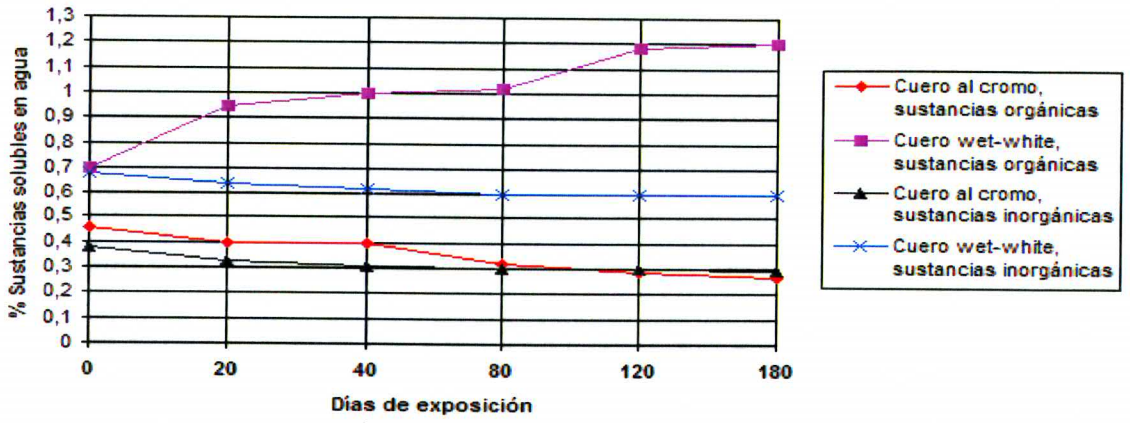

Fig. 6. Evolución del % de sustancias solubles en agua debido a la exposición directa a la intemperie

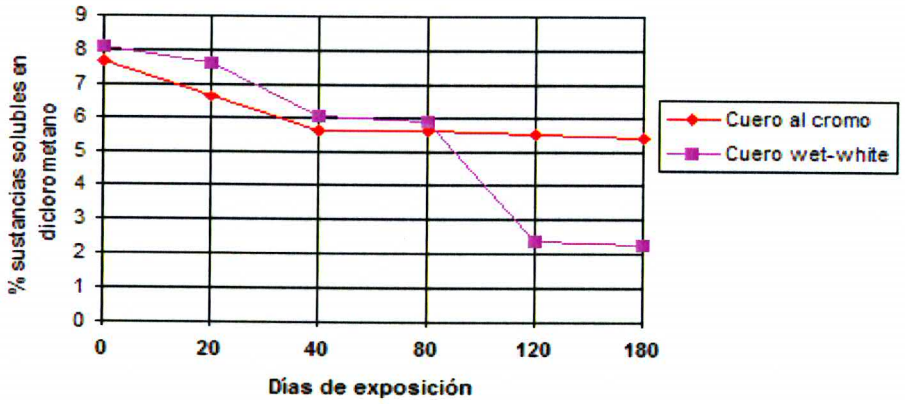

Fig. 7. Evolución del % de sustancias solubles en diclorometano debido a la exposición directa a la intemperie

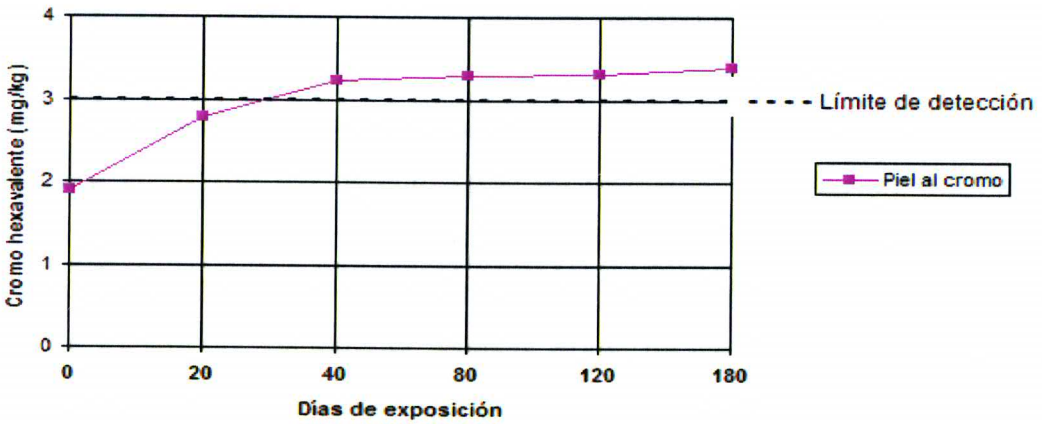

Fig. 8. Evolución de la formación de Cr (VI) debido a la exposición directa a la intemperie

Los resultados indican que por una parte, en el cuero al cromo se produce una disminución

tanto de las materias orgánicas e inorgánicas solubles en agua como de las materias solubles en diclorometano. Por lo tanto, se confirma que la luz solar y/o altas temperaturas promueven reacciones radicales de forma que se rompen enlaces entre el colágeno y los productos curtientes y/o grasas. Los espectros IR de los cueros al cromo sin acabado mostrados en la Figura 9 permiten confirmar que se produce una pérdida de grasas debido a volatilización y/o descomposición.

