

Leimungswissen Harzleim-AKD-ASA - aus der Forschung für die Praxis

Jürgen Belle



Dipl.-Ing.(FH)
Jürgen Belle



M.Eng., Dipl.-Ing. (FH)
Sebastian Porkert

Hochschule München
Lothstr. 34
80335 München
Deutschland

belle@hm.edu
+49 177 411 62 13

porkert@hm.edu
+49 176 62 8383 77

Information zum Vortragenden

Jürgen Belle begann die Arbeit in der Papierindustrie 1986 bei der Nordland Papier AG Dörpen mit der Ausbildung zum Papiermacher, die er 1989 erfolgreich abschloss.

1995 beendete er sein Studium der Verfahrenstechnik Papiererzeugung an der Fachhochschule München (heute Hochschule München) mit dem Abschluss „Dipl.-Ing. (FH)“.

Während des Studiums arbeitete er bei der Forschungsgesellschaft Druck e.V. (FOGRA) in München, der Companhia Suzano Papel e Celulose in Suzano, Brasilien und der Papierfabrik Stora Enso in Baienfurt.

Seine erste Stelle als Ingenieur trat er bei der SCA Packaging in Aschaffenburg (heute DS Smith) als Assistent der Produktionsleitung an.

1999 wechselte er zur Papiertechnischen Stiftung in München. Hier arbeitete er zunächst als Projektleiter für nationale und internationale Projekte.

Von 2002 bis 2007 war er Abteilungsleiter Papierchemie mit den Aufgabengebieten Forschung und Beratung.

Seit 2007 arbeitet Jürgen Belle an der Hochschule München als Forschungskoordinator, Projektleiter und Lehrbeauftragter. Sein Arbeitsgebiet umfasst die Prozesstechnologie der Papierherstellung. Aktuell arbeitet er an seiner kooperativen Promotion mit der Universität Hamburg am Thema „Initiale Nassfestigkeit von Papier“.

Er hat bei nationalen und internationalen Seminaren und Symposien bereits verschiedene Vorträge gehalten. Seine Arbeit mündete bisher in diversen Veröffentlichungen.

Leimungswissen Harzleim-AKD-ASA - aus der Forschung für die Praxis

Jürgen Belle

Zusammenfassung:

Die Leimung, oder genauer ausgedrückt die partielle Hydrophobierung von Papieroberflächen oder Papierfaserverbunden, stellt einen entscheidenden Verfahrensschritt in der Wertschöpfungskette der Papierherstellung dar. Hierdurch können wesentliche Papiereigenschaften gesteuert werden - wie beispielsweise die Beschreib- und Bedruckbarkeit sowie die Saugfähigkeit, die für spätere Veredelungsprozesse eine wichtige Rolle spielen. Auch die Produktionsgeschwindigkeit des Papiers in der Papiermaschine kann bei wässrigen online Oberflächenbehandlungen durch die vorherige Leimung gesteigert werden.

Der folgende Vortrag zeigt zunächst, warum Papier geleimt wird und welche Eigenschaften durch die Leimung im Werkstoff Papier gesteuert werden können. Daran schließt sich die Beschreibung der unterschiedlichen eingesetzten Leimungsmittel und deren chemische Zusammensetzung an. Der Vortrag schließt mit einigen anwendungstechnischen Aspekten der Leimung.

Leimungswissen: Harzleim-AKD-ASA

Aus der Forschung für die Praxis

Jürgen Belle
Sebastian Porkert

Wet-End-Prozesse: Effizienter Einsatz chemischer Additive,
Papiertechnische Stiftung, München.
17.03.2015

ÜBERSICHT

- Grundlegendes zur Leimung von Papier
- Harzleimung
- Alkyl-Keten-Dimer (AKD) Leimung
- Alkenyl-Bernsteinsäure-Anhydrid (ASA)
- Polymere Leimungsmittel (PSA)
- Theoretische Leimungshintergründe
- Zusammenfassung

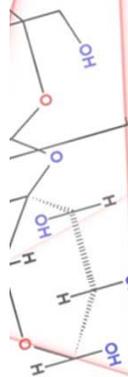
DEFINITION DER LEIMUNG



➤ Zellulose hat eine sehr poröse und feine hydrophile Struktur. Wasserkontakt führt in der Regel zu:

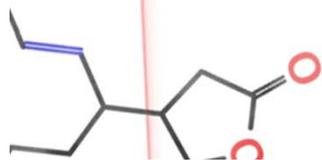
- hohe Wasseradsorption
- hohe Faserquellung
- sofortige Strukturänderung
- starker Festigkeitsverlust

ε



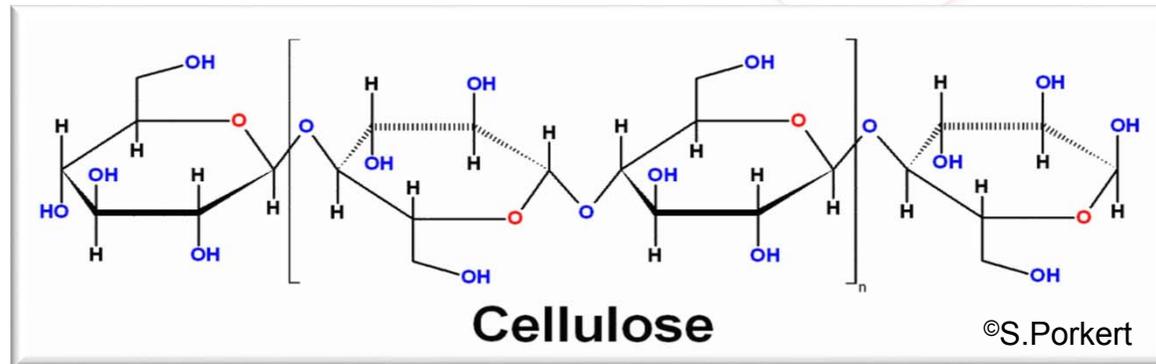
➤ Um diese Effekte zu vermeiden werden hydrophobierende Additive mit folgender Wirkung zugegeben:

