

国内纸质文献脱酸剂专利技术概述

任珊珊

摘要: 纸质文献的酸化问题严重影响了它们的保存寿命,急需进行脱酸处理。为了实现纸质文献的有效脱酸处理,本研究立足专利分析,基于国家知识产权局综合服务平台 SIPO 专利检索及分析系统内的检索结果,对相关专利数据情况进行分析。研究发现纸质文献脱酸剂的研发进入快速发展阶段,主要研制的脱酸剂有碱土金属盐,氢氧化物,胺化合物,碱性气体等类型,且出现脱酸、加固和抑菌等多种功能的复合型处理液。

关键词: 纸质文献; 脱酸剂; 专利

图书馆、博物馆和档案馆中的书籍、地图、手稿和其它纸质艺术作品在保存、流通和展示过程中发生的纸张酸化问题,严重影响了它们的使用寿命,急需进行脱酸处理以延缓其降解的速度。纸质文献脱酸过程中的技术难度之一,就是选择一种合适的碱性试剂,既可以中和纸张中的酸性物质,还能提供碱储备以应对纸张代谢持续产生的酸性物质或保存环境中的酸性气体。与此同时,还应避免形成过高的 pH 值,造成引起纸张中纤维素链的断裂、降低纸张强度。近年来研究人员开展了大量的研究工作,并申请专利对自主创新成果进行知识产权保护。本文通过对国内纸质文献脱酸剂专利进行检索和分析,探讨国内脱酸剂的研究现状和研究趋势。

一、数据来源及方法

研究利用国家知识产权局综合服务平台 SIPO 专利检索及分析系统¹作为检索和分析工具,该系统收录了 103 个国家、地区和组织的专利数据,以及引文、同族、法律状态等数据信息,其中涵盖了中国、美国、日本、韩国、英国、法国、德国、瑞士、俄罗斯、欧洲专利局和世界知识产权组织等。数据检索时间为 2019 年 5 月。由于发明专利申请的公开日为申请日之后的 18 个月之内,因此还有一

¹国家知识产权局,专利检索及分析系统
[DB/OL].<http://www.pss-system.gov.cn/sipopublicsearch/portal/uiIndex.shtml>, 2019-5-17.

部分专利因未公开而不列入本次分析范围内。

采用定量分析和定性分析相结合的研究方法,对检索到的专利信息进行数据加工和处理,对国内纸质文献脱酸剂专利申请量、申请人及脱酸剂选择情况进行统计分析。

二、结果与分析

选取纸质文献脱酸剂涉及到的关键词在 SIPO 中进行检索,合并去重后共得到相关中国专利文献 32 篇。

1、专利申请趋势分析

图 1 是纸质文献脱酸剂国内专利申请数量随年度的变化情况。从图中可看出,国内最早的脱酸剂相关专利于 1989 年申请,该专利申请人是一名美国人。之后 1990-2008 年的 19 年时间里无人申请国内脱酸剂专利。且在 2015 年之前申请量都较少,属于起步阶段。至 2016 年专利申请量达到 5 件,并逐年上升,国内纸质文献脱酸剂的研究进入快速发展阶段。而 2019 年申请量出现下降是因为专利申请数据的公布具有滞后性,无法进行完全统计。

专利申请情况与纸质文献脱酸工作的开展情况相吻合。国外发达国家早在 20 世纪 90 年代纸质文献脱酸工作就已进入实际应用阶段,至 1999 年,美国国会图书馆对一万册图书进行脱酸处理,日本国会图书馆也对一千册图书副本进行了脱酸¹。在这一阶段,国外脱酸技术公司瞄准国内市场,并开始申请专利。然而此时国内的政策导向、对文献酸化的认识程度、技术积累以及工作人员专业程度等多项因素综合作用,导致对纸质文献脱酸剂研究不够深入。随着 2007 年“中华古籍保护计划”以及 2012 年“革命文献与民国时期文献保护计划”的正式启动,文献原生性保护工作逐步推进,国家在人才培养、技术支撑和资金支持力度不断加大,国内纸质文献脱酸正式进入研究的快速发展期,并取得了一系列科技成果。

¹田周玲.国外纸质文献批量脱酸工艺进展[J].中华纸业,2013,34(14):90-94.