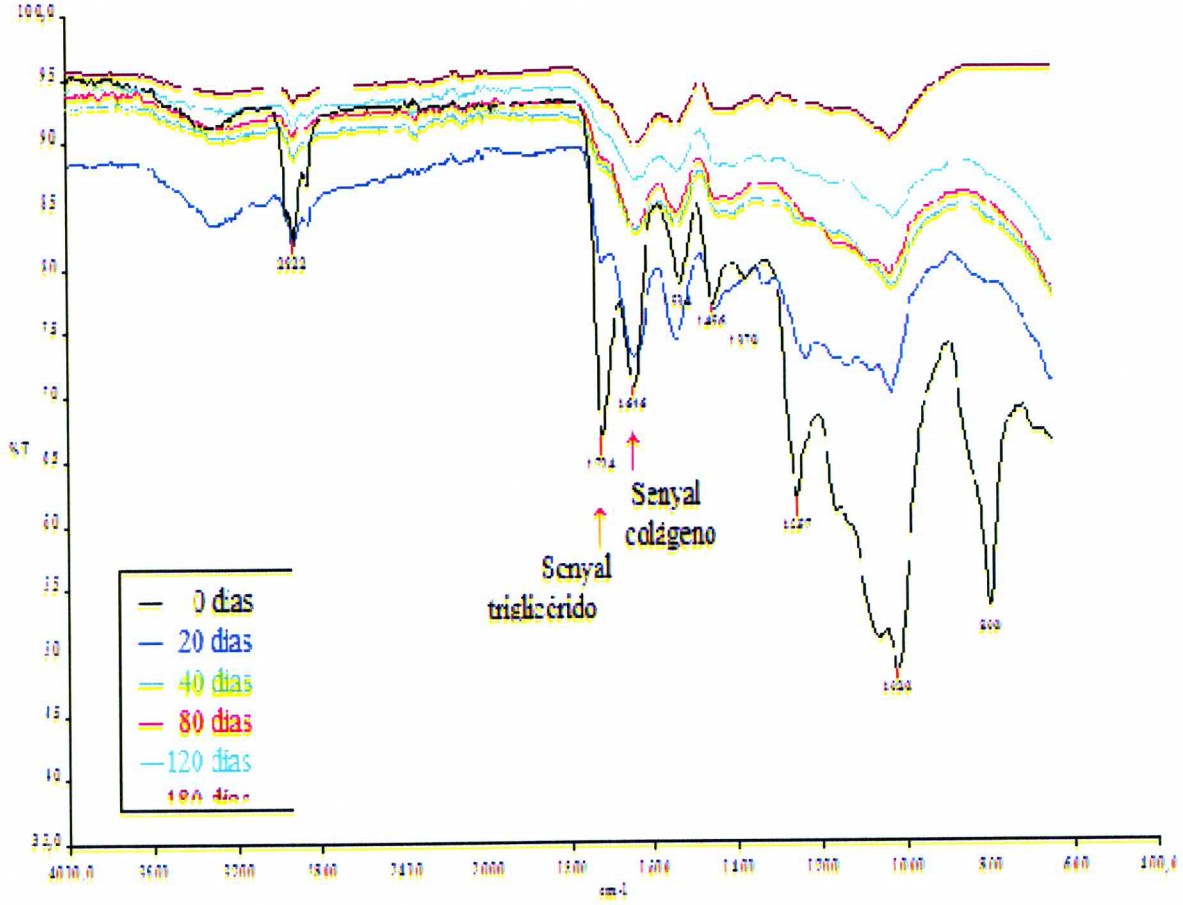

Fig. 9. Evolución de los espectros IR de los cueros al cromo sin acabado debido a la exposición directa a la intemperie

En cambio, es evidente que el acabado proporciona una resistencia a la degradación química significativa. Examinando en los espectros de los cueros acabados de la Figura 10 las bandas de carbonilo de poliuretanos y poliacrilatos a 1727 cm^{-1} y las bandas proteínicas del substrato cuero a 1655 cm^{-1}, se observa qua la proporción entre ellas es prácticamente constante a lo largo del tiempo.

