



MD 3052 F1 2006.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3052** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: **C04B 2/06** (2006.01)
B05D 1/28 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2005 0188 (22) Data depozit: 2005.07.04	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.05.31, BOPI nr. 5/2006
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: SANDU Ioan Gabriel, RO; SANDU Ion, RO; BOUNEGRU Tudor, MD; SANDU Irina Crina Anca, RO; SANDU Andrei Victor, RO (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Dispersie pe bază de hidroxid de calciu pentru fixarea și consolidarea
frescelor, finisajelor și a elementelor ornamentale vechi din marmură,
beton și mortar

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la o dispersie pe bază de hidroxid de calciu utilizată la fixarea și consolidarea frescelor, finisajelor și a elementelor ornamentale vechi din marmură, beton și mortar.

Esența invenției constă în aceea că dispersia conține un sistem dispers microcoloidal pe bază de hidroxid de calciu în alcool izopropilic și 0,5% bromură de N-cetilpiridină, care reprezintă o soluție opalescentă obținută în urma reacției stoichiometrice dintre o soluție de CaCl_2 55%, încălzită în prealabil până la 80°C și o soluție de NaOH 40%, luate în raport de masă 1:1, la amestecare timp de 20...30 min la temperatura de

2
5 80...90°C, cu răcirea ulterioară și spălarea precipitatului obținut cu apă distilată până la lipsa ionilor de Cl^- și Na^+ , cu dispersarea ulterioară a precipitatului într-un volum de alcool izopropilic ce constituie jumătate din volumul amestecului inițial al reacției, în prezența soluției apoase de bromură de N-cetilpiridină (cetazol), cu agitarea ulterioară a sistemului obținut timp de 60 min la temperatura de 35...40°C și decantarea lui.

10
15 Rezultatul constă în obținerea unei dispersii, care nu este toxică, este biodegradabilă, asigură o fixare și consolidare bună pe suprafața obiectelor.

Revendicări: 2

MD 3052 F1 2006.05.31

MD 3052 F1 2006.05.31

3

Descriere:

Invenția se referă la o dispersie pe bază de hidroxid de calciu utilizată la fixarea și consolidarea frescelor, finisajelor și a elementelor ornamentale vechi din marmură, beton și mortar.

5 Se știe că straturile policrome ale frescelor vechi, sub influența factorilor de mediu și a intervențiilor neadecvate în operațiile de întreținere, conservare și restaurare, suferă o serie de deteriorări și degradări, al căror mecanism, având la bază lipsa de adeziune la suport sau de coeziune între particule, depinde atât de natura materialelor și tehnica artistică folosită, cât și de viciile de tehnologie de la punerea în operă. Astfel, stratul pictural poate suferi o serie de procese de alveolare, exfoliere, fragilizare, pulverulență, vezicare, erodare, deplasare cromatică etc., de obicei sub forma unor efecte cumulative. În acest caz se apelează la o serie de tehnologii de stabilizare, fixare și consolidare, care implică sisteme și procese complexe, diferite, în funcție de vechimea picturii murale și scopul urmărit [1-4]:

10 - sporirea aderenței stratului pictural la suport (preconsolidarea alveolărilor, exfolierilor și fragilizărilor);
- consolidarea stratului de pictură pulverulent, datorită pierderii levigabilității prin dezagregarea liantului;
15 - curățirea și netezirea suprafețelor pictate pentru a minimiza efectele de difuzie a luminii, care opacizează sau matizează culorile;
- activarea și stabilizarea culorilor degradate prin procese redox, acido-bazice și/sau de complexare;

20 - consolidarea intonaco-ului la interfața intonaco/arriccio și a arriccio-ului la interfața arriccio/tencuială (zid);
- consolidarea temporară a stratului pictural în vederea efectuării unei extrageri.

