

HANS-H. HOFER und JOSEF WEIGL

## Möglichkeiten der Papierleimung

Die Leimung von Papieren ist ein altbekanntes Verfahren, um die Saugfähigkeit der Papiere zu steuern. In früheren Jahrhunderten war diese Saugfähigkeit so einzustellen, daß die als Beschreibmittel verwendete Tinte nicht auslief. Heute wird aber die Mehrzahl der produzierten Papiere technisch weiterverarbeitet, wobei speziell die unterschiedlichen Druckverfahren zu erwähnen sind. Diese Druckverfahren ihrerseits stellen gewisse Ansprüche, wie z. B. Rupffestigkeit und Farbaufnahme, an das Papier, die zum Teil ebenfalls durch die sogenannte Leimung erfüllt werden können. Das bedeutet, daß wir heute unter dem Begriff Leimung zweierlei Wirkungen verstehen:

1. Steuerung der Saugfähigkeit und damit der Beschreibbarkeit im allgemeinen in Richtung Verringerung der Saugfähigkeit des Papiers und
2. Verbesserung der Oberflächen und der Festigkeiten des Papiers, z. B. Bedruckbarkeit, Glanz und Glätte, Rupfen und Stauben

Das ursprünglich als sog. „tierische Leimung“ durchgeführte Tränken des Papiervlieses mit einer möglichst ungefärbten Lösung von Eiweißstoffen, wie Leim aus Knochen, Haut, Knorpeln oder Leder sowie mit sauren Molken (1) führte zu meist sehr alterungsbeständigen Papieren, obwohl auch bei dieser „tierischen Leimung“ die Fällung des Leims im Faservlies u.U. mit einer Alaunlösung durchgeführt wurde, das nicht zwangsweise zu sauren Papieren führte. Heute besitzen diese Papiere in aller Regel schwach saure bis schwach alkalische pH-Werte. Dies ist die Begründung dafür, daß man neutralen bzw. alkalisch eingestellten Papieren eine hohe Alterungsbeständigkeit (2) zuschreibt.

Um die heutigen Leimungsmöglichkeiten beurteilen zu können, betrachten wir zunächst Tabelle 1.

In Spalte 1 erkennt man das Einteilungsschema, den pH-Wert in der Masse bei der Erzeugung des Papiers, in Anlehnung an die Praxis der Papiererzeugung aufgeteilt in die drei Bereiche: Sauer – pseudoneutral – neutral bzw. alkalisch (3). Seit Einführung der Papiermaschine und der Verbreitung der durch Illig (4) angegebenen Harzleimung, die auch heute noch die am weitesten angewandte Leimungsmethode bei der Papierfertigung ist, wurde die Papierherstellung aus praktischen Gründen (z. B. Entwässerungsgeschwindigkeit, Kleben der Papierbahn an den Steinwalzen) immer weiter in den sauren Bereich abgesenkt, wobei

Tabelle 1. Grundsätzliche Möglichkeiten zur Leimung von Papier

	Masse	Massenleimung	Oberflächenbehandlung	pH-Wert des Produkts Oberfläche	Extrakt
Spalte Zeile	1	2	3	4	5
1	Sauer (pH < 7)	Leimungsmittel für den sauren Bereich, am bekanntesten Harz- leim	—	< 7	< 7
2	Sauer (pH < 7)	Leimungsmittel für den sauren Bereich, am bekanntesten Harz- leim	Oberflächenleimung oder Strich	> 7	≈ 7
3	Pseudo- neutral (pH 6,0-6,8)	Leimungsmittel, spez. für diese Anwendung ausgesucht	—	6-7	6-7
4	Pseudo- neutral (pH 6,0-6,8)	Leimungsmittel, spez. für diese Anwendung ausgesucht	Oberflächenleimung oder Strich	> 7	(> 7)
5	Neutral bzw. alkalisch (pH > 7)	Leimungsmittel für den neutralen bzw. alkalischen Bereich, z. B. Alkyl-Keten-Dimere	—	> 7	> 7
6	Neutral bzw. alkalisch (pH > 7)	Leimungsmittel für den neutralen bzw. alkalischen Bereich, z. B. Alkyl-Keten-Dimere	Oberflächenleimung oder Strich	> 7	> 7

die niedrigsten pH-Werte wahrscheinlich zwischen 1850 und 1920 angewendet wurden mit der heute bekannten Folge, daß diese Papiere bereits nach wenigen Jahrzehnten Lagerung nicht mehr zu gebrauchen sind.