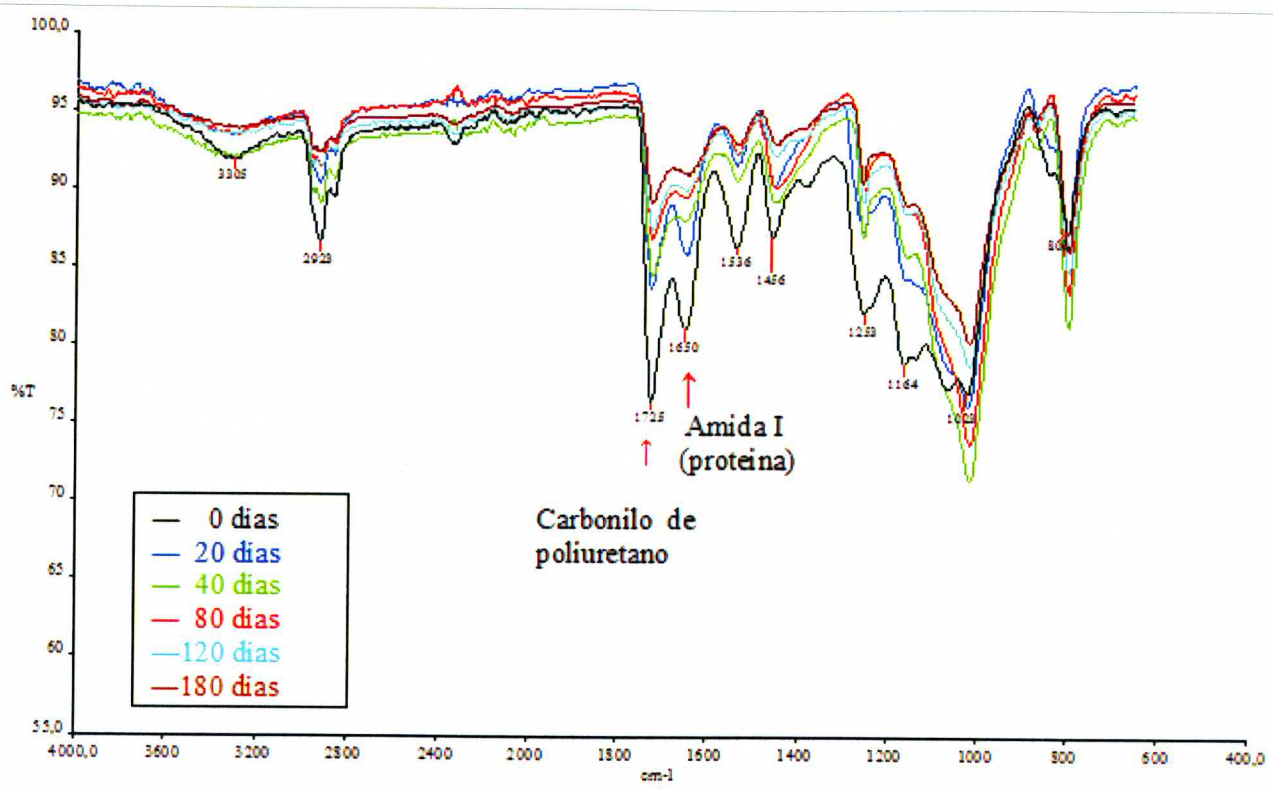

Fig. 10. Evolución de los espectros IR de los cueros al cromo acabados debido a la exposición directa a la intemperie

Adicionalmente, en la Figura 8 se puede observar que una pequeña cantidad de cromo hexavalente es producido debido a la exposición directa a la intemperie. Es conocido que la formación de cromo hexavalente en el cuero es debido a la oxidación por aire sujeto a la luz y calor[22-27]. Aunque el acabado confiere cierto efecto protectivo contra la formación de cromo hexavalente, en condiciones de envejecimiento el cuero presenta una concentración de Cr(VI) ligeramente superior a 3 mg/kg después de 40 días de exposición.

Por otra parte, en los cueros wet-white las sustancias inorgánicas solubles en agua se comportan de forma análoga a la de los cueros al cromo, disminuyendo progresivamente debido posiblemente a un fenómeno de sublimación. En cambio, las sustancias orgánicas solubles en agua aumentan con el tiempo. Una parte de las sustancias orgánicas inicialmente insolubles en agua con el envejecimiento se han vuelto solubles. Probablemente, inicialmente estaban combinadas con el colágeno y debido al envejecimiento se ha roto el enlace con el colágeno y se han recuperado como sustancias solubles. Podrían ser entre otras, restos de

colorantes que se han descompuesto tal como se muestra en la Figura 14. También podrían ser impurezas de los curtientes proteínicos que tengan un peso molecular bajo y por lo tanto, su fijación al colágeno es más débil.

