

# EFFECTS ON COLOUR CHARACTERISTICS OF FULL CHROME AND SEMI CHROME LEATHERS: COMPARISON OF NATURAL AND ARTIFICIAL AGEING

## EFECTELE ASUPRA CARACTERISTICILOR DE CULOARE ALE PIEILOR CROMATE ȘI SEMI-CROMATE: COMPARAȚIE ÎNTRE ÎMBĂTRÂNIREA NATURALĂ ȘI CEA ARTIFICIALĂ

Govindan DEVIKAVATHI\*, Rajangam VENBA, Victor JOHN SUNDAR, Chellappa MURALIDHARAN

Leather Process Technology Division, Council of Scientific and Industrial Research, Central Leather Research Institute, Chennai, India, email: devikavathi@gmail.com, fax: 0091-44-24430267

### EFFECTS ON COLOUR CHARACTERISTICS OF FULL CHROME AND SEMI CHROME LEATHERS: COMPARISON OF NATURAL AND ARTIFICIAL AGEING

**ABSTRACT.** Dyeing plays an important role in the final appearance and aesthetics of leather. Many chemicals and auxiliaries employed in leather processing critically influence the ageing and colour characteristics of the leather. Depending on the nature of the physical operations carried out and chemical interactions made, leather undergoes noticeable change during ageing. The colour also changes on exposure to extremely high temperature or extensive exposure to sunlight. Hence it is important to monitor the colour characteristics induced by natural ageing and procedures using artificial ageing. Thus the objective of the study is to evaluate the effects of artificial and natural ageing conditions on the colour characteristics of full chrome and semi chrome suede leather. Three different classes of dyes, namely acid, direct, metal complex dye (1:1 & 1:2) and three different types of fatliquors were chosen for the study. Artificial ageing was carried out by thermal method for 24 and 72 hrs at 80°C to study the colour changes. The samples were subjected to thermal ageing. Simultaneously the samples were naturally aged for 15 months at atmospheric temperature conditions. To quantify the colour changes that may occur because of accelerated and natural ageing, the CIE L\*a\*b\* procedure was used. It has been shown that similar effects were observed in artificial and natural ageing of full chrome suede leathers; simultaneously, significant changes are observed in natural ageing of semi chrome leathers.

**KEY WORDS:** ageing, colour, dyes, leather, suede, spectrophotometer.

### EFECTELE ASUPRA CARACTERISTICILOR DE CULOARE ALE PIEILOR CROMATE ȘI SEMI-CROMATE: COMPARAȚIE ÎNTRE ÎMBĂTRÂNIREA NATURALĂ ȘI CEA ARTIFICIALĂ

**REZUMAT.** Operațiunea de vopsire joacă un rol important în aspectul final și estetic al pielii. Multe substanțe chimice și auxiliare utilizate la prelucrarea pieilor influențează în mod critic caracteristicile de îmbătrânire și de culoare ale pielii. În funcție de natura operațiunilor fizice efectuate și de interacțiunile chimice produse, pielea suferă schimbări vizibile în timpul îmbătrânirii. Culoarea se schimbă în urma expunerii la temperaturi extrem de ridicate sau în urma expunerii prelungite la soare. Prin urmare, este important să se monitorizeze caracteristicile de culoare induse de procesul de îmbătrânire naturală, precum și de procedurile de îmbătrânire artificială. Astfel, obiectivul acestui studiu este evaluarea efectelor îmbătrânirii naturale și artificiale asupra caracteristicilor de culoare ale pielii velur cromate și semi-cromate. Pentru acest studiu s-au selectat trei clase diferite de coloranți și anume, coloranți acizi, coloranți direcți, coloranți metal-complecsi (1:1 și 1:2) și trei tipuri diferite de agenți de ungere. Îmbătrânirea artificială a fost efectuată prin metoda termică timp de 24 și 72 de ore la 80°C pentru a studia modificările de culoare. Probele au fost supuse la îmbătrânire termică. În același timp probele au fost îmbătrânite în mod natural timp de 15 luni la temperatura camerei. Pentru a cuantifica modificările de culoare care pot apărea ca urmare a îmbătrânirii accelerate și naturale s-a utilizat procedura CIE L\*a\*b\*. S-au observat efecte similare atât în cazul îmbătrânirii artificiale, cât și în cazul celei naturale la pieile velur cromate; simultan, s-au observat modificări semnificative în cazul pieilor semi-cromate îmbătrânite natural.

**CUVINTE CHEIE:**îmbătrânire, culoare, coloranți, piele velur, spectrofotometru.

### LES EFFETS SUR LES CARACTÉRISTIQUES DE COULEUR DES CUIRS CHROME ET SEMI-CHROME: COMPARAISON ENTRE LE VIEILLISSEMENT NATUREL ET ARTIFICIEL

**RÉSUMÉ.** L'opération de teinture joue un rôle important dans l'aspect final et esthétique du cuir. De nombreux produits chimiques et auxiliaires utilisés dans le traitement du cuir influencent décisivement les caractéristiques du vieillissement et de la couleur du cuir. En fonction des opérations physiques effectuées et des interactions chimiques produites, le cuir subit des changements visibles au cours du vieillissement. La couleur change lorsque les cuirs sont exposés à des températures extrêmement élevées ou après une exposition prolongée aux rayons du soleil. Il est donc important de surveiller les caractéristiques de couleur induites par le vieillissement naturel et par les procédures de vieillissement artificiel. L'objectif de cette étude est d'évaluer les effets du vieillissement naturel et artificiel sur les caractéristiques de couleur du cuir velours chrome et semi-chrome. Pour cette étude, on a choisi trois catégories différentes de colorants, à savoir, des colorants acides, des colorants directs, des colorants métalliques complexes (1:1 et 1:2) et trois types différents de lubrifiants. Le vieillissement artificiel a été réalisé au moyen de la chaleur pendant 24 et 72 heures à 80°C pour étudier les changements de couleur. Les échantillons ont été soumis à un vieillissement thermique. Dans le même temps les échantillons ont été naturellement vieillis pendant 15 mois à température ambiante. Afin de quantifier les changements de couleur qui peuvent survenir en raison du vieillissement naturel et accéléré, on a utilisé la procédure CIE L\*a\*b\*. Des effets similaires ont été observés à la fois pour le vieillissement artificiel et naturel pour les cuirs velours chrome; dans le même temps, on a observé des changements significatifs pour les cuirs semi-chrome au vieillissement naturel.

