

19



Octrooi Centrum
Nederland

11

2000862

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraagnummer: 2000862

51 Int.Cl.:
D21H25/18 (2006.01)

22 Ingediend: 17.09.2007

41 Ingeschreven:
18.03.2009

47 Verleend:
18.03.2009

45 Uitgegeven:
06.05.2009

73 Octrooihouder(s):
OmniAccess B.V. te Uden.

72 Uitvinder(s):
Stephanus Gerardus Johannes Blankenburg
te Nijmegen.
Maaïke Jacobine Esther van Roosmalen te
Delft.

74 Gemachtigde:
Ir. H.Th. van den Heuvel c.s. te 5200 BN
's-Hertogenbosch.

54 Werkwijze en inrichting voor het ontzuren van papier.

57 Reeds decennia lang vergaan in archieven en bibliotheken over de gehele wereld boeken en andere papieren documenten, omdat de zuurgraad van het papier zo sterk toeneemt (waarbij de pH afneemt), dat de papiercellulose wordt afgebroken, zodat het papier haar samenhang verliest en daardoor kwalitatief degenereert. De uitvinding heeft betrekking op een verbeterde werkwijze voor het ontzuren van papier. De uitvinding heeft tevens betrekking op een inrichting voor het toepassen van een dergelijke werkwijze.

NL C 2000862

Dit octrooi is verleend ongeacht het bijgevoegde resultaat van het onderzoek naar de stand van de techniek en schriftelijke opinie. Het octrooischrift komt overeen met de oorspronkelijk ingediende stukken. Octrooi Centrum Nederland is een agentschap van het ministerie van Economische Zaken.

Werkwijze en inrichting voor het ontzuren van papier

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het ontzuren van papier. De uitvinding heeft tevens betrekking op een inrichting voor het toepassen van een
5 dergelijke werkwijze.

Reeds decennia lang vergaan in archieven en bibliotheken over de gehele wereld boeken en andere papieren documenten, omdat de zuurgraad van het papier zo sterk toeneemt (afname in pH), dat de cellulose waaruit het papier voor een belangrijk deel bestaat
10 wordt afgebroken, waardoor het papier haar samenhang verliest en daardoor kwalitatief degenereert. De oorzaak van dit verzuringsproces gaat terug tot de uitvinding van de machinale papierfabricage rond 1800. Voor de zogeheten lijming van de te vormen papierbaan bleek daarbij de toepassing van harsaluin voorzien van aluminiumsulfaat noodzakelijk te zijn. Lijming is noodzakelijk omdat ongelijmd papier als vloeipapier
15 werkt en aldus onbeschrijfbaar is. Voor 1800 werden voor het lijmen van handgeschept papier de gereede papieren vellen gedompeld in een gelatineoplossing en vervolgens gedroogd. Harsaluinlijming bleek achteraf het grote nadeel te hebben dat zwavelzuur wordt afgesplitst. Dit zwavelzuur werkt destructief op de cellulose, de hoofdgrondstof van papier, terwijl gelatine dit bezwaar niet had. Verder werd in de 19e eeuw de vraag
20 naar papier zo groot, dat de beschikbare hoeveelheid lompen als cellulosebron ontoereikend werd. Vanaf circa 1850 werden andere bronnen van cellulose gevonden, zoals allerlei houtsoorten, die door agressieve kookprocessen van de niet-cellulosebestanddelen, zoals lignine en hemicellulose werden ontdaan. Lignine veroorzaakt het bruin worden van het papier. Deze behandelde cellulosesoorten zijn
25 echter gevoeliger voor verzuring dan cellulose afkomstig van linnen- en katoenlompen daar zij door de kookprocessen al vrij ernstig zijn aangetast. In het verleden zijn reeds verschillende methoden ontwikkeld om de in archivalia voorkomende zuren te neutraliseren. Waterige oplossingen voorzien van alkalische zouten, zoals calciumbicarbonaat, magnesiumbicarbonaat en calciumhydroxide, zijn geschikt
30 bevonden voor het kunnen ontzuren van het papier, waardoor afbraak van celluloseketens kan worden tegengegaan. Een belangrijk nadeel van deze bekende methode is dat nat papier een belangrijk deel van haar sterkte verliest, hetgeen funest kan zijn voor archivalia die zich reeds in een slechte conditie bevinden. Een ander nadeel is het feit dat bij het waterig ontzuren van boeken het gehele boek uiteen

genomen moet worden, waarna elke bladzijde ontzuurd en gedroogd moet worden, alvorens opnieuw tot een boek ingebonden te kunnen worden. Deze handmatige bewerkingen zijn sterk kostenverhogend. Bovendien is gebleken dat de penetratiegraad van de neutraliserende zouten in het papier onvoldoende is gebleken om het papier te

5 kunnen voorzien van voldoende alkalireserve, teneinde tot een bevredigende ontzuring van het papier te kunnen komen. Naast het gebruik van waterige oplossingen is tevens getracht organische vloeistoffen te gebruiken, teneinde de penetratiegraad van de zouten te kunnen verbeteren. Een voorbeeld hiervan is het gebruik van perfluorheptaan in het zogeheten “Bookkeeper process”. Echter, ook bij gebruik van organische vloeistoffen is

10 de penetratie van de neutraliserende zouten onvoldoende bevredigend bevonden.