Se puede observar en la Figura 11 como los espectros de los cueros wet-white son completamente distintos a los espectros de los cueros al cromo. La región 1630-1650 cm^{-1} característica de la banda Amida I de las proteínas tiene una absorción muy intensa –en cuatro de los 5 espectros es la más intensa del espectro- y es una banda muy ancha, que no presenta una frecuencia definida a un numero de onda concreto. Este resultado indica la presencia de más de un tipo de enlace amídico. Efectivamente, además de la señal procedente del colágeno, que se observa también en la piel de curtición cromo, se detectan las señales de los recurtientes que en esta piel son polímeros del tipo proteínico-poliamida y por lo tanto se manifiestan en la misma región que el colágeno. En la zona 1720-1740 cm^{-1} se observa, más bien en forma de espalda que de pico definido, la señal de los triglicérido propios de los engrasantes. La proporción entre señal de triglicéridos y señal Amida I se mantiene aproximadamente constante a lo largo del periodo investigado.

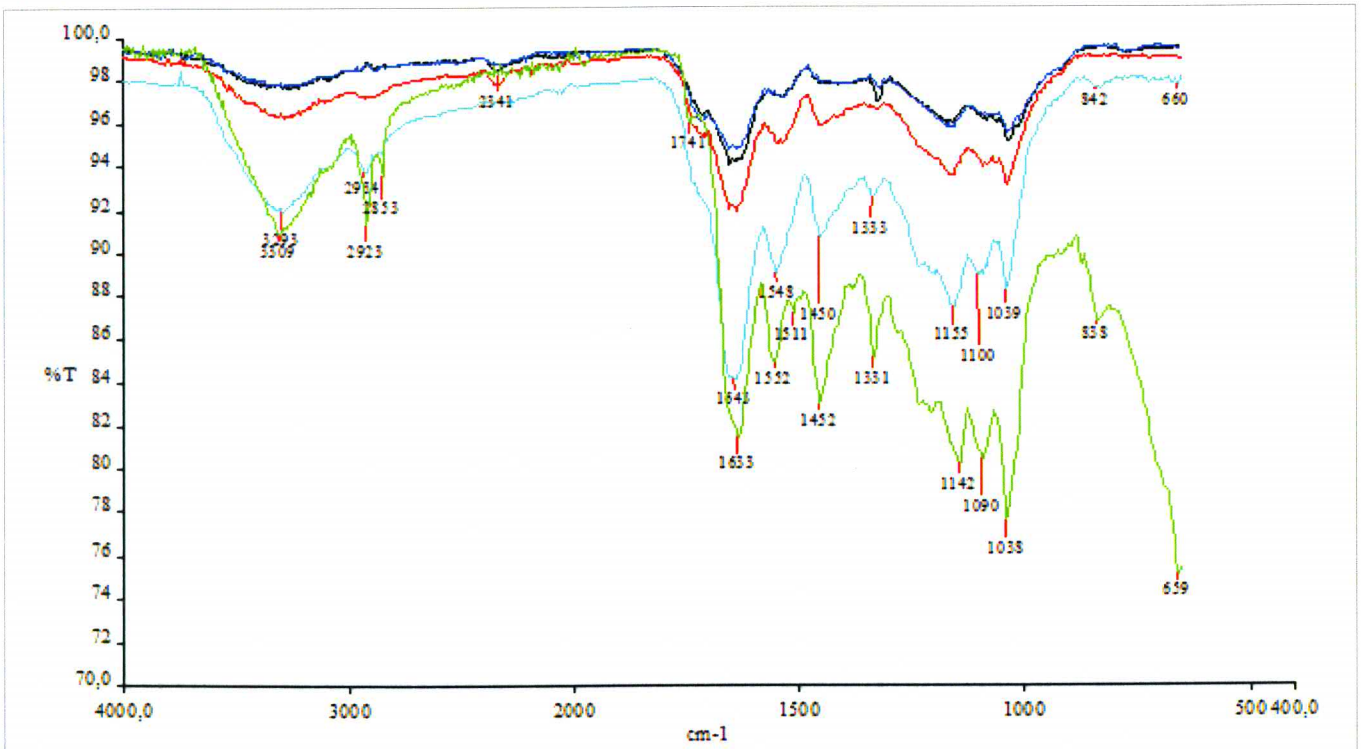

Fig. 11. Evolución de los espectros IR de los cueros wet-white sin acabado debido a la exposición directa a la intemperie

En los espectros de la piel WW acabada (Figura 12) se aprecian señales del carbonilo de los poliuretanos y poliacrilatos alrededor de los 1720 cm^{-1}, y también las señales de las proteínas, poliamidas y colágeno del substrato cuero, alrededor de los 1643 cm^{-1}.