**MOTS CLÉS:** vieillissement, couleur, colorant, cuir velours, spectrophotomètre.

\*Correspondence to: Govindan DEVIKAVATHI, Leather Process Technology Division, Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Chennai, India, email: devikavathi@gmail.com, fax: 0091-44-24430267

## INTRODUCTION

Ageing is a change occurring in a product over a period of time [1]. Most of the manufactured products undergo change during ageing and leather is no exception. The term ageing refers to the combination of manifestation of physical, chemical and organoleptic change that occurs in leather after manufacturing [2]. Leather ageing can be divided into mechanical, chemical and optic. Mechanical ageing can be determined by measuring the strength, fastness and colour characteristics [3]. Yellowing of leathers which can occur at high temperature or extensive exposure to sunlight indicates the formation of conjugated double bonds in fatliquor decomposition products. On the other hand, fading is a bleaching reaction where the chemical structure of the used dye undergoes a change. Suede is dyed leather with velvety nap surface not protected by finishing coats. Dyeing is one of the critical operations of leather making deciding final value and playing a vital role in suede processing [4]. Due to its textured and open pores nature the suede leather is directly exposed to temperature and atmospheric conditions. Its softness, thinness, and pliability make it suitable for clothing and delicate uses. Suede leather is also popular in upholstery, shoes, bags, and other accessories, and as a lining for other leather products. Ageing begins with a fatliquor reaction as the double bond present in some of the fatliquors are prone to attack by light, heat and atmospheric oxygen. Puntener (1996) reported that the temperature mainly affects aliphatic chains of fatliquor and it is an important parameter to assess the changes in leather. Accordingly, thermal tests have been carried out in the present work for ageing experiments of leather. When leather is exposed to high temperatures it absorbs energy, which has both physical and chemical effects [5]. Hence, an attempt has been made to determine the changes in colour characteristics that may occur by artificial and natural ageing of suede leather. In the present work three different classes of dyes, namely acid, direct, metal complex (1:1 & 1:2) and three types of fatliquors, namely vegetable oil based fatliquor, semi-

## INTRODUCERE

Îmbătrânirea reprezintă o modificare a unui produs care are loc în timp [1]. Majoritatea produselor fabricate suferă modificări în timpul îmbătrânirii, iar pielea nu face excepție. Termenul de îmbătrânire se referă la combinația manifestării unor modificări fizice, chimice și organoleptice care au loc în piele după fabricare [2]. Îmbătrânirea pielii poate fi mecanică, chimică sau optică. Îmbătrânirea mecanică poate fi determinată măsurând durabilitatea, rezistența și caracteristicile de culoare [3]. Îngălbărirea pieilor, care poate apărea în condiții de temperatură ridicată sau în urma expunerii prelungite la soare, indică formarea unor legături duble conjugate în produsele de descompunere ale agenților de ungere. Pe de altă parte, decolorarea este o reacție în care structura chimică a colorantului utilizat suferă o modificare. Pielea velur este un tip de piele vopsită cu suprafața catifelată fără a fi protejată prin straturi de finisare. Vopsirea este una din cele mai importante operațiuni din procesul de fabricare a pielii, fiind decisivă în ceea ce privește valoarea finală a pielii și jucând un rol vital în prelucrarea pielii velur [4]. Datorită texturii sale și porilor deschiși, pielea velur este expusă direct la temperatură și la condiții atmosferice. Pielea velur este ideală pentru îmbrăcăminte și obiecte delicate datorită naturii sale moi, subțiri și flexibile. Pielea velur este preferată și pentru tapițerie, încălțăminte, genți și alte accesorii, precum și căptușeli pentru alte produse din piele. Îmbătrânirea începe cu o reacție a agentului de ungere, deoarece legăturile duble prezente la unii agenți de ungere sunt susceptibile la atacul luminii, căldurii și oxigenului din atmosferă. Puntener (1996) a afirmat că temperatura afectează în principal lanțurile alifatice din agentul de ungere, fiind un parametru important pentru evaluarea modificărilor pielii. Prin urmare, în cadrul acestei lucrări s-au efectuat analize termice pentru experimentele de îmbătrânire a pielii. Atunci când pielea este expusă la temperaturi ridicate, aceasta absoarbe energie, având atât efecte fizice, cât și chimice [5]. Așadar, s-a încercat determinarea modificărilor caracteristicilor de culoare care pot apărea în urma îmbătrânirii naturale și artificiale a pielii velur. În această lucrare s-au selectat trei clase diferite de coloranți și anume, coloranți acizi, coloranți direcți, coloranți metal-complecși (1:1 și 1:2), precum și trei tipuri de agenți de ungere: agent de ungere pe bază de

synthetic and synthetic base fatliquor have been chosen to study the ageing behaviour of dyes. After thermal and natural ageing the changes in colour of the suede leathers were evaluated through colour measurement values. Parameters studied before and after ageing are  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  and  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  and the colour difference  $\Delta E^*$ . In this paper one of the most common colour models, CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , has been used to quantify the colour changes during artificial and natural ageing experiments. This study offers an insight into the effect of ageing on the colour of suede leather when treated with three different types of dyes and fatliquors.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Wet salted goat skin of Indian origin weighing approximately one kilogram per piece was chosen for the experiments. One half of the skin was converted into wet blue and the other half was processed into vegetable tanning followed by semi chrome tanning. The skins were processed into suede using three different types of dyes and fatliquors. The dyes and fatliquors used in the process are represented as D1, D2, D3, D4 and F1, F2, F3, F4 for the respective process, namely acid, direct, metal complex dye (1:1 & 1:2) and vegetable oil, semi synthetic, synthetic base fatliquors. C.I. Number of dyes used in the process is given below.

ulei vegetal, agent de ungere semi-sintetic și agent de ungere sintetic, pentru a studia comportamentul coloranților la îmbătrânire. După îmbătrânirea termică și cea naturală, modificările culorii pieilor velur au fost evaluate prin intermediul valorilor de măsurare a culorii. Parametrii studiați înainte și după îmbătrânire au fost  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  și  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  și diferența de culoare  $\Delta E^*$ . În această lucrare, s-a utilizat un model de culoare ușual, CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , pentru a quantifica modificările de culoare în timpul experimentelor de îmbătrânire naturală și artificială. Acest studiu oferă o perspectivă a efectului îmbătrânerii asupra culorii pielii velur tratate cu trei tipuri diferite de coloranți și agenți de ungere.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materiale

Pentru experimente s-au selectat piei de capră umed-sărate din India, fiecare bucătă cîntărind aproximativ un kilogram. Jumătate din cantitatea de piei a fost prelucrată în wet-blue, iar cealaltă jumătate a fost tăbăcătă vegetal, apoi supusă tăbăcării semi-crom. Pieile au fost prelucrate în piei velur utilizând trei tipuri diferite de coloranți și agenți de ungere. Agenții de ungere și coloranții utilizați la prelucrare au fost notați cu D1, D2, D3, D4 și F1, F2, F3, F4 pentru procedeul respectiv, și anume colorant acid, colorant direct, colorant metal-complex (1:1 și 1:2) și agent de ungere pe bază de ulei vegetal, agent de ungere semi-sintetic, agent de ungere sintetic. Numărul C.I. al coloranților utilizați în cadrul procesului este indicat mai jos.