De uitvinding heeft tot doel het verschaffen van een verbeterde werkwijze voor het ontzuren van papier.

15 De uitvinding verschaft daartoe een werkwijze van het in aanhef genoemde type, omvattende de stappen: A) het in contact brengen van te behandelen papier met een fluïdum met een grensvlakspanning lager dan 20 mN/m, in het bijzonder een superkritisch fluïdum, welk fluïdum is voorzien van ten minste één basische alkoxyverbinding, in het bijzonder een aminoalkylalkoxysilaanverbinding of een

20 derivaat daarvan, waardoor het papier geïmpregneerd wordt met de aminoalkylalkoxysilaanverbinding of een derivaat daarvan, en B) het beëindigen van de behandeling volgens stap A), waardoor het fluïdum wordt verwijderd uit het papier. Uit onderzoek is gebleken dat aminoalkylalkoxysilaanverbindingen relatief efficiënt kunnen worden toegepast voor het kunnen conserveren van papier, doordat de

25 aminoalkylalkoxysilaanverbindingen zijn ingericht voor het zich hechten aan de cellulosevezels van het papier. Hierbij zullen de aminoalkylalkoxysilaanverbindingen doorgaans een hydrolysereactie ondergaan door te reageren met aan het papier en/of de omgeving onttrokken water, waardoor een aminoalkylsilanolverbinding alsmede ten minste één alcohol worden gevormd. Na deze hydrolyse zullen de gevormde

30 aminoalkylsilanolverbindingen doorgaans onderling reageren en/of reageren met cellulose, waarbij water wordt afgesplitst. Als gevolg van deze opvolgende condensatie wordt een gepolymeriseerd (aminoalkoxysilaan)netwerk gevormd. De aminogroepen zijn daarbij voldoende basisch om tot een neutralisatie van het in het papier aanwezige aluminiumsulfaat te kunnen komen, waardoor verzuring van het papier kan worden

tegeengegaan. Daarnaast zorgt de vorming van het gepolymeriseerde netwerk voor een versteviging van het papier, hetgeen bijzonder voordelig is ingeval relatief oud en zwak papier behandeld wordt met behulp van de werkwijze overeenkomstig de uitvinding. Bovendien zal het netwerk door de vorming van waterstofbruggen worden gebonden

5 aan de cellulosevezels. De gevormde alcoholen kunnen tevens via waterstofbrugvorming worden gebonden aan de cellulosevezels en/of het (gepolymeriseerde) aminialkoxysilaan, waardoor het papier verder kan worden verstevigd. Alhoewel aminoalkylalkoxysilaanverbindingen aldus bijzonder geschikt zijn voor het ontzuren en verstevigen van papier, is het relatief lastig gebleken om de relatief

10 apolaire aminoalkylalkoxysilaanverbindingen te impregneren in het papier. Het toepassen van vloeibaar ethanol als relatief apolair oplosmiddel heeft namelijk als nadeel dat de impregnatie van de aminoalkylalkoxysilaanverbindingen in het papier wordt belemmerd als gevolg van de relatief hoge grensvlakspanningen van het oplosmiddel water (72,7 mN/m) of ethanol (22,3 mN/m), waardoor het ethanol en

15 daarmee de aminoalkylalkoxysilaanverbindingen niet voldoende goed kunnen penetreren in het papier. De waarden van de in dit octrooischrift vermelde grensvlakspanningen gelden bij kamertemperatuur (20 °C). Uit onderzoek is gebleken dat de impregnatie van de aminoalkylalkoxysilaanverbindingen significant kan worden verbeterd ingeval een superkritisch, en bij voorkeur in hoofdzaak apolair, fluïdum wordt

20 toegepast, of eventueel een vloeibaar fluïdum met een grensvlakspanning lager dan 20 mN/m, bij voorkeur lager dan 10 mN/m, bij nadere voorkeur lager dan 5 mN/m. De superkritische fase van een fluïdum is een fase waarbij niet langer onderscheid kan worden gemaakt tussen de gasfase en vloeistoffase. Doorgaans zal de superkritische fase van een fluïdum slechts kunnen worden bereikt bij verhoogde druk die ten minste

25 gelijk is aan de kritische druk en bij verhoogde temperatuur die ten minste gelijk is aan de kritische temperatuur. Een superkritisch fluïdum heeft als eigenschap géén of althans een bijzonder lage grensvlakspanning en (daardoor) een relatief groot penetratievermogen te hebben, waardoor het superkritische fluïdum uitermate geschikt is om de aminoalkylalkoxysilaanverbindingen relatief goed te laten penetreren in het te

30 behandelen papier. Bovendien heeft het superkritische medium een relatief groot oplosbaar vermogen in vergelijking met een gas, waardoor het papier relatief efficiënt en relatief snel kan worden geïmpregneerd dan ingeval een gas als dragend medium zou worden toegepast. Het toepassen van een fluïdum met een relatief lage grensvlakspanning, in het bijzonder een superkritisch fluïdum, heeft als bijzonder