La evolución con el tiempo de los espectros de la piel acabada muestra un cambio en el ratio absorción a 1720 cm^{-1}/absorción a 1643 cm^{-1}. A medida que el proceso de envejecimiento avanza la señal característica de Amida I del substrato disminuye mucho más que la de los poliuretanos y poliacrilatos del acabado, que se mantiene aproximadamente constante. Este comportamiento se debe a que el endurecimiento progresivo de la piel empeora el contacto entre la muestra y el cristal del sensor ATR con lo cual la penetración del haz infrarrojo en la piel envejecida es menor.

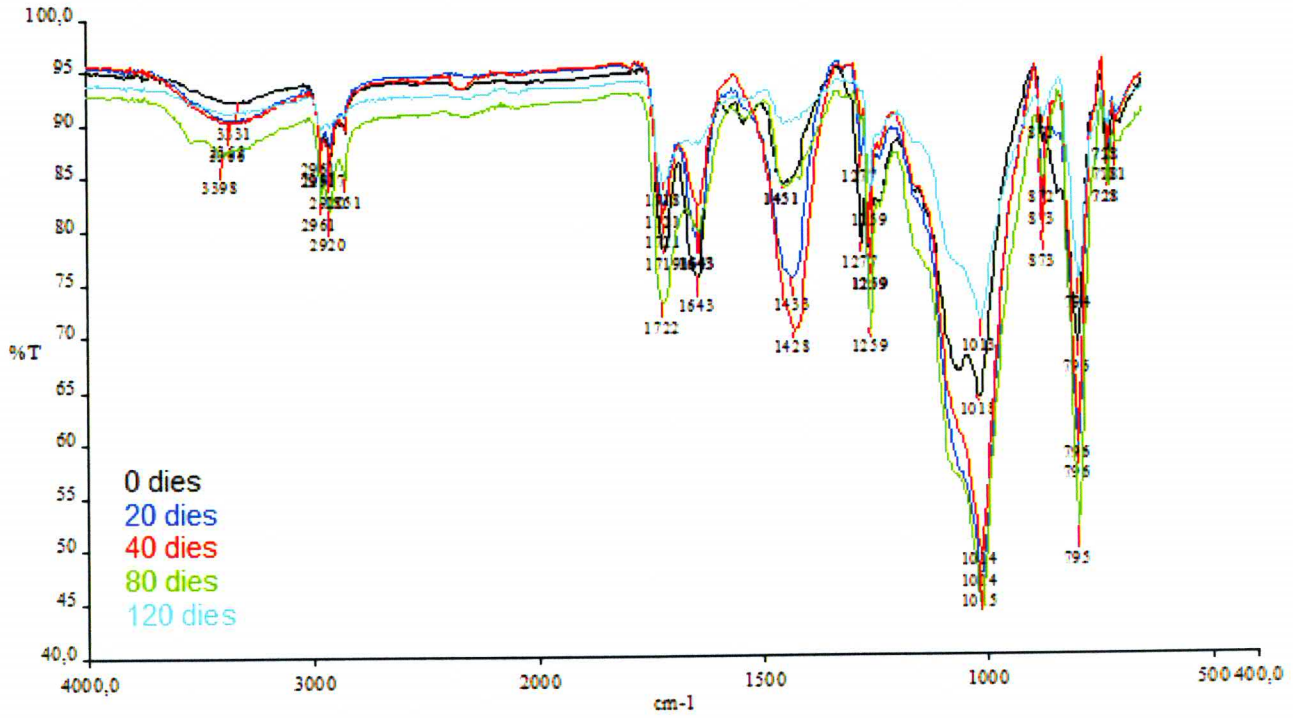

Fig. 12. Evolución de los espectros IR de los cueros wet-white acabados debido a la exposición directa a la intemperie

3. Modificación de la superficie del cuero debido a la exposición directa a la intemperie

A parte de los criterios para medir la capacidad del cuero para resistir los esfuerzos y acciones a los cuales estará sometido por parte del usuario final (ensayos físicos y solideces), algunos criterios estéticos y organolépticos tales como color, brillo, tacto, aspecto de la flor, etc. Se tienen que considerar para evaluar la calidad del cuero. En las Figura 13 se muestran las

imágenes capturadas con un estereomicroscopio Leica 125 MZ equipado con cámara digital para evaluar las diferencias de la superficie del cuero. En la Figura 14 se observa la pérdida de color de las muestras estudiadas y en la Figura 15 aparece el endurecimiento del cuero.