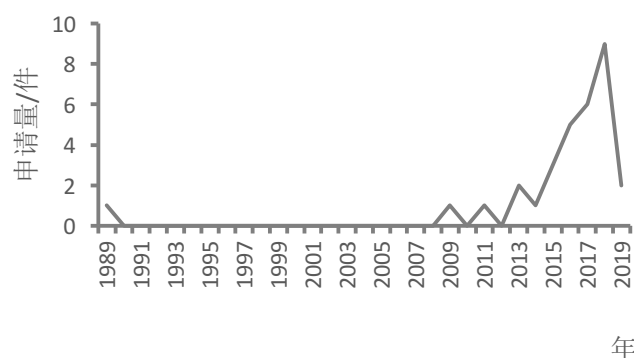


图1 纸质文献脱酸剂国内专利申请量变化趋势

2、专利申请申请人分析

表1是纸质文献脱酸剂国内申请人排名情况。脱酸剂相关专利申请人共有24个机构及个人，其中广东工业大学和中国人民大学申请数量最多，各申请4件，19个机构及个人仅分别申请了一件相关专利。综合来看，国内事业单位科研院所所有14家单位申请专利，有10个企业或个人申请专利，个数差别不大，但事业单位、科研院所专利申请量达到25件，远超企业或个人申请的专利数量。同时可以看到广州市余平图文实业有限公司、北京华清天行科技发展有限公司和江苏沃源环保科技有限公司等企业是与其它科研单位共同申请脱酸剂发明专利。

这与国内纸质文献脱酸研究刚刚起步，国家政策、资金优先支持事业单位科研院所进行脱酸项目研发的政策导向息息相关。如由广州市政府委托，中山大学和《广州大典》研究中心牵头，复旦大学、中国国家图书馆（国家古籍保护中心）协同研究《古籍脱酸及加固技术装置协同创新研究》项目¹；南京博物院成功申报“近现代纸质文献脱酸保护技术文化部重点实验室”²，先后承担了江苏省科技厅——“整本图书脱酸技术研究（2008年度）”、文化部——国家文化科技提升计划项目（2011年度）“近现代文献脱酸关键技术集成研究与示范（中试）”、科技部——国家科技支撑计划课题（2014BAK09B05）“近现代文献脱酸关键技术研究及集成应用示范”等多个项目的研究。

纸质文献多为古籍、字画和档案等珍贵历史资料，保护工作者在面对酸化问

¹广州市社会科学界联合会，《古籍脱酸及加固技术装置协同创新研究》项目启动会议在中山大学图书馆举行[DB/OL].<http://www.gzsk.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=14&id=2860>, 2017-3-2.

²国家文物局，南京博物院成功申报首批文化部重点实验室[DB/OL].http://www.sach.gov.cn/art/2014/11/13/art_723_114553.html, 2014-11-13.

题以及脱酸处理中最为顾忌文献安全问题。目前虽已公布三十余项脱酸剂相关专利，却仍未有对纸质文献进行脱酸实践的新闻报道，这也从一定程度上限制了企业加入脱酸剂研发的热情。

申请人	申请量/件
广东工业大学	4
中国人民大学	4
陕西师范大学	3
华南理工大学	3
复旦大学	2
莫里斯·杰斯·法伦	1
广州市余平图文实业有限公司	1
广州乾程化工科技发展有限公司	1
国家图书馆	1
南京工业大学	1
清华大学	1
北京华清天行科技发展有限公司	1
蒋春霞	1
黄旭东	1
金东纸业（江苏）股份有限公司	1
杭州众材科技有限公司	1
南京大学扬州化学化工研究院	1
南京博物院	1
江苏沃源环保科技有限公司	1
天水师范学院	1
上海市质量监督检验技术研究院	1
首都博物馆	1
中国矿业大学	1
安徽爱吉泰克科技有限公司	1

表 1 纸质文献脱酸剂国内专利申请人排名

3、脱酸剂选择情况

目前部分专利中脱酸剂的选择以脱酸作为单一目标,部分专利采用复合处理液同时起到脱酸、加固或抗菌作用。

(1) 起单一脱酸作用的脱酸剂

专利中的脱酸剂主要分为碱土金属盐,氢氧化物,胺化合物,碱性气体等。

a) 使用碱性金属盐或氢氧化物作为脱酸剂的有:

专利 CN 101538816 A: 使用碳酸钙、碳酸氢钙、碳酸镁、碳酸氢镁、醋酸钙、醋酸镁、醋酸钡中的一种或几种作为脱酸剂,使用甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和水中的一种或几种作为夹带剂溶解脱酸剂,其中脱酸剂所占质量百分比为1%-8%。

专利 CN 102268842 A: 使用四硼酸埋、四硼酸钠、四硼酸钾或四硼酸钙等可溶性四硼酸盐溶于有机溶剂作为脱酸剂,可采用浸泡、喷洒、雾化或超临界流体等方法进行脱酸。

