

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 545 180 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92119850.3**

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

(22) Anmeldetag: **21.11.92**

(30) Priorität: **26.11.91 DE 4138750**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.06.93 Patentblatt 93/23**

(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, Dr.**  
**Cranacherstrasse 20**  
**W-6000 Frankfurt am Main 70(DE)**  
Erfinder: **Eggersdorfer, Rolf**  
**Kettelerstrasse 8**  
**W-6380 Bad Homburg(DE)**  
Erfinder: **Schwerdt, Peter**  
**Oeserstrasse 55**  
**W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**  
Erfinder: **Scherer, Karl-Heinz**  
**Königslacherstrasse 60**  
**W-6000 Frankfurt am Main 71(DE)**  
Erfinder: **Schmitt, Rolf-Erhard, Dr.**  
**Bahnhofstrasse 87**  
**W-6501 Harxheim(DE)**

(74) Vertreter: **Lippert, Hans, Dipl.-Ing. et al**  
**Reichel und Reichel Parkstrasse 13**  
**W-6000 Frankfurt (Main) 1 (DE)**

(54) **Neutralisationsmittel zur wirkungsvollen und schonenden Massenentsäuerung von Büchern und anderen Papiererzeugnissen.**

(57) Neutralisationsmittel zur wirkungsvollen und schonenden Massenentsäuerung von Büchern und anderen Papiererzeugnissen, bestehend aus einer Lösung von Doppelalkoxiden einer oder mehrerer Arten mit jeweils einem Alkoxid von die Löslichkeit unterstützenden Metallen wie Metallen der IV. Nebengruppe, Aluminium oder Zinn und einem Alkoxid von die freien Säuren im Papier bindenden Metallen wie Alkali- oder Erdalkalimetallen, wobei zur Lösung ein nichtpolares Lösemittel verwendbar ist, das sich mit den Archivalien gut verträgt.

EP 0 545 180 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Neutralisationsmittel zur wirkungsvollen und schonenden Massensäuerung von Büchern sowie anderen Druck- und Papiererzeugnissen aller Art, wie z.B. Zeitschriften oder Akten.

Die bei allen Druck- und Papiererzeugnissen und insbesondere bei Büchern während der Lagerung auftretende Alterung führt vor allem durch Spuren von im Papier freigesetzten Säuren zu einer fortschreitenden Schädigung der Papiersubstanz. Werden keine Gegenmaßnahmen in Form einer Neutralisation dieser Säuren getroffen, so führt diese Schädigung nach einigen Jahrzehnten zu einem völligen Zerfall des Papiers. Zur Erhaltung von Archiv- und Bibliotheksbeständen von weltweit einigen hundert Millionen Büchern und anderen Archivalien ist es daher erforderlich die Säuren im Papier zu neutralisieren und gleichzeitig im Papier eine hinreichende Menge einer Substanz zu verankern, die als alkalische Reserve auch zukünftig im Papier noch freigesetzte Säuren neutralisiert. In Anbetracht der sehr großen Büchermengen sind hierzu nur Verfahren geeignet, die die Behandlung der ganzen Bücher gestattet, d.h. Verfahren, bei denen es nicht notwendig ist, die Buchbindung zu öffnen und die Seiten einzeln zu behandeln. Gleiches gilt auch für Archivbestände aller Art, die ebenfalls eine Behandlung von gebundenen oder andersartig zusammengefaßten Papierseiten erfordern. Aus der Notwendigkeit, gebundene Archivalien zu behandeln, ergibt sich die sehr wichtige Anforderung, daß die Neutralisationsmittel und vor allem die zur Behandlung notwendigen Lösemittel in keiner Weise die Komponenten der Archivalien wie z.B. Leime und Klebemittel, Einbandmaterialien, Druck- und Stempelfarben sowie Tinten in irgendeiner Weise angreifen oder verändern. Da die Archivalien in gebundener Form behandelt werden, ist es unvermeidbar, daß die einzelnen Seiten während der Behandlung mehr oder weniger dicht aufeinander liegen. Aus diesem Grunde ist es besonders wichtig, daß Druckfarben, Stempelfarben und auch Tinten, mit denen z.B. Bücher in vielen Fällen signiert sind, in keiner Weise angelöst werden, damit ein Abfärben der Schrift auf die Nachbarseiten vermieden wird.