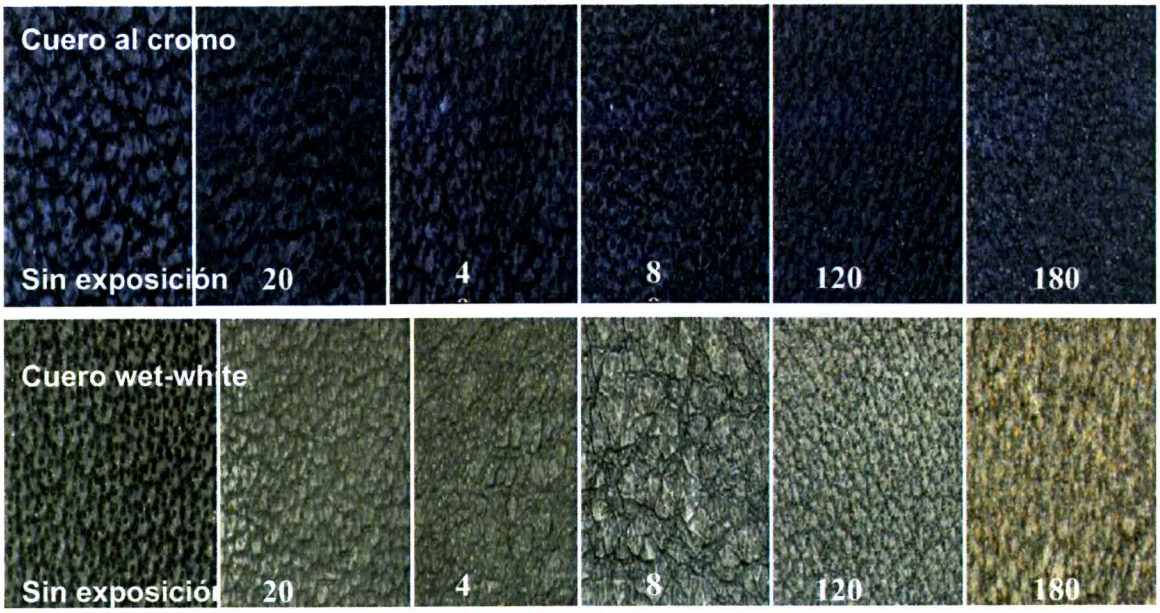

Fig. 13. Modificación de la superficie del cuero debido a la exposición directa a la intemperie