Für alle drei pH-Bereiche gibt es heute geeignete Masseleimungsmittel, die in Spalte 2 der Tabelle 1 angedeutet sind und später erläutert werden sollen.

Daneben ist aber eine weitere Methode von Bedeutung, die sog. Oberflächenleimung und auch das Streichen (Spalte 3). Beide Verfahren arbeiten in der Regel mit alkalisch eingestellten Veredelungsmassen, so daß sich beim Betrachten des Fertigprodukts in der Regel die in Spalte 4 und 5 aufgeführten pH-Werte ergeben. Eindeutig ist dabei der pH-Wert des wäßrigen Papierextrakts, der das Gesamtverhalten des Papiers beschreibt, während die Angabe des Oberflächen-pH-Wertes (Spalte 4) eine nicht genau definierbare Oberflächenschicht des Papiers erfaßt. Die Messung des Oberflächen-pH-Wertes hat daher Bedeutung für die Beobachtung kurzfristiger Befeuchtungsvorgänge, wie z. B. den Offsetdruck.

Trotzdem ist aber anzunehmen, daß bereits ein alkalischer Oberflächen-pH-Wert die Lagerstabilität eines Papiers günstig beeinflusst, da damit saure Bestandteile der Atmosphäre, wie  $\text{SO}_2$ , in dieser Oberflächenschicht – dem

Tabelle 2. Auswahl der bei der Papiererzeugung möglichen Leimungsmittel

pH in der Masse	< 6 Saure Leimung	6,0–6,8 Pseudo- neutralleimung	≥ 7 Neutralleimung
	Harzleime in Form von Harzseifen Harzdispersionen Verstärkte Harzleime Tallharzleime		
	Stärke- und Stärkederivate		
	Carboxymethylcellulose (CMC)		
	Wachs- und Paraffinleime		
	Synthetische Leime		
			Alkyl-Keten- Dimere

Strich – absorbiert werden und ein Eindringen zum Fasermaterial mit Ausnahme an den Schnittkanten erschwert wird.

Danach kann man Produkte, die entsprechend Zeile 2 und 4–6 hergestellt sind, bezüglich ihrer pH-Werte und damit Alterungsbeständigkeit bereits als sehr günstig einstufen. Hierunter fallen praktisch alle oberflächenveredelten bzw. gestrichenen Papiere.

Als Leimungsmittel für die einzelnen pH-Bereiche kommen die in Tabelle 2 aufgeführten Stoffe in Frage.

Lassen Sie uns diese in Tabelle 2 aufgeführten Leimungsmöglichkeiten kurz betrachten:

Harzleim und seine unterschiedlichen Anwendungsformen (5): Harzleim wird aus dem Harz der Bäume, meist Kiefern, gewonnen. Durch eine Destillation läßt sich dieses Harz auftrennen in den leichter flüchtigen Anteil Terpentinöl und das Kolophonium. Der chemische Hauptbestandteil des Kolophoniums ist Abietinsäure und ähnliche Körper.

Weit verbreitet ist heute auch der Einsatz von Tallharz als Rohstoff. Dieses Tallharz fällt bei der Zellstoffherstellung an, ist primär wasserunlöslich und wird durch Überführung in die Harzseife, d.h. das Na- oder K-Salz, wasserlöslich gemacht bzw. bei der Teilverseifung in Harzdispersionen überführt (Abb. 1).

