(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 499 076 A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92101209.2**

(51) Int. Cl.5: **D21H 25/18**

(22) Anmeldetag: **25.01.92**

(30) Priorität: **14.02.91 DE 4104515**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.08.92 Patentblatt 92/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **Battelle-Institut e.V.**
Am Römerhof 35 Postfach 900 160
W-6000 Frankfurt/Main 90(DE)

(72) Erfinder: **Wittekind, Jürgen, Dipl.-Ing.**
Cranachstrasse 20
W-6000 Frankfurt am Main 70(DE)
Erfinder: **Schwerdt, Peter, Dipl.-Ing.**
Oeser Strasse 55
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)
Erfinder: **Eggersdorfer, Rolf, Dipl.-Ing.**
Kettelerstrasse 6
W-6380 Bad Homburg v.d. H.(DE)

(54) **Lösemittel für Agentien zur umweltfreundlichen Massenentsäuerung von Büchern und anderen Papiererzeugnissen.**

(57) Lösemittel für an sich bekannte Agentien bzw. Neutralisationsmittel zur umweltfreundlichen, rationellen Massenentsäuerung von Büchern und anderen Papiererzeugnissen in Form von Methylsiloxanen mit mindestens zwei und maximal vier Siliziumatomen als Ersatz für bisher verwendete, die Umwelt belastende Lösemittel wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe, wobei diese speziellen Organosiloxane in gleichem Maße als Lösemittel sowie auch für den Einsatz in vorgeschlagenen rationellen Verfahren geeignet sind und die Papiererzeugnisse größtmöglich schonen.

EP 0 499 076 A1

Die Erfindung betrifft Lösemittel für Agentien in Form von Neutralisationsmitteln zur rationellen Massenentsäuerung von Büchern, Druck- und anderen Papiererzeugnissen sowie Archivalien aller Art wie Zeitschriften, Akten oder Dokumenten.

Bei allen Druck- und Papiererzeugnissen, insbesondere bei Büchern, tritt während der Lagerung eine Alterung der Papiersubstanz ein, in deren Verlauf im Papier Spuren von Säuren freigesetzt werden, die zu einer fortschreitenden Schädigung der Papiersubstanz führen.

Werden keine Gegenmaßnahmen getroffen, so kann diese Schädigung nach einigen Jahrzehnten bis zu einem völligen Zerfall des Papiers führen.

Zur Erhaltung der Bestände von Archiven und Bibliotheken von weltweit einigen hundert Millionen Büchern ist es daher erforderlich, die Säuren im Papier zu neutralisieren und gleichzeitig im Papier eine Puffersubstanz in hinreichender Menge zu verankern, die auch die zukünftig im Papier freigesetzte Säure neutralisiert.

In Anbetracht der sehr großen Büchermengen kommen hierfür nur Verfahren in Betracht, die eine rationelle Massenbehandlung großer Mengen der ganzen Bücher gestatten, d.h. Verfahren, bei denen es nicht notwendig ist, die Buchbindung zu öffnen und die Seiten einzeln zu behandeln.

Nach einem bekannten Verfahren werden die Bücher zur Entsäuerung mit Dämpfen von Metallalkylen, z.B. mit Dämpfen von Diethylzink (US-PS 3,969,549) behandelt. Durch die Feuchtigkeit im Papier erfolgt eine Umwandlung der Metallalkyle in die Oxide der Metalle, z.B. in Zinkoxid, das im Papier verbleibt und die freien Säuren neutralisiert.

Dieses Verfahren ist als ein "trockenes" Verfahren anzusehen, das heißt, die Bücher kommen nur mit den Dämpfen der Metallalkyle in Kontakt, werden also nicht mit einer Flüssigkeit durchtränkt.

Nach diesem Verfahren werden gute Entsäuerungsergebnisse bei einer schonenden Behandlung der Bücher erzielt.

Die für diesen Anwendungszweck geeigneten Metallalkyle sind jedoch an der Luft selbstentzündliche Stoffe, die ein großes Brand- und Explosionsgefahrpotential darstellen und zur Vermeidung von schweren Unfällen ein äußerstes Maß an Sorgfalt und aufwendige Sicherheitsmaßnahmen erfordern.