Table 1: Dyes used in the study  
Tabelul 1: Coloranții utilizați în studiu

Dye <i>Colorant</i>	C.I. Number <i>Număr C.I.</i>
Acid dye <i>Colorant acid</i>	C.I. Acid Blue 113
Direct dye <i>Colorant direct</i>	C.I. Direct Black 155
Metal complex dye (1:1) <i>Colorant metal-complex (1:1)</i>	C.I. Acid Black 52
Metal complex dye (1:2) <i>Colorant metal-complex (1:2)</i>	C.I. Acid Black 194

## Procedure for Dyeing of Leather

Chrome tanned and semi chrome leather was used as a raw material for dyeing experiments. Neutralization, retanning and fatliquoring process was carried out before the commencement of dyeing process. Vegetable oil based, semi synthetic, synthetic fatliquors (long chain hydrocarbons, esters of long chain fatty acids with alcohols) were used in the fatliquoring process. The retanning and fatliquoring processes are kept standard for all dyeing trials. After drying, buffing was carried out using emery papers to achieve suede effect. Dyeing process was carried out with direct, acid, basic and metal complex dyes individually and with fatliquors respectively. The fixing was done by formic acid as per the conventional process.

## Methods

The leather samples of 15 X 10 cm size were subjected to artificial and natural ageing. Artificial ageing of leathers was carried out through thermal ageing. This has been done by subjecting the leather samples to a temperature of 80°C for 24 and 72 hrs. The natural ageing experiments were performed by storing the leathers in ambient conditions for 15 months. The leathers were reconditioned after ageing. Colour characteristics of each sample were evaluated by spectroscopy method.

## Colour Measurements

Reflectance measurements were obtained using a Mitton Roy Color Mate HDS spectrophotometer. The L, a, b and c values were recorded. The most used colour models, CIE L\* a\* b\*, and colour components (colour lightness – L\*, colour coordinates: + a\* – reddish/greenish and + b\* – yellowish/bluish) and the colour difference  $\Delta E^*$  were determined. The colour changes induced by ageing were quantified in terms of lightness (L\*) and colour coordinates (a\*, b\*). The differences dL\*, da\*, db\* and dE\* were measured for each of the samples.

## Procedeu de vopsire a pielii

Pielea cromată și semi-cromată s-a utilizat ca materie primă pentru experimentele de vopsire. Înaintea începerii procesului de vopsire s-au efectuat neutralizarea, retăbăcirea și procesul de ungere. În procesul de ungere s-au utilizat agenți de ungere pe bază de ulei vegetal, sintetici și semi-sintetici (hidrocarburi cu lanț lung, esteri ai acizilor grași cu lanț lung cu alcool). Procesele de retăbăcire și ungere au fost cele standard la toate încercările de vopsire. După uscare, s-a șlefuit pielea folosind hârtie abrazivă pentru a obține efectul de piele velur. Procedeul de vopsire s-a efectuat utilizând coloranți acizi, direcți, bazici și metal-complecsi individual, respectiv cu agenți de ungere. Fixarea s-a realizat cu acid formic conform procesului convențional.

## Metode

Probele de piele de mărimea 15 X 10 cm au fost supuse îmbătrânirii artificiale și naturale. Îmbătrânirea artificială a pieilor a fost efectuată termic, prin expunerea probelor de piele la o temperatură de 80°C timp de 24 și 72 ore. Experimentele de îmbătrânire naturală au fost efectuate prin depozitarea pieilor în condiții ambientale timp de 15 luni. Pieile au fost recondiționate după îmbătrânire. Caracteristicile de culoare ale fiecărei probe au fost evaluate prin metoda spectroscopiei.

## Măsurarea culorii

Măsurările de reflexie au fost efectuate utilizând un spectrofotometru Mitton Roy Color Mate HDS. S-au înregistrat valorile L, a, b și c. S-au determinat cele mai utilizate modele de culoare CIE L\* a\* b\* și componente de culoare (luminozitatea culorii – L\*, coordonate de culoare: + a\* – roșu/verde și + b\* – galben/albastru), precum și diferența de culoare  $\Delta E^*$ . S-au cuantificat modificările de culoare induse de îmbătrânire exprimate în luminozitate (L\*) și coordonate de culoare (a\*, b\*). Diferențele dL\*, da\*, db\* și dE\* au fost măsurate pentru fiecare probă.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The colour measurement values of artificially and naturally aged suede leathers dyed with D1 dye and processed with F1, F2, F3 fatliquors are shown in Table 2.

Table 2: Colour measurement values of artificially and naturally aged full chrome dyed suede leather with acid dye

Tabelul 2: Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur cromate îmbătrânite artificial și natural și vopsite cu colorant acid

	L*			a*			b*			ΔE*		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
C	15.9±0.1	14.6±0.1	14.0±0.1	16.6±0.1	16.8±0.1	16.7±0.1	-22.2	-17.5	-16.8	-	-	-
A1	16.7±0.1	14.5±0.1	14.1±0.1	15.9±0.1	16.0±0.1	16.6±0.1	-20.0	-15.1	-16.8	3.0	2.5	1.0
A2	18.5±0.1	14.2±0.1	13.0±0.1	15.6±0.1	16.6±0.1	16.0±0.1	-20.9	-14.9	-15.3	3.1	2.4	1.3
A3	18.2±0.1	14.2±0.1	14.2±0.1	15.3±0.1	15.7±0.1	15.7±0.1	-20.2	-10.1	-10.2	3.4	2.0	2.0

C - Control, A1 - Ageing for 24 hrs, A2 - Ageing for 72 hrs, A3 - Natural ageing

C - Martor, A1 - Îmbătrânire timp de 24 h, A2 - Îmbătrânire timp de 72 h, A3 - Îmbătrânire naturală

F1 - Vegetable oil based fatliquor, F2 - Semi synthetic fatliquor, F3 - Synthetic fatliquor

F1 - Agent de ungere pe bază de ulei vegetal, F2 - Agent de ungere semi-sintetic, F3 - Agent de ungere sintetic

The results indicate that the lightness L\* is higher for the artificially and naturally aged sample and colour coordinates a\*, b\* decreased with length of exposure to artificial and natural ageing of suede leather processed with F1 fatliquor. No major change was observed in lightness L\*, a\*, b\* values for artificial and natural aged suede leather treated with F2 fatliquor. However, colour coordinate b\* alone moves towards yellower component for naturally aged samples for the fatliquors F2 and F3. Tables 3, 4 and 5 present the results of colour measurement values of artificially and naturally aged suede leather dyed using D2, D3, D4 dyes and treated with the fatliquors F1, F2 and F3.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Valorile obținute în urma măsurătorilor de culoare la piele velur îmbătrânite artificial și natural vopsite cu colorant D1 și prelucrate cu agenți de ungere F1, F2, F3 sunt prezentate în Tabelul 2.

