

Barnices Artísticos. Investigaciones relacionadas con su composición, propiedades y posibles aditivos inhibidores de sus reacciones de degradación

Margarita San Andrés Moya

Es bien conocido el importante papel desempeñado por los barnices, tanto en lo que se refiere al aspecto estético de la obra, como en lo que respecta a su buena conservación. Por esta razón, existen numerosas publicaciones relacionadas con el estudio de barnices tradicionales, es decir, basados en resinas de origen natural, y en el de los preparados a partir de resinas sintéticas.

En principio, estas investigaciones se centraron fundamentalmente en el estudio de su composición química y en la determinación de sus propiedades mecánicas (dureza, elasticidad), cambios en su solubilidad, y permeabilidad. Posteriormente, ya en la década de los años 80 comenzó a aparecer una información mucho más exhaustiva sobre las propiedades ópticas de los barnices.

El desarrollo de estas investigaciones, ha dado lugar a la síntesis de resinas cuya aplicación resulta especialmente interesante en el campo de la restauración, así como al estudio de ciertos aditivos que pueden mejorar las propiedades de los barnices tradicionalmente utilizados en técnicas pictóricas y en restauración.

2.- TIPOS DE BARNICES

Existen diferentes tipos de barnices dependiendo de la naturaleza de sus componentes y de la dosificación de los mismos; así, el barniz tradicional puede llegar a ser una combinación de distintas proporciones de resinas natural, aceite secante,

disolvente volátil y otros aditivos, tales como secativos (1).

Los barnices grasos ya fueron descritos por Theophilus (XI ó XII) (2); se preparaban hirviendo resinas naturales, tales como mastic, sandárraca o colofonia con un aceite secante: aceite de linaza o de nuez (3-5). Cennini, en su célebre tratado de la pintura menciona un 'barniz líquido' preparado a base de sandárraca y aceite de linaza (6). Si bien en tratados antiguos y recetarios se hace referencia al ambar, se pone en duda que este término se refiera concretamente a esta resina, ya que al tratarse de una resina dura, su proceso de disolución es bastante laborioso (7).

Los barnices grasos fueron gradualmente sustituidos por barnices 'tipo disolvente' constituidos por la resina (mastic, sandárraca o colofonia) y un disolvente volátil, esencia de trementina o alcohol. Este tipo de barnices se menciona en tratados del siglo XVIII (8).

Como es bien sabido, los barnices grasos desarrollan rápidamente un importante amarilleamiento, y un proceso de entrecruzamiento de sus componentes que les vuelve insolubles. Este comportamiento es debido a las reacciones de oxidación y polimerización que tienen lugar durante el proceso de secado de la película (9,10) y también, como veremos más adelante, por las alteraciones experimentadas por el componente resinoso. Los barnices 'tipo disolvente' también experimen-

tan un amarilleamiento de sus películas, acompañado de un aumento de su dureza y fragilidad; sin embargo, permanecen solubles, aunque sea necesario recurrir a disolventes más polares que la esencia de trementina (11).

No obstante, a pesar de esta solubilidad, es necesario señalar que bajo la acción de los disolventes empleados, las capas de pintura, al igual que el barniz, pueden experimentar un proceso de hinchamiento y filtración del aglutinante, con la consiguiente degradación del estrato pictórico (12).

3.- RESINAS UTILIZADAS EN LA PREPARACION DE BARNICES

Tradicionalmente, las resinas naturales se clasifican en dos grandes grupos: (a) "duras", tienen que ser tratadas térmicamente, con el fin de poder ser disueltas posteriormente; "blandas", pueden ser disueltas directamente sin ninguna transformación previa, si bien sus propiedades pueden mejorarse mediante ciertos tratamientos, tales como la esterilización con un alcohol, la combinación con anhídrido maléico o con un monoglicérido de aceite secativo (13). Al primer grupo pertenecen el ambar y algunos copales, y dentro del segundo grupo las más importantes en el campo artístico son las resinas dammar y mastic.

Las resinas naturales tienen distintos orígenes, así como propiedades y aplicaciones. Si

Margarita San Andrés Moya pertenece al Departamento de Pintura-Restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.

bien, mayoritariamente son oleoresinas procedentes de la savia de los árboles y fluidos relacionados, también pueden provenir de otras fuentes, tal es el caso de la goma laca o shellac producida por un insecto (lucifer laca), coccus laca o tachardia laca). Las oleoresinas son mezclas complejas de compuestos cíclicos de uno o más anillos con varios grupos laterales oxigenados.

Genéricamente, la mayor parte de las resinas naturales son compuestos orgánicos, constituidos a partir de unidades de isopreno (14). Químicamente, su composición es enormemente compleja y aunque no está perfectamente determinada, en general puede considerarse que presentan los siguientes componentes (13):

1) Aceites esenciales (compuestos monoterpénicos y sesquiterpénicos) responsables del olor de la resina; actúan como plastificantes de la misma.