Nach einem anderen bekannten Verfahren, dem sogenannten Wei-T'o-Verfahren werden die Bücher mit Lösungen einer metallorganischen Verbindung, wie beispielsweise Methylmagnesiumcarbonat, in einem geeigneten Lösemittel wie den weiter unten erwähnten Lösemitteln behandelt.

Beim Beispiel des Methylmagnesiumcarbonats wird dieses wiederum durch die Feuchtigkeit im Papier in Magnesiumoxid und Magnesiumcarbonat umgewandelt, die beide in der Lage sind, die Säuren im Papier zu neutralisieren.

Im Gegensatz zum erstgenannten "trockenen" Verfahren werden bei diesem Verfahren die Bücher mit einer Lösung durchtränkt.

Neben der schon erwähnten Hauptaufgabe, nämlich der Entsäuerung der Bücher, wird bei diesem Verfahren weiterhin ein Abschwemmen von Staub und Schmutzpartikeln ähnlich wie bei der chemischen Reinigung von Textilien erreicht. Hierin ist neben der Sicherheit dieses Verfahrens ein weiterer großer Vorteil zu sehen.

Es gilt zwangsläufig, daß an das chemisch-physikalische Verhalten der verwendeten Lösemittel sehr hohe Anforderungen gestellt werden müssen, um eine schonende Behandlung der Bücher zu ermöglichen.

Bei der Herstellung der Bücher wurden und werden neben dem Papier Hilfsmittel der unterschiedlichsten Art verwendet, wie z.B. Leim, Klebstoffe, Druckfarben, Tinten, Karton, Textilien, Leder und Kunststoffe.

Die zur Entsäuerung eingesetzten Lösemittel dürfen weder das Papier noch die zur Buchherstellung verwendeten Hilfsmittel in irgendeiner Weise angreifen oder schädigen. Da nach der Entsäuerung der Bücher die Lösemittel in einem Trocknungsverfahren aus den Büchern entfernt werden, müssen die Lösemittel bei Temperaturen verdampfen, bei denen noch keine Beschädigung der Bücher eintritt.

Als solche schonenden Lösemittel wurden bisher Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) unter Zusatz von Alkoholen wie z.B. Methanol oder Ethanol verwendet.

Die genannten Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe haben eine ausreichende Verträglichkeit mit den meisten Buchmaterialien und verdampfen bei Temperaturen, bei denen zum einen noch keine zu hohen Verdunstungsverluste bei der Handhabung eintreten, zum anderen die Bücher noch nicht geschädigt werden.

Insbesondere für die Fluorchlorkohlenwasserstoffe gelten jedoch wegen ihres hohen umwelt- und ozonschädigenden Potentials starke Anwendungs- und Herstellungsbeschränkungen.

Im Zuge dieser weltweiten Beschränkungen und deren jetzt schon in Verträgen verankerten Verschärfungen ist ein weltweites Anwendungsverbot abzusehen.

Die DE 39 04 111 A1 beschreibt zwar ein Verfahren zur umweltfreundlichen Massenentsäuerung von Büchern und anderen Papiererzeugnissen, bei dem durch eine geschlossene Verfahrensweise und durch

konsequente Abluftreinigung Emissionen weitestgehend vermieden werden. Wenn jedoch durch ein Anwendungsverbot und/oder oder infolge freiwilliger Einstellung der Produktion Fluorkohlenwasserstoffe oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe in absehbarer Zeit nicht mehr zur Verfügung stehen werden, fehlen die für dieses wirkungsvolle, handhabungssichere und rationelle Verfahren zunächst und beispielhalber in Betracht gezogenen, geeigneten Lösemittel.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Lösemittel anzugeben, die sich für die Massenentsäuerung von Papiererzeugnissen eignen und deren Entsäuerung unter größtmöglicher Schonung der Erzeugnisse und unter Vermeidung umweltbelastender Stoffe gestatten.

