



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01062**

(22) Data de depozit: **08/12/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2018 BOPI nr. **8/2018**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE INCDCP - ICECHIM
BUCUREȘTI, SPL. INDEPENDENȚEI,
NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ION RODICA MARIANA, STR. VOILA
NR. 3, BL. 59, SC.3, AP. 36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3 BL. 59 ET. 1
SC. 3 AP. 36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **NECHIFOR GHEORGHE,
ALEEA SLĂȚIOARA NR.4, BL.C2, SC.2,
ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **TEODORESCU SOFIA, INTR.DINEȘTI,
NR.3, SAT VULCANA DE SUS,
COM.VULCANA BAI, DB, RO**

(54) **PELICULĂ FILMOGENĂ CU POLIMER COMPOZIT,
PENTRU RETENȚIA PRODUȘILOR DE DEGRADARE
DE PE SUPRAFEȚELE PICTURALE, ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o peliculă filmogenă de tip polimer compozit, pentru retenția produșilor de degradare de pe suprafețele picturale, și la un procedeu de obținere a acesteia. Pelicula, conform invenției, este constituită în procente masice din 9...20% polisulfonă, 80...91% solvent uzual pentru polisulfonă și 9...20% hidroxiapatită, raportată la solvent, având o grosime a stratului de 250 μm. Procedeu, conform invenției, constă în omogenizarea polisulfonei cu solventul uzual timp de 4 h, apoi compozitul rezultat se ames-

tecă cu hidroxiapatită, se omogenizează prin ultrasonare, din care la final se prelucrează pelicula de polimer prin depunere pe un suport de sticlă spectrală, la o grosime de 250 μm, și imersare în izopropanol, rezultând pelicula filmogenă care se păstrează acoperită cu apă distilată într-un recipient închis la temperatura camerei.

Revendicări: 3



**PELICULA FILMOGENA CU POLIMER COMPOZIT PENTRU RETENȚIA
PRODUȘILOR DE DEGRADARE DE PE SUPRAFETELE PICTURALE ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA**

Prezenta invenție se referă la un nou polimer compozit pentru curățarea și restaurarea picturilor afectate de procesul de innegrire al pigmentilor din gama galben crom, atribuit unei reduceri a Cr (VI) la Cr (III) în prezența ionilor sulfat. Având în vedere că acest fenomen este considerat una dintre cauzele care conduc la modificări ale culorii originale a mai multor tablouri aparținând unor pictori celebri, înțelegerea mecanismului de modificare a galbenului crom devine relevant în domeniul conservării picturilor.

Prezenta invenție include o pelicula filmogenă de tip polisulfonă-hidroxiapatita, având pori cu o distribuție și mărime medie adecvate astfel încât există o rată excelentă de retenție a sărurilor. Pigmentul Galben Crom este un pigment sintetic întâlnit în picturile din secolele 19-20, precum la pictori ca: Turner (1775-1851), Constable (1776–1837), Pissarro (1830–1903), Cézanne (1839–1906), Monet (1840–1926), Van Gogh (1853–1890), Seurat (1859–1891) și Ensor (1860–1949). Din punct de vedere al compoziției chimice, acest pigment este un cromat de plumb ($PbCrO_4$) regăsit în natură sub formă de mineral (crocoit) sau sub forma de soluții solide de cromat de plumb și sulfat de plumb ($PbCr_{1-x}S_xO_4$), cu nuanțe care variază de la galben la portocaliu ($x < 0,1$) sau galben pal ($x > 0,5$) ce apare la concentrații ridicate de sulfat. În funcție de cantitatea de sulfat, galbenul cromat cunoscut sub denumirea Primrose / pal Lemon Chrome ($PbCr_{1-x}S_xO_4$, $0,4 \leq x \leq 0,5$), Lemon Chrome ($PbCr_{1-x}S_xO_4$, $0,2 \leq x \leq 0,4$) și Cromul mijlociu (în principal $PbCrO_4$). În procesul de degradare a pigmentilor tablourilor, au fost identificați compuși precum cromatul de plumb. Se cunosc diferite forme cristaline de pigmenți galbeni de crom ($PbCrO_4$, $PbCr_{1-x}S_xO_4$) prezenți în multe picturi. Compoziția chimică a acestor pigmenți se bazează pe cromat de plumb ($PbCrO_4$) sau co-precipitat de cromat de plumb și sulfat de plumb ($PbCr_{1-x}S_xO_4$). Cu creșterea cantității de sulfat, culoarea lor variază de la galben-portocaliu la galben. Dar galbenul de crom prezintă tendința de a-și pierde culoarea galben strălucitoare inițială, devenind astfel maroniu verzui atunci când este expus la lumina soarelui. Innegrirea acestor pigmenți galben crom se poate atribui unei reduceri a Cr (VI) original la Cr (III), reducere accentuată prezenței compușilor ce conțin sulf, cel mai adesea sulfați. De asemenea, pot