Von den bekannten Verfahren zur Entsäuerung kommt besondere Bedeutung den Verfahren zu, die zur Neutralisation Verbindungen der Erdalkalimetalle verwenden. Erdalkalimetalle bilden mit den Säuren im Papier sehr stabile Salze, die eine zuverlässige Konservierung gewährleisten, und ergeben als alkalische Reserve im Papier pH-Werte von etwa 8-9, die dem Papier zuträglich sind und keine alkalische Schädigung bewirken.

Ein bekanntes Verfahren zur Entsäuerung von Archivalien (US 3 969 549) besteht in der Behandlung der Bücher mit Dämpfen von Metallalkylen, insbesondere mit Dämpfen von Diethylzink. Durch die Feuchtigkeit im Papier werden die Metallalkyle in die Oxide der Metalle, z.B. in Zinkoxid, umgewandelt, das im Papier verbleibt und ein gutes Neutralisationsmittel für freie Säuren darstellt. Die für diesen Anwendungszweck geeigneten Metallalkyle sind jedoch an der Luft selbstentzündliche Stoffe, die bei der Handhabung ein ständiges Brand- und Explosionsgefahrpotential darstellen und daher ein äußerstes Maß an Sorgfalt und entsprechende Qualifikation voraussetzen.

Nach einem anderen bekannten Verfahren (EP 0273 903 A2) werden die Bücher mit einer wässrigen Lösung von Kalziumhydroxid getränkt, wobei freie Säuren als Kalziumsalze gebunden werden. Die behandelten, noch nassen Bücher werden schockgefroren und gefriergetrocknet. Mit diesem Verfahren ist zwar eine wirkungsvolle Entsäuerung möglich, es ist jedoch zu beachten, daß sich Wasser bekanntermaßen nachteilig auf Papier und insbesondere auf Bücher auswirkt. Neben dem Wellen des Papiers und insbesondere der Buchdeckel besteht die Gefahr, daß die Buchleimung beschädigt wird und daß Tinten- und Stempelfarben ausgewaschen werden. Ferner besteht bei der Gefrier Trocknung trotz Schockgefrieren die Gefahr, daß die Eiskristalle das Papier schädigen. Unvermeidbar sind mit der Gefrier Trocknung sehr lange Trocknungszeiten verbunden, die bis zu 34 Stunden betragen können und eine rationelle Arbeitsweise unmöglich machen.

Ein weiteres bekanntes Verfahren, das sogenannte Wei T'O-Verfahren, das seit 1974 in der konservatorischen Praxis angewandt wird, verwendet zur Behandlung eine Lösung einer magnesiumorganischen Verbindung wie beispielsweise Methylmagnesiumcarbonat. Auf dieses Verfahren wird auch in dem Artikel "Mass- deacidification in France" von Jean-Marie Arnoult, Restaurator 22/13 984, 1987 Bezug genommen. Auch bei diesem Verfahren wird die Magnesiumverbindung durch die Feuchtigkeit im Papier in Magnesiumoxid und Magnesiumcarbonat umgewandelt, die beide in der Lage sind, Säuren zu neutralisieren. Methylmagnesiumcarbonat ist jedoch wie auch alle Alkoholate der Alkali- und Erdalkalimetalle in unpolaren Lösemitteln unlöslich. Gerade jedoch die unpolaren Lösemittel sind im Hinblick auf die Verträglichkeit mit den Archivalien besonders geeignete Lösemittel. Das Wei T'O-Verfahren verwendet daher als Lösemittel buchverträgliche Lösemittel wie z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffe, wobei die Löslichkeit des Methylmagnesiumcarbonat durch Zusätze von 10-20 % niedersiedender Alkohole wie Methanol oder Ethanol erreicht wird. Die Praxis zeigt jedoch, daß dieser Alkoholzusatz bereits ausreichen kann, bei Tinten und Stempelfarben ein Auswaschen und ein Abfärben auf die Nachbarseiten zu bewirken.