Rezultatele indică faptul că luminozitatea L\* este mai mare la probele de piele îmbătrânită artificial și natural, iar coordonatele de culoare a\* b\* au scăzut odată cu durata expunerii la îmbătrânire artificială și naturală a pielii velur prelucrate cu agent de ungere F1. Nu s-au observat modificări semnificative în ceea ce privește valorile de luminozitate L\*, a\*, b\* pentru pielea velur îmbătrânită artificial și natural tratată cu agent de ungere F2. Cu toate acestea, coordonata de culoare b\* se deplasează spre componenta galbenă la probele de piei îmbătrânite natural tratate cu agenții de ungere F2 și F3. Tabelele 3, 4 și 5 prezintă rezultatele măsurătorilor de culoare ale pielii velur îmbătrânite artificial și natural, vopsite cu coloranții D2, D3 D4 și tratate cu agenții de ungere F1, F2 și F3.

Table 3: Colour measurement values of artificially and naturally aged full chrome dyed suede leather with direct dye

Tabelul 3: Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur cromate îmbătrânite artificial și natural și vopsite cu colorant direct

	L*			a*			b*			ΔE*		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
C	15.8±0.1	18.9±0.1	19.5±0.1	-2.7±0.1	-2.7±0.1	-3.1	-6.4±0.1	-5.5±0.1	-6.4±0.1	-	-	-
A1	13.4±0.1	18.1±0.1	21.8±0.1	-2.6±0.1	-2.7±0.1	-3.3	-5.3±0.1	-4.9±0.1	-6.3±0.1	3.0	2.8	2.4
A2	13.6±0.1	16.9±0.1	22.9±0.1	-2.9±0.1	-2.5±0.1	-3.1	-6.1±0.1	-5.0±0.1	-6.1±0.1	3.2	2.2	3.4
A3	17.5±0.1	17.7±0.1	21.9±0.1	-3.2±0.1	-2.6±0.1	-3.2	-6.4±0.1	-5.6±0.1	-6.8±0.1	3.1	2.1	2.5

C - Control, A1 - Ageing for 24 hrs, A2 - Ageing for 72 hrs, A3 - Natural ageing

C - Martor, A1 - Îmbătrânire timp de 24 h, A2 - Îmbătrânire timp de 72 h, A3 - Îmbătrânire naturală

F1 - Vegetable oil based fatliquor, F2 - Semi synthetic fatliquor, F3 - Synthetic fatliquor

F1 - Agent de ungere pe bază de ulei vegetal, F2 - Agent de ungere semi-sintetic, F3 - Agent de ungere sintetic

Table 4: Colour measurement values of artificially and naturally aged full chrome dyed suede leather with metal complex (1:1)

Tabelul 4: Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur cromate îmbătrânite artificial și natural și vopsite cu colorant metal-complex (1:1)

	L*			a*			b*			ΔE*		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
C	29.3±0.1	33.0±0.1	25.8±0.1	8.4±0.1	8.1±0.1	7.8±0.1	-3.8±0.1	-3.8±0.1	-2.7±0.1	-	-	-
A1	30.3±0.1	27.2±0.1	27.2±0.1	8.0±0.1	8.3±0.1	7.6±0.1	-3.2±0.1	-3.2±0.1	-2.0±0.1	1.2	5.8	1.5
A2	29.6±0.1	29.1±0.1	28.9±0.1	7.8±0.1	8.2±0.1	7.6±0.1	-2.5±0.1	-2.5±0.1	-1.8±0.1	1.4	4.0	3.0
A3	30.3±0.1	33.7±0.1	25.8±0.1	8.3±0.1	8.0±0.1	7.6±0.1	-3.7±0.1	-3.7±0.1	-0.8±0.1	1.3	1.0	0.1

C - Control, A1 - Ageing for 24 hrs, A2 - Ageing for 72 hrs, A3 - Natural ageing

C - Martor, A1 - Îmbătrânire timp de 24 h, A2 - Îmbătrânire timp de 72 h, A3 - Îmbătrânire naturală

F1 - Vegetable oil based fatliquor, F2 - Semi synthetic fatliquor, F3 - Synthetic fatliquor

F1 - Agent de ungere pe bază de ulei vegetal, F2 - Agent de ungere semi-sintetic, F3 - Agent de ungere sintetic

Table 5: Colour measurement values of artificially and naturally aged full chrome dyed suede leather with metal complex (1:2)

Tabelul 5: Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur cromate îmbătrânite artificial și natural și vopsite cu colorant metal-complex (1:2)

	L*			a*			b*			ΔE*		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
C	20.1±0.1	16.0±0.1	17.5±0.1	9.5±0.1	9.3±0.1	9.2±0.1	-5.0±0.1	-3.8±0.1	-4.9±0.1	-	-	-
A1	19.4±0.1	18.5±0.1	17.3±0.1	9.2±0.1	9.1±0.1	8.6±0.1	-4.5±0.1	-4.5±0.1	-4.7±0.1	1.7	3.5	0.6
A2	20.4±0.1	19.0±0.1	17.7±0.1	9.3±0.1	9.0±0.1	8.8±0.1	-4.8±0.1	-4.0±0.1	-4.9±0.1	1.4	3.3	0.4
A3	19.6±0.1	17.6±0.1	17.5±0.1	9.7±0.1	9.2±0.1	9.1±0.1	-4.6±0.1	-3.8±0.1	-4.6±0.1	1.0	1.5	0.2

C - Control, A1 - Ageing for 24 hrs, A2 - Ageing for 72 hrs, A3 - Natural ageing

C - Martor, A1 - Îmbătrânire timp de 24 h, A2 - Îmbătrânire timp de 72 h, A3 - Îmbătrânire naturală

