

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. April 2005 (07.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/030906 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 15/00**

(74) **Anwalt: HANSMANN & VOGESER;** Albert-
Rosshaupter-Strasse 65, 81369 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010414

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. September 2004 (16.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 43 047.4 16. September 2003 (16.09.2003) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ZFB ZENTRUM FÜR BUCHERHALTUNG GMBH** [DE/DE]; Mommsenstrasse 7, 04329 Leipzig (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDERS, Manfred** [DE/DE]; Holbeinstrasse 14, 04229 Leipzig (DE). **LICHTBLAU, Dirk, Andreas** [DE/DE]; Wielandstrasse 30, 06114 Halle/Saale (DE). **KOLAR, Jana** [SI/SI]; Oslica 1b, 1295 Ivancna Gorica (SI). **MALESIC, Jasna** [SI/SI]; Frankoviceva ul. 10, 2250 Ptuj (SI). **STRLIC, Matija** [SI/SI]; Goenji Rudnik II.8, 1000 Ljubljana (SI). **SALA, Martin** [SI/SI]; Poljska cesta 12, 1230 Domzale (SI). **KOÈEVAR, Marijan** [SI/SI]; Cesta na brdo 81, 1000 Ljubljana (SI).

(81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** ANTIOXIDANT FOR AN ORGANIC MATERIAL AND METHOD FOR TREATING THE SAME

(54) **Bezeichnung:** ANTIOXIDATIONSMITTEL FÜR ORGANISCHES MATERIAL UND VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG DESSELBEN

(57) **Abstract:** The invention relates to an antioxidant for an organic material. The invention also relates to the use of the antioxidant for treating an organic material, especially paper, and to a method for treating the same.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Antioxidationsmittel für organisches Material. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Antioxidationsmittels zur Behandlung von organischem Material, insbesondere Papier, sowie ein Verfahren zur Behandlung desselben.



WO 2005/030906 A2

Antioxidationsmittel für organisches Material und Verfahren zur Behandlung desselben

5

Anwendungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Antioxidationsmittel für organisches Material. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des
10 Antioxidationsmittels zur Behandlung von organischem Material, insbesondere Papier, sowie ein Verfahren zur Behandlung desselben.

Stand der Technik

15 Kulturgut, insbesondere Schriftgut, wie Bücher, Akten, Urkunden, Karten, Pläne etc., unterliegt einem natürlichen Zerfallsprozess, der zur Alterung bzw. zum Abbau der entsprechenden Materialien führt. Beispielsweise kann bereits nach 50 bis 100 Jahren die Stabilität von Papier so stark reduziert sein, dass eine Benutzung des Papiers aufgrund der Brüchigkeit nicht mehr möglich ist. Dadurch
20 sind die Bestände von Kulturgut, die beispielsweise in Bibliotheken, Archiven und Museen lagern, akut bedroht.

Es wurden daher große Anstrengungen unternommen Verfahren zu entwickeln, die den natürlichen Zerfallsprozess von Kulturgut, insbesondere von Schriftgut,
25 verhindern oder verlangsamen sollen und/oder schon bestehende Zerfallsschäden rückgängig machen können. Es ist bekannt, dass die natürlichen Zerfallsprozesse im Wesentlichen auf zwei Reaktionstypen, nämlich saure Hydrolyse und Oxidation, zurückgeführt werden können, die verschiedene Behandlungsstrategien erforderlich machen.

30

Bei der sauren Hydrolyse von Kulturgut, wie Papier, werden die für die Papierstabilität verantwortlichen Cellulosefasern durch die im Papier enthaltenen Säuren hydrolytisch abgebaut, wodurch das Papier brüchig wird. In den letzten

- Jahren wurden als papierkonservatorische und restauratorische Maßnahmen eine Reihe von Entsäuerungsverfahren entwickelt, bei denen die Säuren neutralisiert werden und gegebenenfalls eine alkalische Reserve als Langzeitschutz in die Papiere eingebracht wird. Unter anderem wurden auch
- 5 Massenentsäuerungsverfahren, wie beispielsweise das in der deutschen Patentanmeldung DE 199 21 616 A1, die ebenfalls auf die Anmelderin der vorliegenden Anmeldung zurückgeht, beschriebene Verfahren, entwickelt, wodurch die Behandlung gebundener Bücher möglich wurde.
- 10 Bei dem oxidativen Abbau von Kulturgut, wie Papier, werden die Cellulosefasern neben dem oben beschriebenen Abbau durch saure Hydrolyse durch verschiedene Oxidationsreaktionen, meist radikalische Kettenreaktionen, abgebaut, wodurch holzhaltiges Papier vergilbt, versprödet oder an Reißfestigkeit einbüsst. Diese Oxidationsreaktionen laufen sowohl im sauren als auch im
- 15 alkalischen Milieu und parallel zu den oben beschriebenen durch Säure katalysierten Hydrolysereaktionen ab und tragen dabei synergistisch zum Abbau des Kulturguts bei.

- Im Gegensatz zu den diversen Entsäuerungsverfahren ist im Stand der Technik
- 20 nur wenig über Verfahren zur antioxidativen Behandlung von Kulturgut zur Verhinderung von Oxidationsschäden bekannt. Prinzipiell wäre es möglich, das organische Material unter Ausschluss von Sauerstoff, beispielsweise in einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre zu lagern. Dieses Verfahren ist jedoch für den praktischen Gebrauch nicht geeignet, da dadurch die Gebrauchsfähigkeit des
- 25 Materials zu stark eingeschränkt wird. Ein weiteres im Stand der Technik bekanntes Verfahren ist die Verwendung von Borhydriden, insbesondere Natriumborhydrid (NaBH_4), als Reduktionsmittel für oxidativ geschädigte Cellulose (Oxicellulose) (Sobucki, W., Borhydride – wertvolle Mittel zur Restaurierung von Papier, *Restauro*, 260-263 (1993); Burgess, H.D., The Stabilization of Cellulosic
- 30 Fibres by Borhydride Derivatives, *ICOM Preprints*, 447-452 (1990)). Bei diesem Verfahren werden die oxidativ gebildeten Carbonyl- und Carboxylgruppen wieder reduziert, beispielsweise zu Hydroxylgruppen, welche die Cellulosefasern untereinander wieder über intra- und intermolekulare

Wasserstoffbrückenbindungen vernetzten und so das Papier gegenüber weiteren Abbaureaktionen stabilisieren können. Das Natriumborhydrid reagiert in Wasser zudem basisch und führt somit neben der Reduktion gleichzeitig zu einer Entsäuerung des Papiers. Die Kombination aus Entsäuerungs- und
5 Reduktionsbehandlung ist eine bei der wässrigen konservatorischen Einzelblattbehandlung gängige Praxis, die vor allem bei oxidativ stark geschädigtem Papier zu befriedigenden Ergebnissen führt (Burgess, supra).

Ein Nachteil von Natriumborhydrid ist jedoch, dass dieses nur in Wasser löslich ist
10 und deshalb in der Massenentsäuerung nicht verwendet werden kann, da bei dieser aufgrund der mit polaren Lösungsmitteln verbundenen Risiken, wie Lösen von Leimen und Ausbluten von Schreibstoffen, nur unpolare Lösungsmittel eingesetzt werden dürfen. Als Folge davon werden in der Praxis bereits Amino-Boran-Komplexe eingesetzt, die auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind
15 (Bicchieri, M. *et al.*, *Restaurator* 20, 22 (1999); Bicchieri, M. *et al.*, *Restaurator* 21, 213-228 (2000)). Bei diesen Amino-Boran-Komplexen handelt es sich jedoch um Stickstoffverbindungen, die zu nicht akzeptablen Nebenerscheinungen, wie starkem Geruch und Vergilbung führen.