Die genannten, die Lösemittel betreffenden Probleme werden bei einem anderen bekannten Verfahren (US Serial Nr. 252, 421), bei dem Magnesiumglykolate verwendet werden, vermieden. Diese Glykolate lösen sich auch in unpolaren Lösemitteln wie z.B. Trichlortrifluorethan oder Hexan. Während jedoch bei Verwendung von Magnesiumalkoholaten niedriger Alkohole wie die des Methanols, Ethanols, Butanols oder auch der Propanole bei der Reaktion mit der Feuchtigkeit im Papier neben Magnesiumoxid eben diese Alkohole gebildet werden, die infolge ihrer Flüchtigkeit bei der nachfolgenden Trocknung verdampfen, entstehen bei Anwendung der Glykolate Glykole, die infolge ihres hohen Siedepunktes im Papier verbleiben. Wird nun eine für die Neutralisation und für die Bildung einer zusätzlichen alkalischen Reserve im Papier hinreichende Menge Magnesiumoxid in das Papier eingebracht, so entsteht unvermeidlich auch eine entsprechend große Menge Glykol, die im Papier verbleibt und diesem einen feuchten bis fettigen Charakter verleiht.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Neutralisationsmittel anzugeben, die die geschilderten Nachteile der bekannten Verfahren vermeiden und eine wirkungsvolle, schonende und rationelle Entsäuerung von Archivalien ermöglichen, insbesondere ohne die Gefahr der Beschädigung von Druckfarbe, Leim oder Papier, sowie ohne nach der Behandlung im Papier verbleibender störender Begleitstoffe.

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst. Danach wurde gefunden, daß sich Doppelalkoxide aus Alkoxiden von die Löslichkeit unterstützenden Metallen wie Metallen der IV. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente und Aluminium sowie Zinn und Alkoxiden von Metallen, die die freien Säuren im Papier binden, wie Erdalkalimetallen oder Alkalimetallen die geforderten Eigenschaften erbringen und sich hervorragend für die Massenentsäuerung eignen.

Dies ist bemerkenswert, weil z.B. die Alkoholate oder auch Alkoxide der Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium in unpolaren Lösemitteln bekanntermaßen unlöslich sind. Es zeigte sich demgegenüber, daß z.B. die Doppelalkoxide dieser Metalle mit Elementen der IV. Nebengruppe in einer Vielzahl unpolarer und mit Archivalien sehr gut verträglichen Lösemitteln vorzüglich lösbar sind.

Dies ist bislang nicht erkannt worden, obgleich seit etwa zwanzig Jahren fortgesetzt mit Alkoxiden und insbesondere mit Mischungen von Alkoxiden gearbeitet wird (WO 90/03466 A1 und US 3 676 182), wobei die Löslichkeit in organischen Lösemitteln dadurch erzielt wird, daß mindestens eine der Metallvalenzen mit mehrwertigen Alkoholen und/oder mit Äthern mehrwertiger Alkohole oder mit Aminoverbindungen belegt wird. Diese Stoffe bleiben jedoch infolge ihres relativ hohen Siedepunktes im Papier. Wie weiter unten ausgeführt ist, sind hingegen die in der Erfindung möglichen kurzkettigen einwertigen Alkohole zur Bildung der Doppelalkoxide leicht flüchtig und weisen diesen Nachteil nicht auf. Schließlich ist auf die grundsätzlichen Unterschiede zwischen Alkoxiden (oder Alkoholaten) und Doppelalkoxiden hinzuweisen. Bei ersteren ist der Hydroxylwasserstoff eines Alkohols durch ein Metall ersetzt, bei den erfindungsgemäßen Doppelalkoxiden handelt es sich demgegenüber um Salze z.B. aus Mg- oder Ca-Alkoxid mit den sauer reagierenden Estern der Orthotitansäure bzw. Orthozirkonsäure.