F1 - Vegetable oil based fatliquor, F2 - Semi synthetic fatliquor, F3 - Synthetic fatliquor

F1 - Agent de ungere pe bază de ulei vegetal, F2 - Agent de ungere semi-sintetic, F3 - Agent de ungere sintetic

No major changes were observed for lightness L\* and colour coordinate a\* for control and aged samples for all the three dyes. The colour coordinate b\* for dye D1 and D2 showed noticeable change during ageing. The colour difference value of ΔE\* in Tables 2 and 3 presents an important increase for each sample area exposed to artificial ageing for a longer time. Similarly, naturally aged sample shows significant changes in the colour difference value of ΔE\* for all the samples when compared with colour values of artificially aged and control samples. The colour difference (ΔE\*) values tabulated in Tables 4 and 5 for the dyes D3 and D4 showed less changes during ageing conditions on comparing with other two dyes D1 and D2. This implies the metal complex dyes (1:1) and (1:2) are more stable during ageing. The colour measurement values of artificially and naturally aged semi chrome suede leathers dyed with dyes D1, D2, D3, D4 and treated with the fatliquors F1, F2 and F3 are provided in Tables 6, 7, 8 and 9.

Nu s-au observat modificări semnificative în ceea ce privește valorile de luminozitate L\* și coordonata de culoare a\* la probele martor și cele îmbătrânite pentru cei trei coloranți. Coordonata de culoare b\* pentru coloranții D1 și D2 a prezentat modificări considerabile în timpul îmbătrânririi. Diferența de culoare ΔE\* din Tabelele 2 și 3 prezintă o creștere semnificativă pentru fiecare probă expusă la îmbătrânire artificială îndelungată. În mod similar, proba de piele îmbătrânită natural prezintă modificări semnificative ale diferenței de culoare ΔE\* la toate probele comparativ cu valorile de culoare ale probelor martor și ale celor îmbătrânite artificial. Valorile diferenței de culoare (ΔE\*) prezentate în Tabelele 4 și 5 pentru coloranții D3 și D4 au prezentat mai puține modificări în timpul îmbătrânririi comparativ cu ceilalți doi coloranți, D1 și D2. Acest lucru sugerează faptul că coloranții metal-complecsi (1:1) și (1:2) sunt mai stabili în timpul îmbătrânririi. Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur semi-cromate îmbătrânite artificial și natural vopsite cu coloranții D1, D2, D3, D4 și tratate cu agenții de ungere F1, F2 și F3 sunt indicate în Tabelele 6, 7, 8 și 9.

Table 6: Colour measurement values of artificially and naturally aged semi chrome dyed suede leather with acid dye

Tabelul 6: Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur semi-cromate îmbătrânite artificial și natural și vopsite cu colorant acid

	L*			a*			b*			ΔE*		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
C	24.7±0.1	21.5±0.1	21.4±0.1	12.6±0.1	12.6±0.1	12.4±0.1	-17.1±0.1	-17.5±0.1	-16.8±0.1	-	-	-
A1	23.1±0.1	18.9±0.1	20.8±0.1	12.3±0.1	11.9±0.1	12.0±0.1	-16.5±0.1	-15.1±0.1	-16.8±0.1	3.9	3.6	3.0
A2	23.1±0.1	18.0±0.1	16.8±0.1	12.2±0.1	11.6±0.1	11.3±0.1	-16.4±0.1	-14.9±0.1	-15.3±0.1	3.8	4.6	3.5
A3	23.7±0.1	21.5±0.1	21.2±0.1	10.2±0.1	10.5±0.1	10.7±0.1	-14.2±0.1	-10.1±0.1	-10.2±0.1	8.0	7.6	7.1

C - Control, A1 - Ageing for 24 hrs, A2 - Ageing for 72 hrs, A3 - Natural ageing

C - Martor, A1 - Îmbătrânire timp de 24 h, A2 - Îmbătrânire timp de 72 h, A3 - Îmbătrânire naturală

F1 - Vegetable oil based fatliquor, F2 - Semi synthetic fatliquor, F3 - Synthetic fatliquor

F1 - Agent de ungere pe bază de ulei vegetal, F2 - Agent de ungere semi-sintetic, F3 - Agent de ungere sintetic

Table 7: Colour measurement values of artificially and naturally aged semi chrome dyed suede leather with direct dye

Tabelul 7: Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur semi-cromate îmbătrânite artificial și natural și vopsite cu colorant direct

	L*			a*			b*			ΔE*		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
C	30.7±0.1	31.0±0.1	30.7±0.1	-4.4±0.1	-4.3±0.1	-3.5±0.1	-6.4±0.1	-6.5±0.1	-5.0±0.1	-	-	-
A1	31.7±0.1	32.2±0.1	30.1±0.1	-4.3±0.1	-4.2±0.1	-3.2±0.1	-5.5±0.1	-6.1±0.1	-3.9±0.1	2.0	1.2	1.5
A2	30.0±0.1	30.8±0.1	28.9±0.1	-4.3±0.1	-4.3±0.1	-3.0±0.1	-4.4±0.1	-5.0±0.1	-3.0±0.1	2.5	1.9	2.7
A3	31.5±0.1	31.0±0.1	30.8±0.1	-4.3±0.1	-4.2±0.1	-3.2±0.1	-3.9±0.1	-4.0±0.1	-2.8±0.1	1.3	2.3	3.0

C - Control, A1 - Ageing for 24 hrs, A2 - Ageing for 72 hrs, A3 - Natural ageing

C - Martor, A1 - Îmbătrânire timp de 24 h, A2 - Îmbătrânire timp de 72 h, A3 - Îmbătrânire naturală

F1 - Vegetable oil based fatliquor, F2 - Semi synthetic fatliquor, F3 - Synthetic fatliquor

F1 - Agent de ungere pe bază de ulei vegetal, F2 - Agent de ungere semi-sintetic, F3 - Agent de ungere sintetic

Table 8: Colour measurement values of artificially and naturally aged semi chrome dyed suede leather with metal complex (1:1)

Tabelul 8: Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur semi-cromate îmbătrânite artificial și natural și vopsite cu colorant metal-complex (1:1)