- voordeel dat om één of meerdere volledige boeken in één keer te behandelen. Na het impregneren van de aminoalkylalkoxysilaanverbindingen zal het fluïdum, dat eventueel nog kan zijn voorzien van een fractie aminoalkylalkoxysilaanverbindingen, vervolgens in stap B) worden verwijderd van het papier, hetgeen veelal relatief eenvoudig geschiedt
- 5 door het verlagen van de druk, waardoor het fluïdum zal overgaan in de gasfase en daardoor relatief eenvoudig van het papier kan worden verwijderd. Optioneel kan tevens de temperatuur worden verlaagd tot onder de kritische temperatuur, bijvoorbeeld kamertemperatuur. Echter, ingeval slechts de temperatuur en niet de druk wordt verlaagd zal het superkritische fluïdum overgaan naar een vloeibare toestand, hetgeen
- 10 veelal ongewenst zal zijn, doordat alsdan veelal een separate droging van het papier noodzakelijk is. De initieel door het superkritische fluïdum meegevoerde aminoalkylalkoxysilaanverbindingen zullen voor een (substantieel) deel achterblijven in het papier voor het duurzaam kunnen ontzuren en kunnen verstevigen van het papier.
- 15 In een voorkeursuitvoering wordt het superkritische fluïdum gevormd door ten minste één van de volgende fluïda: koolstofdioxide, zwavelhexafluoride, ammoniak, verzadigde koolwaterstoffen en stikstofoxide. Het toepassen van koolstofdioxide (CO_2) als superkritisch fluïdum geniet bijzondere voorkeur, doordat de aminoalkylalkoxysilaanverbindingen relatief goed kunnen worden meegevoerd door
- 20 koolstofdioxide. Bovendien is koolstofdioxide chemisch inert, onschadelijk, onbrandbaar, geurloos, en desinfecterend. Daarnaast is koolstofdioxide relatief makkelijk in een superkritische fase te brengen, doordat koolstofdioxide reeds superkritisch wordt bij een druk van ten minste 72,8 atmosfeer en een temperatuur van 31,3 °C. Een werkt temperatuur van juist boven 31,3 °C is relatief laag, hetgeen de
- 25 kwaliteit van het papier niet nadelig beïnvloedt. In plaats van een superkritisch fluïdum zou tevens een, bij voorkeur onder druk gebracht, vloeibaar fluïdum met een grensvlakspanning lager dan 10 mN/m kunnen worden toegepast. Fluïda met een dergelijke relatief lage grensvlakspanning hebben veelal een bevredigend penetratievermogen, waardoor papier op bevredigende wijze zou kunnen worden
- 30 geïmpregneerd met de aminoalkylalkoxyverbinding. Een voorbeeld van een vloeibaar fluïdum met een relatief lage grensvlakspanning is vloeibaar koolstofdioxide dat een grensvlakspanning heeft van circa 5 mN/m.

Bij voorkeur wordt de aminoalkylalkoxysilaanverbinding gevormd door ten minste één van de volgende verbindingen: een aminoalkylmonoalkoxysilaanverbinding, aminoalkyldialkoxysilaanverbinding, aminoalkyltrialkoxysilaanverbinding, of een derivaat daarvan. Bij voorkeur omvat de aminoalkylgroep van de

5 aminoalkylalkoxysilaanverbinding ten minste tien koolstofatomen, waarbij de aminoalkylgroep één of meerdere primaire, secundaire, of tertiaire amineverbindingen omvat. De alkoxygroep van de aminoalkylalkoxysilaanverbinding omvat bij voorkeur van één tot vijf koolstofatomen, om de vorming en de stevigheid van het

10 alkoxysilaannetwerk te kunnen optimaliseren. Grotere alkoxygroepen zouden de vorming van het polymerisch netwerk kunnen hinderen.

In het bijzonder wordt de aminoalkylalkoxysilaanverbinding bij voorkeur gevormd door ten minste één van de volgende verbindingen: 3-aminopropyltrimethoxysilaan, 3-aminopropylmethyldimethoxysilaan, 3-aminopropyltriethoxysilaan, 3-

15 aminopropylmethyldiethoxysilaan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilaan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan, 4-aminobutyl-triethoxysilaan, 4-amino-3,3-dimethylbutyltrimethoxysilaan, (N,N-dimethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilaan, (N,N-diethyl-3-aminopropyl)-

20 trimethoxysilaan, N-fenylaminopropyltrimethoxysilaan, N-(6-aminohexyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan, bis[3-(trimethoxy-silyl)propyl]amine, of bis[3(triethoxy-silyl)propyl]amine. De componenten zijn algemeen in de handel verkrijgbaar, onder meer bij United Chemical Technologies Inc. (UCT).