- verringerte / kontrollierte Wasseradsorption
- verringerte Faserquellung
- geringere Strukturveränderungen
- weniger Festigkeitsverlust

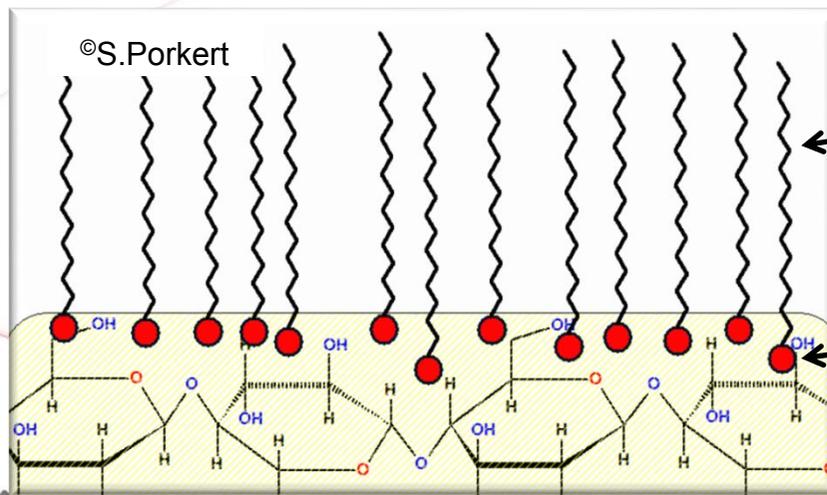


DEFINITION DER LEIMUNG II

Hydrophile Struktur der Zellulose:



Hydrophobierte Struktur der Zellulose:

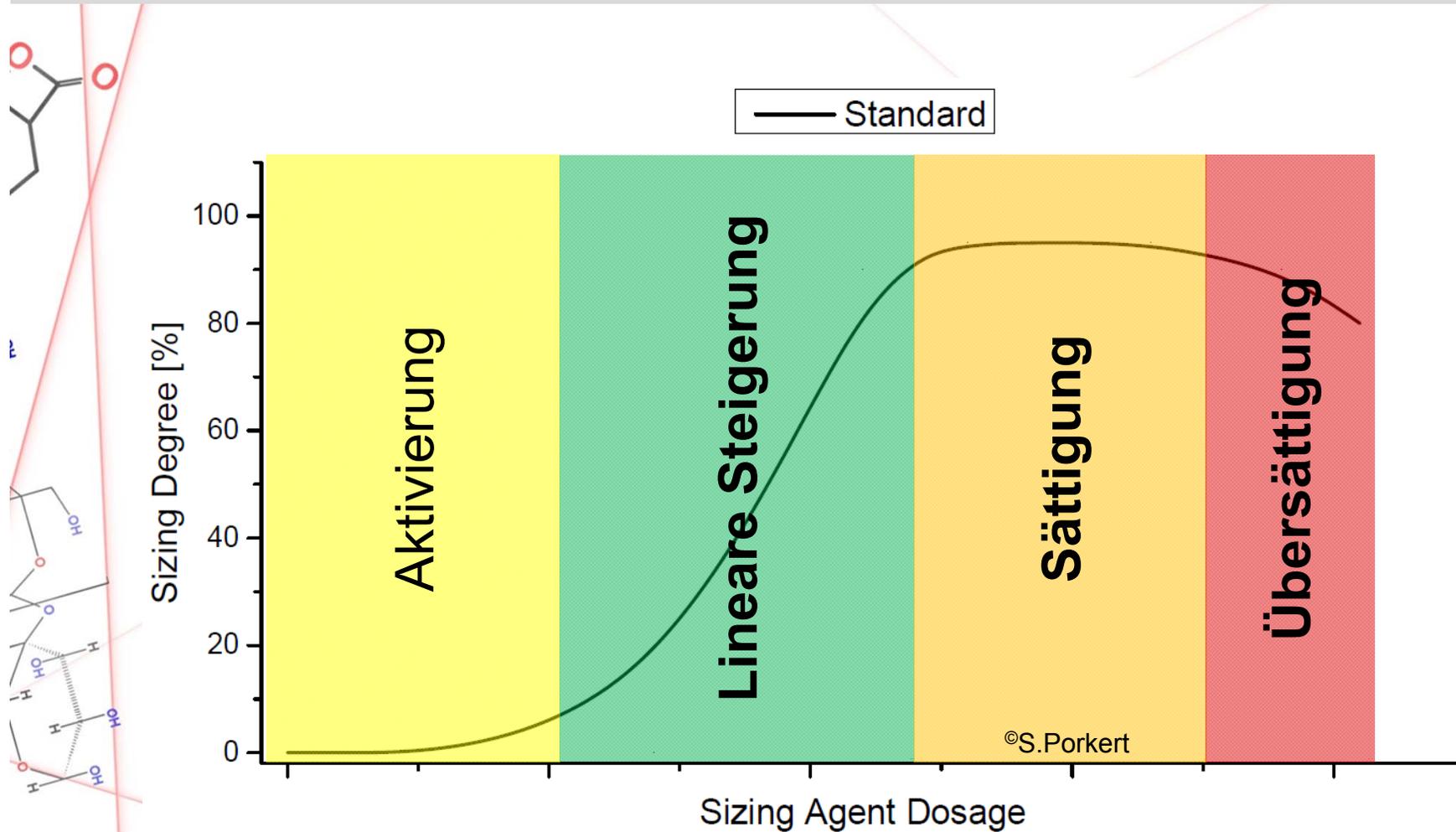


hydrophobierendes Ende
des Leimungsmittels

hydrophiles Ende des Leimungsmittels

© J.Belle // S.Porkert

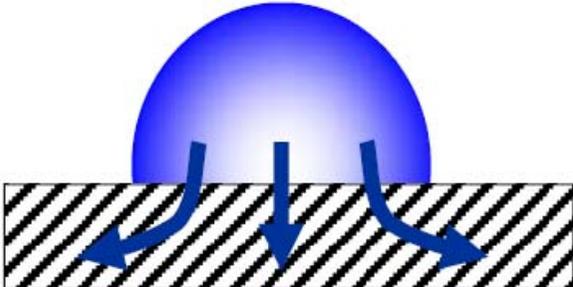
IDEALISIERTER VERLAUF EINER LEIMUNGSKURVE