20 **Beschreibung der Erfindung**

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde alternative Antioxidationsmittel zur Behandlung von organischem Material, insbesondere Papier, bereitzustellen, welche Schädigungen aufgrund von Oxidationsreaktionen
25 und/oder sauren Hydrolysereaktionen verhindern, verlangsamen oder rückgängig machen können und die im Stand der Technik genannten Nachteile nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen 1, 10 und 15 angegebenen
30 technischen Lehren gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Antioxidationsmittel, das eine oder mehrere Verbindungen unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Komplexbildnern, UV-Absorber/Quenchern, Radikalfängern, Peroxidzersettern und Reduktionsmitteln umfasst.

5

Das erfindungsgemäße Antioxidationsmittel zeichnet sich dadurch aus, dass es alterungsbedingte Zerfallsprozesse von organischem Material, insbesondere von Papier, aufgrund von Oxidationsreaktionen und/oder sauren Hydrolysereaktionen aufhalten, deutlich verlangsamen oder sogar teilweise rückgängig macht. Dadurch
10 wird die Lebensdauer der organischen Materialien deutlich verlängert und bleibt somit der Nachwelt erhalten.

Der Komplexbildner des erfindungsgemäßen Antioxidationsmittels dient zur Inaktivierung von Metallen, insbesondere Übergangsmetallen, in dem organischen
15 Material, wie Papier, indem durch eine Komplexbildung alle Koordinationsstellen der katalysierenden Metallionen blockiert werden, wodurch die katalytische Wirkung der Metallionen verloren geht. Bei den heutzutage hergestellten Papieren gelangen die Metalle über den Produktionsprozess in das Papier und stellen insbesondere bei Recyclingpapieren, bei denen sich diese Metallionen anreichern,
20 eine wachsende Problematik dar. Bei altem Schriftgut sind insbesondere die Eisengallustinten ein Problem, da diese neben dem Eisen(III)tannat einen Überschuss an Eisenionen, auch als Fe^{2+} , enthalten, welche zusammen mit der bei der Herstellung anfallenden Schwefelsäure das Papier durch Oxidation und saure Hydrolyse zerstören („Tintenfraß“).

25

Vorzugsweise ist der Komplexbildner ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminopolycarbonsäuren und Polyaminocarboxylaten, wie Methylimodiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Triethylentetraminhexaessigsäure, Diethylenglycoldiaminethyl-
30 tetraessigsäure, Hydroxyethylendiaminotriacetat und N,N-Di(hydroxyethyl)glycin; Phosphonaten, wie Aminopolyphosphonate/Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP), 1-Hydroxy-1,1-ethandiphosphonsäure (HEDP), Amino-
tris(methylenphosphonsäure) (ATMP), Ethylen-

- diamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Diethylen-
 triaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Hexamethylen-
 diamintetra(methylenphosphonsäure) (HMDTMP), 2-Phosphonobutan-1,2,4-
 tricarbonsäure (PBTC), Glucaminbismethylenphosphonsäure,
 5 Diglucitylethylendiaminbismethylenphosphonsäure; Phosphaten und
 Polyphosphaten, wie Dipolyphosphat, Tripolyphosphat und P64-P70;
 Polyelektrolyten, wie Polyacrylsäure (PAS), Polymaleinsäure (PMS),
 Maleinsäuremethylvinylethercopolymer/Poly-[(4-methoxy)-tetramethylen-1,2-
 dicarbonsäure] Maleinsäuremethylvinylethercopolymer (CP2), Maleinsäure-
 10 Acrylsäurecopolymer/Poly-(tetramethylen-1,2,4-tricarbonsäure) Maleinsäure-
 Acrylsäurecopolymer (CP4), Polyoxymethylcarbonsäure/Poly-[(3-hydroxymethyl)-
 hexamethylen-1,3,5-tricarbonsäure] (POC), Poly-(tetramethylen-1,2-
 dicarbonsäure) (DMA) und Poly-[(3-oxomethyl)-hexamethylen-1,3,5-
 tricarbonsäure]; Makrocyclen, wie Cyclodextrinen, Calixaranen und Cryptanden;
 15 Polysacchariden und Etherderivaten davon, wie Cellulose, Stärke, Chitin,
 Galactomannan und Etherderivaten davon; weiteren Komplexbildnern bzw.
 Metallinaktivatoren, wie N-Salicylidenethylamin, N,N'-Disalicylidenethylen,
 Triethylendiamin, Lecitin, Thiadiazol-, Imidazol- und Pyrazol-Derivaten,
 Acetylaceton, Phosphorsäurederivaten, Kieselsäurederivaten, 1,4,8,11-Tetra-
 20 azacyclotetradecan, 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecan,
 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan, 1,4,7,10-Tetraoxa-acyclododecan, 5,14-
 Dihydrodibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecen, 1,7,10,16-tetraoxa-4,13-
 diazacyclo-octadecan und Inositolderivaten; Hydroxycarboxylate und
 Alkanolamine, wie Glucoheptomat (2,3,4,5,6,7-Hexahydroxyheptansäure), Tartrat,
 25 Salicylat und Sulfosalicylat, Gluconat, Citrat, Carboxymethyloxymalonat (CMOM),
 O-(Carboxymethyl)-tartronsäure, Carboxymethyloxysuccinat (CMOS) und O-
 (Carboxymethyl)-äpfelsäure.

- Besonders bevorzugt sind Phosphonate, Phosphorsäurederivate, Polyelektrolyte,
 30 Makrocyclen, Kieselsäurederivate und Inositolderivate. Am meisten bevorzugt sind
 Inositolderivate, beispielsweise D-*myo*-Inositol-1,2,3-triphosphat und D-*myo*-
 Inositol-1,2,3,5-tetrakisphosphat. Gemäß vorliegender Erfindung liegt bzw. liegen
 der Komplexbildner bzw. gegebenenfalls die Komplexbildner in einer

Konzentration von 0,0001 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%, vor.

Der UV-Absorber/Quencher des erfindungsgemäßen Antioxidationsmittels dient
 5 zum Schutz des organischen Materials vor einer photochemischen Schädigung, indem dieser schädliche Strahlung, insbesondere UV-Strahlung im Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm, absorbiert und in Wärmeenergie umwandelt. Die Quencher wirken im Gegensatz zu den UV-Absorbern nicht durch Absorbieren der Strahlung sonder durch Dissipation der von Chromophoren
 10 aufgenommenen Energie, wodurch weitere chemische Reaktionen verhindert werden.

Vorzugsweise ist der UV-Absorber/Quencher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyphenylbenzotriazolen, Hydroxybenzophenonen,
 15 Formamidin, Benzyliden-Campher, phenolischen Antioxidantien, sterisch gehinderten Phenolen und sterisch gehinderten Aminen.

Besonders bevorzugt sind sterisch gehinderte Phenole, wie Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, Octadecyl-3,5-di-t-butyl-4-
 20 hydroxyhydrocinnamat, Triethylenglycolbis[3,3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate], 1,6-Hexandiolbis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], N,N'-Trimethylenbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamide), N,N-Hexamethylenbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamide), 2,2'-Thiodiathylenbis[3-(3,5-di-t-butyl-4-
 25 hydroxyphenyl)propionat], Thiodiethylenbis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat, 2,4-Bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylanilino)-1,3,5-triazin, 2,2'-Thiobis(4-methyl-6-t-butylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tri(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol,
 1,3,5-Tri(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, Pentaerythrityl tetrakis [3-
 30 (3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], Diethylester der 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure, Calciumbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylmonoethylphosphate), Dilauryl thiodipropionat, Distearyl thiodipropionat, Phenol, 2,4-Bis(1,1-dimethylethyl), Phosphite(3:1), Phosphonous

acid, [1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis-, tetrakis(2,4,-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl]ester; oder sterisch gehinderte Amine, wie Sebacinsäure-bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylester), Poly-(N-β-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin)-bernsteinsäureester).