2) Ácidos alifáticos, aromáticos y resínicos. Estos últimos son los constituyentes principales de las resinas; los más importantes son los ácidos diterpénicos y triterpénicos.

3) Alcoholes resínicos: alcoholes diterpénicos que intervienen en la composición de las resinas de las coníferas (colofonia, sandárraca) y alcoholes triterpénicos presentes en las resinas triterpénicas (dammar, mastic).

4) Fenoles, intervienen en la composición de los aceites esenciales.

5) Resenos, fracción de ciertas resinas (dammar), que puede designarse como ó según el método de extracción. No se dispone de mucha información relativa a su composición, pero sí se admite que algunos son de naturaleza terpénica.

Resulta especialmente interesante la revisión realizada por Mills y White (15), relativa a la composición de las resinas naturales, así como la desarrollada por Maschelen-Kleiner (16).

Las alteraciones experimentadas por los barnices 'tipo disolvente' tienen su fundamento en la composición química de la resina. Como ya se ha señalado, las resinas naturales están constituidas básicamente por diterpenos y triterpenos, compuestos que fácilmente experimentan reacciones de oxidación (17). Estas reacciones se desarrollan en cadena siguiendo un mecanismo radicalico (18). Los radicales libres necesarios para que el proceso se propague, pueden formarse fácilmente a partir de determinados grupos funcionales.

Los grupos carbonilo absorben radiación ultravioleta próxima y experimentan reacciones de escisión; asimismo, los átomos de hidrógeno en posición con respecto a ciertos grupos, tales como los dobles enlaces carbono-carbono y grupos carbonilo, pueden ser fácilmente eliminados de la cadena. Los materiales de naturaleza terpénica se caracterizan por pre-

sentar este tipo de estructuras (15,19,20).

La selección de las resinas dammar y mastic para la preparación de barnices, está basada en el estudio comparativo de sus propiedades con respecto a las de otras resinas terpénicas.

La colofonia presenta una serie de inconvenientes que reducen su utilización en la preparación de barnices artísticos. En estado natural contiene aproximadamente un 95% de ácidos resínicos, de los que el 60% son ácidos que poseen dobles enlaces conjugados (17,21), muy sensibles a la oxidación y responsables de su elevada acidez. Su rápida oxidación provoca una pérdida de brillo y un aumento de la sensibilidad al agua, todo ello acompañado de un importante amarilleamiento; a todo esto hay que añadir su elevada retención de disolvente, lo que dificulta el secado de sus películas. A pesar de todos estos inconvenientes, la colofonia ha sido utilizada en la elaboración de barnices antiguos (22,23).

La sandárraca presenta unos defectos similares a los de la colofonia, si bien debido a que la proporción de ácidos abietadiénicos en su composición es menor (24), su tendencia a oscurecer es menos acusada. Proporciona películas duras y brillantes que tienden a volverse quebradizas con el tiempo; por tal motivo, antiguamente, se le adicionaban plastificantes (7).

La resina dammar comienza a utilizarse en el siglo

XIX, el primero en emplearla fue Lucanus en el año 1829 (25). Hasta los trabajos realizados por Mills y Werner (19,20) poco se conocía sobre la composición química de la resina dammar. Al principio de sus investigaciones, separaron una fracción insoluble en metanol o etanol a la que designaron como cera-dammar o -reseno, que constituye alrededor del 20% de la resina original, y que posteriormente, determinar era un hidrocarburo polimérico. Al resto de la fracción la denominaron -reseno, y más tarde fueron identificados cada uno de sus componentes individuales, todos ellos compuestos triterpénicos de la serie de los dammaranos (20).

La resina dammar es muy utilizada en la preparación de barnices debido a su buena solubilidad en disolventes orgánicos (white spirit, esencia de trementina, hidrocarburos aromáticos y alifáticos), y por experimentar con el envejecimiento un amarilleamiento inferior al de las resinas diterpénicas. Sus barnices ditanter más estables que los preparados a partir de otras resinas triterpénicas (mastic) (11,27-29). Otras propiedades interesantes son su buena adhesividad y su débil acidez (13,26), en comparación con la de otras resinas naturales.

La resina mastic, también conocida como almáciga, ha sido muy utilizada en la preparación de barnices; Laurie (30) hace referencia a su empleo en el siglo IX. Su composición química fue analizada por Seoane y Barton

(31,32), que determinaron que algunos de sus componentes son comunes a los de la resina dammar, aunque la variedad de compuestos es más amplia y no han sido totalmente analizados. Más recientemente se ha seguido investigando sobre su estructura química (33). Al igual que la resina dammar, presenta una proporción del 15 al 20% de un hidrocarburo polimérico insoluble en alcoholes inferiores.

Durante muchos años, los barnices de mejor calidad fueron los preparados a partir de resina mastic; pero a partir del siglo XIX fue reemplazado en gran medida por la resina dammar (34).