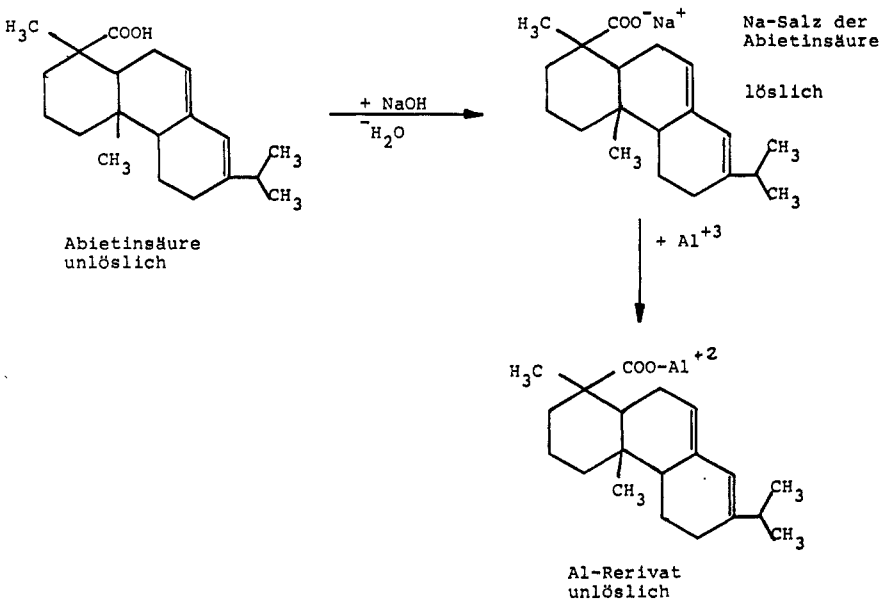


Abbildung 1: Lösungs- und Fällungsverhalten von Abietinsäure

Diese Harzlösungen bzw. -dispersionen müssen nun bei der Masseleimung auf die Papierfasern gefällt werden, wozu sich Aluminiumionen sehr gut eignen. Daher werden für die Masseleimung mit Harzleim Aluminiumsalze, meist Aluminiumsulfat (fälschlicherweise bei den Papiermachern Alaun genannt) zugesetzt.

Bei den verstärkten Harzleimen handelt es sich um mit ungesättigten Dicarbonsäuren modifizierte Naturprodukte, die reaktionsfähiger sind und damit heute bevorzugt eingesetzt werden (Abb. 2).

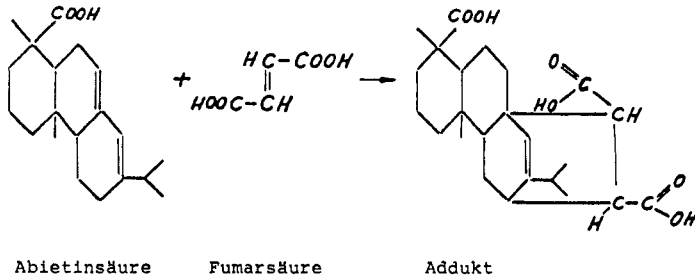


Abbildung 2: Adduktbildung aus Abietinsäure und Fumarsäure

Durch diese Verstärkung wird gleichzeitig die oxidative Angriffsmöglichkeit auf die Abietinsäure verringert, die immer an den Doppelbindungen ansetzt (Abb. 3).

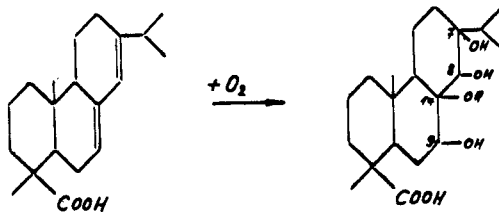


Abbildung 3: Oxidation der Abietinsäure

Um alle Doppelbindungen der Abietinsäure zu entfernen, muß man sie hydrieren und erhält mit diesem Leimungsmittel Papiere mit lang anhaltender Leimungswirkung. Solche hydrierten Harzleime werden bei hochwertigen Fein- und Spezialpapieren eingesetzt. Dabei wird parallel die Vergilbungsneigung herabgesetzt (6). Bis heute ist der Einsatz des Harzleims auf den sauren pH-Bereich beschränkt, es wird aber versucht, den anwendbaren pH-Bereich

bei der Harzleimung in den schwach alkalischen Bereich hinein auszu-dehnen.

In Tabelle 2 folgt jetzt eine Gruppe von Stoffen, die sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich für die Leimung anwendbar sind, wobei die Ausrüstung, z. B. Ionogenität, dieser Hilfsstoffe für den vorgesehenen pH-Bereich eingestellt wird. Teilweise werden dabei auch Kombinationen von Harzleim mit diesen Produkten mit gutem Erfolg eingesetzt.

Dabei handelt es sich hauptsächlich um die Produkte (7)

- Stärke und Stärkederivate,
- Carboxymethylcellulose (CMC),
- Wachs- und Paraffinleim sowie
- synthetische Produkte, meist in Form von Kunststoffen.