Diese Doppelalkoxide sind durch die allgemeine Formel



charakterisierbar. Mel wird erfindungsgemäß besonders vorteilhaft von den Metallen Titan und Zirkonium gebildet, während an die Stelle von Mell besonders vorteilhaft die Metalle Magnesium und Calcium treten. Die OR-Gruppen können prinzipiell von Alkoholen unterschiedlicher Art z.B. (ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 5 C-Atomen) gebildet werden. Vorzugsweise werden jedoch erfindungsgemäß einwertige Alkoholen mit 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen eingesetzt, die leicht flüchtig sind.

Doppelalkoxide z.B. des Titans und Zirkoniums werden bislang als Katalysatoren in der organischen Chemie eingesetzt. Die Tatsache ihrer hervorragenden Eignung zur Massenentsäuerung von Papier wurde bisher nicht erkannt.

Von Bedeutung ist hierbei noch folgende Tatsache: Es wäre zunächst bei derartigen Doppelalkoxiden zu erwarten, daß bei der Säurebindung im Papier neben der erwünschten Bildung von stabilen Mg- bzw. Ca-Salzen auch Ti- bzw. Zr-Salze entstehen. Diese nur wenig stabilen Salze könnten ihrerseits durch Säurefreisetzung das Papier gefährden. Überraschenderweise wurde jedoch festgestellt, daß diese Salze nicht entstehen.

Ferner wurde beobachtet daß durch Titan zudem eine vorteilhafte Verfestigung des Papiers bewirkt wird.

Bei den erfindungsgemäßen Doppelalkoxiden übernimmt das Metall Mell in Form eines Erdalkalimetalls (z.B. Calcium, Magnesium) oder Alkalimetalls (z.B. Kalium oder Natrium) durch Reaktion mit der Feuchte im Papier und die Bildung von Oxiden oder Hydroxiden (z.B. Calcium- oder Magnesiumoxiden und -

hydroxiden) die Neutralisation freier Säuren und die Bildung einer alkalischen Reserve, während das Metall Mel (vorzugsweise Titan oder Zirkonium) die gute Löslichkeit dieser Verbindungen bewirkt.

Bei den Erdalkalimetallen ist von Vorteil, daß die Hydroxide nur mäßig alkalisch sind, so daß eine alkalische Schädigung des Papiers vermieden wird.

5 Die Alkoxidkomponente der Metallkomponenten Mel (vorzugsweise Titan oder Zirkonium) wird in Kontakt mit der Papierfeuchte ebenfalls zu den Hydroxiden dieser Metalle hydrolysiert. Diese Hydroxide werden jedoch sehr schnell in die jeweiligen Oxide umgewandelt, die infolge ihrer chemischen Inertheit für die Neutralisation bedeutungslos sind.

10 Da diese Oxide zudem andererseits als sehr feine Pulver vorliegen, ergibt sich ein weiterer, erfindungsgemäßer Vorteil dadurch, daß diese feinen Pulver ein eventuelles Verkleben der Seiten verhindern, ähnlich wie dies in anderen Bereichen der Technik z. B. durch Talkum bewirkt wird, ohne jedoch dabei störend in Erscheinung zu treten.

Im Falle eines Doppelalkoxids mit Calcium als Mell ergibt sich erfindungsgemäß weiterhin der wichtige Vorteil, daß Calcium mit den Schwefelsäurespuren im Papier unlösliches und chemisch besonders inertes Calciumsulfat (Gips) bildet. Bei bekannten Verfahren war es bisher nur möglich, Calcium in wässriger Lösung in das Papier einzubringen.

Die genannten Doppelalkoxide werden zweckmäßigerweise als Lösung in einem geeigneten Lösemittel angewendet, die z.B. 0,1-0,5 Gew.-% Magnesium oder Calcium enthält. Als Lösemittel sind hierzu an sich bekannte Stoffe wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe, z.B. Trichlortrifluorethan, Benzinkohlenwasserstoffe, z.B. Hexan, Heptan, Siloxane, z.B. Hexamethyldisiloxan, oder Fluorkohlenwasserstoffe, z.B. Hexafluorbenzol, geeignet.