În cadrul acestor șase grupe de operații, se poate recurge la diferite procese de fixare și consolidare, prin stimularea separată sau concomitentă a proprietăților de adeziune și/sau de coeziune. Aceste operații pot fi temporare, în cazul primului și ultimului grup sau permanente, pentru celelalte [1]. În cazul fixării și consolidării temporare se folosește sistemul format dintr-un adeziv și un dispersant adecvat, aplicat de obicei prin metoda pulverizării, susceptibil să confere o fixare sau o consolidare prealabilă, total reversibilă, impusă de starea precară de conservare, care să permită intervențiile de curățare a suprafețelor picturale și de activare a culorilor [4].

30 Fixarea și consolidarea permanentă se realizează cu adezivi și dispersanți specifici, care să permită stabilizarea integrală a adeziunii straturilor picturale și a coeziunii culorilor, oferind garanții de durată, reversibilitate, oportunitate a intervenției și minimă acțiune asupra stratului pictural, atât a sistemului inițial, cât și a produșilor lui de degradare, rezultați în urma proceselor de îmbătrânire naturală [4].

35 Sistemul dispers pentru fixarea și consolidarea permanentă, fie se aplică pe suprafața picturii murale, sub forma unor pelicule de adezivi, fie se injectează în interiorul stratului pictural, la nivelul celor trei interfețe: strat de culoare/intonaco, intonaco/arriccio, arriccio/tencuială-zid [4].

40 Aceste sisteme trebuie să posede o serie de caracteristici și anume: putere de fixare, capacitate de pătrundere sau penetrare, flexibilitate ridicată, rezistență la factorii climatici și microbiologici, inerție chimică în raport cu componenții stratului pictural, transparență și grad de strălucire adecvat, reversibilitate în aplicare, netoxicitate, protecția stratului fixat sau consolidat, electricitate statică și acumulare de praf minimă, viteză ridicată de evaporare a dispersantului [4].

În practica curentă, atât în țara noastră, cât și în lume se folosesc în consolidarea frescelor dispersii apoase de cazeinat de calciu, colagen sau de albuș de ou.

45 Dezavantajul acestor dispersii constă în rata ridicată de biodegradare, ce stimulează continuarea fragilizării, apariția craclurilor și alterarea culorilor [4-6].

De asemenea, se mai folosesc soluții alcoolice (alcool etilic) de gumilac alb 1...10%, care, cu toate că prezintă o rezistență microbiologică bună, are rata îmbătrânirii foarte ridicată sau dezavantajul că în timp apar efecte de îngălbenire și insolubilizare [4-6].

O utilizare restrânsă o au soluțiile diluate de terebentină ale uleiurilor sicative de în, nucă sau mac.

50 Dezavantajul lor este faptul că ele se întunecă considerabil și devin insolubile prin îmbătrânire, făcând suprafața netedă și alterând tonurile culorilor [4-6].

Se utilizează, de asemenea, soluțiile alcoolice ale unor rășini naturale, ca de exemplu: dammar, mastic etc.

Dezavantajul lor este faptul că ele se îngălbenesc în timp [4-6].

55 De asemenea, sunt recomandate de diverși autori, ceara și parafina ca atare sau în amestec, sub formă topită sau de soluții organice (neofalină, benzină, white spirit etc.).

Dezavantajul lor este faptul că în timp produc adesea albiri datorate opacizării peliculei, inițial transparentă și favorizează acumularea de praf, alterând raporturile tonurilor [4].

60 Se folosesc, în același scop, dextrină și diverse gume naturale sub formă de soluții apoase diluate, stabilizate cu alcool etilic și emulsionate cu ulei de mac în vederea îmbunătățirii funcției plastifiante.

MD 3052 F1 2006.05.31

4

Dezavantajul constă în faptul că peliculele sunt higroscopice, biodegradabile și se îngălbenesc ușor prin îmbătrânire naturală [4, 6, 7].