De concentratie van de aminoalkylalkoxysilaanverbinding in het superkritische fluïdum

25 voor het uitvoeren van stap A) is bij voorkeur gelegen tussen 0,01 en 40 mol%, bij nadere voorkeur tussen 0,1 en 20 mol%. Het toepassen van een concentratie binnen voornoemde grenzen heeft als voordeel dat het papier wordt behandeld met een overmaat van de aminoalkylalkoxyverbinding om tot volledige ontzuring van het papier te kunnen komen. Bovendien zal doorgaans niet al het initieel door het superkritische

30 fluïdum meegevoerde aminoalkylalkoxysilaan maar slechts een substantieel deel daarvan worden afgezet op het papier, waardoor tevens een overmaat van de aminoalkylalkoxysilaanverbinding aan het papier wordt toegevoerd. Een deel van het afgezette basische materiaal zal vrijwel meteen het reeds aanwezige zuur neutraliseren.

Een eventuele overmaat aan basisch materiaal vormt een buffer, waarmee toekomstige verzuring kan worden tegengegaan.

- Teneinde de oplosbaarheid van de aminoalkylalkoxysilaanverbinding in het
- 5 superkritische fluïdum te kunnen verbeteren is het doorgaans voordelig ingeval het superkritische fluïdum is voorzien van een vloeibaar intermediair oplosmiddel waarin het aminoalkylalkoxysilaanverbinding is opgelost of althans in suspensie aanwezig is. Bij voorkeur wordt het intermediaire oplosmiddel gevormd door water of een alcohol, zoals bijvoorbeeld methanol, ethanol, isopropanol, et cetera. Het gebruik van een
 - 10 alcohol geniet doorgaans de voorkeur boven het gebruik van water, doordat de oplosbaarheid van de aminoalkylalkoxysilaanverbinding in alcohol doorgaans beter is, waarbij een en ander evenwel afhangt van de aard van de opbouw van de aminoalkylalkoxysilaanverbinding. Bovendien is de oplosbaarheid van alcohol in superkritisch koolstofdioxide beter dan de oplosbaarheid van water in koolstofdioxide.
 - 15 Het geniet bijzondere voorkeur om een alcohol voorzien van ten minste drie koolstofatomen toe te passen, zoals bijvoorbeeld isopropanol, omdat deze zwaardere alcoholen minder schadelijk zijn voor andere structuren van het papier, waaronder de inkt, dan ingeval methanol of ethanol worden toegepast.
 - 20 In een voorkeursuitvoering is het is voorzien van ten minste één additief voor het uitvoeren van stap A). Het ten minste ene additief dat naast de aminoalkylalkoxysilaanverbinding wordt meegevoerd door het superkritische fluïdum kan divers van aard zijn, doch wordt bij voorkeur gevormd door één van de volgende componenten: een bleekmiddel, een anti-oxidant, een desinfectiemiddel, of een
 - 25 substantie om inktvraat tegen te gaan.

- In een voorkeursuitvoering worden stap A) en stap B) na het initieel uitvoeren van stap A) en stap B) ten minste éénmalig herhaald. Hierdoor kan de impregnatie van het papier met de aminoalkylalkoxysilaanverbinding veelal worden geoptimaliseerd. Alvorens het
- 30 volgens stap A) toedienen van de aminoalkylalkoxysilaanverbinding aan het papier wordt beëindigd volgens stap B) is het veelal voordelig om de zuurgraad van het papier te meten. Daarbij kan stap B) worden geïnitieerd bijvoorbeeld na het detecteren van het behalen van een bepaalde pH-waarde (zuurgraad) van het papier of een bepaalde pH-waardestijging van het papier.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een inrichting voor het toepassen van een werkwijze overeenkomstig de uitvinding, omvattende: compressiemiddelen voor het genereren van een superkritisch fluïdum, en een met de compressiemiddelen verbonden in hoofdzaak mediumdichte drukkamer, welke behandelkamer is ingericht voor opname van papier en voor het houden van een van ten minste één aminoalkylalkoxysilaanverbinding voorziene fluïdum. Bij voorkeur is de drukkamer voorzien van detectiemiddelen voor het detecteren van de pH-waarde van het papier. Op basis van de door de detectiemiddelen gedetecteerde pH-waarde(stijging) kan het doseren van de hoeveelheid aan de drukkamer toe te dienen fluïdum worden gereguleerd. Bij voorkeur omvat de inrichting middelen voor het in beweging houden van het fluïdum in de drukkamer, waardoor de impregnatie van het papier kan worden geïntensiveerd. Het is tevens denkbaar om de drukkamer vooreerst voor te spoelen met het superkritische medium voordat het superkritische medium wordt voorzien van de basische alkoxyverbinding, in het bijzonder de aminoalkylalkoxysilaanverbinding, teneinde het zich in de drukkamer bevindende papier voor te kunnen reinigen en eventueel te kunnen drogen.

De uitvinding zal worden verduidelijkt aan de hand van in navolgende figuren weergegeven niet-limitatieve uitvoeringsvoorbeelden. Hierin toont: figuur 1 een reactievergelijking van de hydrolyse en opvolgende condensatie van een aminoalkylalkoxysilaanverbinding zoals wordt toegepast in de werkwijze overeenkomstig de uitvinding, en figuur 2 een schematisch aanzicht op een inrichting voor het toepassen van de werkwijze overeenkomstig de uitvinding.

