

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 582 265 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93112394.7**

(51) Int. Cl.⁵: **D21H 25/18, B41M 7/00,
D21H 17/08**

(22) Anmeldetag: **03.08.93**

(30) Priorität: **04.08.92 DE 4225780**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.94 Patentblatt 94/06

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

(71) Anmelder: **BATTELLE INGENIEURTECHNIK
GmbH
Am Römerhof 35
D-60486 Frankfurt(DE)**

(72) Erfinder: **Wittekind, Jürgen
Cranachstrasse 20
D-60596 Frankfurt(DE)
Erfinder: Scherer, Karl-Heinz
Königslacherstrasse 60
D-60528 Frankfurt(DE)**

(74) Vertreter: **Lippert, Hans, Dipl.-Ing. et al
Reichel und Reichel
Parkstrasse 13
D-60322 Frankfurt (DE)**

(54) **Verfahren zur Wiederverfestigung von geschädigtem Papier.**

(57) Verfahren zur Wiederverfestigung von geschädigtem Papier, in welchem das gealterte, säuregeschädigte brüchige Papier mit einer Isocyanate enthaltenden Lösung oder einem Isocyanatdampf behandelt wird, wobei vorzugsweise Isocyanate mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen eingesetzt werden.

EP 0 582 265 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiederverfestigung von geschädigtem Papier, das infolge von Alterungsprozessen in seiner Festigkeit geschädigt wurde und insbesondere infolge einer Säureschädigung brüchig geworden ist.

Die bei Druck- und Papiererzeugnissen und insbesondere bei Büchern während der Lagerung auftretende Alterung führt vor allem durch Spuren von im Papier freigesetzten Säuren, jedoch auch durch andere Prozesse zu einer fortschreitenden Schädigung der Papiersubstanz.

Je nach dem Grad dieser Schädigung werden die Papiere brüchig oder zerfallen nach einigen Jahrzehnten unter Umständen völlig.

Zur Verhinderung des Fortschreitens der Säureschädigung sind eine Reihe Verfahren bekannt, bei denen die Papiere einzelblattweise, oder auch in gebundener Form einer Neutralisationsbehandlung unterzogen werden.

Mit dieser Behandlung wird zwar eine weitergehende Schädigung der Papiere verhindert, eine ausreichende Verfestigung bereits geschädigter Papiere wird ohne zusätzliche Maßnahmen zu der Neutralisationsbehandlung jedoch nicht erreicht.

Zur Erhaltung besonders wertvoller Archivalien sind Verfestigungsverfahren bekannt, bei denen das Papier in Form einzelner Blätter behandelt wird. Bei Büchern muß dazu der Buchblock geöffnet werden.

Verfahren dieser Art bestehen im Laugieren, bei dem die Einzelblätter durch ein Laugenbad geführt werden, im Anfasern, bei dem auf das Papier eine Cellulosefaserschicht aufgeschwemmt wird und im Aufleimen von Verstärkungsfolien, z.B. aus Japanpapier. Bei einer besonders aufwendigen Variante dieses Verfahrens wird das Papierblatt gespalten und die Verstärkungsschicht zwischen die Blatthälften geleimt. Diese Verfahren werden von H. Bansa in dem Artikel "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Konservierung", Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie, Jg. 35, Heft 3, S. 226 bis 236 (1988) eingehend beschrieben.

In Anbetracht der sehr großen Büchermengen - weltweit sind einige hundert Millionen Bücher zu behandeln - sind diese aufwendigen Verfahren für eine Massenbehandlung unvorteilhaft.

Hierzu eignen sich nur Verfahren, die mit einer Nachleimung des Papiers arbeiten und bei denen es möglich ist, ganze Bücher oder in anderer Weise zusammengefaßte Papierseiten zu behandeln.

Ein Verfahren hierzu gibt die EP 0273 902 A2 an, bei dem die Bücher mit einer wässrigen Kalziumhydroxidlösung, die zugleich 0,1-1 % gelöste Methylcellulose enthält, behandelt werden. Durch das Kalziumhydroxid werden freie Säurespuren neutralisiert, während die filmbildende Methylcellulose nach Schockgefrieren und Gefriertrocknung der Bücher das Papier verfestigt.

Die angewandte Gefriertrocknung, die bis zu 34 Stunden betragen kann, steht einer rationeller Behandlung großer Büchermengen entgegen.

Lösungen polymerer Stoffe, z.B. Methylcellulose, können zudem zur Erhöhung der Viskosität von Behandlungslösungen führen, was ein gleichmäßiges und zuverlässiges Durchdringen ganzer Buchblocks erschwert. Auch muß hier Sorge getragen werden, ein Verkleben einzelner Seiten zu verhindern.