5

Weitere besonders bevorzugte UV-Absorber/Quencher sind 3,3'-Di-t-butyl-2,2'-dihydroxy- 5,5'-dimethyldiphenylmethan, 5,5'-Di-t-butyl-4,4'-dihydroxydimethyldiphenylsulphide, 3,3'-Di-t-butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-diethyldiphenylmethan, 3,3'-Di(methylcyclohexyl)-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan, 3,5,3',5'-Tetra-t-butyl-4,4-dihydroxydiphenylmethan, 10 Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 1,1,3-Tri(2-t-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)butan, 2,2'-Thiodiethylenbis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 1,3,5-Tri(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy)-benzyl-2,4,6-trimethylbenzol, Pentaerythrityltetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 15 Didodecanyl 3,3'-thiobispropanoat, Dioctadecanyl-3,3'-thiobispropanoat, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-5-chlor-2H-benzotriazol.

Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt bzw. liegen der UV-Absorber/Quencher 20 bzw. gegebenenfalls die UV-Absorber/Quencher in einer Konzentration von 0,0001 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Konzentration von 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-% vor.

Der Radikalfänger des erfindungsgemäßen Antioxidationsmittels übt seine 25 antioxidative Wirkung aus, indem er sich an das aktive Ende des Radikals anlagert, wodurch das Radikal deaktiviert wird und so keine weiteren radikalischen Kettenreaktionen auslösen kann. Vorzugsweise ist der Radikalfänger ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenolderivaten, wie Mono-, Di- und Polyphenolen, aromatischen Aminen, alkylierten Diphenylaminen, 30 Dihydrochinolinderivaten, divalenten Schwefelderivaten, wie Dialkylestern von thiodipropionischen Säuren, dreibindigen Phosphorverbindungen. Besonders bevorzugt sind sekundäre aromatische Amine, wie p-Phenylendiamin und

Diphenylamin, und dreibindige Phosphorverbindungen, deren besonderer Vorteil darin liegt, dass sie in der Regel keine Verfärbungen erzeugen.

Besonders bevorzugte Radikalfänger sind Phenolderivate, wie Alkylphenole; 5 Hydroxyphenylpropionate, wie Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, Pentaerythrityl-tetrakis-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat; Hydroxybenzyl-Verbindungen, wie 3,5-Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-mesitylen, Calcium-bis[(ethyl-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphat], 1,3,5-Tris-(4'-t-butyl-5-hydroxy-2',6'-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-t-butyl-4- 10 hydroxybenzyl)-isocyanurat); Alkylidenbisphenole, wie 1,1,3-Tris-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat]); Thiobisphenole; Aminophenole; Kondensationsprodukte aus 4,4'-Thio-bis(2-t-butyl-5-methylphenol); Butylhydroxyanisol; Butylhydroxytoluol; Gallussäure; Alkylgallate; Ascorbinsäure und deren Salze und 15 Derivate, Calciumascorbat; Ascorbylpalmitat; Isoascorbinsäure und deren Salze und Derivate; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Pentaerythrityl-tetrakis-(2,6-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl-propionat).

Gemäß vorliegender Erfindung liegt bzw. liegen der Radikalfänger bzw. 20 gegebenenfalls die Radikalfänger in einer Konzentration von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in einer Konzentration 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-% vor.

Der Peroxidzer-setzer des erfindungsgemäßen Antioxidationsmittels hemmt die 25 Oxidation, indem Peroxide zu den entsprechenden Alkoholen abgebaut werden. Vorzugsweise ist der Peroxidzer-setzer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, wie F, Cl, Br und I, Pseudohalogeniden, wie Cyanid, Thiocyanat (Rhodanid), Cyanat und Azid, und Enzymen, wie beispielsweise Peroxidasen. Besonders bevorzugt sind die Halogenide Bromid und Iodid und die 30 Pseudohalogenide Cyanid, Thiocyanat (Rhodanid), Cyanat und Azid. Die Halogenide und Pseudohalogenide werden vorzugsweise in Form ihrer Zink-, Alkali-, Erdalkali- oder Tetraalkylammoniumsalze verwendet. Gemäß vorliegender Erfindung liegt bzw. liegen der Peroxidzer-setzer bzw. gegebenenfalls die

Peroxidzersetzer in einer Konzentration von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-%, vor.

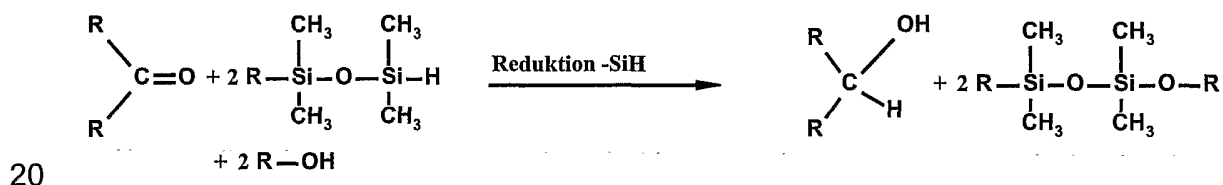
- 5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch „stöchiometrische“ Peroxidzersetzer verwendet werden, welche mit den Peroxiden unter Oxidation ihres eigenen Moleküls reagieren. Antioxidationsmittel dieser Gruppe enthalten Schwefel, wie beispielsweise Thioether, β,β' -Thiodipropionsäuredilaurylester, β,β' -Thiodipropionsäuredistearylester) und/oder Phosphor in niederen
- 10 Wertigkeitsstufen, wie beispielsweise organische Phosphite, Triphenylphosphin, Diethylphosphit, Triphenylphosphit, Tris-nonylphenylphosphat, Tris-(mono/dinonylphenyl)-phosphit, Tridecylphosphit, Tri-isodecylphosphit, Tri-dodecylphosphit, Octyl-diphenylphosphit, Isooctyl-diphenylphosphit, Decyl-diphenylphosphit, Iodecyl-diphenylphosphit, Didecyl-phenylphosphit, Diisodecyl-
- 15 phenylphosphit, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäurediethylester, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-di-octadecylester, verschiedenen Zink-, Barium- und Calciumthiophosphate, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-t-butylphenyl)-phosphit, Tetrakis-(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, Tris-(nonylphenyl)-phosphit).

20

- Das Reduktionsmittel des erfindungsgemäßen Antioxidationsmittels wirkt über eine Reduktion von bereits oxidativ geschädigter Cellulose (Oxycellulose), wodurch beispielsweise Carbonylgruppen wieder in Hydroxylgruppen überführt werden können. Dadurch wird das organische Material gegenüber weiteren
- 25 Abbaureaktionen stabilisiert. Als Reduktionsmittel können meist nur wenige Mittel eingesetzt werden, da diese zu keinen unerwünschten Veränderungen des organischen Materials, wie beispielsweise eine nachteilige Veränderung des pH-Werts oder Fleckenbildung aufgrund von ausblutenden Farbstoffen, führen sollten. Das Ausbluten von Farbstoffen kann durch die Verwendung von unpolaren
- 30 Lösungsmittel im Wesentlichen verhindert werden. In einem solchen Fall muss das Reduktionsmittel somit mit unpolaren Lösungsmitteln mischbar sein. Wegen diesen Anforderungen sind viele Reduktionsmittel für empfindliche organische Materialien nicht einsetzbar. Vorzugsweise ist das Reduktionsmittel ausgewählt

aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Reduktionen, Thioharnstoff, Hydroxyaceton, Borhydriden, Boranen, Schwefeldioxid, Pyrosulfiten, Dithioniten, Wasserstoffsiloxanen und reduktivem Plasma. Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Wasserstoffsiloxane. Gemäß vorliegender Erfindung liegt
 5 bzw. liegen das Reduktionsmittel bzw. gegebenenfalls die Reduktionsmittel in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-%, vor.