Figuur 1 toont een reactievergelijking van de hydrolyse en opvolgende condensatie van een aminoalkylalkoxysilaanverbinding zoals wordt toegepast in de werkwijze overeenkomstig de uitvinding. Meer in het bijzonder toont figuur in dat 3-aminopropyltriethoxysilaan (APTES) zal hydrolyseren onder invloed van water onder vorming van 3-aminopropylsilaantriol en ethanol. De 3-aminopropylsilaantriolverbinding zullen vervolgens reageren (condenseren) met andere aminopropylsilaantriolverbindingen en/of met celluloseketens van het te behandelen papier, waardoor een gepolymeriseerd netwerk wordt gevormd dat het papier verstevigt.

Figuur 2 toont een schematisch aanzicht op een inrichting 1 voor het toepassen van de werkwijze overeenkomstig de uitvinding. De inrichting 1 omvat een voorraadhouder 2 voor vloeibaar koolstofdioxide. Middels een drukpomp 3 zal de druk van het vloeibare koolstofdioxide worden verhoogd totdat het vloeibare koolstofdioxide de superkritische fase bereikt. Door het superkritische koolstofdioxide middels verwarmingsmiddelen 4 te verwarmen kan de superkritische toestand worden gestabiliseerd. Middels een circulatiepomp 5 kan het superkritische koolstofdioxide door een ontzuringskamer 6 en een voorraadhouder 7 voor 3-aminopropyltriethoxysilaan (APTES) worden geleid. In de ontzuringskamer 6 zal te ontzuren papier te worden geplaatst. Door het superkritische koolstofdioxide door de voorraadhouder 7 voor 3-aminopropyltriethoxysilaan te leiden kan het 3-aminopropyltriethoxysilaan worden meegevoerd met het superkritische koolstofdioxide en op deze wijze door de ontzuringskamer 6 worden geleid. In de ontzuringskamer 6 zal het van 3-aminopropyltriethoxysilaan voorziene superkritische koolstofdioxide het papier penetreren, waarbij 3-aminopropyltriethoxysilaan zich zal afzetten op het papier. Na voldoende toediening van 3-aminopropyltriethoxysilaan aan de ontzuringskamer 6 kan een afsluiter 8 worden geopend waardoor de druk in de inrichting 1 zodanig zal zakken dat het koolstofdioxide zal verdampen en zich in hoofdzaak uit de inrichting 1 zal verwijderen. Een eventueel in de koolstofdioxide achtergebleven fractie 3-aminopropyltriethoxysilaan kan in een afscheider 9 worden opgevangen. Na verdamping van het koolstofdioxide wordt het koolstofdioxide weer vloeibaar worden gemaakt in een condensor 10 om vervolgens te worden teruggeleid in de voorraadhouder voor koolstofdioxide 2. De inrichting 1 is tevens voorzien van afzuigmiddelen 11 voor het na gebruik leegzuigen van de inrichting 1, waarbij het afgezogen koolstofdioxide zal worden toegevoerd aan de condensor 10, zodat zoveel mogelijk koolstofdioxide kan worden hergebruikt in een opvolgend ontzuringsproces, hetgeen vanuit economisch oogpunt voordelig is.

Het moge duidelijk zijn dat de uitvinding niet beperkt is tot de hier weergegeven en beschreven uitvoeringsvoorbeelden, maar dat binnen het kader van de bijgaande conclusies legio varianten mogelijk zijn, die voor de vakman op dit gebied voor de hand zullen liggen.

Conclusies

1. Werkwijze voor het behandelen van papier, omvattende de stappen:
 - A) het in contact brengen van te behandelen papier met een fluïdum met een
 5 grensvlakspanning lager dan 20 mN/m, in het bijzonder een superkritisch
 fluïdum, welk fluïdum is voorzien van ten minste één basische
 alkoxyverbinding, in het bijzonder een aminoalkylalkoxysilaanverbinding of een
 derivaat daarvan, waardoor het papier geïmpregneerd wordt met de
 aminoalkylalkoxysilaanverbinding of een derivaat daarvan, en
 - 10 B) het beëindigen van de behandeling volgens stap A), waardoor het fluïdum wordt
 verwijderd uit het papier.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het superkritische fluïdum
 wordt gevormd door ten minste één van de volgende fluïda: koolstofdioxide,
 15 zwavelhexafluoride, ammoniak, verzadigde koolwaterstoffen en stikstofoxide.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat stap A) wordt
 uitgevoerd bij een temperatuur en druk die gelijk zijn of hoger zijn dan de kritische
 temperatuur en de kritische druk van het superkritische fluïdum.
 20

4. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de
 aminoalkylalkoxysilaanverbinding wordt gevormd door ten minste één van de volgende
 verbindingen: een aminoalkylmonoalkoxysilaanverbinding,
 aminoalkyldialkoxysilaanverbinding, aminoalkyltrialkoxysilaanverbinding, of een
 25 derivaat daarvan.

5. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de
 aminoalkylgroep van de aminoalkylalkoxysilaanverbinding ten minste tien
 koolstofatomen omvat.
 30

6. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de
 alkoxygroep één of twee koolstofatomen omvat.

7. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de aminoalkylalkoxysilaanverbinding wordt gevormd door ten minste één van de volgende verbindingen: 3-aminopropyltrimethoxysilaan, 3-aminopropylmethyldimethoxysilaan, 3-aminopropyltriethoxysilaan, 3-aminopropylmethyldiethoxysilaan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilaan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan, 4-aminobutyl-triethoxysilaan, 4-amino-3,3-dimethylbutyltrimethoxysilaan, (N,N-dimethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilaan, (N,N-diethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilaan, N-fenylaminopropyltrimethoxysilaan, N-(6-aminohexyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan, bis[3-(trimethoxy-silyl)propyl]amine, of bis[3(triethoxy-silyl)propyl]amine.
8. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de concentratie van de aminoalkylalkoxyverbinding in het superkritische fluïdum voor het uitvoeren van stap A) is gelegen tussen 0,01 en 40 mol%.
9. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het superkritische fluïdum is voorzien van een vloeibaar intermediair oplosmiddel.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het oplosmiddel wordt gevormd door water of alcohol.
11. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het fluïdum is voorzien van ten minste één additief voor het uitvoeren van stap A).
12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het additief wordt gevormd door ten minste één van de volgende componenten: een bleekmiddel, een anti-oxidant, een desinfectiemiddel, of een substantie om inktvraat tegen te gaan.
13. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat stap B) wordt gerealiseerd door het verlagen van de druk, in het bijzonder door het verlagen van de druk tot atmosferische druk.

14. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat stap B) wordt gerealiseerd door het verlagen van de temperatuur, in het bijzonder door het verlagen van de temperatuur tot kamertemperatuur.
- 5 15. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat stap A) en stap B) na het initieel uitvoeren van stap A) en stap B) ten minste éénmalig worden herhaald.
- 10 16. Inrichting voor het toepassen van een werkwijze volgens een der conclusies 1-15, omvattende:
- compressiemiddelen voor het genereren van een superkritisch fluïdum, en
 - een met de compressiemiddelen verbonden in hoofdzaak mediumdichte drukkamer, welke behandelkamer is ingericht voor opname van papier en voor het houden van een van ten minste één aminoalkylalkoxysilaanverbinding
- 15 voorziene fluïdum.
17. Inrichting volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de inrichting middelen omvatten voor het in beweging houden van het fluïdum in de drukkamer.