Como se ha señalado, la goma laca o shellac procede de un insecto (*Laccifer lacca*, *Coccus lacca* o *Tachardia lacca*). Está constituida por una mezcla compleja de ésteres de ácidos grasos polihidroxilados (principalmente ácido aleurítico) y ácidos sesquiterpénicos (35); estos últimos son no saturados y además presentan grupos alcohol y aldehído. También contiene un 3-5% de un componente ceroso.

La goma laca es soluble en alcohol. Forma películas brillantes, duras y con una buena adhesividad, pero poco resistentes a la acción del agua; debido a la elevada proporción de grupos -OH que presenta en su estructura. Estos mismos grupos, junto a los grupos aldehído son los responsables del desarrollo de procesos de oxidación y esterificación, que a su vez originan un amarilleamiento de sus

películas y una pérdida de solubilidad. En este sentido, no existe una información concreta, relativa a la pérdida de solubilidad de esta resina con el envejecimiento (15).

4.- PROPIEDADES DE LOS BARNICES PREPARADOS CON RESINAS NATURALES.

Los primeros datos relacionados con las propiedades físicas de los barnices dammar y mastic fueron publicados por Feller (36). En este trabajo se comparan ciertas propiedades de los barnices naturales con las correspondientes a barnices basados en resinas sintéticas. Se estudiaron la viscosidad de sus disoluciones, y la dureza y fragilidad de sus películas.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que las resinas dammar y mastic originan disoluciones de grado de viscosidad (A) mucho más bajo que el correspondiente a las primeras resinas sintéticas de naturaleza poliácrica y polivinílica utilizadas en restauración. Asimismo, se midió la dureza (dureza Sward) y fragilidad (diámetro del mandril) de sus respectivas películas; en el caso de las resinas dammar y mastic es del mismo orden, y con valores muy superiores a los obtenidos con los barnices de las resinas sintéticas antes mencionadas.

Posteriormente (37) Feller estableció una relación entre el grado de viscosidad de los barnices y la fragilidad de sus películas. Los barnices con gra-

dos de viscosidad entre 20-25 cp. proporcionan películas de elasticidad aceptable. En este sentido, hay que señalar que las resinas dammar y mastic tienen un grado de viscosidad de 1,5 cp. y, como es bien conocido por los restauradores, presentan una gran tendencia a craquelar con el envejecimiento.

Este comportamiento es debido al pequeño tamaño molecular (B) de las resinas dammar (n=488) y mastic (n=460), en comparación con el que presenta las resinas poliácricas y polivinílicas (n>10.000).

Sin embargo, hay que destacar que este bajo grado de viscosidad resulta interesante en relación a sus propiedades ópticas, ya que facilita el contacto entre el barniz y la superficie de la pintura, y en consecuencia la penetración de éste a través de los poros de la superficie. Este comportamiento, unido al elevado índice de refracción de las resinas dammar (n=1,539) y mastic (n=1,536), que se aproximan al del aceite de linaza envejecido (n=1,57), son los responsables de que los pigmentos sobre los que se aplican aparezcan más saturados de color (38). Asimismo, estas dos propiedades favorecen la obtención de películas de brillo elevado (39,40).

Como ya se ha señalado, uno de los mayores inconvenientes de las resinas dammar y mastic es su tendencia a amarillear con el envejecimiento; la causa de esta alteración tiene su funda-

mento en la propia composición de la resina. Por otra parte, hay que señalar que la esencia de trementina, disolvente tradicionalmente utilizado en la preparación de estos barnices, presenta un elevado poder de retención (41), que unido a su tendencia a experimentar reacciones de oxidación y polimerización, da lugar a la formación de compuestos amarillentos insolubles en el interior de la película de barniz, que favorecen su amarilleamiento (42).

Los primeros trabajos relacionados con el estudio de esta propiedad, se centraron en determinar por espectroscopia IR, los cambios experimentados por las resinas dammar y mastic después de ser expuestas a la acción de la radiación ultravioleta (43). Los espectros obtenidos señalan importantes variaciones estructurales, con la formación de una importante variedad de productos de oxidación.

Posteriormente, otros autores (44-46) han puesto de manifiesto que este tipo de envejecimiento acelerado provoca un aumento de peso y un cambio en la solubilidad de sus películas. Por otra parte, el envejecimiento artificial por tratamiento térmico origina el amarilleamiento de la película de barniz, si bien esta alteración no va acompañada de un cambio importante en sus propiedades de solubilidad (47).

Recientemente, De la Rie (48) ha llevado a cabo una serie de investigaciones, con el fin de estudiar las alteraciones fotoquímicas y térmicas experi-

mentadas por las películas de barniz dammar. Según este autor, su degradación es debida a un proceso de auto-oxidación iniciado fotoquímicamente, seguido de un proceso térmico no-oxidativo. La primera reacción da lugar a la formación de compuestos que contienen grupos polares, fundamentalmente -COOH, y de otros que contienen dobles enlaces conjugados, responsables de la capacidad de absorción de la película en la región ultravioleta, y en consecuencia de su amarilleamiento. Por otra parte, las reacciones de tipo térmico que tienen lugar entre los productos formados en la etapa anterior, dan lugar a un marcado amarilleamiento de la película. Estas reacciones son probablemente de condensación y deshidratación.