avea acest efect și alte tipuri de factori de mediu, cum ar fi contaminanții și / sau gazele atmosferice ca de exemplu SO₂ și H₂S.

Având în vedere că acest fenomen este considerat una dintre cauzele care au condus la modificări ale culorii originale a mai multor tablouri de Van Gogh și a unora dintre contemporanii săi, înțelegerea mecanismului de modificare a galbenului cromat este foarte relevant în domeniul conservării picturilor.

Una dintre cele mai răspândite forme de poluare cu plumb este cea datorată vopselelor pe baza de pigmenți. Este cunoscut ca vopselele reprezintă un vector important pentru poluarea cu metale grele deoarece acestea conțin o fracțiune anorganică, de exemplu o varietate de pigmenți metalici și aditivi dispersați într-o matrice organică de solvenți și polimeri.

Se cunosc mai multe procedee utilizate pentru restaurarea straturilor picturale:

În lucrarea „**Retentia ionilor metalici cu apatite sintetice prin metoda coloanelor de schimb ionic**”, s-a demonstrat că prin folosirea hidroxiapatitei, ionii metalici se pot reține în ordinea: Mn²⁺ < Zn²⁺ < Cu²⁺ < Cd²⁺ < Al³⁺ < Pb²⁺. Dezavantajul acestei metode consta în faptul că nu reține ionii de Cr(VI) și Cr(III).

În lucrarea "**On the stability of mediaeval inorganic pigments: a literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments**", sunt investigați factorii de mediu, cum ar fi lumina, umiditatea și temperatura, sunt agenți de declanșare a modificării componentelor organice și / sau anorganice ale picturilor în ulei. Oxidarea materialului organic este favorizată prin creșterea umidității relative și a temperaturii, în timp ce procesele de expunere la lumină conduc la modificări ale stărilor de oxidare ale pigmenților anorganici, de exemplu: vermilion, galben de cadmiu, galben de zinc, galben crom.

Brevetul de invenție JPH0471631, se referă la o metodă de tratare cu membrană poroasă pe bază de polisulfonă, caracterizată prin rezistență la căldură și stabilitate chimică, tratată termic la o temperatură ridicată, prin imersare într-un lichid în apropierea a 160 °C. Permeabilitatea scade datorită contracției porilor, dar prin trecerea lichidului încălzit la o temperatură predeterminată prin porii sub presiune și filtrare, chiar dacă membrana este tratată la o temperatură ridicată după aceea, permeabilitatea scade. Dezavantajul acestei metode consta în faptul că aceste membrane nu se pot aplica la tratarea picturilor, din considerente de protecție a acestora, deoarece distruge pictura.