- 10 Die besonders bevorzugten als Reduktionsmittel verwendeten Wasserstoffsiloxane reagieren hauptsächlich mit Hydroxylgruppen von Wasser, Alkoholen und Cellulose und vereinzelt auch mit Aminogruppen, wodurch sich gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung naszierender Wasserstoff bildet. Dieser kann als Reduktionsmittel Carbonylgruppen, die sich durch alterungsbedingte
 15 Oxidationsreaktionen aus Hydroxylgruppen gebildet haben, zurück zu den entsprechenden Hydroxylgruppen reduzieren, wodurch das organische Material gegenüber weiteren Abbaureaktionen stabilisiert werden kann.



Ein Hauptvorteil der Wasserstoffsiloxane ist, dass sich diese ohne weiteres mit dem in Massenentsäuerungsverfahren, wie beispielsweise dem Papersave-Verfahren, verwendeten Entsäuerungsmittel kombinieren lassen. Dies ist darauf
 25 zurückzuführen, dass beispielsweise in dem Papersave-Verfahren die Entsäuerungsverbindung Titan-Magnesium-Ethanolat (METE) in Hexamethyldisiloxan (HMDO) als Lösungsmittel verwendet wird, mit dem die als Reduktionsmittel verwendeten Wasserstoffsiloxane in jedem Verhältnis mischbar sind. Ein weiterer Vorteil der Wasserstoffsiloxane besteht darin, dass diese
 30 Alkohole in unpolare Silanoether umwandeln können. Dadurch wird das Risiko des Ausblutens einiger Farb- und Schreibstoffe aufgrund der bei der Behandlung

entstehenden Alkohole, die insbesondere bei der Hydrolyse bestimmter Entsäuerungsmittel entstehen, minimiert.

Als bevorzugte Wasserstoffsiloxane haben sich Silane oder mono-/bifunktionelle Alkylsiloxane herausgestellt. Besonders bevorzugt ist Tetramethyldisiloxan, das zudem vergleichsweise kostengünstig kommerziell erhältlich ist. Im Gegensatz dazu sind tri- oder höher funktionelle Siloxane zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ungeeignet, da diese unter Umständen dreidimensional vernetzte polymere Verbindungen bilden, die zu ungewollten Nebeneffekten führen können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Antioxidationsmittel wenigstens eine der in Tabelle 1 gezeigten Verbindungen.

15

Tabelle 1

mode of action	group or product name	chemical name	solvent	Conc.
Complex. agent	crown ethers	18-crown-6	ethanol	0.02 M, 0.04M
		15-crown-5	ethanol	0.02 M, 0.04M
	macrocyclic ligands	hexatiacyclooctadecane	nitromethane	0.33% w/v
		hexaazacyclooctadecane	nitromethane	0.2% w/v
			ethanol	1% w/v
		tetrathiacyclooctadecane	nitromethane	0,25% w/v
		tetraazacyclooctadecane	nitromethane	
		gallic acid	ethanol	2% w/v
	irgamet 42	ethanol, 2.2'-((methyl-1H-benzotriazol-1-yl)methyl)imino)bis-	ethanol	1% w/v
	dequest 2041	ethylenediamine tetrphosphonic acid, tetraethylammonium salt	ethanol	0.01M
		ethylenediamine tetrphosphonic acid, sodium salt	water	0.01M
	dequest 2054	Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), potassium salt	water	0.01M
	dequest 2000	ATMP, Amino tri (methylene-phosphonic acid), sodium salt	water	0.01M
	dequest 2060	Diethylenetriaminepenta(methylenephosphonic acid),	water	0.01M
	phytate	myo-inositol hexaphosphoric acid, tetraethylammonium salt	ethanol	

	triethylene tetramine	triethylene tetramine	dichloromethane	1% w/v
	desferal	desferrioxamine mesylate	water	0.02 M
	phytate	myo-inositol hexaphosphoric acid, cyclohexilammonium salt	methanol	
	Borchi Nox M2	2-butanon oxime	ethanol	1% w/v
		citosane 85/500/A4	water	0.05% w/v
		citosane 90/20/A1	water	0.05% w/v
		citosane 90/200/A1	water	0.05% w/v
		dextrane 500	water	1% w/v
		alginic acid, M:48-168000	water	1% w/v
		carrageenan	water	1% w/v
	Dequest 2016	Sodium HEDP; 1-Hydroxyethylene-1,1,- diphosphonic acid tetra sodium salt	water	1% w/v
	dequest 2041	ethylenediamine tetraphosphonic acid, hexilammonium salt	ethanol	1% w/v
peroxide decomp.	iodide	potassium iodide	ethanol	1% w/v
	iodide	tetrabutylammonium iodide	dichloromethane	1% w/v
	rhodanide	Potassium thicyanate	water	0.01M
	bromide	sodium bromide	ethanol	1% w/v
	bromide	tetrabutylammonium bromide	dichloromethane	1% w/v
	irgafos 168	Cyba chem..	chlorophorm	100% w/v
	Tinogard TL	Cyba chem..	dichloromethane	10% w/v
radical scavenger	irganox 1010	Pentaerythrol tetrakis(3-(3,5-ditert-butyl-4- hydroxyphenyl)propionate)	dichloromethane	10% w/v
			chlorophorm	10% w/v
mixture	irganox B225	50% irgafos 168 and 50% irganox 1010	dichloromethane	10% w/v
			chlorophorm	10% w/v
	carvedilol	(carbazolyl-(4)-oxyl)-3-(2-methoxy- phenoxy)ethylamino-2-propanol	dichloromethane	0.15% w/v

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind besonders bevorzugte

5 Antioxidationsmittel Kombinationen von wenigstens zwei oder mehreren Verbindungen aus wenigstens zwei oder mehreren Klassen von antioxidativen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Komplexbildnern, UV-Absorber/Quenchern, Radikalfängern, Peroxidzersettern und Reduktionsmitteln. Bevorzugt ist beispielsweise eine Mischung aus Radikalfängern und

10 Peroxidzersettern, welche synergistische Effekte aufweist und das zu behandelnde organische Material ausgezeichnet vor Zerfall bzw. Abbau schützt.

Eine weitere besonders bevorzugte Mischung umfasst Radikalfänger, Peroxidzersetzer und Komplexbildner.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das oben beschriebene Antioxidationsmittel zusätzlich ein oder mehrere Entsäuerungsmittel. Dies hat den Vorteil, dass der Zerfallsprozess des organischen Materials stärker verlangsamt werden kann als nur mit einem Antioxidationsmittel oder einem Entsäuerungsmittel alleine, die Anzahl der Prozessschritte verringert und somit Kosten eingespart werden können.
- 5 Vorzugsweise ist das wenigstens eine Entsäuerungsmittel eine Erdalkalimetallverbindung. Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine Entsäuerungsmittel Calciumcarbonat, Calciumalkoholat, carbonisiertes Calciumalkoholat, Calciumbicarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumcarbonat, Magnesiumalkoholat, carbonisiertes Magnesiumalkoholat, Magnesiumbicarbonat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid oder Mischungen davon. Vorzugsweise liegt das wenigstens eine Entsäuerungsmittel in einer Konzentration von 0,0001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 3 Gew.-%, vor.
- 10 20 Gemäß vorliegender Erfindung ist ein weiteres bevorzugtes Antioxidationsmittel eine Kombination von Wasserstoffsiloxanen, insbesondere Tetramethyldisiloxan, und einem Entsäuerungsmittel.

- Das erfindungsgemäße Antioxidationsmittel kann in einem Lösungsmittel gelöst, dispergiert oder emulgiert vorliegen. Als Lösungsmittel, in dem das erfindungsgemäße Antioxidationsmittel gelöst, dispergiert oder emulgiert ist, kommen im Prinzip alle Lösungsmittel in Frage. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Alkane und Cycloalkane, siliciumorganische Verbindungen, wie Siloxane, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Fluorkohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, und flüssige oder überkritische Gase, insbesondere flüssiges oder überkritisches Kohlendioxid. Als besonders bevorzugte Lösungsmittel haben sich unpolare, organische, aprotische Lösungsmittel, wie Alkane, halogenierte
- 25 30

Kohlenwasserstoffe oder Methylsiloxane, erwiesen, da diese nicht zu einem Verschmieren des zu behandelnden organischen Materials, insbesondere des Schriftguts, durch ausblutende Farben und Tinten führen.