Speziell bei Stärke ist hierbei aber zu beachten, daß sie hydrophil ist, d. h. Wasser annimmt und somit keine im klassischen Sinn der Leimung (= Verbesserung der Beschreibbarkeit) erwünschten Effekte bietet. Stärke wird überwiegend zur Erreichung einer höheren Festigkeit im Blattgefüge und speziell an der Oberfläche eingesetzt. Sie sehen also die zwei Bedeutungen der Leimung an diesem Beispiel ganz deutlich: Saugfähigkeit/Festigkeit.

Bei Stärkederivaten kann zum Teil durch chemische Veränderung des Moleküls eine Hydrophobierung erreicht werden.

Anders verhält es sich bei Wachs- und Paraffindispersionen. Hier ist die Hydrophobie grundsätzlich in das Molekül eingebaut, wobei wieder über elektrische Ladungseffekte erreicht wird, daß die dispergierten Wachs- oder Paraffinteilchen von dem Fasermaterial aufgenommen werden.

Da diese Wachs- oder Paraffindispersionen billiger sind als die Harzleimtypen, trifft man heute weit verbreitet eine Kombinationsleimung an, wobei Harzleime in Kombination mit Wachs- oder Paraffindispersionen zur Erhöhung der Hydrophobie der Papiere eingesetzt werden. Dieses System allerdings erfordert, wie die Harzleimung, eine saure Einstellung in der Masse bei der Erzeugung.

Bei den in Tabelle 2 aufgeführten „synthetischen Leimen“ sowie bei den für die Leimung im alkalischen Bereich geeigneten Alkyl-Keten-Dimeren handelt es sich um rein synthetische Produkte, wobei es sich bei letzteren, den Alkyl-Keten-Dimeren, bekannter unter dem Handelsnamen des ersten Produkts dieser Kategorie, Aquapel, um ein verhältnismäßig niedermolekulares Produkt handelt, während die hier aufgeführten synthetischen Leime üblicherweise makromolekulare Stoffe sind, die in Form von Dispersionen der Papiermasse zugesetzt werden.

Die makromolekularen Kunststoffdispersionen lassen sich dabei über geeignete kolloidchemische Ausstattung ähnlich einarbeiten, wie es schon beim

Harzleim geschildert wurde. Als Vorteil ist nochmals darauf hinzuweisen, daß sie sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich anwendbar sind. Darüber hinaus finden sie aber auch bei der Oberflächenleimung, meist alkalisch eingestellt, vielfältige Anwendung.

Die Spezialmittel aber für die Leimung im Sinne Hydrophobierung im alkalischen Bereich sind die Alkyl-Keten-Dimeren oder Dialkylketene. Die Herstellung dieser Produkte geht auf Richard Hueger und das Jahr 1937 zurück, 1949 hat dann William Dowaeay den Einsatz dieser Alkyl-Keten-Dimeren für die Leimung von Papier beschrieben. Abbildung 4 zeigt mögliche Reaktionsweisen eines Alkyldiketens mit Cellulosen auf.

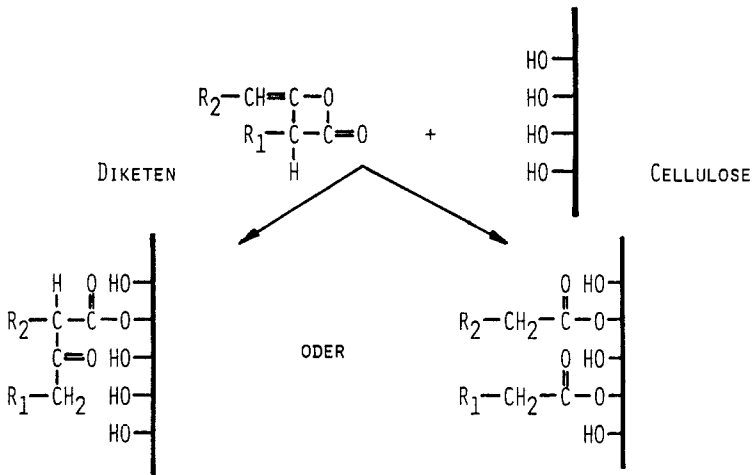


Abbildung 4: Mögliche Reaktionswege von Alkyl-Diketenen mit Zellulose

Problematisch sind für den Papiermacher mehrere Punkte:

- Diese Diketene ziehen nicht zwangsweise auf die Faser auf, d. h. man brauchte zu ihrer Retention ein Hilfsmittel. Man bemüht sich, Produkte zu entwickeln, die selbständig aufziehen.
- Diese Diketene können die dargestellte Reaktion mit einer Hydroxylgruppe nicht nur mit der Cellulose eingehen, sondern auch mit dem Wasser. Dabei entsteht mit Wasser eine Verbindung mit deutlich geringerer Leimungsaktivität. Der Papiererzeuger hat also dafür zu sorgen, daß Leimungsmittel und Cellulose möglichst schnell vom Wasser getrennt werden und daß hohe Temperaturen (110° C) erreicht werden, bei denen die Verknüpfung (= Kondensation) der Cellulose mit dem Leimungsmittel relativ schnell erfolgt.