Produsele utilizate în restaurarea și/sau recuperarea suprafețelor sunt produse în general toxice și dăunătoare pentru mediu, datorită faptului că ele includ compuși fluorurați, de exemplu, fluosilicați, care afectează stratul de ozon. În plus, aplicarea produselor obișnuite este lentă, necesită mai multă muncă din partea operatorului, iar timpul de viață utilă a produselor este relativ scurt. De aceea, s-a impus necesitatea de a căuta noi formulări adecvate pentru refacerea și/sau recuperarea suprafețelor picturale.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în folosirea unei pelicule filmogene de tip polisulfona-hidroxiapatita, ca agent de curățare și de stopare al degradării picturilor, prin retenția ionilor Cr(VI) și Cr(III) din stratul pictural, cu scopul de a reduce procesul de modificare cromatică cauzată de degradarea picturilor respective.

Pelicula filmogena este compusă dintr-un strat de polimer pe bază de polisulfonă și hidroxiapatita. Invenția se referă și la utilizarea unei pelicule filmogene compozite pentru retenția produsilor de degradare a suprafețelor picturale, a unui polimer compozit polisulfonă – hidroxiapatita (Psf-HAp), cu grosimea stratului de 250 micrometri.

Hidroxiapatita (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) a atras multă atenție deoarece are aplicații extinse datorită versatilității sale și asemănării sale, chimice și structurale cu multe produse biologice. Datorită structurii sale poroase, HAp are capacitatea de a îngloba diverși cationi, molecule de apă și chiar molecule organice mici.

Procedeul de obținere al peliculei filmogene constă în amestecarea și omogenizarea a Psf:NMP într-un raport 9-20 % : 80-91 % (m/m) timp de 3-4 ore agitarea magnetică continuă până la dizolvarea și omogenizarea compoziției urmata de dezaerare într-un exicator timp de 30 de minute, compoziția astfel obținută se amestecă cu 9-20% HAp (raportat la NMP), se continuă agitarea prin ultrasonicare timp de 4 ore la temperatura camerei și rezultă o compoziție brun-închisă din care se realizează pelicula filmogena prin depunerea de 5mL de compoziție pe un suport de sticlă spectrală, iar cu un raclor de tip cromatografic este întinsă la o grosime standard de 250 μm , iar prin imersarea într-un vas ce conține isopropanol, iar polimerul depus pe sticla se coagulează în 10-15 secunde și se desprinde de pe sticlă, rezultând un film polimeric ce se păstrează într-un recipient închis ce conține apă distilată ce acoperă în întregime filmul.

Mod de aplicare: Se curăță suprafața de lucru prin desprăfuire mecanică cu o pensulă foarte moale, îndepărtarea depozitelor solide (acolo unde acestea sunt vizibile) cu fâșuiătorul, apoi pelicula filmogena care este extrasă din recipientul cu apă distilată, se tamponează cu un șervețel uscat până la uscarea peliculei, și se aplică pe stratul pictural afectat de degradarea cromatică, se

menține timp de 30 minute, după care suprafața picturii se tamponează cu un servetel uscat fără a brusca suprafața respectivă. Pictura restaurată/ tratată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă (25 °C).

Cele mai importante avantaje ale prezentei invenții sunt:

- Se obține ușor, fără consumuri energetice ridicate
- Rezultă un produs prietenos mediului, corespunzător normelor de mediu în vigoare
- Filmul are: permeabilitate bună, rezistență la temperatură și rezistență mecanică ridicată.

Invenția oferă o metodă de restaurare și/sau recuperare a unei suprafețe deteriorate din cauza generării Cr(III) din Cr(VI).