	L*			a*			b*			ΔE*		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
C	28.7±0.1	26.0±0.1	30.3±0.1	8.3±0.1	9.0±0.1	7.8±0.1	-2.8±0.1	-4.2±0.1	-2.7±0.1	-	-	-
A1	28.2±0.1	25.4±0.1	29.5±0.1	8.2±0.1	8.8±0.1	7.6±0.1	-2.2±0.1	-3.1±0.1	-2.0±0.1	0.8	1.5	1.1
A2	28.7±0.1	24.5±0.1	29.5±0.1	8.2±0.1	8.4±0.1	7.6±0.1	-1.8±0.1	-3.0±0.1	-1.8±0.1	1.0	1.7	1.3
A3	28.3±0.1	27.0±0.1	30.2±0.1	8.0±0.1	8.8±0.1	7.6±0.1	-1.0±0.1	-1.3±0.1	-0.8±0.1	2.0	3.0	2.0

C - Control, A1 - Ageing for 24 hrs, A2 - Ageing for 72 hrs, A3 - Natural ageing

C - Martor, A1 - Îmbătrânire timp de 24 h, A2 - Îmbătrânire timp de 72 h, A3 - Îmbătrânire naturală

F1 - Vegetable oil based fatliquor, F2 - Semi synthetic fatliquor, F3 - Synthetic fatliquor

F1 - Agent de ungere pe bază de ulei vegetal, F2 - Agent de ungere semi-sintetic, F3 - Agent de ungere sintetic

Table 9: Colour measurement values of artificially and naturally aged semi chrome dyed suede leather with metal complex (1:2)

Tabelul 9: Valorile măsurătorilor de culoare ale pieilor velur semi-cromate îmbătrânite artificial și natural și vopsite cu colorant metal-complex (1:2)

	L*			a*			b*			ΔE*		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
C	24.3±0.1	25.7±0.1	22.1±0.1	9.5±0.1	9.3±0.1	9.9±0.1	-5.0±0.1	-5.4±0.1	-4.4±0.1	-	-	-
A1	23.0±0.1	24.7±0.1	22.3±0.1	9.3±0.1	9.1±0.1	9.6±0.1	-4.8±0.1	-4.0±0.1	-4.0±0.1	1.5	1.8	0.5
A2	21.2±0.1	23.2±0.1	21.3±0.1	9.3±0.1	9.3±0.1	9.3±0.1	-3.8±0.1	-4.0±0.1	-3.4±0.1	3.3	3.0	1.2
A3	23.8±0.1	24.3±0.1	22.1±0.1	9.5±0.1	9.0±0.1	9.5±0.1	-2.5±0.1	-3.5±0.1	-2.4±0.1	2.5	2.5	2.1

C - Control, A1 - Ageing for 24 hrs, A2 - Ageing for 72 hrs, A3 - Natural ageing

C - Martor, A1 - Îmbătrânire timp de 24 h, A2 - Îmbătrânire timp de 72 h, A3 - Îmbătrânire naturală

F1 - Vegetable oil based fatliquor, F2 - Semi synthetic fatliquor, F3 - Synthetic fatliquor

F1 - Agent de ungere pe bază de ulei vegetal, F2 - Agent de ungere semi-sintetic, F3 - Agent de ungere sintetic

The results denote that no major changes are observed in the colour values of lightness L\* and the colour coordinate a\* for both artificially and naturally aged samples when compared with the control samples. However, the colour coordinate b\* moves towards bluer component, while in the full chrome suede leather, the colour coordinate b\* moves towards yellower component. The colour difference value of ΔE\* in Table 6 showed a more increased value for each

Rezultatele indică faptul că nu se observă modificări semnificative ale valorilor luminozității L\* și coordonatei de culoare a\* la probele îmbătrânite artificial și natural în comparație cu probele martor. Cu toate acestea, coordonata de culoare b\* se deplasează spre componenta albastră, iar la piele velur cromată, coordonata de culoare b\* se deplasează spre componenta galbenă. Diferența de culoare ΔE\* din Tabelul 6 prezintă o valoare mai ridicată la fiecare probă

sample exposed to natural ageing than the artificial aged sample on comparing with the control samples. This indicates that the semi chrome suede leathers dyed with dye D1 (acid dye) are more susceptible to natural ageing, irrespective of the fatliquor. The semi chrome suede leathers also showed the increased value of colour difference  $\Delta E^*$  for each sample area exposed to artificial and natural ageing for longer time.

The differences  $dL^*$ ,  $da^*$  and  $db^*$  of artificially and naturally aged full chrome suede leather treated with the dye D1 and F1, F2, and F3 fatliquors are displayed in Figure 1.

expusă la îmbătrânire decât la probele îmbătrânlite artificiale comparativ cu probele martor. Acest lucru indică faptul că pieile velur semi-cromate vopsite cu colorantul D1 (colorant acid) sunt mai susceptibile la îmbătrânirea naturală indiferent de agentul de ungere utilizat. Pieile velur semi-cromate au prezentat, de asemenea, o valoare ridicată a diferenței de culoare  $\Delta E^*$  la fiecare probă expusă la îmbătrânire artificială și naturală îndelungată.

Diferențele  $dL^*$ ,  $da^*$  și  $db^*$  ale pielii velur cromate îmbătrânlite artificial și natural tratate cu colorantul D1 și agenții de ungere F1, F2, și F3 sunt prezentate în Figura 1.

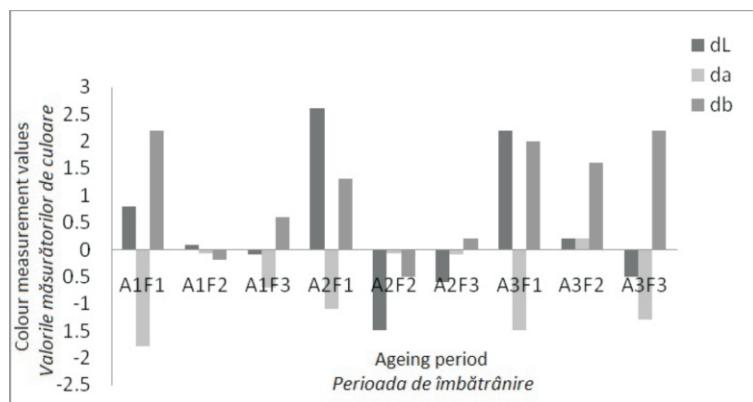


Figure 1. Colour difference values of acid dye for full chrome suede leather on ageing  
 Figura 1. Valorile diferenței de culoare a colorantului acid pentru pielea velur cromată supusă procesului de îmbătrânire

It can be seen from Figure 1 that lightness value  $dL^*$  showed differences with the length of exposure for F1 fatliquor and no change was found for F2 and F3 fatliquors, while  $da^*$  showed the negative values; this implies that the colour coordinate  $a^*$  moves towards redder component. The difference  $db^*$  indicates changes as a result of different fatliquor offers. The differences  $dL^*$ ,  $da^*$  and  $db^*$  of aged samples for the dye D2 are presented in Figure 2.