- 5 Die Gesamtkonzentration des in einem der beschriebenen Lösungsmittel gelösten erfindungsgemäßen Antioxidationsmittel ist vorzugsweise so gering wie möglich zu wählen und liegt in Abhängigkeit vom zu behandelnden organischen Material und des verwendeten Antioxidationsmittels vorzugsweise im Bereich von 0,0001 bis 25 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%. Liegt das
- 10 erfindungsgemäße Antioxidationsmittel in Form eines Aerosoles, Gases, Staub oder Pulver vor, kann die Konzentration zwischen 0,0001 bis 100 Gew.-% betragen.

- Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Antioxidationsmittel für organisches
- 15 Material ausgewählt aus Textil-Cellulose, Seide, Wolle, Leder, Pergament, Holz, Papier, Karton und Gemälden und anderen Kunstobjekten zugrunde liegenden Materialien gedacht, jedoch nicht auf diese beschränkt. Besonders bevorzugt ist das organische Material Papier, insbesondere Schriftgut auf Papierbasis, wie Bücher, Akten, Urkunden, Karten, Pläne, Plakate etc. sowie Schriftgut auf
- 20 Pergamentbasis.

- Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von organischem Material, bei dem das organische Material mit einem erfindungsgemäßen Antioxidationsmittel in Kontakt gebracht wird.

25

Vorzugsweise erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von 0 bis 100°C und insbesondere bei 5 bis 55°C. Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur 15 bis 35°C.

- 30 Der Druck liegt, außer bei der Verwendung von flüssigen Gasen und überkritischen Gasen, vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 3 bar. Besonders bevorzugt beträgt der Druck 0,1 bis 1,5 bar. Bei der Verwendung von flüssigen Gasen und überkritischen Gasen beträgt der Druck bis zu 300 bar.

Des Weiteren ist es bevorzugt, dass das Verfahren in einer sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Atmosphäre erfolgt. Besonders bevorzugt besteht die Atmosphäre aus Stickstoff, Kohlendioxid, Edelgas, insbesondere Argon oder einer
5 Mischung davon.

Die Behandlungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt vorzugsweise 1 min bis 72 h, insbesondere 5 min bis 24 h und am meisten bevorzugt 10 min bis 3 h.

10

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das organische Material mit einem erfindungsgemäßen Antioxidationsmittel, das kein Entsäuerungsmittel enthält, in Kontakt gebracht, wobei das organische Material vor oder nach dem Inkontaktbringen mit einem oder mehreren
15 Entsäuerungsmitteln behandelt wird.

Vor oder nach dem Behandeln mit dem erfindungsgemäßen Antioxidationsmittel mit oder ohne einem oder mehreren zusätzlichen Entsäuerungsmitteln kann das organische Material gegebenenfalls auf andere Art und Weise behandelt werden,
20 beispielsweise gereinigt, stabilisiert, fixiert, etc., werden.

Die Antioxidationsmittel können dabei in festem Zustand, wie in Form eines Pulvers oder Staubes, in flüssigem Zustand, wie in Form von Lösungen von polaren oder unpolaren Lösungsmitteln und überkritischen Gasen, insbesondere
25 überkritischem Kohlendioxid, Dispersionen, Emulsionen und Suspension oder in gasförmigem Zustand in Form von Gasen und Aerosolen auf und in das zu behandelnde organische Material gebracht werden. Als Lösungsmittel kommen dabei die oben erwähnten Lösungsmittel in Betracht.

30 Das dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrunde liegende Antioxidationsmittel kann in Abhängigkeit von dem zu behandelnden Material mittels verschiedener Applikationsverfahren auf das zu behandelnde organische Material aufgetragen werden. Hierbei kommen im Falle des festen Auf-/Eintrags vorzugsweise das

Besprühen mit einer Düse, das Einsaugen mittels Unterdruck, die Auftragung mit Pinseln, Schwämmen und Kompressen und technische Verfahren zum Einbringen von Pulvern und Stäuben in Betracht. Im Fall des flüssigen Auf-/Eintrags sind vorzugsweise Tränken, insbesondere Vakuumtränkung, Besprühen/Benebeln, 5 Auftragung mit Pinseln, Schwämmen, Kompressen geeignet. Im Falle des gasförmigen Auf-/Eintrags wird vorzugsweise eine Begasung oder das Applizieren von Aerosolen mittels Düsen und anderen geeigneten technischen Vorrichtungen angewendet.

- 10 Vorzugsweise ist das organische Material ausgewählt aus Textil-Cellulose, Seide, Wolle, Leder, Pergament, Holz, Papier, Karton und Gemälden und anderen Kunstobjekten zugrunde liegenden Materialien, jedoch nicht auf diese beschränkt. Besonders bevorzugt ist das organische Material Papier, insbesondere Schriftgut auf Papierbasis, wie Bücher, Akten, Urkunden, Karten, Pläne, Plakate, etc., sowie 15 Schriftgut auf Pergamentbasis.

Ein dritter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung des erfindungsgemäßen Antioxidationsmittels zur Behandlung von organischem Material, insbesondere organischem Material ausgewählt aus Textil-Cellulose, 20 Seide, Wolle, Leder, Pergament, Holz, Papier, Karton und Gemälden und anderen Kunstobjekten zugrunde liegenden Materialien, wobei Papier, insbesondere Schriftgut auf Papierbasis, wie Bücher, Akten, Urkunden, Karten, Pläne, Plakate, etc. sowie Schriftgut auf Pergamentbasis besonders bevorzugt ist.

- 25 Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend durch die Figuren 1 bis 9 und Beispiele bevorzugter Ausführungsformen näher erläutert.

Figuren

- 30 Figur 1 zeigt die Ergebnisse des Beispiels 1.
Figur 2 und Figur 3 zeigen die Ergebnisse des Beispiels 2.
Figuren 4, 5 und 6 zeigen die Ergebnisse des Beispiels 3.
Figur 7 zeigt die Ergebnisse des Beispiels 4.

Figur 8 zeigt die Strukturen der Inositol-Derivate MS-22 und MS-23.

Figur 9 zeigt die Ergebnisse des Beispiels 5.

Beispiele

5

Beispiel 1

Verwendung von Halogeniden und Pseudohalogeniden zur Oxidationshemmung

- 10 In diesem Beispiel wurde der hemmende Effekt der Halogenide Kaliumiodid (KI) und Natriumbromid (NaBr) sowie des Pseudohalogenids Kaliumrhodanid (KSCN), welche als Peroxidzer-setzer wirken, auf die Alterung von entsäuerter Cellulose in alkalischem Milieu untersucht. Die Versuche wurden mit Whatman-Filterpapier Nr. 1 (86,0 g/m², Polymerisationsgrad (DP): 2630) durchgeführt. Nach der
- 15 Entsäuerung mit einer 0,01 M wässrigen Lösung aus Ca(HCO₃)₂ wurden die Proben getrocknet und für 5 min in eine wässrige Lösung der Antioxidationsmittel (KI, NaBr, KSCN) getaucht. Anschließend wurden diese Proben in einer Vötsch Klimakammer vom Typ VC 0020 bei einer Temperatur von 80°C und einer relativen Feuchtigkeit von 65% während 48 Tagen künstlich gealtert. Die
- 20 Ergebnisse sind in Fig. 1 gezeigt, wobei C den Polymerisationsgrad (DP) nach Entsäuerung mit Ca(HCO₃)₂, und Cl, CBr sowie CSCN den Polymerisationsgrad nach Behandlung mit den Antioxidationsmitteln KI, NaBr bzw. KSCN darstellt. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung.
- 25 Wie aus Fig. 1 ersichtlich führt jedes der drei verwendeten Antioxidantien zu einer Verbesserung der Stabilität nach der Alterung in der Reihenfolge I⁻>SCN⁻>Br⁻. Somit kann im alkalischen Milieu eine effektive Stabilisierung durch die Behandlung mit Halogeniden, wie Cl und Br und Pseudohalogeniden, wie SCN, erreicht werden.