În continuare se dau exemple de realizare a invenției

Exemplul 1 Într-un vas Erlenmayer cu dop rodat în care se află o cantitate de solvent 500g se introduc în porțiuni de 20 g o cantitate de 100g Psf sub agitare magnetică în cel mult 4 ore, până la atingerea concentrației de 20% polisulfonă în amestec de NMP obținându-se soluția polimerică, care se dezaerează prin ședere în exicatorul vidat timp de 30 de minute. 100 g HAp cu dimensiunea particulelor de 50-70 nm se dispersează în soluția polimerică de PSf/NMP în concentrație de 20% față de polimer prin ultrasonare. Se obține compozitul polimeric. O cantitate de 5mL de compozit polimeric se depune pe un suport de sticlă spectrală, iar cu un raclor de tip cromatografic este extinsă la o grosime standard de 250 μm. Pelicula de polimer depusă pe sticlă se imersează în baia de coagulare, special pregătită conținând isopropanol se obține astfel pelicula filmogena care conține polimerul compozit preparat, pelicula se pastrează în vase închise în apă distilată până la utilizare.

Exemplu 2 Într-un vas Erlenmayer cu dop rodat în care se află o cantitate de solvent 500g se introduc în porțiuni de 25 g o cantitate de 50g Psf sub agitare magnetică în cel mult 4 ore, până la atingerea concentrației de 20% polisulfonă în amestec de NMP obținându-se soluția polimerică, care se dezaerează prin ședere în exicatorul vidat timp de 30 de minute. 50 g HAp cu dimensiunea particulelor de 50-70 nm se dispersează în soluția polimerică de PSf/NMP în concentrație de 9% față de polimer prin ultrasonare. Se obține compozitul polimeric. O cantitate de 5mL de compozit polimeric se depune pe un suport de sticlă spectrală, iar cu un raclor de tip cromatografic este extinsă la o grosime standard de 250 μm.

**PELICULA FILMOGENA CU POLIMER COMPOZIT PENTRU RETENȚIA
PRODUȘILOR DE DEGRADARE DE PE SUPRAFEȚELE PICTURALE ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA**

Revendicări

1 Pelicula filmogena de tip polimer compozit Psf-HAp pentru curățarea și restaurarea picturilor afectate de procesul de înnegrire al pigmentilor din gama galben crom, atribuit unei reduceri a Cr (VI) la Cr (III) în prezența ionilor sulfat, caracterizată prin aceea că aceasta are în compunere în masă procentuală: Psf 9-20%, HAp 9-20% sub forma de pulbere fină cu dimensiuni de 50-70 nm, NMP pentru dizolvarea polisulfonei (80-91%).

2 Procedeu de obtinere pelicula filmogena pentru curatarea si restaurarea picturilor afectate de procesul de degradare conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea că după amestecarea sub agitare magnetică în cel mult 4 ore, până la atingerea concentrației dorite (9-20% polisulfonă în amestec de NMP 80-91%) se obține soluția polimerică, după care soluția se dezaerează timp de 30 de minute, urmată de dispersarea HAp în soluția polimerică de PSf/NMP în concentrație de 9-20% față de polimer prin ultrasonare rezultând o dispersie brun închis care prin depunerea pe un suport de sticlă spectrală se întinde cu un raclor de tip cromatografic la o grosime de 250 μm, pelicula de polimer depusă pe sticlă este imersată în baia de coagulare cu isopropanol rezultand pelicula filmogena care se pastreaza acoperita cu apa distilata într-un vas inchis la temperatura camerii.

3 Procedeu de utilizare a peliculei filmogene conform revendicarii 1 pentru restaurarea suprafețelor picturale degradate caracterizat prin aceea ca după curățarea suprafeței de lucru prin desprăfuire mecanică cu o pensulă foarte moale, îndepărtarea depozitelor solide (acolo unde acestea sunt vizibile) cu fâlțuitorul, pelicula filmogenă este extrasă din recipientul cu apă distilată, se tamponează cu un serveteț (laveta) uscat până la uscarea peliculei, și se aplică pe stratul pictural afectat de degradarea cromatică, si se menține timp de 30 minute, după care suprafața picturii se tamponează cu un serveteț uscat fără bruscarea suprafeței respective, pictura restaurată/tratată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă si temperatură constantă (25 °C).