Todas estas reacciones provocan además un aumento de rigidez, una pérdida de brillo y transparencia y cambios en su solubilidad. A pesar de todos estos inconvenientes, los barnices dammar son todavía muy utilizados, debido a que el aspecto estético que proporcionan en las pinturas es superior al producido por los barnices a base de resinas sintéticas más estables. Según De la Rie (49), el peso molecular de la resina y su índice de refracción son factores fundamentales en el aspecto de un barniz; mientras que la tensión superficial y por tanto la composición molecular son menos importantes, ya que la gran mayoría de los barnices presentan una baja polaridad.

5.-RESINAS POLICETONICAS. PROPIEDADES DE SUS BARNICES

Desde los años 50 se vienen utilizando en la elaboración de barnices artísticos las resinas policetónicas. Bajo esta denominación se engloban una serie de productos derivados de la condensación de la ciclohexanona y sus metilderivados. Su composición y estructura no están perfectamente determinadas, ya que se trata de materiales con marcas registradas, cuyos métodos de fabricación no se conocen con exactitud, e incluso pueden variar cada cierto tiempo.

Según Roff y Scott (50) una resina policetónica típica presenta, en su conjunto, grupos carbonilo, éter e hidroxilo.

La primera resina de este tipo que empezó a utilizarse en el campo artístico y en el de la restauración, fue la AW-2 de la casa BASF, que se obtiene por reacción de la ciclohexanona y la metil-ciclohexanona, en presencia de un catalizador alcalino (51); su espectro infrarrojo está de acuerdo con lo indicado anteriormente, si bien a una frecuencia de 1380 cm⁻¹ presenta una banda correspondiente a los grupos metilo de la metilciclohexanona de partida (52).

La resina que reemplaza a la AW-2, conocida como Ketone N o Laropal K 80, también de la casa BASF, presenta un espectro similar, aunque en este compuesto, la banda correspondiente a los grupos metilo prácticamente desaparece, lo que

sugiere que en este caso, el polímero se obtiene a partir de la ciclohexanona (52).

En la década de los años 50, la casa inglesa Howards of Ilford comercializó la resina MS2, similar a la AW2. Debido a que la presencia de los grupos carbonilo en la composición del polímero, favorece la absorción de la luz y la oxidación (43), Howards comenzó a fabricar los productos MS2A y MS2B en los que estos grupos carbonilo han sido reducidos a grupos hidroxilo, consiguiéndose una disminución en la velocidad de oxidación.

Las resinas policetónicas presentan, en general, unas propiedades físicas similares a las resinas dammar y mastic. Su tamaño molecular es del mismo orden (n=442), así como su índice de refracción (n=1,529) (49); asimismo, su grado de viscosidad (1,3cp.), dureza y fragilidad también son similares (11,37).

Su amarilleamiento con el envejecimiento no es tan acusado como el que tiene lugar en las resinas triterpénicas; sin embargo, no son totalmente estables, ya que pueden experimentar reacciones de autooxidación, que provocan cambios en su solubilidad inicial (45,46). Las reacciones implicadas en este proceso son similares a las desarrolladas en la resina dammar (18,43,48).

Por otra parte, la rigidez de las películas obtenidas a partir de esta resina puede ser atribuida a la existencia de enlaces

de hidrógeno entre sus moléculas (53).

Ante esta situación, el Metropolitan Museum de Nueva York ha desarrollado un proyecto de investigación enfocado a mejorar la estabilidad y flexibilidad de las resinas policetónicas (54). De la Rie y Shedrinsky han logrado la síntesis de un nuevo producto que presenta mejores características (55). El producto de partida ha sido Laropal K80, en el que todos los grupos carbonilo han sido reducidos a grupos hidroxilo, y posteriormente una parte de estos grupos hidroxilo han sido esterificados. La reducción de los grupos carbonilo mejora la estabilidad del polímero, en tanto que la esterificación parcial permite una disminución de la fragilidad. Este producto es soluble en disolventes hidrocarbonados con un contenido en hidrocarburos aromáticos de aproximadamente el 40%.

6.- ESTABILIZADORES. APLICACION A BARNICES ARTISTICOS

Existe una gran variedad de antioxidantes y estabilizadores de polímeros, que adicionados a éstos en una baja concentración (0,5-3%), inhiben los procesos de degradación responsables de la pérdida de sus propiedades iniciales. Estos compuestos son muy utilizados a nivel industrial.