Von besonderer Bedeutung ist, daß erfindungsgemäß bei keinem dieser Lösemittel der Zusatz eines Lösevermittlers, z.B. eines Alkohols, notwendig ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Neutralisationsmittel kann mit an sich bekannten Verfahren zur 25 Entsäuerung, insbesondere zur Massenentsäuerung von Archivalien, z.B. mit dem in der Patentschrift DE 3904 111 angegebenen Verfahren erfolgen. Es ist in der Regel dabei von Vorteil die Archivalien, die eine Lagerfeuchte von etwa 5-10 Gew.-% haben werden, in einem Vortrocknungsschritt auf eine Restfeuchte von ca. 0,5 Gew.-% zu trocknen. Der Grad dieser Vortrocknung gibt eine gute Möglichkeit, die Menge der im Papier installierten, neutralisierenden Metalloxide zu regulieren, wobei mit zunehmender Feuchte eine 30 größere Menge Oxid aus der Lösung ausgefällt und im Papier verankert wird.

Im folgenden werden zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand tabellarisch zusammengefaßter Versuchsergebnisse zur Erläuterung der Erfindung und deren Vorteile angegeben.

Beispiel 1:

35 50 g Titanatetrabutylat • Magnesiumdiethylat  $Ti(O_4H_9)_4$  •  $Mg(OC_2H_5)_2$  gelöst in  
950 g Hexamethyldisiloxan

|    |                                  |                          |                               |                                |                                                               |
|----|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 40 |                                  | Feuchte                  | pH-Wert vor der<br>Behandlung | pH-Wert nach der<br>Behandlung | *Alkalische Pufferreserve<br>(ber.a.Gew.% MgCO <sub>3</sub> ) |
|    | Ungestrichenes<br>Papier Nr. I   | 0,5 Gew.-%<br>4,7 Gew.-% | 4,5<br>4,5                    | 7,6<br>8,8                     | 0,82<br>1,79                                                  |
| 45 | Ungestrichenes<br>Papier Nr. II  | 0,5 Gew.-%<br>5,0 Gew.-% | 4,2<br>4,2                    | 8,5<br>9,5                     | 0,79<br>2,32                                                  |
|    | Ungestrichenes<br>Papier Nr. III | 0,5 Gew.-%<br>5,0 Gew.-% | 4,1<br>4,1                    | 8,2<br>8,9                     | 1,08<br>1,77                                                  |
| 50 | Gestrichenes<br>Papier           | 0,5 Gew.-%<br>5,0 Gew.-% | 7,5<br>7,5                    | 8,2<br>8,3                     | 2,51<br>2,99                                                  |

Beispiel 2:

55 110 g Titanatetraethylat • Calciumdiethylat  $Ti(OC_2H_5)_4$  •  $Ca(OC_2H_5)_2$  gelöst in  
890 g Hexamethyldisiloxan

|                | Feuchte    | pH-Wert vor der<br>Behandlung | pH-Wert nach der<br>Behandlung | *Alkalische Pufferreserve<br>(ber. als Gew.-%) |
|----------------|------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|
| Ungestrichenes | 0,5 Gew.-% | 4,2                           | 7,5                            | 1,58                                           |
| Papier Nr. II  | 5,0 Gew.-% | 4,2                           | 7,7                            | 2,26                                           |

Der Begriff "alkalische Pufferreserve" wurde dem Sprachgebrauch der konservatorischen Praxis übernommen und ist jeweils in Gew.%  $\text{MgCO}_3$  berechnet. Der alkalische Bestandteil wurde hierzu titrimetisch bestimmt und auf Magnesiumcarbonat umgerechnet.

1. Wie aus den Tabellen hervorgeht, wurden sowohl ungetrocknete, d.h. lagerfeuchte Papiere als auch vorgetrocknete Papiere behandelt.

Es handelte sich dabei um Bücher mit unterschiedlichen Papiersorten.

Zur Vortrocknung auf eine Restfeuchte von 0,5 Gew. % wurde eine Mikrowellenbeheizung angewandt.