30

Beispiel 2Wirksamkeit von Halogeniden im Vergleich zu bislang verwendeten Phytaten,
Abnahme des Polymerisationsgrades und der Helligkeit L* nach Alterung

5 Dieses Experiment dient dem Vergleich der Wirksamkeit zwischen Halogenen und Phytaten. Es wird die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades und der Helligkeit von der Zusammensetzung der Tinte nach Alterung gezeigt. Dazu wurden drei modellhafte Eisen-Gallus-Tinten mit einem molarem Verhältnis Cu : Fe von 0.01, 0.38 und 0.70 auf ein ausgewähltes Papier aufgetragen. Die so hergestellten
10 Proben wurden entweder mit Kalziumhydrogencarbonat allein entsäuert (C) oder in einer Kombination aus Kalziumhydrogencarbonat und Kalziumammoniumphytat (Phy) zusätzlich antioxidativ behandelt. Die Proben mit Bromid (Br) wurden erhalten, indem nur entsäuerte Papiere in einem weiteren Schritt in einer 1 %-igen wässrigen Tetrabutylammoniumbromidlösung getränkt wurden.

15

Die in Fig. 2 dargestellten Polymerisationsgrade nach Entsäuerung, antioxidativer Behandlung und 12 Tagen dynamischer Alterung von Tinte enthaltendem (i-) und Tinte umgebendem (p-) Papier demonstrieren, dass Phytat Tinten stabilisiert, welche neben Eisen auch erhebliche Mengen anderer Übergangsmetallionen
20 enthalten. Somit kann Phytat für wässrige Stabilisierungen von historischen Tinten verwendet werden. Die gezeigten Ergebnisse beweisen aber vor allem die überragende Stabilisierung nach Verwendung von Bromid gegenüber der bislang verwendeten Kombination aus Entsäuerung und Phytatbehandlung. Weiterhin wurde der DP von Tinte umgebendem Papier bestimmt. Auch hier konnte gezeigt
25 werden, dass Bromid eine deutlich Verbesserung der Stabilität bewirkt. Diese Resultate sind insofern wichtig, da bei wässrigen Behandlungen die Möglichkeit der Migration von Übergangsmetallionen in benachbarte Bereiche besteht.

Zur Evaluierung der Benutzbarkeit von Bromiden für eine Stabilisierung von
30 historischen Papieren ist deren Effekt auf die Farben von Tinte und Papier besonders wichtig. Die Ergebnisse einer solchen Studie sind deshalb in Fig. 3 dargestellt. Zur Betrachtung der Effekte wurde die Abnahme der Helligkeit L* des CIE L*a*b*-Farbsystems nach 12 Tagen dynamischer Alterung von Tinte

enthaltendem (i-) und Tinte umgebenden (p-) Papier herangezogen. Die Entsäuerung wurde durchgeführt durch Tränkung in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung. Papiere ohne Antioxidantien (C) wurden mit einer Phytat- (Phy) und einer Bromidbehandlung (Br) verglichen.

5

Während die unbehandelte Probe nach Alterung etwas an Helligkeit verlor (L^* vor Alterung = 49,1), wurden Proben durch die Phytat- und Bromidbehandlung etwas aufgehellt. Bei der Auswertung des die Tinte umgebenden Papiers wurden dahingegen keine signifikanten Unterschiede gefunden.

10

Beispiel 3

Wirksamkeit von Halogeniden im Vergleich zu den bislang verwendeten Phytaten
anhand von Originalen, Abnahme des Helligkeitswertes L^* nach dynamischer

15

Alterung

Mehrere Originale aus Hadernpapier verschiedener Herkunft, welche allesamt mit Eisen-Gallus-Tinte beschrieben waren, wurden unter dynamischen Bedingungen für 123 Tage gealtert (90°C , RH 30-80 %). Die Proben wurden entweder
20 unbehandelt (O), antioxidativ mit Phytat behandelt (Phy) oder mit Kalziumcarbonat entsäuert und danach antioxidativ mit Tetrabutylammoniumbromid behandelt.

Nach der Alterung wurde einerseits die Abnahme der Helligkeit L^* (CIE $L^*a^*b^*$ -Farbsystem) des Papiers (ohne Tinte) in Abhängigkeit von der Behandlung
25 gemessen (Fig. 4). In allen 10 Proben wurde eine Abnahme des Helligkeitswertes L^* in der Reihenfolge $0 > \text{Phy} > \text{Br}$ beobachtet. Wenn anstelle von Phytat das Bromid verwendet wurde, kam es bei einigen Papieren sogar zu einer erheblich geringeren Abnahme der Helligkeit.

30 Auch in den mit Tinte beschriebenen Bereichen der gealterten Originale wurde die Abnahme der Helligkeit L^* gemessen. Dabei wurde unterschieden in die mit Tinte benetzte Vorderseite A) und der nicht beschriebenen Rückseite B), auf welcher die Tinte nur durchscheint. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Fig. 5

und Fig. 6 gezeigt, wobei die Messung von L^* auf der Vorderseite von besonderer Bedeutung als Indikator für den Gesamtzustand des Objektes ist.

Der Vergleich der Messungen zeigt, dass die meisten Tinten sich wie die Papiere verhalten und die Abnahme der Helligkeit in Abhängigkeit von der Behandlung zu derselben Reihe führt ($O > \text{Phy} > \text{Br}$). Einige der mit Bromid behandelten Tinten zeigen ebenfalls eine wesentlich geringere Abnahme von L^* als die mit Phytat behandeln. Im Gegensatz zum unbeschriebenen Hadernpapier wurde aber bei einigen Tinten auch eine geringfügig erhöhte Abnahme von L^* nach Behandlung mit Bromid beobachtet.

Beispiel 4

Kombination einer Entsäuerung mit Applikation eines Antioxidants und Vergleich derselben mit einer unbehandelten sowie einer entsäuerten Probe, jeweils ohne antioxidative Behandlung, Abnahme des Polymerisationsgrades nach dynamischer Alterung

In den bisherigen Untersuchungen wurde die stabilisierende Wirkung der Bromide bewiesen, solange diese in wässriger Lösung appliziert wurden. In diesem Beispiel soll daher die Anwendung von Halogenen und Pseudohalogenen in unpolarer Lösung gezeigt werden, zumal diese Applikationsform für die Kombination mit modernen Entsäuerungsverfahren entscheidend ist. Aus diesem Grunde wurden ausgewählte Papiere mit 0,01 M Magnesiumalkoxid in Ethanol entsäuert und ein Teil dieser Papiere anschließend mit einer 1 % w/v Lösung von Tetrabutylammoniumbromid in Methylenchlorid behandelt. Zur Darstellung des stabilisierenden Effektes wurde der DP einer solchen Probe mit einer unbehandelten und einer entsäuerten Probe ohne antioxidative Behandlung nach Alterung verglichen. Die dynamische Alterung (90°C, RH 30-80 %) erfolgte für bis zu 10 Tage, die Ergebnisse sind in Fig. 7 dargestellt.

Diese zeigen, dass mit der Kombination einer Entsäuerung und einer antioxidativen Behandlung hervorragende Ergebnisse bei der Stabilisierung von Tintenfraß geschädigten Papieren erreicht werden.