LEIMUNGSWIRKUNG

Benetzung

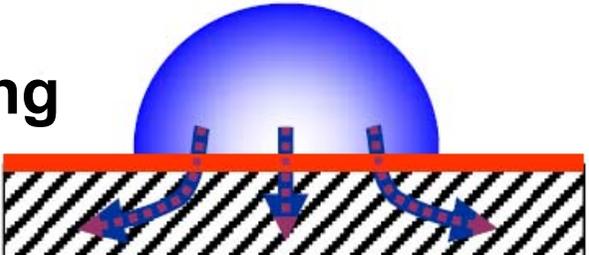
Penetration



saugfähiges,
ungeleimtes Papier

Oberflächenleimung

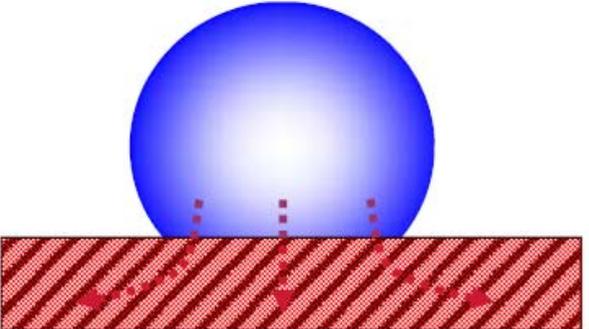
Film



Verringerung der
Penetrierbarkeit durch
filmbildende
Substanzen

Masseleimung

Masse-
leimung



Geringere
Benetzbarkeit durch
hydrophobierende
Substanzen

Aus: Stumm, D. (2013). "Masseleimung - Vor- und Nachteile der Leimungssysteme Harzleim, AKD oder ASA.," PTS WE 1342

UNTERSCHIED ZWISCHEN OBERFLÄCHEN- UND MASSELEIMUNG

Masseleimung:

- Starke Hydrophobierung für alle Papier und Kartonsorten.
- Benötigt für Papiersorten, die langem und intensiven Wasserkontakt ausgesetzt werden:
 - Verpackungspapier
 - Fotopapier
 - Getränkeverpackungen
 - Streichrohpapier
 - Kopierpapiere

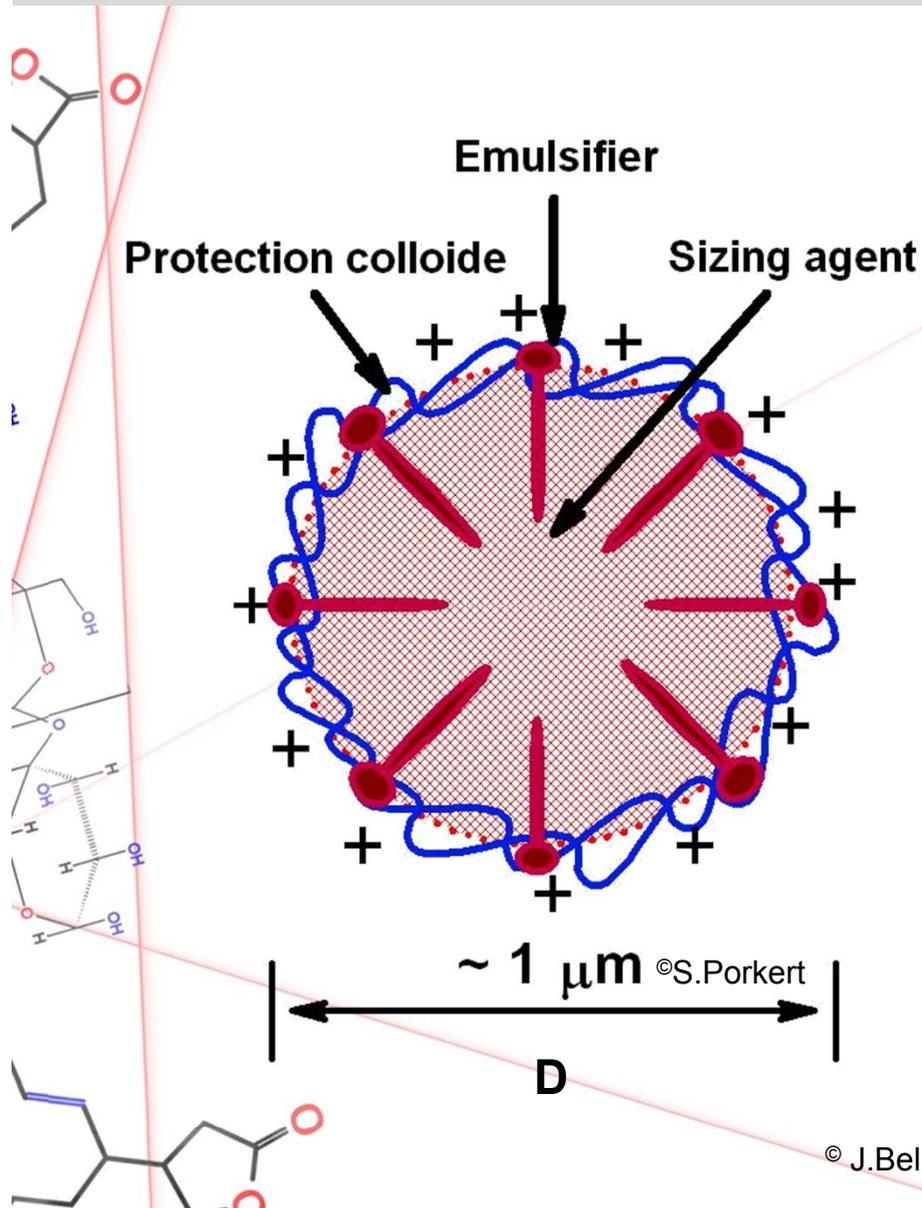
Oberflächenleimung:

- Mittlere bis hohe Hydrophobierung in den äußeren Lagen des Papiers/Kartons
- Benötigt für Papiersorten, die mittlerem Wasserkontakt ausgesetzt werden:
 - Streichrohpapiere
 - Verpackungspapier/-karton
 - verschiedene Druckpapiersorten