În procesele de consolidare a elementelor ornamentale vechi din marmură, beton și mortar, cum ar fi diverse ancadramente, plăci, finisaje exterioare și interioare, mozaicuri pavimentare și parietale, statui, coloane, balustrade etc. care au suferit în timp procese de deteriorare fizico-mecanică (fisuri, eroziuni, pierderi de material) și de degradare chimică, microbiologică și climatică (craclări, fragilizări, dezagregări, măturări, colorări de coroziune sau microbiologice etc.) sunt utilizate diverse chituri și sisteme disperse polimerice pe bază de acrilati, uretan, siliconi, xiloxani etc., dar și anorganici, cum ar fi: silicați alcalini (de sodiu sau potasiu), fluorsilicați, esterii de siliciu, hidroxidul de bariu, hidroxidul de calciu, carbonatul de calciu și hidrocarbonatul de calciu, ultimii trei sub formă de soluție saturată, care au aceleași dezavantaje, ca și în cazul utilizării lor la consolidarea frescelor vechi [8-10].

Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultat de prezenta invenție este procedeul descris în [10], unde pentru a contracara efectul alterării microbiologice și respectiv îmbătrânirea rapidă a materialelor organice, utilizate în procesele de fixare și consolidare, s-au studiat și aplicat diverse materiale anorganice, compatibile cu componentele structurale ale frescelor și ale altor picturi murale, care sunt sensibil mai rezistente în timp decât toate produsele naturale sau sintetice utilizate în acest scop. Astfel, s-au utilizat silicați alcalini (de sodiu sau potasiu), fluorsilicați, esterii de siliciu, hidroxid de bariu, hidroxid de calciu, carbonat de calciu și hidrocarbonat de calciu, ultimii trei sub formă de soluție saturată, care au dezavantajul ireversibilității, formării unor voaluri albe, a unui timp relativ lung de consolidare, unele funcționând ca produse de umplere și nu ca adeziv, majoritatea având o mare afinitate chimică pentru unele componente structurale, iar altele având concentrații mici, necesită pentru aplicare cantități mari de apă, modificând domeniul normal de variație al echilibrului hidric pentru fresca respectivă [10].

Problema soluționată de prezenta invenție constă în obținerea unor dispersii organice ce conțin materiale anorganice pentru fixarea și consolidarea pentru un timp relativ lung a frescelor, finisajelor și a elementelor ornamentale vechi din marmură, beton și mortar și ar putea fi ușor de aplicat.

Esența invenției constă în aceea că dispersia conține un sistem dispers microcoloidal pe bază de hidroxid de calciu în alcool izopropilic și 0,5% bromură de N-cetilpiridină, care reprezintă o soluție opalescentă obținută în urma reacției stoichiometrice dintre o soluție de CaCl_2 55%, încălzită în prealabil până la 80°C și o soluție de NaOH 40%, luate în raport de masă 1:1, la amestecare timp de 20...30 min la temperatura de $80\ldots 90^\circ\text{C}$, cu răcirea ulterioară și spălarea precipitatului obținut cu apă distilată până la lipsa ionilor de Cl^- și Na^+ , cu dispersarea ulterioară a precipitatului într-un volum de alcool izopropilic ce constituie jumătate din volumul amestecului inițial al reacției, în prezența soluției apoase de bromură de N-cetilpiridină (cetazol), cu agitarea ulterioară a sistemului obținut timp de 60 min la temperatura de $35\ldots 40^\circ\text{C}$ și decantarea lui.

Rezultatul constă în obținerea unei dispersii, care nu este toxică, este biodegradabilă, asigură o fixare și consolidare bună pe suprafața obiectelor.

Exemplu de realizare a invenției

Se pleacă de la clorură de calciu și hidroxid de sodiu cu puritate, care reacționează stoichiometric în sistem apos la temperatura de $85\ldots 90^\circ\text{C}$, în prezența cetazolului (bromură de N-cetil piridină 0,5%), când se obține un sistem dispers microeterogen, care se separă prin centrifugare, se reia cu apă distilată până la liber de Cl^- și Na^+ , apoi se dispersează în alcool izopropilic, de asemenea, în prezența cetazolului, sub formă de soluție apoasă 10%.