Die Ausreifung der Leimung erfordert aber trotzdem eine gewisse Reaktionszeit.

- Al-Ionen, wie sie bei der Fertigung der Papiere im sauren Bereich eingesetzt werden, stören beim Einsatz der ursprünglichen Diketenentypen; das bedeutete, daß man bei der Leimung mit Alkyl-Keten-Dimeren Al-Ionen komplett ausschließen mußte. Der Einsatz von Kreiden scheint die Leimung mit diesen Produkten zu begünstigen.
- Ein Nachteil der Alkyl-Keten-Dimeren bei der Leimung ist die geringe Steuerbarkeit der Leimung. Man erhält meist vollgeleimte Produkte, eine Halb- oder Viertelweimung, wie z.B. bei Harzleim üblich, ist hier schwer praktikabel.
- Die Leimung von holzschliffhaltigen Papieren mit diesen Alkyl-Keten-Dimeren bereitet noch Schwierigkeiten.

Versucht man einen Ausblick auf die Zukunft, so kann man vielleicht zu folgender Aussage kommen:

1. Dem gegenwärtigen Trend folgend, wird die Leimung im sauren Bereich abnehmen bzw. näher an den Neutralpunkt heranrücken (pH-Bereiche 6–7).
2. Kreide als Pigment für die Masse ist im Vergleich zu Kaolin weißer und billiger, erfordert natürlich aber auch alkalische Fahrweise und damit alkalische oder neutrale Leimung.
3. Fabriken, die eine Streicherei betreiben, setzen aus verschiedenen Gründen Kreide als Pigment für den Strich ein. Da bei jeder Papierproduktion Abfälle entstehen, muß dieser Abfall intern aufgearbeitet werden. Gibt man ihn in einen sauer eingestellten Papierstoff, so bekommt man Schwierigkeiten durch die Auflösung des Carbonats, die bei alkalischer Fahrweise nicht auftreten. Dies ist für Fabriken mit Streicherei sicher ein Argument, die Erzeugung in Richtung alkalisch zu bringen.
4. Bei Einsatz von Holzschliff gibt es bis heute im alkalischen Bereich eine Absenkung der Weiße = Vergrauung, die natürlich unerwünscht ist.

Diese wenigen Punkte zeigen bereits, daß die Fertigung holzfreier Papiere im alkalischen Bereich und damit auch die Leimung im alkalischen Bereich technisch möglich ist und eventuell auch manche Vorteile für den Papiermacher bringt. Leider ist die Umstellung von saurer auf alkalische Fahrweise häufig noch ein Sprung in mehr oder weniger kaltes Wasser.



*Literatur*

- (1) Schmieder, Karl Christoph: Wasserdichtmachung der Zeuge. Kassel 1825
- (2) Smith, R. D.: Paper permanence as a consequence of pH and storage conditions. In: *Library Quarterly* (1969) April, 152–195
- (3) Thummer, R.; Schubert, K.: Zur Problematik des Aluminiumsulfats in calciumcarbonathaltigen Systemen – Neutralleimung. In: *Wochenblatt für Papierfabrikation* 107 (1979), H. 17, 645–649
- (4) Illig, M. F.: Anleitung, auf eine sichere, einfache und wohlfeile Art Papier in der Masse zu leimen. Erbach/Odenwald 1807
- (5) Weigl, J.: Vor- und Nachteile der sauren bzw. neutral bis schwach alkalischen Papierherstellung. In: *Adhäsion* (1976) H. 2, 47–52
- (6) Kaltenbach, J.: Die neuzeitliche Papierleimung, Wiesbaden: Sändig 1974
- (7) Engelhardt, G.; Granich, K.; Ritter, K.: Das Leimen von Papier. Leipzig: VEB-Fachbuchverlag 1972