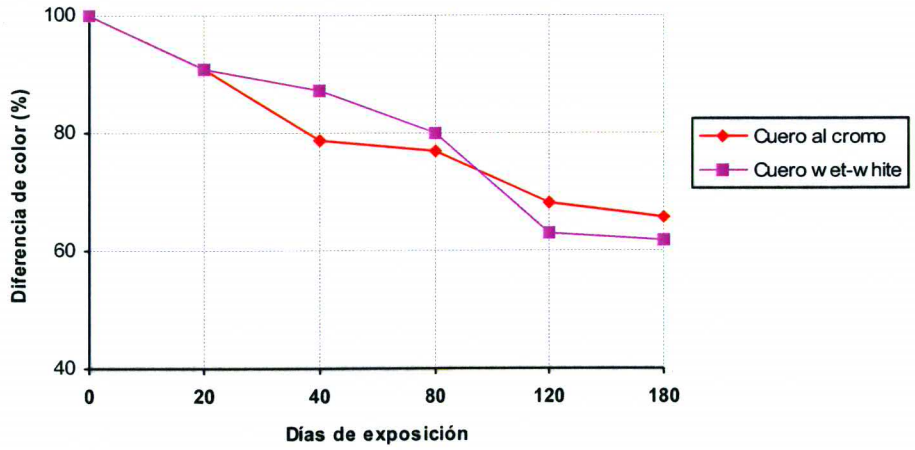

Fig. 14. Pérdida de color debido a la exposición directa a la intemperie

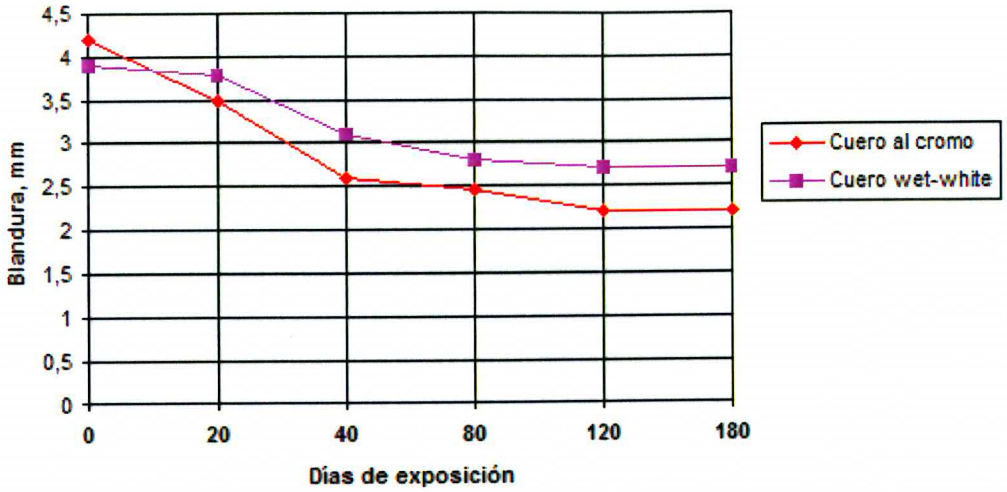

Fig. 15. Pérdida de blandura debido a la exposición directa a la intemperie

Tal y como se puede observar en la figura 13, la exposición directa a la intemperie causa una significativa deterioración del acabado del cuero, más acusado en el caso de los cueros wet-white, donde al cabo de 180 días de exposición ha desaparecido completamente, pudiéndose ver el color del crust. Quedando confirmado con la medida de la pérdida de color. En el cuero al cromo sólo queda un 65,9% del color original y en el cuero wet-white un 61,9%. También es perceptible un endurecimiento de los dos tipos de cuero debido a la pérdida de grasas, tal y como se ha explicado en la sección anterior. En el caso del cuero al cromo, se vuelve a confirmar que aparece un punto de inflexión después de los 40 días de exposición y a partir de este punto los valores se estabilizan. En cambio, el cuero wet-white presenta un comportamiento al envejecimiento algo distinto, perdiéndose las propiedades progresivamente pero presentando el punto de inflexión al cabo de 80-120 días. Tal y como se estableció en un estudio anterior por G. Wolf *et al.*[32], la resistencia y la estabilidad dimensional de los cueros wet-white en ensayos acelerados de envejecimiento es superior a la de los cueros al cromo, por esta razón las pieles wet-white son altamente utilizadas para los salpicaderos de los automóviles. Pero presentan un grave inconveniente, no soportan altas temperaturas y altas humedades simultáneamente.

CONCLUSIONES

La exposición directa a la intemperie causa una modificación de la composición del cuero, con deshidratación, degradación de la cadena de colágeno, descurtición parcial y pérdida de grasas, lo que tiene como consecuencias una degradación mecánica del cuero y una disminución de solideces y de las propiedades organolépticas de la piel, especialmente una pérdida de color y de blandura.

En el cuero al cromo principalmente se produce una pérdida de grasa debido a volatilización y/o descomposición, así como la formación de trazas de cromo hexavalente. La pérdida de propiedades va progresando hasta una exposición de 40 días y a partir de este punto, se consigue una estabilización y el cuero no se degrada más.

En cambio, en el cuero wet-white se van perdiendo las propiedades progresivamente pero presentando el punto de inflexión al cabo de 80-120 días.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Nungesser, E.; Kar, A.; Yang, D.; Hageman, B.; Novel Acrylic/Silica-Free Matting Technology for Furniture Leather Upholstery Topcoat Finishes, in Proceedings of the XXIX International Union of Leather Technologists and Chemists Societies Congress, Washington, 2007

[2] Hörner, K.D.; Dreiβgacker, G.; Innovative finishes for automotive leather, Leather International, **10**, 29, 2004

[3] Simpson, P.; Hörner, K.D.; Dreiβgacker, G.; Salgado, J.; Carod, A.; Innovation for the upgrading of the automotive leathers. World Leather, **7**, 31, 2005

[4] Nungesser, E.; Hoefler, J.; Enhanced acrylic technology for automotive topcoat finishes, J. Am. Leather Chem. As., **100**, 54, 2005

[5] Policky, F.S.; The challenge of European automotive upholstery finishes, J. Soc. Leath. Tech. Ch., **74**, 99, 1989

[6] Kaussen, M.; Update on the production of automotive leathers, J. Am. Leather Chem. As., **84**, 353, 1989

[7] Font, J.; Análisis y ensayos en la industria del cuero, EUETII-ESAI, Igualada, España, 2002

[8] Kite, M.; Thomson, R.; Conservation of leather and related materials; Elsevier, Oxford. 2000

[9] Bickley, J.C.; Vegetable tannins. In Leather, its composition and changes with time; C. Calnan and B. Haines, eds. Northampton: The Leather Conservation Centre. 1991