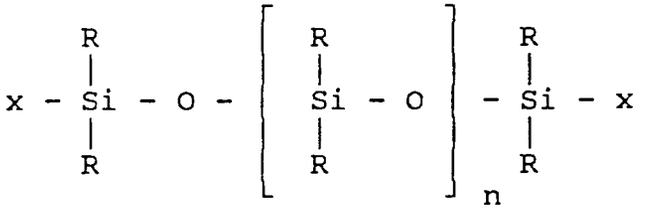
Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst. Danach werden als Alternative zu den umweltbelastenden Fluorchlorkohlenwasserstoffen Methylsiloxane mit mindestens 2 und maximal 4 Siliziumatomen bzw. Siloxaneinheiten angegeben. Diese können sowohl linearkettenförmige als auch zyklische Verbindungen sein.

Die Erfinder stellten überraschenderweise fest, daß Organosiloxane ähnlich gute Lösemitteleigenschaften zur Bücherentsäuerung haben wie die bisher verwendeten Fluorchlorkohlenwasserstoffe, ohne die Umweltproblematik dieser Stoffe aufzuweisen und darüberhinaus auch sehr gut in den vorgeschlagenen rationellen Verfahren einsetzbar sind.

Organosiloxane - in höhermolekularer Form bekannt unter dem Namen Siliconöle - haben an sich wegen ihrer guten chemischen und physikalischen Eigenschaften eine Reihe von Anwendungen in der Technik, Kosmetik und Pharmazeutik gefunden.

Die Neuheit besteht insbesondere in der erfindungsgemäßen Erkenntnis, daß die im Patentanspruch 1 angegebenen bestimmten Siloxane mit 2 bis 4 jeweils 1 Siliziumatom aufweisenden Einheiten (auch Siloxaneinheiten genannt) diese Siloxane als Lösemittel zur Bücherentsäuerung besonders gut geeignet machen.

Die allgemeine Struktur von z.B. linearkettenförmigen Siloxanen läßt sich mit folgender Formel beschreiben:



Erfindungsgemäß sind hierbei die mit R gekennzeichneten Organogruppen von CH_3-Gruppen besetzt, da diese Siloxane einen niedrigen Siedepunkt haben und somit für die erfindungsgemäße Anwendung besonders geeignet sind. Erfindungsgemäß beträgt n = 0 bis 2 entsprechend einer Anzahl von Siliziumatomen von 2 bis 4.

Anstelle der x (der terminalen Siliziumvalenzen) können ebenfalls CH_3-Gruppen treten, wobei die Verbindungen dann eine besonders hohe chemische Stabilität aufweisen. Alternativ können anstelle der x oder R Wasserstoffatome oder funktionelle Gruppen treten, die mit der Papierfaser reagieren können.

Bei Anwendung dieser Siloxane, die in Mischung mit Siloxanen der erstgenannten Gruppe eingesetzt werden können, läßt sich die Struktur der Papierfaser positiv beeinflussen und damit eine Wiederverfestigung von bereits geschädigtem Papier erreichen.

Somit sind auch Mischungen von Siloxanen der oben angegebenen n-Werte sowie auch unterschiedlicher Besetzung der z.B. terminalen und anderen Siliziumvalenzen denkbar, die zur Optimierung der in Frage stehenden Anwendung als Lösemittel führen.

Linearkettenförmige Methylsiloxane, deren R- und X-Valenzen mit CH_3-Gruppen abgesättigt sind die 5 Siliziumatome oder mehr aufweisen und deren n > 3 ist, haben mit steigendem n einen zunehmend öligen Charakter und einen ansteigenden Siedepunkt, der z. B. für n = 5 bei 0,6 mbar 120 °C beträgt. Infolge der hohen Siedepunkte sind diese Siloxane für die vorgesehene Anwendung nicht geeignet, da zur Trocknung für die Bücher auch im Vakuum unzuträglich hohe Temperaturen angewendet werden müßten.

Dagegen haben Methylsiloxane mit 2-4 Siliziumatomen bzw. Siliziumatomeinheiten (n = 0 bis 2) Siedepunkte von 100-150 °C bei Atmosphärendruck und Viskositäten von 0,65 mm^2/s bis 1 mm^2/s. Diese Siloxane haben sich überraschenderweise infolge ihres vergleichsweise niedrigen Siedepunktes, infolge ihrer niedrigen Viskosität und ihrer sonstigen guten chemischen und physikalischen Eigenschaften in

Versuchen als ausgezeichnete Lösemittel zur Bücherentsäuerung erwiesen. Die genannten Stoffe sind farblose, geruchslose Flüssigkeiten mit sehr niedriger Viskosität und sehr geringer Oberflächenspannung, die bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen rückstandlos verdampft werden können.