Diesem Problem der Viskositätserrhöhung tragen in Entwicklung befindliche Verfahren Rechnung, die eine Behandlung der Bücher mit nicht-wässrigen Lösungen monomerer, jedoch polymerisationsfähiger Stoffe, z.B. Methylmethacrylat, Ethylacrylat oder Dimethylaminomethacrylat, vorsehen. Die Polymerisation der Monomere wird durch Einwirkung ionisierender Strahlen bewirkt.

Durch Einlagerung eines Polymers in die Faserstruktur des Papiers ist zwar eine Verfestigung möglich, jedoch erfordert dieses Verfahren die Anwendung aufwendiger Techniken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Wiederverfestigungsverfahren anzugeben, bei dem die genannten Nachteile vermieden werden und das sich insbesondere für eine rationelle Behandlung eignet.

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst.

Danach wurde gefunden, daß sich Isocyanate in hervorragender Weise zur Wiederverfestigung von geschädigtem Papier eignen. Ein Grund hierfür besteht in der Reaktionsfähigkeit der Isocyanate mit den OH-Gruppen der Zellulose im Papier.

Die Isocyanate können sowohl in Form einer Lösung als auch alternativ oder zusätzlich dampfförmig für die Behandlung eingesetzt werden.

Insbesondere mit Isocyanaten mit zwei oder mehr reaktiven Isocyanatgruppen werden durch die Vernetzung der Cellulosemoleküle gute Verfestigungsergebnisse erzielt.

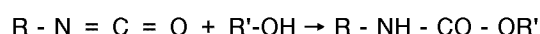
Isocyanate sind gekennzeichnet durch die allgemeine Formel



R steht dabei für eine organische Gruppe, die z.B. von Methan, Propan, Hexan oder auch von Gruppen wie Cyclohexan, Benzol, Toluol abgeleitet werden kann, und n ist wenigstens gleich 1, vorzugsweise 2.

Die eigentliche Isocyanatgruppe - H = C = O hat durch ihren stark ungesättigten Charakter eine hohe Reaktivität.

So erfolgt z.B. die Reaktion mit OH-Gruppen nach der Gleichung:



In der Technik verwendet man diese Reaktion unter Einsatz von z.B. Diisocyanaten und Diolen zur Herstellung der besonders hochwertigen Kunststoffgruppe der Polyurethane.

Die OH-Gruppen der Cellulose sind als relativ reaktionsträge anzusehen und bedürfen für eine Reaktion stark wirkende Reaktionspartner. So sind z.B. für eine Veresterung dieser OH-Gruppen konzentrierte Säuren erforderlich.

Überraschenderweise zeigte sich, daß selbst bei Raumtemperatur und mit stark verdünnten Isocyanaten Reaktionen erfolgen, die zu einer Verfestigung des Papiers führen.

Durch Anwendung geeigneter Katalysatoren, z.B. in Form organischer Zinnverbindungen oder Aminen, können dabei die Reaktionszeit noch verkürzt und das Verfestigungsergebnis verbessert werden. Als Katalysatoren wurden eingesetzt Zinnverbindungen wie Zinnoktoat, Dibutylzinn-dilaurat, Amine, auch Polyamine, Aminoether, N-Alkylmorpholine sowie Oktoate und Naphtenate von Blei, Zink, Calcium und Magnesium und p-Nitrophenol-Natrium.

Lösungen der Isocyanate in einem geeigneten Lösemittel haben nur eine geringe Viskosität, so daß die Durchdringung auch ganzer Buchblocks gewährleistet ist. Neben Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan und Standardlösemitteln wie z.B. Toluol und Petroleumbenzin sind als Lösemittel auch Äthylacetat, FCKW 113, Methylenchlorid oder andere CKW möglich.

Da es sich bei den Isocyanaten nicht um hochmolekulare Stoffe handelt - diese werden erst im Papier durch die Reaktion mit den Cellulosemolekülen gebildet - tritt kein Verkleben der Seiten ein.

Zur erfindungsgemäßen Papierbehandlung werden die Papiere bzw. die Bücher vorzugsweise zunächst auf einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 0,5 % getrocknet und dann mit der Isocyanatlösung getränkt. Nach einer Einwirkungs-dauer von nur etwa 15 min werden die Papiere der Lösung entnommen. Mittels Vakuum-trocknung bei 50 °C werden die Lösemittel entfernt. Hierzu waren unter Anwendung von Mikrowellenstrahlung wiederum nur etwa 10 bis 15 min erforderlich. Welche Art der Trocknung angewandt wird und wie lange man die Behandlungslösung einwirken läßt, ist nicht erfindungswesentlich. Auch bei Anwendung von Isocyanatdämpfen kann in vergleichbarer Weise vorgegangen werden.