VERGLEICH DER LEIMUNGSARTEN

	Pros.	Cons.
<u>Masse</u> <u>Leimung</u>	<ul style="list-style-type: none"> + gleichmäßige Hydrophobierung + starke Hydrophobierung + Hydrophobierung der gesamten Papiermasse + geringe Kosten in der Umsetzung 	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Dosiermengen - hohe Verluste (Retention) - starke Wechselwirkungen - Hydrophobierung der gesamten Papiermasse
<u>Ober-</u> <u>flächen-</u> <u>leimung</u>	<ul style="list-style-type: none"> + ca. 100% Retention + geringe Wechselwirkungen mit anderen Additiven + geringer Verbrauch + kontrollierte Hydrophobierung + Teilleimung möglich + Festigkeitsgewinn (Stärke) 	<ul style="list-style-type: none"> - geringere Hydrophobierung - hohe Investitionskosten - nur Teilleimung - höherer Bedarf an Trocknungsenergie

AUFBAU VON EMULSIONSPARTIKELN (HARZ, AKD, ASA)

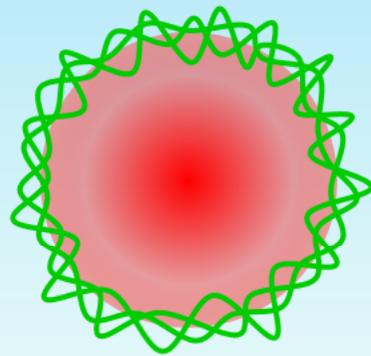


**Durchschnittliche
Emulsionspartikelgrößen (D):**

**Harz, AKD, ASA:
D~ 0,5 μm – 1,5 μm**

Querschnitt

Draufsicht



Emulsionspartikel

Faser

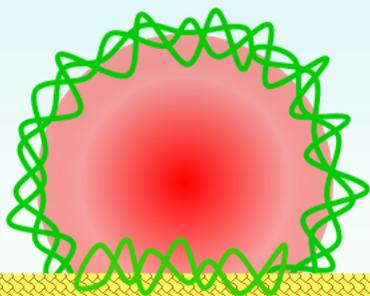