Insbesondere auch die niedrige Viskosität und Oberflächenspannung machen diese Verbindungen für den genannten Zweck besonders geeignet, da hierdurch eine gute und gleichmäßige Durchtränkung der Bücher möglich wird.

So hat z.B. Hexamethyldisiloxan - ein Siloxan, das zwei Siliziumatome aufweist (n = 0) - eine Viskosität von 0,65 mm^2/s, einen Siedepunkt von 100 °C bei Atmosphärendruck und eine Oberflächenspannung von 15,9 mN/m; ein Siloxan, bestehend aus vier Siliziumatomen (n = 2), hat einen Siedepunkt von 150 °C, eine Viskosität von 1,0 mm^2/s und eine Oberflächenspannung von 16 mN/m.

Der Siedepunkt letzterer Verbindung, der mit 150 °C an sich bereits zu hoch für eine schonende Behandlung von Büchern ist, kann durch Anwendung von Vakuum bei der Trocknung der Bücher, wie dies in der Technik in vielen Fällen angewendet und auch in der
DE 39 04 111 A1 angegeben wird, auf ca. 70 °C bei etwa 100 mbar verringert werden.

Siloxane der genannten Art sind mit vielen anderen Lösemitteln, z.B. Alkoholen, die als Lösevermittler für Methylmagnesiumcarbonat und zu dessen Stabilisierung eingesetzt werden, mischbar und sind gute Lösemittel für viele metallorganische Verbindungen, während die gebräuchlichen Materialien und Hilfsmittel, die zur Bücherherstellung verwendet werden, wie z.B. Druckfarben, Leim und Klebemittel, Kunststoffe für Einbanddeckel sowie auch Tinten und Stempelfarben, von Siloxanen weder gelöst noch in einer anderen Art geschädigt werden.

Zur Veranschaulichung sei folgendes Beispiel aufgeführt: Gummisofern es sich nicht um Spezialgummitypen handelt - wird von Mineralölen und Lösemitteln wie Benzinkohlenwasserstoffen, Aromaten, Estern und Alkoholen zerstört oder erfährt durch diese Stoffe eine starke Quellung, wohingegen Polysiloxane der genannten Art vorzügliche Schmier- und Pflegemittel für Gummi darstellen.

Der Grund für diese gute Verträglichkeit ist in dem von Gummielastomeren stark abweichenden chemischen Aufbau der Siloxane zu sehen, der sich in seiner chemischen Konfiguration mehr den zur Bücherentsäuerung verwendeten metallorganischen Verbindungen annähert.

Die bereits genannte DE 390411 A1 gibt zur Trocknung der Bücher nach der Behandlung die Anwendung von Mikrowellen an; dadurch wird sowohl eine rasche als auch schonende Behandlung der Bücher ermöglicht.

Die Erwärmbarkeit eines Stoffes im Mikrowellenfeld ist dabei im wesentlichen von dessen Dielektrizitätszahl ϵ_r und dem dielektrischen Verlustfaktor tan δ, die beide spezifische Stoffeigenschaften sind, abhängig; je höher diese Werte sind, desto besser ist der Stoff im Mikrowellenfeld erwärmbar.

Die Literatur gibt für Siloxane der genannten Art vergleichsweise niedrige Werte für diese Kennzahlen an mit ϵ_r = ca. 2-3 und tan δ = ca. $1\text{-}2 \times 10^{-5}$.

Überraschenderweise zeigte es sich jedoch, daß Bücher, die mit Siloxanen mit einer Kettenlänge von 2-4 Siliziumatomen getränkt sind, im Mikrowellenfeld in kurzer Zeit auf ausreichende Temperaturen erwärmt werden können.

So konnte z.B. eine linearkettige Siloxanprobe mit 4 Siliziumatomen (n = 2) und einem Gewicht von 1 kg bei einer Frequenz von 2450 MHz und einer Mikrowellenleistung von 600 W innerhalb weniger Minuten auf 80 °C erwärmt werden.