5

Beispiel 5

Stabilisierende Wirkung von neuen, synthetischen Inositolderivaten

Zur Erweiterung der in wässrigen Behandlungen stabilisierend wirkenden Phytate wurden ausgehend vom *myo*-Inositol weitere Derivate synthetisiert. Diese sind im
10 Gegensatz zu den nur wasserlöslichen Phytaten auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich und daher auch in modernen Stabilisierungsverfahren anwendbar. In diesem Beispiel sollen deshalb stellvertretend für die *myo*-Inositol-Derivate die Wirkung von *D*-*myo*-Inositol-1,2,3-trisphosphat (MS-22) und *D*-*myo*-Inositol-1,2,3,5-tetrakisphosphat (MS-23) beschrieben werden.

15

Die zweifach mit 0.01 M Kalziumhydrogencarbonat für je 30 min entsäuerten Papiere wurden entweder ohne weitere Behandlung oder für 2x15 min in 1.4×10^{-2} M wässrigen Lösungen von Phytat, MS-22 bzw. MS-23 getränkt. Anschließend wurden alle Proben für bis zu 310 Stunden gealtert. Wie in Fig. 9
20 dargestellt wird, haben die *myo*-Inositol-Derivate in diesen Untersuchungen eine ähnliche Aktivität wie die Phytate. Somit wird auch mit diesen neuartigen Verbindungen eine hohe stabilisierende Wirkung erzielt. Da diese Derivate jedoch auch in unpolaren Lösungsmitteln angewendet werden können, erweitert sich ihr Einsatzgebiet gegenüber Phytat in erheblichem Maße.

25

Beispiel 6

Verwendung von Tetramethyldisiloxan in Verbindung mit einem Entsäuerungsmittel zur reduktiven Behandlung und Entsäuerung von oxidativ geschädigtem saurem Papier

30

Für die folgenden Versuche wurde ein durch natürliche Alterung bereits stark geschädigtes Zeitungspapier verwendet (Handelsblatt aus dem Jahre 1954). Das

Zeitungspapier wurde in einer Pilotanlage nach dem bekannten Papersave-Verfahren behandelt, wobei der Entsäuerungslösung jedoch 1 Gew.-% Tetramethyldisiloxan zugegeben wurde. Die Kontaktzeit der Behandlungslösung mit dem zu behandelnden organischen Material wurde dabei im Vergleich zu den
5 bei der Entsäuerung mit dem Papersave-Verfahren verwendeten üblichen 30 min auf 5 h verlängert. Der Effekt der Behandlung wurde durch eine 90-tägige künstliche Alterung (80°C/65% relative Feuchtigkeit) mit Hilfe von Reißfestigkeitsmessungen (Reißkraft in Newton (N)) bestimmt. Verglichen wurde die Reißfestigkeit des entsäuerten und mit Tetramethyldisiloxan behandelten
10 Papiers mit den Reißfestigkeiten von unbehandeltem und entsäuertem Papier. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	<i>Reißfestigkeit nach 90-tägiger Alterung [N]</i>
Unbehandeltes Papier	14,0
Entsäueretes Papier	23,4
Entsäueretes und mit Tetramethyl- disiloxan behandeltes Papier	31,8

15

Aus den in Tabelle 2 gezeigten Daten ist ersichtlich, dass die durch die Entsäuerung gewonnene Stabilität durch die gleichzeitige reduktive Behandlung mit Tetramethyldisiloxan beträchtlich verbessert werden kann.

20

PATENTANSPRÜCHE

1. Antioxidationsmittel für organisches Material,
5 dadurch gekennzeichnet, daß
 das Antioxidationsmittel ein oder mehrere Verbindungen unabhängig
 voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Komplexbildnern,
 UV-Absorber/Quenchern, Radikalfängern, Peroxidzersettern und
 Reduktionsmitteln umfasst.
10
2. Antioxidationsmittel für organisches Material nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 der Komplexbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 Aminopolycarbonsäuren und Polyaminocarboxylaten, Phosphonaten,
15 Phosphaten und Polyphosphaten, Polyelektrolyten, Makrocyclen,
 Polysacchariden und Etherderivaten davon, Hydroxycarboxylaten und
 Alkanolaminen, N-Salicylidenethylamin, N,N'-Disalicylidenethylen,
 Triethylendiamin, Lecitin, Thiadiazol-, Imidazol- und Pyrazol-Derivaten,
 Phosphorsäurederivaten, Kieselsäurederivaten und Inositolderivaten.
20
3. Antioxidationsmittel für organisches Material nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 der UV-Absorber/Quencher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 Hydroxyphenylbenzotriazolen, Hydroxybenzophenonen, Formamidin,
25 Benzyliden-Campher, phenolische Antioxidantien, sterisch gehinderten
 Phenolen und sterisch gehinderten Aminen.
4. Antioxidationsmittel für organisches Material nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, daß
30 der Radikalfänger ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 Phenolderivaten, aromatischen Aminen, alkylierten Diphenylaminen,
 Dihydrochinolinderivate, divalenten Schwefelderivaten, dreibindigen
 Phosphorverbindungen.

5. Antioxidationsmittel für organisches Material nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Peroxidzer-setzer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
5 Halogeniden, Pseudohalogeniden und Enzymen.
6. Antioxidationsmittel für organisches Material nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
10 Wasserstoff, Reduktonen, Thioharnstoff, Hydroxyaceton, Borhydriden,
Boranen, Schwefeldioxid, Pyrosulfiten, Dithioniten, Wasserstoffsiloxanen und
reduktivem Plasma.
7. Antioxidationsmittel für organisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis
15 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Antioxidationsmittel zusätzlich ein oder mehrere Entsäuerungsmittel
umfasst.
- 20 8. Antioxidationsmittel für organisches Material nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Entsäuerungsmittel eine Erdalkalimetallverbindung umfasst.
9. Antioxidationsmittel für organisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis
25 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
das organische Material Papier ist.
10. Verfahren zur Behandlung von organischem Material,
30 dadurch gekennzeichnet, daß
das organische Material bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, einem Druck
von 0,001 bis 300 bar in einer sauerstoffarmen Atmosphäre für 1 Minute bis

72 Stunden mit einem Antioxidationsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 in Kontakt gebracht wird.

- 5 11. Verfahren zur Behandlung von organischem Material nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
das organische Material bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C, einem Druck
von 0,001 bis 300 bar in einer sauerstoffarmen Atmosphäre für 1 Minute bis
72 Stunden mit einem Antioxidationsmittel gemäss einem der Ansprüche 1
bis 6 in Kontakt gebracht wird, wobei das organische Material vor oder nach
10 dem Inkontaktbringen mit einem oder mehreren Entsäuerungsmitteln
behandelt wird.
12. Verfahren zur Behandlung von organischem Material nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, daß
15 das Entsäuerungsmittel eine Erdalkalimetallverbindungen umfasst.
13. Verfahren zur Behandlung von organischem Material nach einem der
Ansprüche 10 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß
20 das organische Material Papier ist.
14. Verfahren zur Behandlung von organischem Material nach einem der
Ansprüche 10 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß
25 das organische Material Schriftgut ist.
15. Verwendung eines Antioxidationsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9
zur Behandlung von organischem Material.
- 30 16. Verwendung nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet, daß
das organische Material Papier ist.

17. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16,
dadurch gekennzeichnet, daß
das organische Material Schriftgut ist.