专利 CN 105862513 A: 将碱性脱酸质和氟代烷基醚羧酸酯溶于全氟烷烃溶剂配制成脱酸剂。其中碱性脱酸质选择的是钙、镁离子的碳酸盐或碳酸氢盐中的一种或两种。

专利 CN 108442175 A: 由纳米氢氧化钙、异丙醇和钛酸酯偶联剂制成脱酸剂,对纸质文献进行喷涂脱酸。

专利 CN 108589411 A: 将碱金属和碱土金属含量较高的凹凸棒土提纯,交换/负载/组装/结合碱金属元素溶于全氟庚烷或氟利昂制成脱酸液。优势在于凹凸棒土复合材料中具有孔道可产生碱性物质缓释效果,长时间维持纸张呈碱性。

专利 CN 108691246 A: 将羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸钠、海藻酸钠和氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾中的两种物质组成脱酸剂溶于水,浸泡滤纸、棉麻布等包覆待处理纸张起到脱酸作用。

专利 CN 108708219 A: 采用纳米氢氧化钙作为脱酸剂,加入钛酸酯偶联剂溶于异丙醇。利用亚临界流体法处理纸质文献。

专利 CN 109342382 A: 将淀粉与纳米氧化锌、纳米氧化镁及纳米二氧化钛接枝反应获得纳米碱性脱酸剂,导入纸基制成脱酸功能纸,夹在文献中起到脱酸作用,同时功能纸上还有荧光探针可提示纸张酸碱度。

专利 CN 109746202 A: 该专利提供三种脱酸剂, 分别为氢氧化钡-甲醇溶液、甲氧基甲基碳酸镁和气态吗啡啉。

b) 使用胺化合物作为脱酸剂的有:

专利 CN 103321100 A: 将 4-8g 三(羟甲基)氨基甲烷溶于每升体积分数一的乙醇水中制成脱酸剂, 可浸泡、喷洒或雾化起到纸张脱酸作用。

专利 CN 104120631 A: 将六亚甲基四胺溶于乙醇水二元溶剂体系, 将所配置溶液与纸张接触, 进行脱酸。

专利 CN 105887566 A: 将脱酸物质聚乙烯亚胺逐量溶于溶剂水中, 并搅拌至完全溶解配制成脱酸液。

专利 CN 109706790 A: 将季铵型阳离子淀粉与选自脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9、脂肪醇醚磷酸酯 MOA-3P、1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐 [EMIm]NTf₂ 中的一种离子液体型表面活性剂配制成纸张脱酸液。

c) 使用碱性气体为脱酸剂的有:

专利 CN 1038680 A: 使用氨气和环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷中的一种组成气体混合物, 混合气体除了呈碱性可起到脱酸作用, 还可直接在被处理纸张上生成胺类化合物, 可中和其中的酸性物质。

d) 使用其它物质为脱酸剂的有:

专利 CN 109371754 A: 采用生物碱、可溶性四硼酸盐溶于醇水混合物中制成脱酸剂。其中生物碱主要包括东莨菪碱、莨菪碱、去甲基莨菪碱和山莨菪碱中的一种或多种。

(2) 复合处理液

酸化的纸质文献往往变黄发脆, 机械性能大幅下降, 且虫霉侵蚀也是造成纸张酸化的重要原因。为了减少对文献的干预次数, 部分研究人员研发了复合处理液能同时起到脱酸、加固或除霉抑菌的功能。其中选择的脱酸剂与单一性脱酸剂类似, 多为碱性金属盐或氢氧化物, 另外加入具有纸张加固作用的壳聚糖、纤维素醚等配制成复合处理液。除此之外还有使用碱性气体、碱性植物提取液等作为脱酸剂。

专利 CN 104032623 A: 使用甲基硅酸钾的水溶液及其与醇水混合液中的任意一种作为处理液处理纸张后, 纸张的酸性和力学性能均由不同程度的改善。

专利 CN 104652172 A: 将金属离子与淀粉或含羟基纤维素螯合成化合物作为活性成分, 溶于有机试剂中配制成处理液。其中金属化合物为碱土金属钙、镁的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐或乙醇盐中的一种或几种。