Damit sind die erfindungsgemäßen Lösemittel ebensogut wie die bisherigen Lösemittel zur Verwendung in rationellen Verfahren der genannten Art mit Mikrowellentrocknung geignet. Jedoch ist daneben auch die Verwendung in konventionellen Trocknungsververfahren anderer Art, die keine Mikrowellen benutzen, möglich.

Gerade diese relativ schwache, hochfrequente Energieankopplung ermöglicht eine besonders schonende Trocknung der Bücher; im Falle einer sehr starken Ankopplung und damit sehr raschen Erwärmung der lösemittelgetränkten Bücher besteht die Gefahr, daß die Bücher durch spontane Dampfbildung im Buchblock beschädigt oder gar zerstört werden.

Ein weiterer Vorteil bei Verwendung der genannten Siloxane zur Bücherentsäuerung ergibt sich aus der geringen Dichte dieser Siloxane, die z. B. 0,761 g/cm^3 (für n = 0) bzw. 0,818 g/cm^3 (für n = 1) beträgt.

Während bei Verwendung von Fluor- und Fluorchlorkohlenwasserstoffen infolge der hohen Dichte dieser Lösemittel die Bücher bei der Behandlung aufschwimmen, wird dies bei den erfindungsgemäßen Lösemitteln vermieden, wodurch sich apparative Vereinfachungen ergeben.

Bei Verwendung von Fluor- und Fluorchlorkohlenwasserstoffen muß das Aufschwimmen der Bücher in der Behandlungslösung durch zeitraubende Maßnahmen verhindert werden. Außerdem können Einbauten, die das Aufschwimmen verhindern sollen, Störungen des Mikrowellenfeldes bei der Trocknung verursachen.

Die erfindungsgemäßen Siloxane eignen sich sehr gut für das bekannte Neutralisationsmittel Methylma-

gnesiumcarbonat. Jedoch sind sie auch für andere, gegebenenfalls zukünftig ermittelte metallorganische Verbindungen, die sich in irgendeiner Weise als wirkungsvolles Behandlungsagens zur Massenentsäuerung herausstellen, einsetzbar.

In einem der Versuche wurden z.B. Methylmagnesiumcarbonatlösung (Magnesiumgehalt 3 %, gelöst in Alkohol und 87,5 g Hexamethyldisiloxan anstelle des üblichen FCKW-Lösemittels für die Entsäuerung eingesetzt. Bei einem mit dieser Lösung behandelten Papier konnte der pH-Wert von 4,5 des unbehandelten Papiers auf 8,5 angehoben werden; die freien Säuren im Papier wurden neutralisiert, gleichzeitig wurde eine alkalische Pufferreserve in das Papier eingebracht. Eine Schädigung des Papiers bzw. der Beschriftung war nicht zu beobachten.

Patentansprüche

1. Lösemittel für Agentien zur umweltfreundlichen Massenentsäuerung von Büchern und anderen Papiererzeugnissen,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Lösemittel ein Methylsiloxan das 2, 3 oder 4 Siliziumatome enthält,ist oder verschiedene derartiger Methylsiloxane umfaßt.

2. Lösemittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Lösemittel Hexamethyldisiloxan ist oder umfaßt.

3. Lösemittel nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß auch terminale Siliziumvalenzen sämtlicher oder einiger der Methylsiloxane von Methylgruppen besetzt sind.

4. Lösemittel nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein oder mehrere Siliziumvalenzen sämtlicher oder einiger Methylsiloxane von H-Atomen besetzt sind.

5. Lösemittel nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein oder mehrere Siliziumvalenzen sämtlicher oder einiger der Methylsiloxane von funktionellen Gruppen besetzt sind, die in der Lage sind, mit der Zellulose des Papiers zu reagieren.

6. Lösemittel nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein oder mehrere nicht mit Methylgruppen besetzte Siliziumvalenzen der Methylsiloxane wahlweise mit H-Atomen und/oder mit funktionellen Gruppen besetzt sind, die in der Lage sind, mit der Zellulose des Papiers zu reagieren.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 1209

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	US-A-3 969 549 (WILLIAMS ET AL.)		D21H25/18

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)

D21H
B41M

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	20 MAI 1992	SONGY Odile

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)