Die eigentliche Behandlung erfolgte in Form einer Vakuumtrocknung, um eine gute und gleichmäßige Durchtränkung der Bücher zu gewährleisten. Die Einwirkungsdauer der Behandlungslösungen betrug dann jeweils 10 Minuten.

Die Tabellen zeigen einerseits die erfolgreiche Bindung der Säuren durch die Verschiebung des pH-Wertes, (wobei beim gestrichenen Papier infolge des dort durch das Streichen bereits vorliegenden Calciumcarbonatbestandteils der pH-Ausgangswert bereits höher ist) und andererseits, daß eine ausreichende Pufferreserve im Papier verankert werden konnte. Die Tabellen zeigen ferner, daß diese über die Papierfeuchte über einen weiten Bereich regulierbar ist.

Neben den angegebenen Metallen der IV. Nebengruppe ist beispielsweise auch Hafnium verwendbar, das ebenfalls als für eine ausreichende Löslichkeit sorgender Bestandteil wirkt, jedoch um einiges teurer ist als Zirkonium oder Titan. Ferner sind Aluminium und Zinn einsetzbar. Prinzipiell sind sämtliche Erdalkalimetalle oder Alkalimetalle verwendbar, deren Salze in der Lage sind, die Säuren im Papier zu neutralisieren. Als Erdalkalimetallbestandteil ist z.B. auch Strontium einsetzbar; Barium ist wegen seiner Giftigkeit weniger geeignet. Neben Siloxanen sind Fluorkohlenwasserstoffe (z.B. Hexafluorbenzol) oder Benzinkohlenwasserstoffe als umweltverträgliche Lösemittel geeignet.

### Patentansprüche

1. Neutralisationsmittel zur wirkungsvollen und schonenden Massenentsäuerung von Büchern und anderen Papiererzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, daß das Neutralisationsmittel aus einer Lösung einer oder mehrerer Arten von Doppelalkoxiden besteht mit jeweils einem Alkoxid eines die Löslichkeit fördernden Metalls und einem Alkoxid eines die Säuren im Papier bindenden Metalls.

2. Neutralisationsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxid des die Löslichkeit fördernden Metalls ein Alkoxid eines Metalls der IV. Nebengruppe oder von Aluminium oder Zinn ist.

3. Neutralisationsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxid der IV. Nebengruppe ein Titanalkoxid ist.

4. Neutralisationsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxid der IV. Nebengruppe ein Zirkoniumalkoxid ist.

5. Neutralisationsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxid des die Säuren bindenden Metalls ein Erdalkali- oder Alkalimetall-Alkoxid ist.

6. Neutralisationsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Erdalkalimetall-Alkoxid ein Magnesiumalkoxid ist.

7. Neutralisationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Erdalkalimetall-Alkoxid ein Calciumalkoxid ist.

5 8. Neutralisationsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Doppelalkoxide von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2  
bis 4 Kohlenstoffatomen gebildet sind.

10 9. Neutralisationsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Doppelalkoxide in einem unpolaren und mit den Büchern und anderen Papiererzeugnissen gut  
verträglichen Lösemittel gelöst sind.

15 10. Neutralisationsmittel nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Lösemittel ausgewählt ist aus Siloxanen, Benzinkohlenwasserstoffen oder Fluorkohlenwasser-  
stoffen.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 9850

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                     |                                                |                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft<br>Anspruch                           | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO-A-9 003 466 (LITHIUM CORPORATION OF AMERICA)<br>* das ganze Dokument *<br>---    | 1-10                                           | D21H25/18                                   |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US-A-3 969 549 (WILLIAMS ET AL.)<br>* das ganze Dokument *<br>---                   | 1-10                                           |                                             |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US-A-3 676 182 (SMITH)<br>* das ganze Dokument *<br>-----                           | 1-10                                           |                                             |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                     |                                                | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.5)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                     |                                                | D21H                                        |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |                                                |                                             |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br>01 FEBRUAR 1993 | Prüfer<br>SONGY Odile                       |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                     |                                                |                                             |