1/2

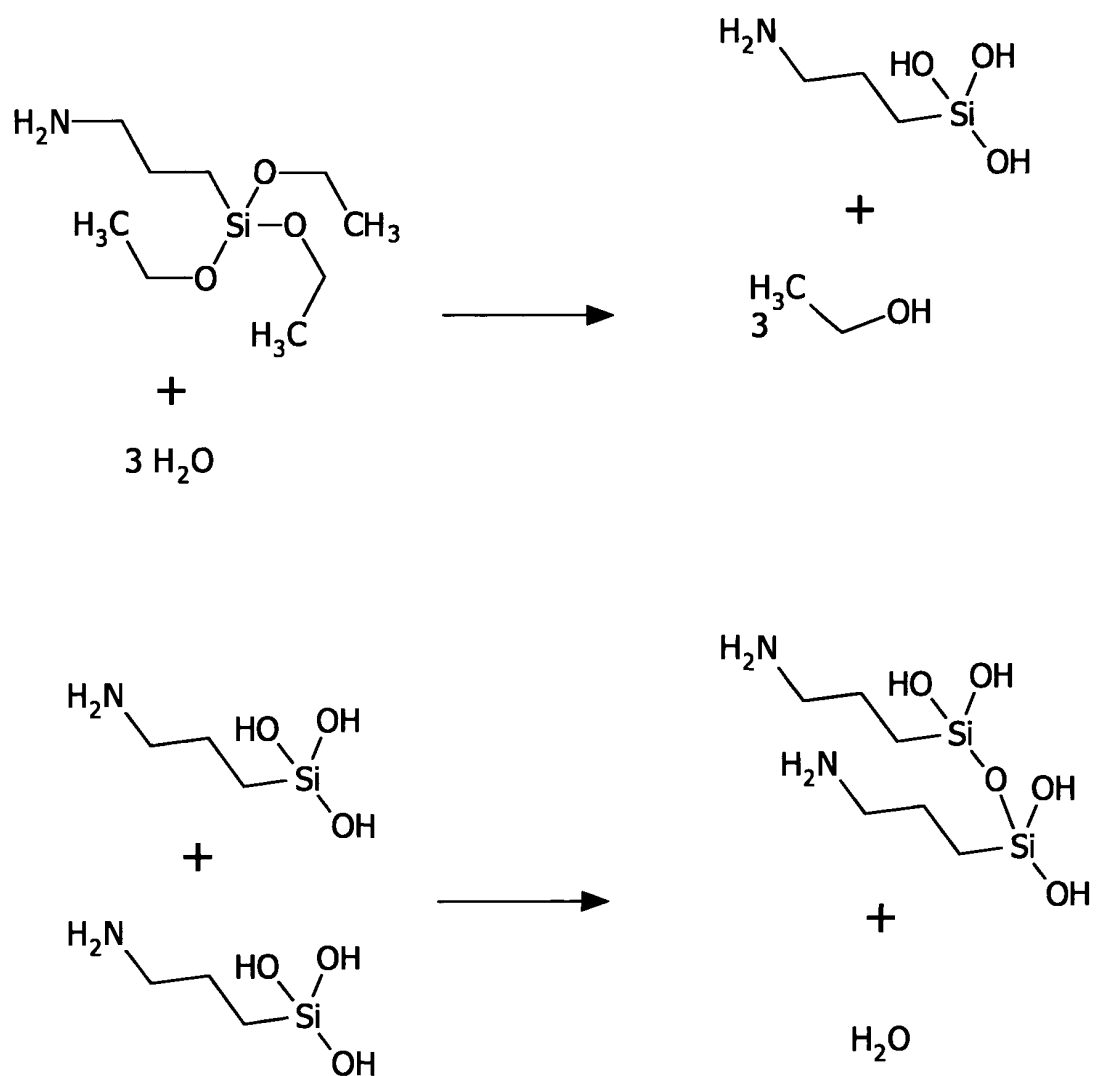


FIG. 1

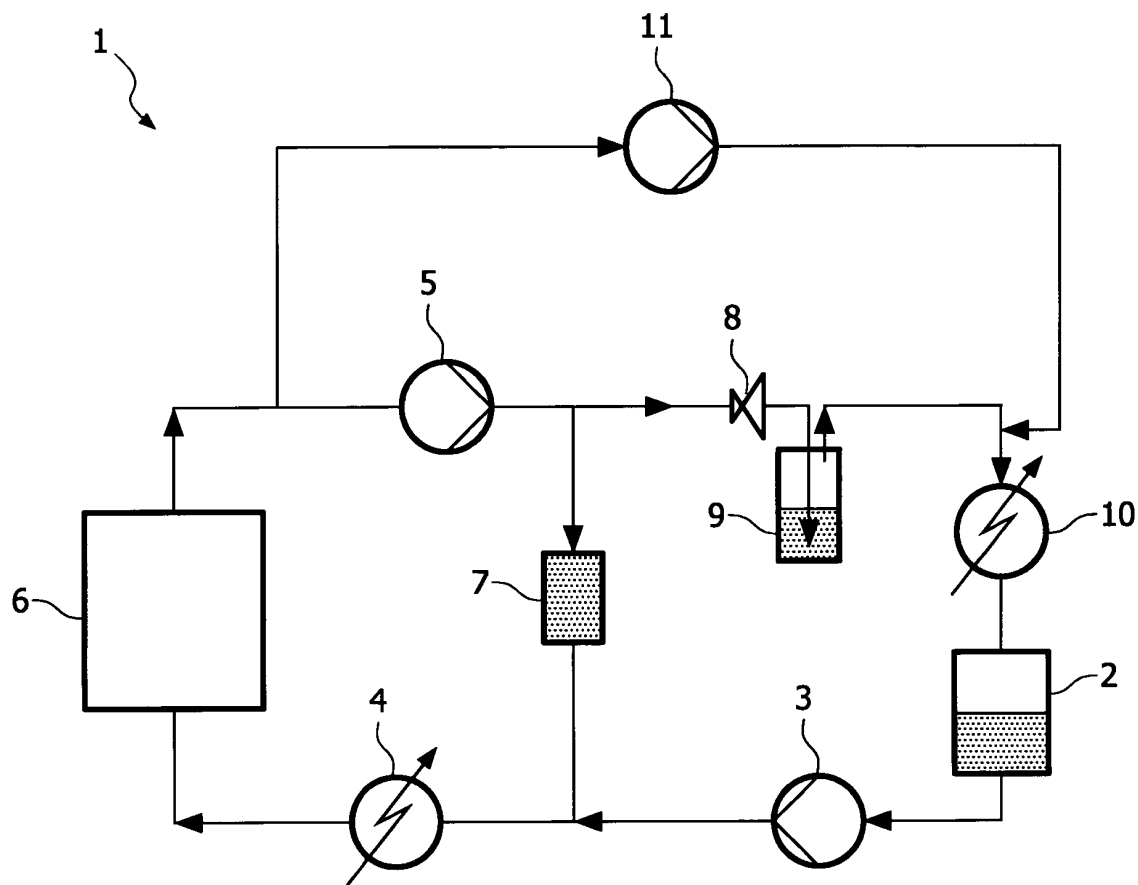


FIG. 2

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE	
		1.370.002 NL	
Nederlands aanvraag nr.		Indieningsdatum	
2000862		19-09-2007	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam)			
OmniAccess BV			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.	
		SN 49604 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC)			
D21H25/18			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimumdocumentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
IPC 8		D21H	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
de stand van de techniek