Vorteilhafterweise kann die Verfestigungsbehandlung auch mit einer Papierentsäuerung verbunden werden, indem nach der Verfestigung in einem weiteren Verfahrensschritt ein Entsäuerungsmittel in das Papier eingebracht wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Effektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. des erfin-

dungsgemäß verwendeten Verfestigungsmittels zeigen.

Die Verfestigungsergebnisse der Beispiele wurden an einem 70 Jahre alten Papier erzielt, wobei wie oben beschrieben vorgegangen wurde. Die Festigkeitsuntersuchung erfolgte nach Knickfaltung des Papiers und nachfolgender Messung der Bruchkraft mit in der Papiertechnik gängigem Verfahren.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse eines mit Methylcelluloselösung behandelten Papiers mit aufgeführt.

Beispiel 1: 940,0 g Toluol
60,0 g 2,4-Toluylendiisocyanat

ergaben als Behandlungslösung eine Festigkeitssteigerung gegenüber unbehandeltem Papier von 23 %.

Beispiel 2: 939,4 g Toluol
60,0 g 2,4-Toluylendiisocyanat
0,6 g Zinnoktoat

ergaben als Behandlungslösung bei der gleichen Papiermenge eine Festigkeitssteigerung gegenüber unbehandeltem Papier von 40 %.

Beispiel 3: 940 g Hexamethyldisiloxan
60 g 1,6-Hexandiisocyanat

ergaben als Behandlungslösung eine Festigkeitssteigerung gegenüber unbehandeltem Papier von 85 %.

Beispiel 4: 939,4 g Hexamethyldisiloxan
60,0 g 1,6-Hexandiisocyanat
0,6 g Zinnoktoat

ergaben als Behandlungslösung eine Festigkeitssteigerung gegenüber unbehandeltem Papier von 96 %.

Vergleichsbeispiel 5:
990,0 g 0,1 %ige wässrige Calciumhydroxid-lösung

10,0 g Methylcellulose (Tylose MH50, Hoechst)

ergaben als Behandlungslösung eine Festigkeitssteigerung gegenüber unbehandeltem Papier von 38 %.

Neben den aufgeführten Isocyanaten sind auch solche mit z.B. einer oder drei Isocyanatgruppen möglich, sowie Isocyanate, in denen in der oben angegebenen Formel R von einer anderen Gruppe, z.B. den weiter oben angegebenen Gruppen gebildet wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wiederverfestigung von geschädigtem Papier, dadurch gekennzeichnet, daß das Papier mit einer Isocyanate enthaltenden Lösung oder einem Isocyanatdampf behandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß Isocyanate eingesetzt werden, die eine
oder mehrere, vorzugsweise zwei Isocyanat-
gruppen, tragen. 5
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Behandlungslösung Katalysatoren zu-
gesetzt werden. 10
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden An-
sprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß aus einer organischen Zinnverbindung be- 15
stehende Katalysatoren eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden An-
sprüche,
dadurch gekennzeichnet, 20
daß als Lösemittel Disiloxane eingesetzt wer-
den.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden An-
sprüche, 25
dadurch gekennzeichnet,
daß das Papier in gebundener oder ungebun-
dener Form nach Abtrocknung auf eine gerin-
ge Restfeuchte oder bei ausreichender Trok- 30
kenheit direkt mit der isocyanathaltigen Lösung
getränkt wird und nach einer vorgegebenen
Einwirkungszeit einem bekannten Abtrocknungs-
verfahren zur Entfernung der Lösemittel unter-
worfen wird.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 2394

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	TAPPI Bd. 53, Nr. 4 , April 1970 , ATLANTA US Seiten 652 - 656 MORAK ET AL. 'Cross-linking of linerboard to reduce stiffness loss. II. Diisocyanates in liquid phase application.'	1-3,6	D21H25/18 B41M7/00 D21H17/08
Y	* das ganze Dokument * ---	5	
P,Y	EP-A-0 499 076 (BATELLE-INSTITUT E.V.) * das ganze Dokument * ---	5	
A	US-A-3 874 898 (MCINNES A. D. ET AL) * das ganze Dokument * ---	1-3,6	
A	EP-A-0 386 436 (BATELLE-INSTITUT E.V.) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			D21H B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. Oktober 1993	Prüfer SONGY, O
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	