©S.Porkert

© J.Belle // S.Porkert

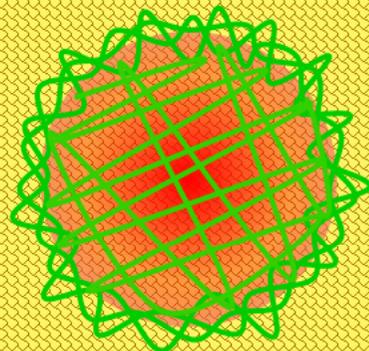
17.3.2015



Fixierung

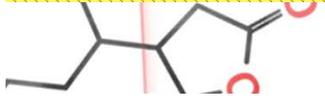


©S.Porkert



© J.Belle // S.Porkert

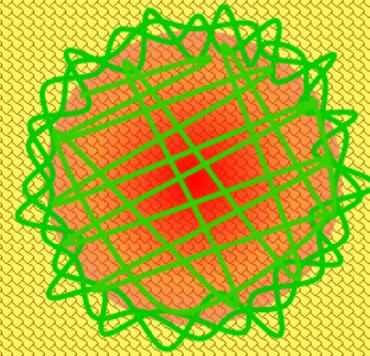
17.3.2015



Entwässern / Pressen



©S.Porkert

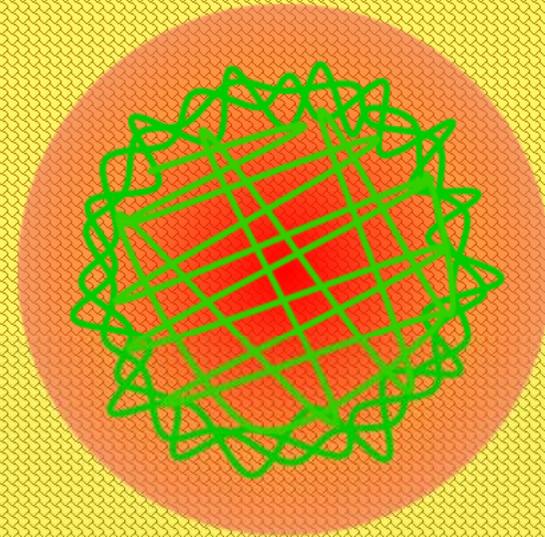


© J.Belle // S.Porkert

17.3.2015



Pressen / Trocknung



©S.Porkert

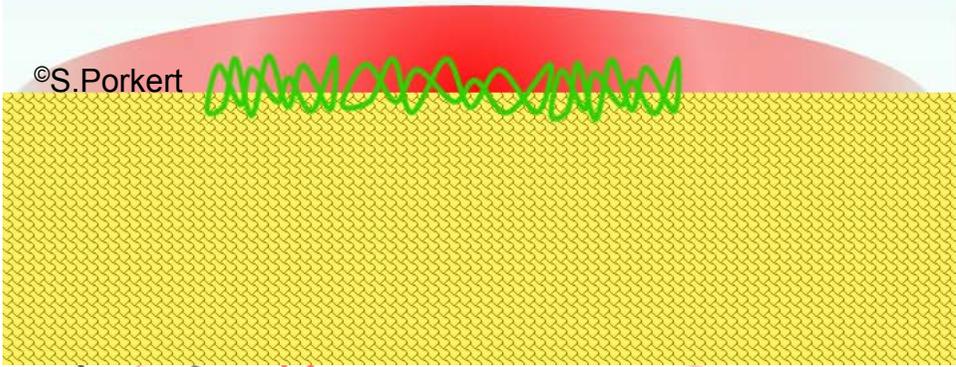


© J.Belle // S.Porkert

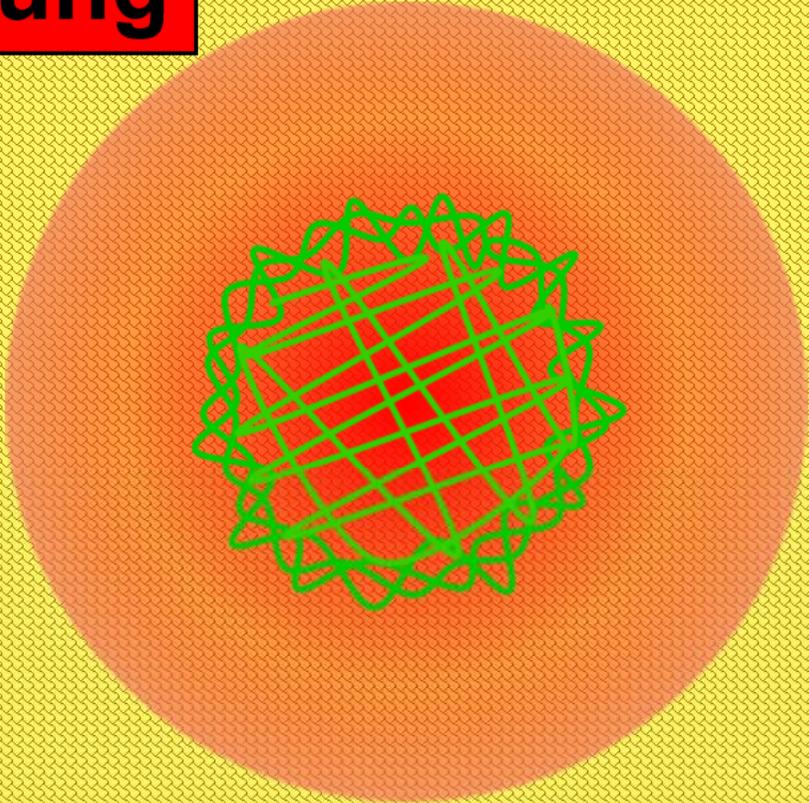
17.3.2015



Trocknung

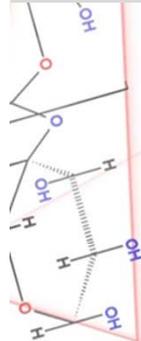


©S.Porkert





HARZLEIM

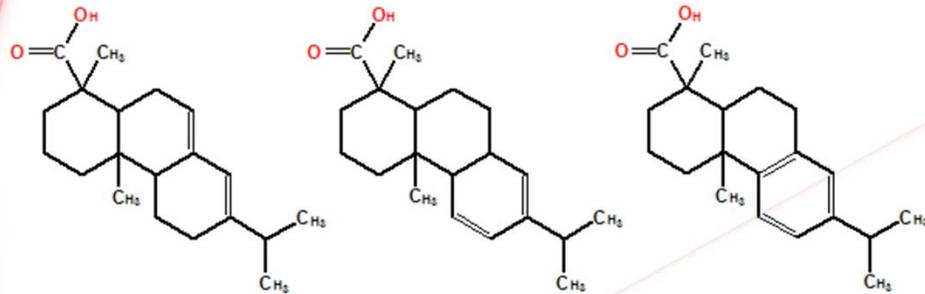


GRUNDLAGEN ZUM HARZLEIM

- Leimung der Papiermasse mit natürlichen Harzen und Alaun wurde durch Moritz Illig 1806 erfunden.
- Das Harz wird aus der Ablauge des Sulfat-Zellstoffprozesses (Tallharz), aus Wurzeln extrahiert (Wurzelharz) oder durch Anzapfen von Bäumen gewonnen.
- Zur Fixierung des anionischen Harzleims werden Aluminium Komponenten eingesetzt, welche einen sauren bis neutralen pH bei der Papierherstellung nach sich ziehen.