A partir de la década de los 80 se empezó a estudiar el efecto de estos aditivos sobre los barnices artísticos. Estos produc-

tos pueden clasificarse en dos grandes grupos, dependiendo de la forma en que interfieren en el desarrollo de las etapas del proceso de auto-oxidación.

Los antioxidantes inhiben el proceso por reacción con los radicales libres o con los hidroperóxidos que aparecen en la etapa de propagación (18,58). Los absorbentes de luz UV actúan absorbiendo la luz, y disipándola en forma de energía térmica.

Resulta especialmente interesante la revisión realizada por De la Rie (58) relativa a la descripción de los distintos tipos de estabilizantes existentes, su mecanismo de inhibición, comportamiento con el envejecimiento y posible aplicación en este campo.

Lafontaine (58-60) fue uno de los primeros investigadores que consideró la posibilidad de adicionar estabilizadores a la formulación de los barnices artísticos. Según este autor, el amarilleamiento aparece como consecuencia de un proceso de envejecimiento acelerado; a partir de esta consideración, los ensayos de envejecimiento acelerado, realizados para comprobar los efectos del antioxidante Irganox 565, los llevó a cabo a 100°C y en la oscuridad. En estas condiciones este aditivo adicionado al 1% al barniz dammar dio buenos resultados (58).

También afirmó que el Irganox 565 tiene un efecto positivo sobre las variaciones de solubilidad que la resina dammar experimenta al ser sometida a la

acción de la luz (59). Asimismo, también estudio los efectos de los estabilizadores sobre la resina Ketone N, encontrando que la solubilidad de la resina envejecida bajo la acción de la luz, se veía favorecida mediante la adición simultánea de un antioxidante, Irganox 1093 y 1010 (2,0%), y un absorbente UV, Uvinue D-49 (5%) (60).

Sin embargo, los resultados obtenidos por De la Rie en sus investigaciones (61) no están de acuerdo con lo publicado por Lafontaine. De la Rie parte de la consideración de que la degradación de los barnices es un proceso de auto-oxidación iniciado fotoquímicamente (43,48).

Si bien el Irganox 565 es un poderoso estabilizador frente a la acción del calor, sin embargo presenta muy poca estabilidad fotoquímica. Este comportamiento tiene su fundamento en su propia estructura molecular, que contiene varios grupos funcionales con actividad antioxidante. Se trata de una combinación de un fenol impedido con grupos tercbutilo en posiciones orto, una amina aromática y un sulfuro.

Tanto las aminas aromáticas como los fenoles impedidos son buenos captadores de radicales, con los que reaccionan originando radicales más estables. Este mecanismo de actuación lo desarrollan bajo la acción del calor, pero bajo la acción de la luz son inestables y ellos mismos se descomponen, originando productos coloreados (57,62,63). A su vez, los grupos

sulfuro actúan siguiendo un mecanismo no radicalico, de reducción de los grupos hidroperóxido a la forma alcohólica (57,64).

Hay que señalar el sinergismo desarrollado por la presencia simultánea de estos tres grupos funcionales (57). Este efecto acentúa el carácter antioxidante de este estabilizador frente a la acción del calor.

Ante este comportamiento, se concluye que para estabilizar barnices artísticos será necesario recurrir a aditivos capaces de inhibir los procesos de oxidación iniciados fotoquímicamente, y que además no se descompongan formando productos coloreados.

Los absorbentes de luz UV, teóricamente, son capaces de estabilizar aquellos materiales que van a estar expuestos a este tipo de radiación; reducen la homólisis fotoquímica responsable de la formación de radicales libres. Los más importantes son derivados de la o-hidroxibenzofenona o del 2-(2-hidroxifenil benzotriazol). Ambos tipos de compuestos absorben en la región comprendida en el intervalo 300-400 nm., y son capaces de disipar rápidamente esta energía en forma de energía térmica menos dañina, siguiendo un mecanismo de tautomería (65).

Se ha comprobado que los benzotriazoles son capaces de reaccionar con compuestos que presentan grupos carbonilo en su estructura, originando productos coloreados (66). Este efecto ha sido observado en barnices

de resina dammar, mastic, colofonia y Ketone N que contienen este aditivo en su formulación. En todos estos casos, cuando han sido envejecidos bajo la acción del calor o de la luz UV, sus películas han experimentado un amarilleamiento más acusado que cuando no contienen este componente (67).

Los HALS (aminas impedidas estabilizadoras frente a la acción de la luz) son un tipo de antioxidantes relativamente nuevos, que resultan especialmente eficaces frente a la acción de la luz. Resultan muy interesantes en la estabilización de las poliolefinas.

Son eliminadores de radicales; sin embargo, la verdadera acción antioxidante la ejercen los productos que resultan de la transformación de estos aditivos (radicales hidroxilo impedidos) (57); los radicales así formados actúan catalíticamente por lo que su acción protectora es muy intensa (68).