Astfel, într-un kilogram de soluție apoasă de CaCl_2 , cu concentrația de 55%, în prealabil încălzit la 80°C , se adaugă în fir subțire, sub agitare continuă, ușoară, 1 kg soluție de NaOH , cu concentrația 40%, după care sistemul de reacție se încălzește ușor la $85\ldots 90^\circ\text{C}$, continuându-se agitarea lentă timp de 20...30 minute. Se răcește sistemul microeterogen format la temperatura camerei și se lasă un timp pentru destabilizare, după care se decantează soluția limpede. Se adaugă la precipitatul rămas apă dublu distilată, iar după amestecare, precipitatul suspendat se separă prin centrifugare, repetându-se procesul de spălare până când soluția separată este liberă de ioni Cl^- și Na^+ . Precipitatul astfel obținut se dispersează în 1000 cm^3 alcool izopropilic, ce conține 50 ml soluție apoasă de cetazol (10%) și se agită ușor, la temperatura de $35\ldots 40^\circ\text{C}$, timp de 60 minute. Se lasă sistemul dispers să se decanteze și se separă soluția alcoolică slab opalescentă într-un flacon de sticlă sau din plastic cu dop filetat.

Această soluție se aplică fie prin pensulare pe suprafețele fragilizate, dezagregate sau craclate, fie prin injectare în structurile alveolate, coșcovite, sau cu fisuri ascunse, atât la frescele vechi deteriorate sau degradate, cât și la elementele ornamentale și de finisaj din marmură, betoane sau mortare vechi.

MD 3052 F1 2006.05.31

5

(57) Revendicări:

- 5 1. Dispersie pe bază de hidroxid de calciu pentru fixarea și consolidarea frescelor, finisajelor și a elementelor ornamentale vechi din marmură, beton și mortar ce conține un sistem dispers microcoloidal pe bază de hidroxid de calciu în alcool izopropilic și 0,5% bromură de N-cetilpiridină.
- 10 2. Dispersie, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** sistemul dispers microcoloidal de hidroxid de calciu reprezintă o soluție opalescentă obținută în urma reacției stoichiometrice dintre o soluție de CaCl_2 55%, încălzită în prealabil până la 80°C și o soluție de NaOH 40%, luate în raport de masă 1:1, la amestecare timp de 20...30 min la temperatura de $80\ldots 90^\circ\text{C}$, cu răcirea ulterioară și spălarea precipitatului obținut cu apă distilată până la lipsa ionilor de Cl^- și Na^+ , cu dispersarea ulterioară a precipitatului într-un volum de alcool izopropilic ce constituie jumătate din volumul amestecului inițial al reacției, în prezența soluției apoase de bromură de N-cetilpiridină, cu
- 15 agitarea ulterioară a sistemului obținut timp de 60 min la temperatura de $35\ldots 40^\circ\text{C}$ și decantarea lui.

(56) Referințe bibliografice:

1. I. Sandu, Irina Crina Anca Sandu, I. G. Sandu. Studii privind comportarea straturilor de preparație, după restaurarea frescelor de interior din biserica Mănăstirii Probota. I. Modificările caracteristicilor fizico-structurale, chimice și hidrice. În: Monumentul. Tradiție și viitor, vol. II, Ed. Junimea (ISBN 973-37-0634-5), Iași, 2001, p. 216
2. I. Sandu, A. Dima, I. G. Sandu, C. Luca, Irina Crina Anca Sandu. Monitoring the behaviour of the restoration interventions of the Probota Monastery's indoor under the influence of the environmental factors. I. În: Environmental Engineering and Management Journal (ISSN 1582-9596), vol. II, no. 1, March 2003, p. 55
3. I. Sandu, A. Dima, I. G. Sandu, C. Luca, Irina Crina Anca Sandu. Monitoring the behaviour of the restoration interventions of the Probota Monastery's indoor under the influence of the environmental factors. II. Modification of the physical-structural and chemical characteristics. În: Environmental Engineering and Management Journal (ISSN 1582-9596), vol. II, no. 4, December 2003, p. 317
4. Paulo și Laura Mora, Paul Philippot. Conservarea picturilor murale. București, Ed. Meridiane, 1986, p. 215
5. Pasquale Rotondi. Il restauro degli affreschi del salone. În: Palazzo Labia Oggi (editori B. Molaioli, A. Scattolin, P. Rotondi). Roma, Ed. RAI Radiotelevisione Italiana, 1970, p. 101
6. Paulo Mora, Giorgio Torca. Fissativi per pitture murali. În: Boll. ICR, Roma, 1965, p. 109
7. A. E. Charola, M. Laurenzi Tabasso, U. Santamaria. The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin. În: Proceedings of the 5th International Congress on Conservation of Stone, Lausanne, 1985, p. 739
8. S. Z. Lewin, Norbert Baer. Rationale of the barium hydroxyde –urea treatment of decayed stone. În: Studies in conservation, vol. 19, 1974, p. 24
9. Rodorico Giorgi, Luigi Dei, Piero Baglioni. A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol. În: Studies in Conservation, 45, 2000, p. 154
10. IT 1286868 B1 1998.04.30