NATÜRLICHE HARZSÄUREN

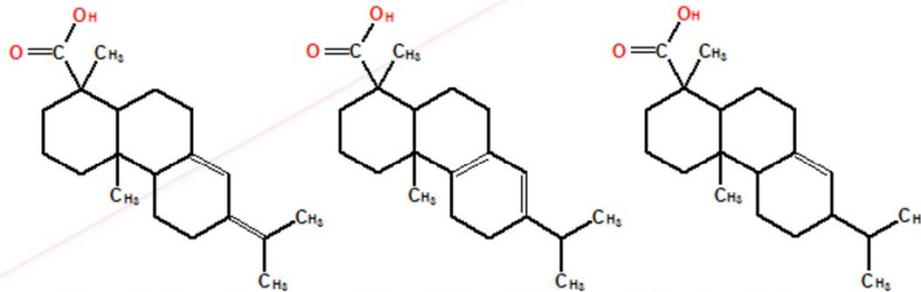
Abietin-Säure Gruppe



Abietic acid

Laevopimaric acid

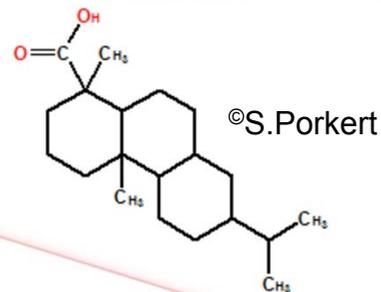
Dehydroabietic acid



Neoabietic acid

Palustrinic acid

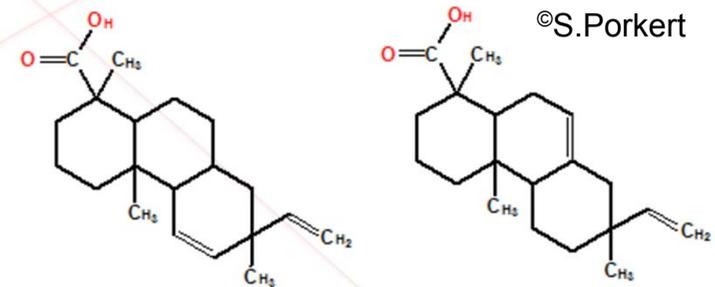
Dihydroabietic acid



Tetrahydroabietic acid

© J.Belle // S.Porkert

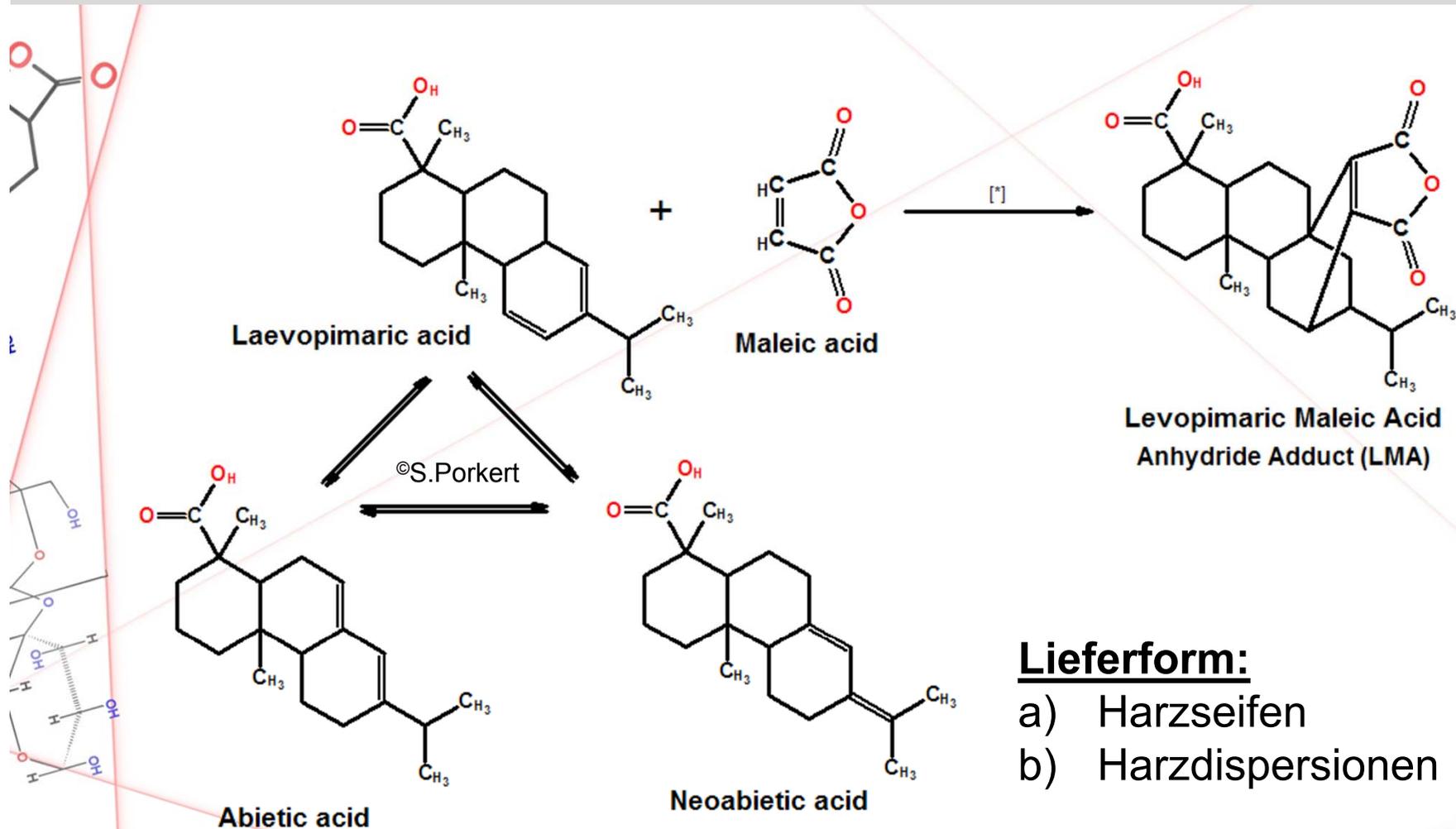
Pimar-Säure-Gruppe



Pimaric acid

Isopimaric acid

VERSTÄRKTE HARZLEIME

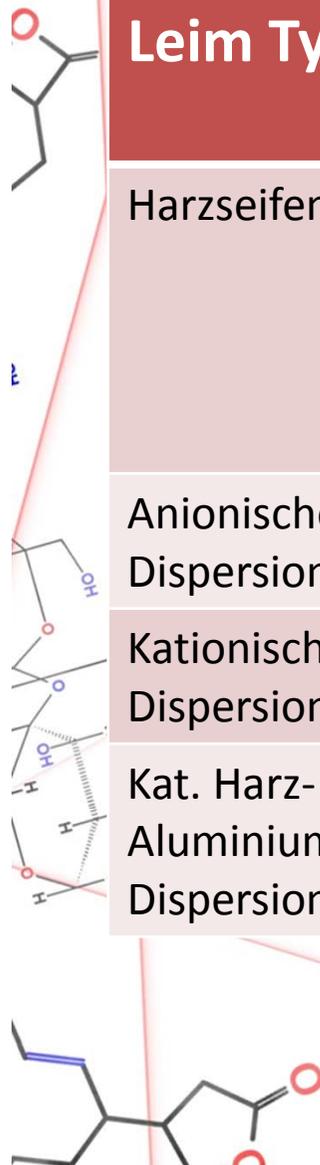


Lieferform:

- Harzseifen
- Harzdispersionen

[*]= Diels Alder [4_2] Cyclo Addition

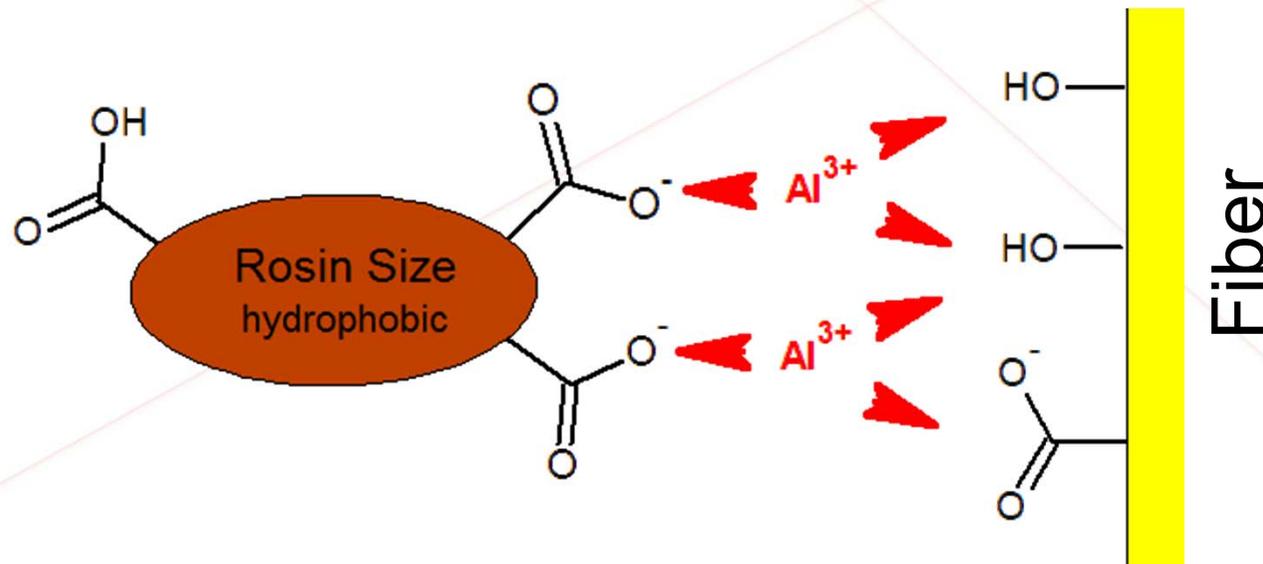
ÜBERBLICK HARZLEIMTYPEN



Leim Typ	Beschaffenheit	Trocken- gehalt
Harzseifen	wasserlösliche Leime Freiharzgehalt: 0 bis 30 % wasserlösliche Trockenleime Pasten niedrigviskose Lösungen	100 % 70 % 25 – 50 %
Anionische Dispersion	stabilisiert mit Kasein oder mit einem anionischen synthetischen Emulgatorsystem	25 – 40 %
Kationische Dispersion	stabilisiert mit einem kationischen Emulgatorsystem	25 – 40 %
Kat. Harz- Aluminiumsalz- Dispersion	Mischung aus einer kationischen Harzdispersion mit Aluminiumsalzen	25 – 35 %

HARZLEIM - MECHANISMUS

Mechanismus der Masseleimung mit Harzleim und Aluminiumsulfat bei niedrigen pH-Werten (**pH 4.5 – 6.0**)

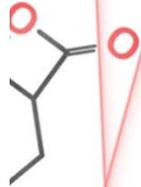


- Die Carboxylgruppen reagieren mit dem Aluminium in wässriger Lösung
- Aluminium reagiert mit den Carboxylgruppen auf der Faser Oberfläche
- Aluminium fixiert die Harzmoleküle auf der Faser
 - Bildung eines Faser-Aluminium-Harz-Säure Komplexes
- Dieser Komplex schmilzt und spreitet in der Trockenpartie und bildet eine hydrophobe Schicht auf der Faser Oberfläche

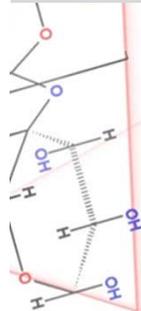
VOR UND NACHTEILE DER HARZLEIMUNG

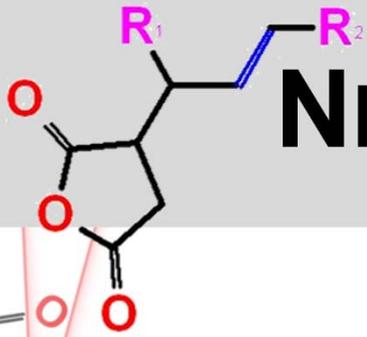


Vorteile	Nachteile
kostengünstiges Leimungssystem bei niedrigen pH-Werten	PM-Sauberkeit
Leimungsausreifung auf der PM	höhere Einsatzmengen
Leimungsgrad leicht steuerbar	keine gleichbleibende Leimung bei pH > 6,8
gute Yankee-Adhäsion	begrenzter Einsatz von CaCO ₃ als Füllstoff
kein negativer Einfluss auf die Rutschigkeit	
gute Verarbeitbarkeit	
Toner-Adhäsion stabil	