Aprovechando el efecto sinérgico que aparece al mezclar dos tipos de estabilizadores diferentes, tales como los antioxidantes HALS y los absorbentes UV, De la Rie y McGlinchey (69) han ensayado diferentes mezclas de estos dos tipos de componentes, en barnices de resina dammar.

Después de un laborioso estudio, han llegado a la conclusión de que bajo la acción de luz UV, la mezcla de estos dos aditivos es incapaz de reducir de forma significativa la velocidad de oxidación de esta resina; mien-

tras que cuando esta radiación es eliminada, la presencia de estos componentes disminuye considerablemente la degradación de la película de barniz. La combinación que dio mejores resultados contenía un 2% de Tinuvin

292 (HALS) y un 3% de Tinuvin 328 (benzotriazol).

Por último, en una publicación más reciente (70), estos mismos autores recomiendan el aumento en el porcentaje de Tinuvin 292 (HALS); en estas

condiciones puede prescindirse del Tinuvin 328.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) y forma

parte del proyecto de investigación: "Medidas de color y brillo. Aplicación al estudio de películas de protección (barnices y fijativos) utilizados en Conservación-Restauración (PAT90-0546).

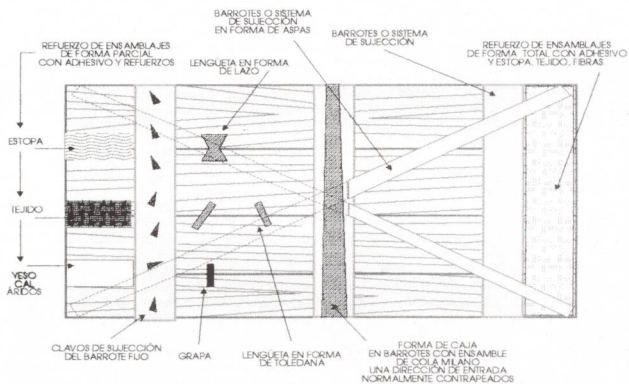
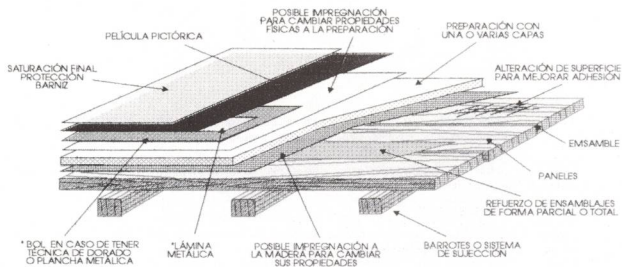
BIBLIOGRAFIA