NL 2000862

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
INV. D21H25/18

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
D21H

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het onderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

EPO-Internal, WPI Data

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	FR 2 825 726 A (CHERADAME HERVE [FR]) 13 december 2002 (2002-12-13) conclusies	1-15
X	WO 97/39190 A (SEPARX SOCIETE ANONYME [FR]; PERRUT MICHEL [FR]; ERIC FRANC [FR]; THE) 23 oktober 1997 (1997-10-23)	16, 17
Y	conclusies	1-15

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

A niet tot de categorie X of Y behorende literatuur die de stand van de techniek beschrijft

D in de octrooiaanvraag vermeld

E eerdere octrooi(aanvraag), gepubliceerd op of na de indieningsdatum, waarin dezelfde uitvinding wordt beschreven

L om andere redenen vermelde literatuur

O niet-schriftelijke stand van de techniek

P tussen de voorrangsdatum en de indieningsdatum gepubliceerde literatuur

T na de indieningsdatum of de voorrangsdatum gepubliceerde literatuur die niet bezwarend is voor de octrooiaanvraag, maar wordt vermeld ter verheldering van de theorie of het principe dat ten grondslag ligt aan de uitvinding

X de conclusie wordt als niet nieuw of niet inventief beschouwd ten opzichte van deze literatuur

Y de conclusie wordt als niet inventief beschouwd ten opzichte van de combinatie van deze literatuur met andere geciteerde literatuur van dezelfde categorie, waarbij de combinatie voor de vakman voor de hand liggend wordt geacht

*& lid van dezelfde octroofamilie of overeenkomstige octrooipublicatie

Datum waarop het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type werd voltooid

6 Augustus 2008

Verzenddatum van het rapport van het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Songy, Odile

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
de stand van de techniek

NL 2000862

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
FR 2825726	A	13-12-2002	EP 1402116 A1 31-03-2004 WO 02101148 A1 19-12-2002
WO 9739190	A	23-10-1997	EP 0894164 A1 03-02-1999 FR 2747697 A1 24-10-1997



OCTROOICENTRUM NEDERLAND

WRITTEN OPINION

File No. SN49604	Filing date (day/month/year) 17.09.2007	Priority date (day/month/year)	Application No. NL2000862
International Patent Classification (IPC) INV. D21H25/18			
Applicant OmniAccess B.V. te Uden			

This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the application

	Examiner Songy, Odile
--	--------------------------

WRITTEN OPINION

Application number

NL2000862

Box No. I Basis of this opinion

1. This opinion has been established on the basis of the latest set of claims filed before the start of the search.
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the application as filed.
 - ☐ filed together with the application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty	Yes: Claims	1-15
	No: Claims	16-17
Inventive step	Yes: Claims	
	No: Claims	1-17
Industrial applicability	Yes: Claims	1-17
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

WRITTEN OPINION

Application number
NL2000862

Box No. VII Certain defects in the application

see separate sheet

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

Reference is made to the following documents:

D1: FR-A-2 825 726 (CHERADAME HERVE [FR]) 13 December 2002 (2002-12-13)

D2: WO 97/39190 A (SEPAREX SOCIETE ANONYME [FR]; PERRUT MICHEL [FR];
ERIC FRANC [FR]; THE) 23 oktober 1997 (1997-10-23)

The present application does not meet the criteria of patentability, because the subject-matter of independent claim 16 is not new.

The document D2 (claim 19) discloses an installation for treating paper material, in which a supercritical pressure fluid is introduced in a closed vessel. The paper is treated with the supercritical pressure fluid and a treating agent in said closed vessel.

The installation claimed in claim 16 does not contain any specific technical feature related to the use of a aminoalkylalkoxysilane compound, which would differentiate it from the installation disclosed in D2.

The subject-matter of independent claim 16 is therefore not new.

The present application does not meet the criteria of patentability, because the subject-matter of independent claim 1 does not involve an inventive step.

The document D2 is regarded as being the closest prior art to the subject-matter of claim 1, and discloses a process for treating a paper material, in which the paper material is impregnated with a supercritical pressure fluid together with a treating agent (see D2 claims 1 and 4).

The subject-matter of claim 1 therefore differs from this known D2 in that the treating agent is an aminoalkylalkoxysilane compound.

The problem to be solved by the present invention may be regarded as providing a

process for deacidifying old paper without using alkaline salts.

The solution proposed in claim 1 of the present application cannot be considered as involving an inventive step because it is known from D1 to use an aminoalkylalkoxysilane compound as a treating agent for deacidifying old paper. The skilled person would thus naturally contemplate the use of an aminoalkylalkoxysilane compound as the treating agent mentioned in D2.

Dependent claims 2-15 and 17 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of novelty and/or inventive step, see documents D1 and D2 and the corresponding passages cited in the search report.

Re Item VII

1- The relevant background art disclosed in the documents D1 and D2 is not mentioned in the description, nor are these documents identified therein.

2- Independent claims 1 and 16 are not in the two-part form, which in the present case would be appropriate, with those features known in combination from the prior art being placed in the preamble and with the remaining features being included in the characterising part.