专利 CN 105239460 A: 将待处理文献置于真空密闭装置后加入环氧乙烷进行脱酸处理。同时还能起到杀虫灭菌的效果。

专利 CN 105274900 A: 将及季铵型阳离子淀粉和四硼酸盐溶于水中配制成纸张脱酸加固增强剂。

专利 CN 106368066 A: 采用壳聚糖异丙醇分散液对纸质文献进行一步法脱酸加固, 同时还有一定的抑菌效果。

专利 CN 106758514 A: 先用环氧氯丙烷处理纸质文献, 再涂刷或喷洒纤维素醚稳定的纳米碱土金属氢氧化物醇水分散液。后者可在起到脱酸作用的同时催化环氧氯丙烷与纸张纤维、纤维素醚发生交联反应, 形成稳定的网状结构, 实现加固功能。其中纳米碱土金属氢氧化物为纳米氢氧化钙、纳米氢氧化镁、纳米氢氧化钡中的任意一种, 纤维素醚为丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素中的任意一种或两种的混合物。

专利 CN 107012736 A: 采用镁铝双金属氢氧化物或其烘焙产物、表面活性剂、增强剂和有机溶剂配制成脱酸液。其中增强剂为甲基硅酸钾、甲基硅酸钠、改性淀粉或改性纤维素, 有机溶剂选用氯代烃或氟代烃。

专利 CN 107313295 A: 将硼砂配制成 pH9.01-9.03 的标准缓冲溶液, 加入甲基纤维素、羟乙基纤维素或水溶性淀粉等水溶性纤维素作为处理液。

专利 CN 108130813 A: 提取盐角草和碱蓬茎秆内部组织液作为脱酸剂, 加入白芨胶与明胶复合物可实现对纸张的充分包覆, 提高脱酸效率并在干燥后形成加固薄膜。

专利 CN 108166316 A: 选用茶多酚、儿茶酚、麻黄碱、古豆碱、过氧化钠、蜗牛酶溶于去离子水配制成脱酸剂处理纸质文献, 之后 γ 射线辐照可使脱酸剂聚合交联, 加固纸张。

专利 CN 108221480 A: 利用碳酸铵或者碳酸氢铵热分解生成氨气处理纸质文献, 之后加入碳酸钙形成填料保护膜进行加固处理。

专利 CN 108221481 A: 将硼砂、聚丙烯酰胺和聚乙烯醇配制成混合溶液处

理纸质文献，其中硼砂可起到脱酸作用，三者混合可作为纸张增强组分。

专利 CN 108316054 A：选用 Na、Ca 和 Mg 等碱性金属离子的氢氧化物、碳酸氢盐或氧化物中的至少一种分散于水中，加入烷基季铵盐或有机硅季铵盐配制成处理液，脱酸的同时，季铵盐还有一定的抑菌作用。

专利 CN 108360296 A：处理液主要包括异叶杨提取物、可溶性四硼酸盐、纳米金属氢氧化物、金属碳酸氢盐和水。该处理液可起到脱酸作用，并具有一定的抑菌性。

专利 CN 108659266 A：将纳米纤维素溶于 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中，逐滴加入碱性溶液配制成氧化锌/纤维素纳米晶复合材料的悬浮液，可起到脱酸抑菌效果。

专利 CN 109695182 A：将纳米 MgO 、纳米 CaO 、纳米 ZnO 和纳米 TiO_2 中的至少一种与增强处理液 PEI 溶于去离子水或异丙醇制成脱酸液，同时可起到加固抑菌作用。

三、结论

通过专利分析，总结纸质文献脱酸剂研发的现状和趋势，笔者得出了如下结论：1、国内纸质文献脱酸剂经过了相较于国际相关研究经历了近 20 年的沉寂期，在 2015 年之前进入起步阶段，开始出现专利申请，并于 2016 年之后进入快速发展期，目前专利申请量出现逐年升高的态势。2、目前纸质文献脱酸剂的研发主要依赖于国家资金支持，大部分专利为事业单位科研院所所有。同时珍贵纸质文献脱酸处理时的文献安全性问题也成为纸质文献脱酸科技转化、形成产业化、引入企业参与、加快研发进度必须攻克的难关。3、脱酸剂的选择主要有碱土金属盐，氢氧化物，胺化合物，碱性气体等。4、脱酸剂的发展趋势有两个方向，其一为单一脱酸剂，不断优化，提高安全性和脱酸效率，其二为复合处理液，加入加固剂或抑菌剂，减少纸质文献干预次数，实现“最小介入”的原则。

综合以上分析，国内纸质文献保存保护工作者已对文献酸化问题高度关注，并不断研发出更加优化、功能更多样化的脱酸处理剂。但与此同时，还要将文献安全问题提高到研发的首位，才能实现技术研发的推广与应用，真正解决纸质文献酸化问题。