- (1) HURST, H.G., "A manual of painters' colours, oils and varnishes", 5th. edition revised by N. Heaton, London (1913).
- (2) THEOPHILUS, El Monje, "Diversarum Artium Schemata", Ed. Thomas Nelson and Sons Ltd., London, Edinburgh, Paris, Melbourne, Toronto, New York (1961).
- (3) THOMPSON, D.V., "The materials and techniques of medieval painting", Dover Publications, New York (1956).
- (4) EASTLAKE, C.L., "Methods and materials of the great schools and masters", Vols. I and II, Dover Publications, New York (1960).
- (5) MERRIFIELD, M.P., "Original treatises on the arts of paintings", Vols. I and II, Dover Publications, New York (1967).
- (6) CENNINI, C., "Tratado de la Pintura" (El Libro del Arte), traducido al castellano por Perez-Dolz, F., Sucesor de E. Meseguer, Editor, 4ª Edición, Barcelona (1979).
- (7) GETTENS, R.J. and STOUT, G., "Painting materials: a short encyclopedia", Ed. Dover Publications, New York (1966).
- (8) PALOMINO DE CASTRO, A., "El Museo Pictórico y escala óptica", Tomo II, 2ª ed., Ed. Aguilar, Madrid (1988).
- (9) WEXLER, H., "The polymerisation of drying oils", Chemical Reviews, 64, (1964), 591-611.
- (10) HUTCHINSON, G.H., "Some aspects of drying oil technology", J. Oil Col. Chem. Assoc., 56, (1973), 44-53.
- (11) FELLER, R.L., STOLOW, N. and JONES, E., "On Picture, Varnishes and their solvents", 3ª ed. The Press of Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (1985).
- (12) STOLOW, N., "Solvent Action", Conservation and Restoration of Pictorial Art, IIC, Lisboa (1976), 153.
- (13) CHAMPETIER, G. and RABATE, H., "Chimie des peintures, vernis et pigments", Vol. I, Ed. Dunod, Paris (1956).
- (14) NEWMAN, A.A. (Ed.), "Chemistry of terpenes and terpenoids", Academic Press, London and New York (1972).
- (15) MILLS, J. and WHITE, R., "The organic chemistry of museum objects", Ed. Butterworths, London (1987).
- (16) MASSCHELEIN-KLEINER, L., "Lians, vernis et adhesives anciens", 2ª ed. Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles (1978).
- (17) MILLS, J. and WHITE, R., "Natural resins of art and archaeology, their sources, chemistry and identification", Studies in Conservation, 22, (1977), 12-31.
- (18) SCOTT, G., "Atmospheric oxidation and antioxidants", Ed. Elsevier Publishing, Co., Amsterdam (1965).
- (19) MILLS, J.S. and WERNER, A.E.A., "The chemistry of dammar resin", J. Chem. Soc., (1955), 3132-3140.
- (20) MILLS, J.S., "The constitution of the neutral tetracyclic triterpenes of dammar resin", J. Chem. Soc., (1956), 2196-2202.
- (21) JOYE, N.M. and LAWRENCE, R.V., "Resin acid composition of pine oleoresins", J. Chem. Eng. Data, 12, (1967), 279-282.
- (22) MASSCHELEIN-KLEINER, L. and TATES, P., "Contribution to the study of natural resins in the art", ICOM Committee for Conservation, Ottawa (1981), 81/163.
- (23) WHITE, R., "An examination of varnish from three 18th. century musical instruments", ICOM Committee for Conservation, Zagreb (1978), 78/16/1.
- (24) GOUGH, L.G., "Conifer resins constituents", Chem. Ind., London (1964), 2059-60.
- (25) FELLER, R.L., "First description of dammar picture varnish translated", Bulletin of the American Group-IIC, 7, (1966), 8-10.
- (26) BREWIS, S. and HALSALL, T.G., "The acidic constituents of dammar resin", J. Chem. Soc., (1961), 646-50.
- (27) FELLER, R.L., "A note on the exposure of dammar and mastic varnishes to fluorescent lamps", Bulletin of the American Group-IIC, 4, (1964), 12-14.
- (28) FELLER, R.L. and BAILY, C.W., "Solubility of aged coatings based on dammar, mastic and resin AW-2", Bulletin of the American Group-IIC, 12, (1972), 72-81.
- (29) FELLER, R.L. and CURRAN, M., "Changes in solubility and removability of varnish resins with age", Bulletin of the American Group-IIC, 15, (1975), 17-26.
- (30) LAURIE, A.P., "Materials of the Painters' craft", J.N. Fools, London and Edinburgh (1910).
- (31) SEOANE, E., "Further crystalline constituents of gum mastic", J. Chem. Soc., (1956), 4150-47.
- (32) BARTON, D.H.R. and SEOANE, E., "The constitution and stereochemistry of masticdienonic acid", J. Chem. Soc., (1956), 4150-57.
- (33) BOAR, R.B., COUCHMAN, L.A., JACQUES, A.J. and PERKINS, M.J., "Isolation from Pistacia resins of a bicyclic triterpenoid representing an apparent trapped intermediate of squalene 2,3-epoxide cyclization", J. Amer. Chem. Soc., 106, (1984), 2476.
- (34) BROMMELLE, N.S., "Materials for a history of conservation", Studies in Conservation, 2, (1956), 176-188.