În Figura 1 se poate observa că valoarea luminozității  $dL^*$  a prezentat diferențe în funcție de durata expunerii pentru agentul de ungere F1, neobservându-se nicio modificare pentru agenții de ungere F2 și F3, în timp ce  $da^*$  a prezentat valori negative, sugerând că coordonata de culoare  $a^*$  se deplasează spre componenta roșie. Diferența  $db^*$  indică modificări în funcție de diferențele oferte de agent de ungere. Diferențele  $dL^*$ ,  $da^*$  și  $db^*$  la probele îmbătrânlite pentru colorantul D2 sunt prezentate în Figura 2.

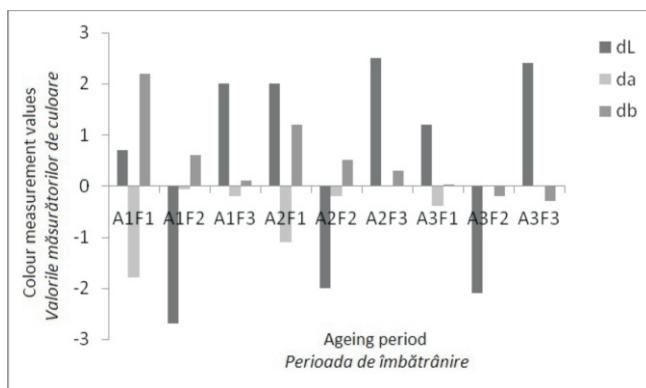


Figure 2. Colour difference values of direct dye for full chrome suede leather on ageing  
 Figura 2. Valorile diferenței de culoare a colorantului direct pentru pielea velur cromată supusă procesului de îmbătrânire

From Figure 2 it can be observed that the  $dL^*$  showed differences for fatliquors F1 and F2, where F3 showed a negative value. No major difference is monitored from the values of  $dL^*$  provided in Figures 3 and 4.

În Figura 2 se poate observa că  $dL^*$  a prezentat diferențe pentru agenții de ungere F1 și F2, având o valoare negativă pentru F3. Nu s-au observat diferențe majore la valorile  $dL^*$  indicate în Figurile 3 și 4.



Figure 3. Colour difference values of metal complex dye (1:1) for full chrome suede leather on ageing  
 Figura 3. Valorile diferenței de culoare a colorantului metal-complex (1:1) pentru pielea velur cromată supusă procesului de îmbătrânire

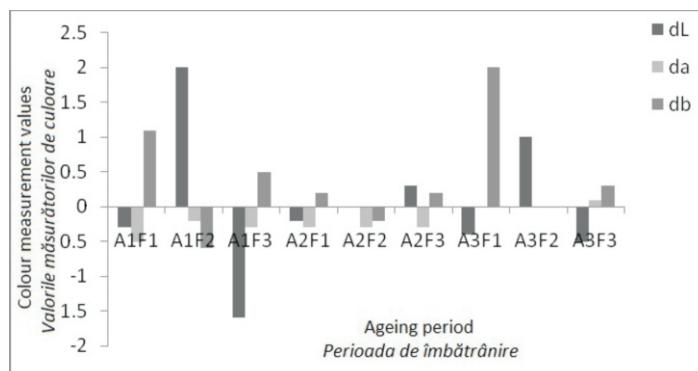


Figure 4. Colour difference values of metal complex dye (1:2) for full chrome suede leather on ageing  
 Figura 4. Valorile diferenței de culoare a colorantului metal-complex (1:2) pentru pielea velur cromată supusă procesului de îmbătrânire

However, the colour differences  $da^*$  and  $db^*$  showed negative values for dyes D3, D4. This denotes that the colour coordinates  $a^*$  and  $b^*$  move towards redder and bluer components during artificial and natural ageing. The differences  $dL^*$ ,  $da^*$  and  $db^*$  of artificially and naturally aged semi chrome suede leather treated with the dye D1 is displayed in Figure 5.

Cu toate acestea, diferențele de culoare  $da^*$  și  $db^*$  au prezentat valori negative pentru coloranții D3 și D4. Acest lucru indică faptul că coordonatele de culoare  $a^*$  și  $b^*$  se deplasează spre compoента roșie, respectiv cea albastră în timpul îmbătrânirii artificiale și naturale. Diferențele  $dL^*$ ,  $da^*$  și  $db^*$  ale pielii velur semi-cromate îmbătrânamele artificiale și natural tratate cu colorantul D1 sunt prezentate în Figura 5.

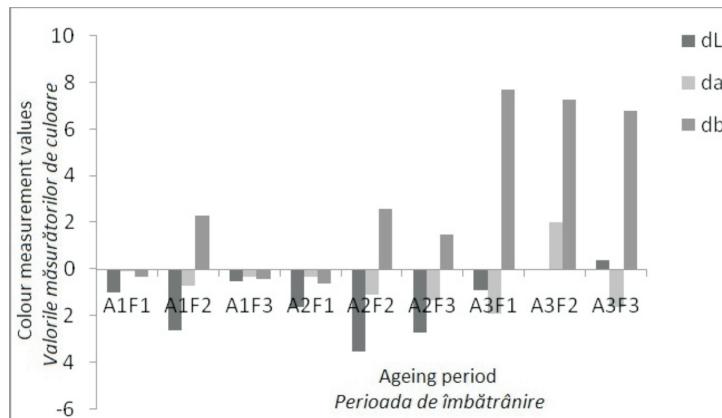


Figure 5. Colour difference values of acid dye for semi chrome suede leather on ageing  
 Figura 5. Valorile diferenței de culoare a colorantului acid pentru pielea velur semi-cromată supusă procesului de îmbătrânire

It can be seen from Figure 5 that no major change occurred for the samples treated with the dye D1 in the artificial ageing while the natural ageing shows noticeable difference in the colour coordinate value of  $db^*$ . The differences  $dL^*$ ,  $da^*$  and  $db^*$  of aged samples for the dye D2 and treated with the fatliquors F1, F2 and F3 are presented in Figure 6.

În Figura 5 se poate observa că nu există modificări semnificative ale probelor tratate cu colorantul D1 la îmbătrânire artificială, în timp ce la îmbătrânire naturală există diferențe vizibile ale valorilor coordonatei de culoare  $db^*$ . Diferențele  $dL^*$ ,  $da^*$  și  $db^*$  ale probelor îmbătrânamele și vopsite cu colorantul D2 și tratate cu agenții de ungere F1, F2 și F3 sunt prezentate în Figura 6.