1 / 5

Fig. 1

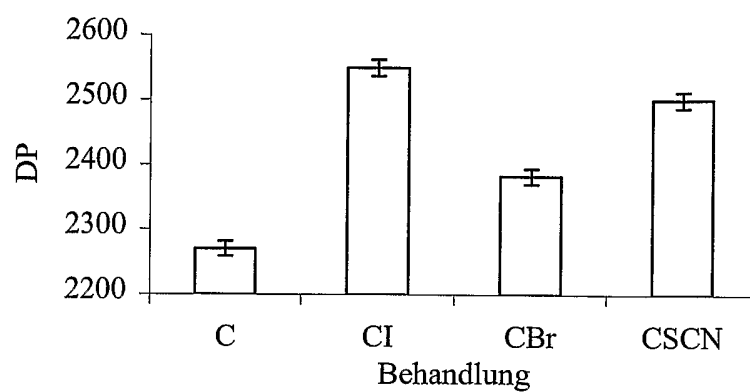


Fig. 2

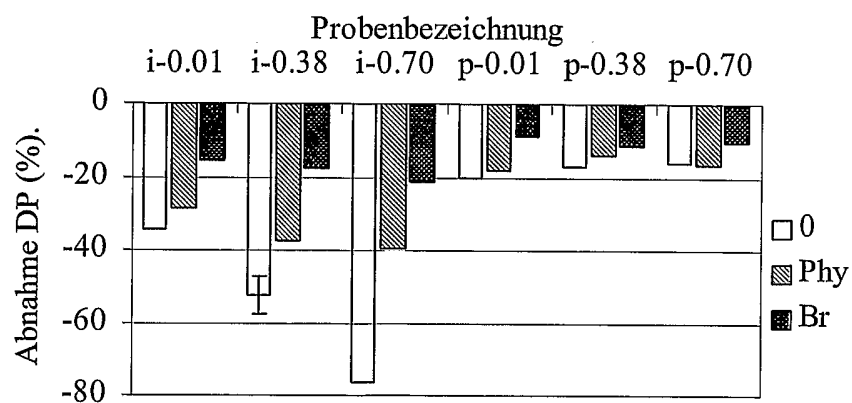


Fig. 3

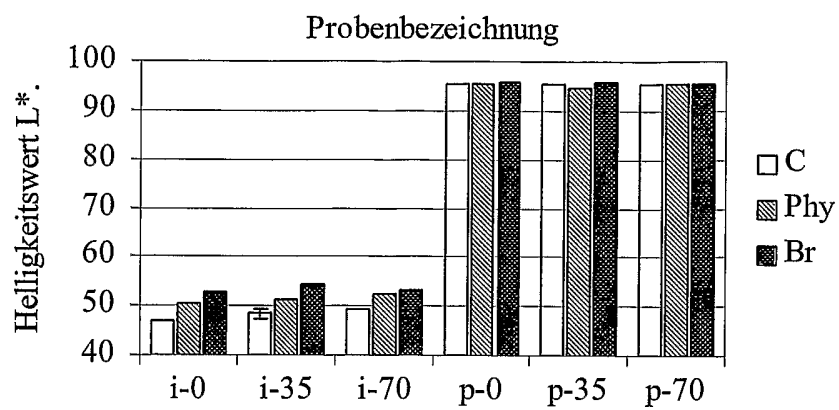
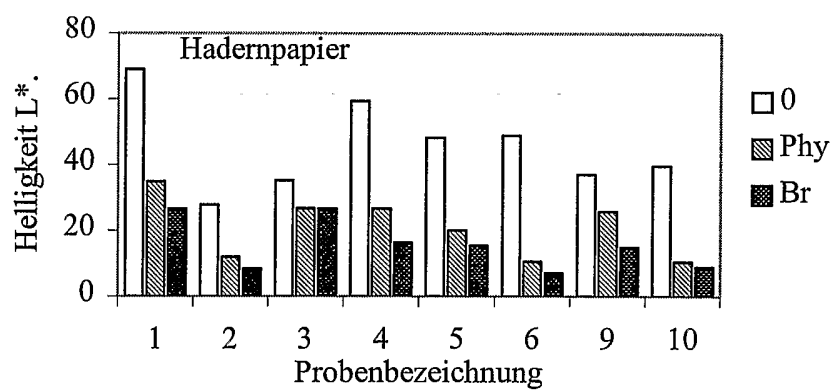


Fig. 4



3 / 5

Fig. 5

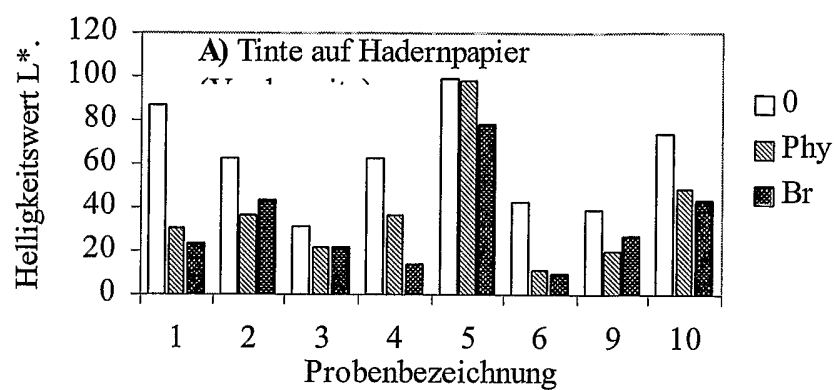


Fig. 6

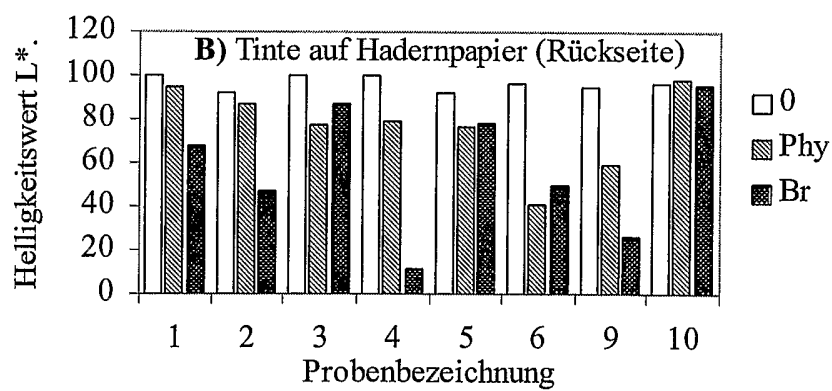


Fig. 7

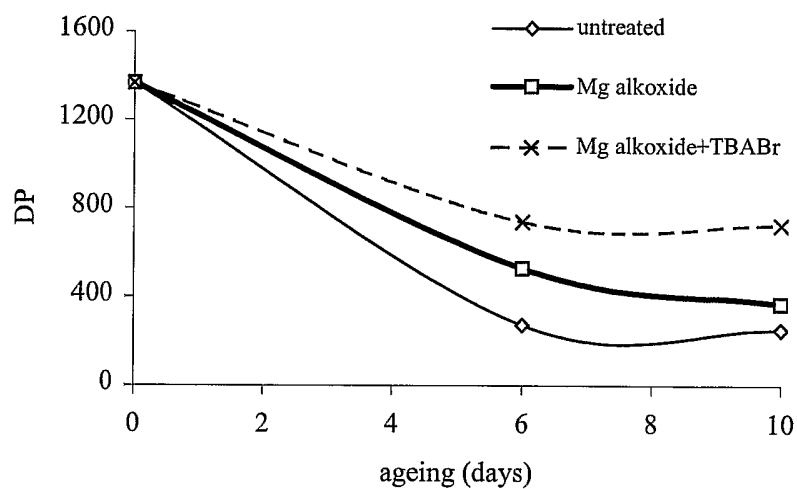


Fig. 8

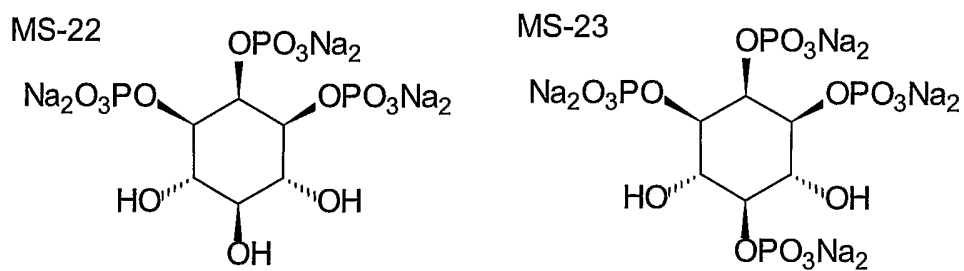


Fig. 9