Șef Secție:

GUȘAN Ala

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2005 0188 (22) Data depozit: 2005.07.04		
(51) : Int.Cl: C04B 2/06 (2006.01) B05D 1/28 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Dispersie organică pentru fixarea și consolidarea frescelor, finisajelor și a elementelor ornamentale vechi din marmură, beton și mortar (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : Dispersie organică pentru fixarea și consolidarea frescelor, finisajelor și a elementelor ornamentale vechi din marmură, beton și mortar Органическая дисперсия для фиксации и укрепления фресок, отделок и старых орнаментных элементов из мрамора, бетона и строительных растворов		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2005, EA buletine oficial 1995-2005, SU colecția de certificate, inclusiv și colecția „nepublică” 1970-1991 Int.Cl: C04B 2/06 (2006.01) B05D 1/28 (2006.01)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	1. I. Sandu, Irina Crina Anca Sandu, I. G. Sandu. Studii privind comportarea straturilor de preparație, după restaurarea frescelor de interior din biserica Mănăstirii Probota. I. Modificările caracteristicilor fizico-structurale, chimice și hidrice, în Monumentul. Tradiție și viitor, vol. II, Ed. Junimea (ISBN 973-37-0634-5), Iași, 2001, p. 216	1
	2. I. Sandu, A. Dima, I. G. Sandu, C. Luca, Irina Crina Anca Sandu. Monitoring the behaviour of the restauration interventions of the Probota Monastery's indoor under the influence of the environmental factors. I, in Environmental Engineering and Management Journal (ISSN 1582-9596), vol. II, no. 1, March 2003, p. 55	1
	3. I. Sandu, A. Dima, I. G. Sandu, C. Luca, Irina Crina Anca Sandu. Monitoring the behaviour of the restauration interventions of the Probota Monastery's indoor under the influence of the environmental factors. II. Modification of the physical-structural and chemical characteristics, in Environmental Engineering and Management Journal (ISSN 1582-9596), vol. II, no. 4, December 2003, p. 317	1
	4. Paulo și Laura Mora, Paul Philippot. Conservarea picturilor murale. Ed. Meridiane, București, 1986, p. 215	
	5. Pasquale Rotondi. Il restauro degli affrescai del salone, in Palazzo Labia Oggi (editori B. Molaioli, A. Scattolin, P. Rotondi), Ed. RAI Radiotelevisione Italiana, Roma, 1970, p. 101	1
	6. Paulo Mora, Giorgio Torrea. Fissativi per pitture murale, in Boll. ICR, Roma, 1965, p. 109	1
	7. A. E. Charola, M. Laurenzi Tabasso, U. Santamaria. The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin, in Proceedings of the 5th International Congress on Conservation of Stone, Lausanne, 1985, p. 739	1
	8. S. Z. Lewin, Norbert Baer. Rationale of the barium hydroxyde –ureea treatment of decayed stone, in Studies in conservation, vol. 19, 1974, p. 24	1
	9. Rodorico Giorgi, Luigi Dei, Pierro Baglioni. A new method for consolidating wall paintings based on dispersions	1

	of lime in alcohol, in Studies in Conservation, 45, 2000, p. 154 10. IT 1286868 B1 1998.04.30	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2006.03.16
Examinatorul		EGOROVA Tamara