- (35) CHAUMAN, V.S., SRIIRAN, N. and SUBRAMANIAN, G.B.V., "Chromatographic separation of the alkaline hydrolysis products of shellac", *J. chromatography*, 84, (1973), 51-58.
- (36) FELLER, R.L., "Dammar and mastic varnishes", *Studies in Conservation*, 3, (1958), 162-174.
- (37) FELLER, R.L., "New solvent-type varnishes", *Recent Advances in Conservation*, IIC, Roma (1963), 171-175.
- (38) FELLER, R.L., "Factors affecting the appearance of picture varnishes", *Science*, 125, (1957), 1143-1144.
- (39) BRUXELLES, G.N. and MAHLMAN, B.H., "Glossiness of nitrocellulose lacquer coating", *Official Digest of the Federation of Paint and Varnish Production Clubs*, 351, (1954), 299-314.
- (40) DE WITTE, E., GOESSENS-LANDRIE, M., GOETHALS, E.J., VAN LERBERGUE, K. and VAN SPRINGEL, C., "Synthesis of an acrylic varnish with high refractive index", *ICOM Committee for Conservation, Ottawa* (1981), 81/16/4.
- (41) MASSCHELEIN-KLEINER, L., "Les solvants", Ed. Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles (1981).
- (42) FELLER, R.L., "Relative solvent power needed to remove various aged solvent-type coatings", *Conservation and Restoration of Pictorial Art, IIC, Lisboa*, (1976), 158-161.
- (43) THOMSON, G., "New picture varnishes", *Recent Advances in Conservation, IIC, Roma* (1963), 176-184.
- (44) FELLER, R.L., "A note on the exposure of dammar and mastic varnishes to fluorescent lamps", *Bulletin of the American Organic*, 4, (1964), 12-14.
- (45) FELLER, R.L. and BAILY, C.W., "Solubility of aged coatings based on dammar mastic and resin AW-2", *Bulletin of the American Group, IIC*, 12, (1972), 72-81.
- (46) FELLER, R.L. and CURRAN, M., "Changes in solubility and removability of varnish resins with age", *Bulletin of the American Institute for Conservation*, 15, (1975), 17-26.
- (47) LAFONTAINE, R.H., "Decreasing the yellowing rate of dammar varnish using antioxidants", *Studies in Conservation*, 24, (1979), 14-22.
- (48) DE LA RIE, E.R., "Photochemical and thermal degradation of films of dammar resin", *Studies in Conservation*, 33, (1988), 53-70.
- (49) DE LA RIE, E.R., "The influence of varnishes on the appearance of paintings", *Studies in Conservation*, 32, (1987), 1-13.
- (50) ROFF, W.J. and SCOTT, J.S., "Fibres, films, plastics and rubbers", Ed. Butterworths (1971).
- (51) HILL, A., "Manufacture and uses of AW2 resin", *Modern Plastics*, 25, (1948), 119.
- (52) BIKALES, N.H. (ed.), "Encyclopedia of polymer: Science and Technology", Vol. 11, Ed. John Wiley and Sons, New York (1969).
- (53) TOBOLSKY, A.V. and SHEN, M.C., "The effect of hydrogen bonds on the viscoelastic properties of amorphous polymer networks", *J. Phys. Chem.*, 67, (1963), 1886.
- (54) DE LA RIE, E.R., "Research on picture varnishes: status of the project at the Metropolitan Museum of Art", *ICOM, Sydney* (1987), 791-796.
- (55) DE LA RIE, E.R. and SHEDRINSKY, A.M., "The chemistry of Ketone resins and the synthesis of a derivate with increased stability and flexibility", *Studies in Conservation*, 34, (1989), 9-19.
- (56) SCOTT, G., "Mechanism of antioxidant action", *Developments in Polymer Stabilisation-4*, ed. G. Scott, Elsevier Applied Science Publ., London (1981).
- (57) DE LA RIE, E.R., "Polymer stabilizers. A survey with reference to possible applications in the conservation field", *Studies in Conservation*, 33, (1988), 9-22.
- (58) LAFONTAINE, R.H., "Decreasing the yellowing rate of dammar varnish using antioxidants", *Studies in Conservation*, 24, (1979), 14-22.
- (59) LAFONTAINE, R.H., "Effect of Irganox 565 on the removability of dammar films", *Studies in Conservation*, 24, (1979), 179-181.
- (60) LAFONTAINE, R.H., "Use of stabilizers in varnish formulations", *ICOM, Ottawa*, (1981), 81/16/5.
- (61) DE LA RIE, E.R., "An evaluation of Irganox 565 as a stabilizer for dammar picture varnishes", *Studies in Conservation*, 33, (1988), 69-133.
- (62) POSPISIL, J., "Transformations of phenolic antioxidants", *Adv. Pol. Sci.*, 36, (1980), 69-133.
- (63) POSPISIL, J., "Aromatic amine antidegradants", *Developments in Polymer Stabilisation-7*, Elsevier Applied Science Publ., London (1984), 1-63.
- (64) SHELTON, J.R., "Organic sulphur compounds as preventive antioxidants", *Developments in Polymer Stabilisation-4*, ed. G. Scott, Applied Science Publishers, London (1981), 23-69.
- (65) GUGUMUS, F., "Developments in the U.V. stabilisation of polymers", *Developments in Polymer Stabilisation-1*, ed. G. Scott, Applied Science Publishers, London (1979), 261-308.
- (66) VINK, P., "Loss of stabilisers from polyolefins during photooxidation", *Developments in Polymer Stabilisation-3*, ed. G. Scott, Applied Science Publishers, London (1980), 117-138.
- (67) SAN ANDRES, M., CONEJO, O., SANCHEZ, A. Y DE LA ROJA, J.M., artículo en preparación.
- (68) ROZANTSEV, E.G., KAGAN, E.SH., SHOLLE, V.D., IVANOV, V.B. and SMIRNOV, V.A., "Discovery, chemistry and application of hindered amines", *Polymer Stabilisations and Degradation, ACS Symp. Serv. 280*, ed. P.P. KLEMCHUK, American Chemical Society, Washington D.C. (1985).
- (69) DE LA RIE, E.R. and McGLINCHEY, C.W., "Stabilized dammar picture varnish", *Studies in Conservation*, 34, (1989), 137-146.
- (70) DE LA RIE, E.R. and McGLINCHEY, C.W., "The effect of a hindered amine light stabilizer on the aging of dammar and mastic varnish in an environment free of ultraviolet light", *Cleaning, Retouching and Coatings, IIC, Brussels* (1990), 160-164.

NOTAS

- (A) Grado de viscosidad: viscosidad expresada en centipoises de una disolución en tolueno con una concentración del 20% y medida a 21°C.
- (B) El tamaño molecular viene expresado en función del peso molecular medio numérico (n).



ESTRUCTURA PINTURA DE CABALLETE SOBRE TABLA