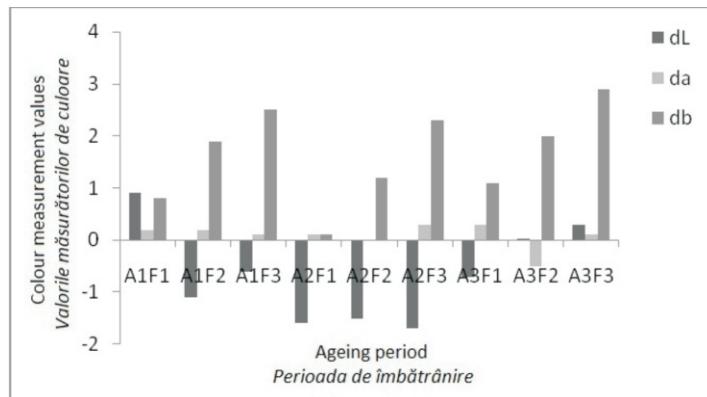


Figure 6. Colour difference values of direct dye and fatliquors for semi chrome suede leather on ageing  
 Figura 6. Valorile diferenței de culoare a colorantului direct și a agentilor de ungere pentru pielea velur semi-cromată supusă procesului de îmbătrânire

From Figure 6 it can be observed that the  $db^*$  showed differences in the positive manner. This implies that  $db^*$  moves towards bluer component; it can be observed that the  $dL^*$  the colour value showed a negative value. No major difference is monitored from the values of  $dL^*$  provided in Figures 7 and 8.

În Figura 6 se poate observa că  $db^*$  a prezentat diferențe pozitive. Acest lucru sugerează că  $db^*$  se deplasează spre componenta albastră; se poate observa că valoarea de culoare  $dL^*$  a fost negativă. Nu s-au observat diferențe majore ale valorilor  $dL^*$  prezentate în Figurile 7 și 8.

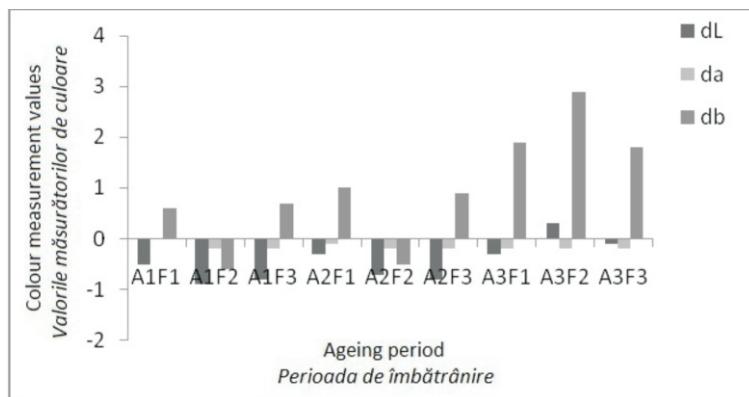


Figure 7. Colour difference values of metal complex dye (1:1) for semi chrome suede leather during ageing

Figura 7. Valorile diferenței de culoare a colorantului metal-complex (1:1) pentru pielea velur semi-cromată supusă procesului de îmbătrânire

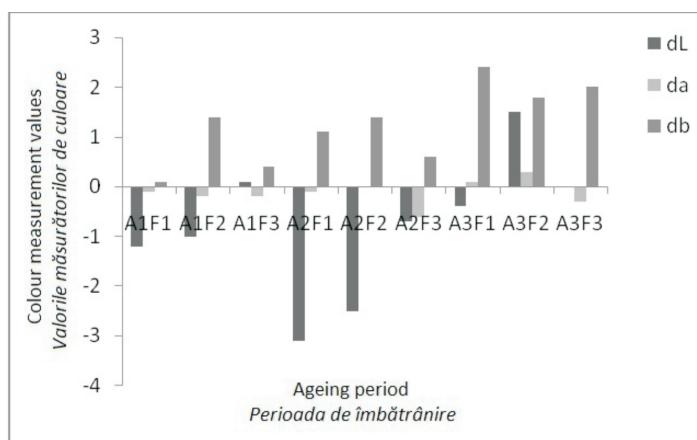


Figure 8. Colour difference values of metal complex dye (1:2) for semi chrome suede leather on ageing

Figura 8. Valorile diferenței de culoare a colorantului metal-complex (1:2) pentru pielea velur semi-cromată supusă procesului de îmbătrânire

However,  $db^*$  moved towards the positive value differences for dyes D3, D4. This denotes that the colour coordinates  $b^*$  alone moves towards bluer component during artificial and natural ageing.

Cu toate acestea,  $db^*$  s-a deplasat spre diferențele pozitive de valoare pentru coloranții D3 și D4. Acest lucru indică faptul că coordonata de culoare  $b^*$  se deplasează spre componenta albastră în timpul îmbătrânririi artificiale și naturale.

## CONCLUSIONS

It is observed that changes in colour characteristics of the leathers are to a large extent dependent on the chemicals used for processing, apart from the nature and class of dyestuffs. Concordant results have been obtained for both natural and artificially aged samples.

### Acknowledgement

One of the authors (G.D.) wishes to thank Council of Scientific and Industrial Research for Senior Research Fellowship (SRF) for her Ph.D. program.

## CONCLUZII

S-a observat că modificările caracteristicilor de culoare ale pieilor depind în mare măsură de substanțele chimice utilizate la prelucrare, sănătatea și clasa coloranților. S-au obținut rezultate corespunzătoare atât la probele îmbătrânește naturale, cât și la cele îmbătrânește artificiale.

### Mulțumiri

Unul dintre autori (G.D.) dorește să mulțumească Council of Scientific and Industrial Research pentru Senior Research Fellowship (SRF) pentru programul său de doctorat.

## REFERENCES

1. Hummel, A., Germann, H.P., The Correlation between Natural and Artificial Ageing of Upholstery Leather, *World Leather*, **2003**, 16, 27-30.
2. Palop, R., Fatliquor Influence on Ageing and Chrome VI Formation, *Leather Int.*, **2008**, 210, 47-54.
3. Cander, V., Palma, J.J., Eryasa, Y., Reetz, I., The Many Faces of Ageing, *World Leather*, **2002**, 15, 35-42.
4. Devikavathi, G., John Sundar, V., Muralidharan, C., Leather Dyeing: Can the Process Overcome Water Quality Restrictions?, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 10, 31-42.
5. Puntener, A., The Influence of Fatliquors on the Light Fastness of Dyed Leather, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1996**, 91, 126-131.