[10] Bowes, J.H.; Raistrick, A.S.; The action of heat and moisture on leather. V. Chemical changes in collagen and tanned collagen, J. Soc. Leath. Tech. Ch., **29**, 201, 1964

[11] Calnan, C.N.; Ageing of vegetable tanned leather in response to variations in climatic conditions. In Leather, its composition and changes with time; C. Calnan and B. Haines, eds. Northampton: The Leather Conservation Centre. 1991

[12] Chahine, C.; Acidic deterioration of vegetable tanned leather. In Leather, its composition and changes with time; C. Calnan and B. Haines, eds. Northampton: The Leather Conservation Centre. 1991

[13] Florian, M.-L.E.; A holistic interpretation of the deterioration of vegetable tanned leather; Leather Conservation News, **2**, 1, 1985

[14] Haines, B.; Natural ageing of leather in libraries. In Leather, its composition and changes with time; C. Calnan and B. Haines, eds. Northampton: The Leather Conservation Centre. 1991

[15] Haines, B.; Deterioration under accelerated acidic ageing conditions. In Leather, its composition and changes with time; C. Calnan and B. Haines, eds. Northampton: The Leather Conservation Centre. 1991

[16] Haines, B.; The structure of collagen. In Leather, its composition and changes with time; C. Calnan and B. Haines, eds. Northampton: The Leather Conservation Centre. 1991

[17] Larsen, R.; Experiments and observations in the study of environmental impact on historical vegetable tanned leathers; Thermochimica Acta, **365**, 85, 2000

[18] Larsen, R.; Vest, M.; Nielsen, K.; Determination of hydrothermal stability (Shrinkage Temperature) of historical leather by the Micro Hot Table Technique, J. Soc. Leath. Tech. Ch., **77**, 151, 1993

[19] Thomson, R.; Conserving historical leathers: Saving our past for the future, J. Am. Leather Chem. As., **97**, 307, 2002

[20] Font, J.; Espejo, J.; Cuadros, S.; Reyes, M.R.; Bacardit, A.; Butí, S.; Comparative study between the IUP 16 and the Microscopic Hot Table methods for the shrinkage temperature determination, J. Soc. Leath. Tech. Ch., *accepted and pending of publication*

[21] Püntener, A.; The influence of fatliquors on the lightfastness of dyed leather, J. Am. Leather Chem. As., **91**, 126, 1996

[22] Sammarco, U.; Formazione di Cr (VI) nelle pelli e possibilità di eliminazione, Cuio, Pelli, Materie Concianti, **74**, 83, 1998

[23] Font, J.; Cuadros, R.M.; Reyes, M.R.; Costa-López, J.; Marsal, A.; Influence of various factors on chromium (VI) formation by photo-ageing, J. Soc. Leath. Tech. Ch., **83**, 300, 1999

[24] Segura, R.; Palma, J.J.; Izquierdo, F.; Prevención del envejecimiento en el cuero, in Proceedings of the 49º congreso AQEIC, Palma de Mallorca, España, 2000

[25] de Volder, N.; Hallmanns, M.; Annoying energy. II. Solar heating of dark leather, in Proceedings of the XXIX International Union of Leather Technologists and Chemists Societies Congress, Washington, 2007

[26] Palop, R.; Parareda, J.; Ballús, O.; Gomera, A.; Influencia de los productos engrasantes en el envejecimiento del cuero y en la formación de cromo VI. Parte I. 56º Congreso AQEIC, Cartagena, España, 2007

[27] Palop, R.; Parareda, J.; Ballús, O.; Gomera, A.; Influencia de los productos engrasantes en el envejecimiento del cuero y en la formación de cromo VI. Parte II. 56º Congreso AQEIC, Cartagena, España, 2007

[28] Deflorian, F.; Rossi, S.; Fedrizzi, L.; Zanella, C.; Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data, Prog. Org. Coat., **59**, 244, 2007

[29] Malshe, V.C.; Waghoo, G.; Weathering study of epoxy paints, Prog. Org. Coat., **51**, 267, 2004

[30] Croll, S.G.; Hinderliter, B.R.; Liu, S.; Statistical approaches of predicting weathering degradation and service life, Prog. Org. Coat., **55**, 75, 2006

[31] Irigoyen, M.; Aragon, E.; Perrin, F.X.; Vernet, J.L.; Effect of UV aging on electrochemical behaviour of an anticorrosion paint, Prog. Org. Coat., **59**, 259, 2007

[32] Wolf, G.; Breth, M.; Carle, J.; Igl, G.; New developments in wet white tanning technology, J. Am. Leather Chem. As., **96**, 111, 2001