ALKENYL-BERNSTEINSÄURE-ANHYDRID ASA

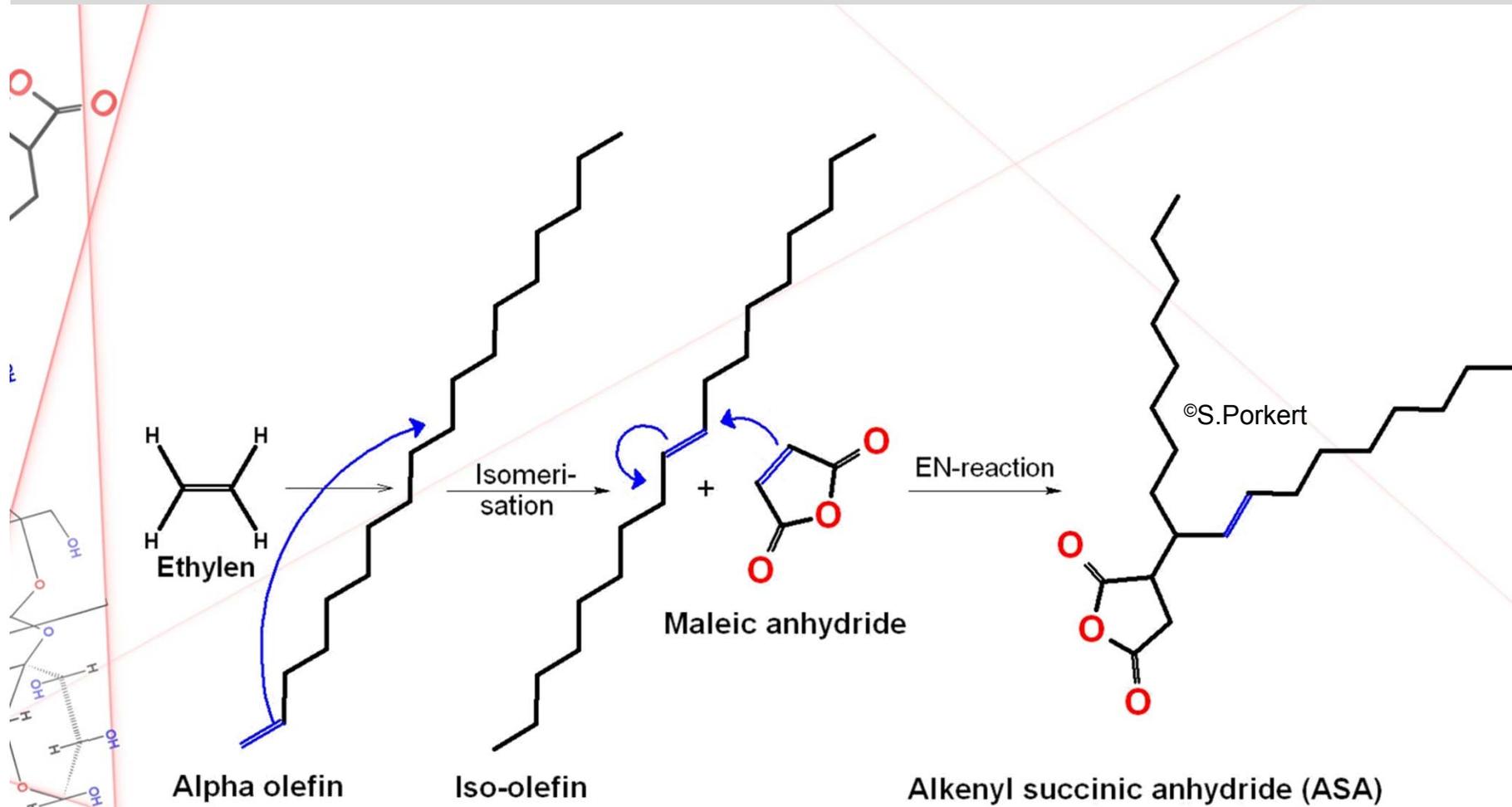




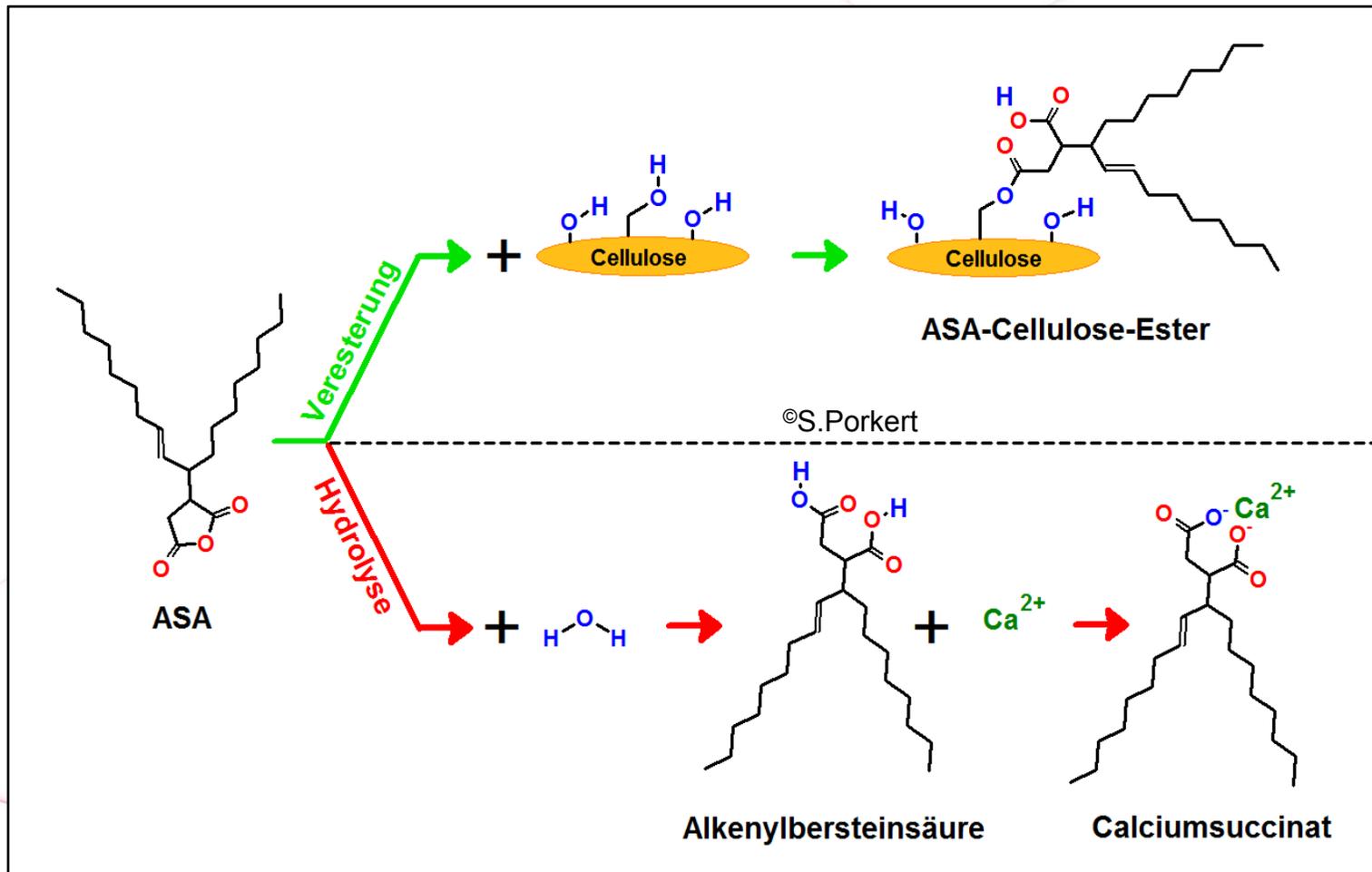
NEUTRALLEIMUNG MIT ASA

- ASA wird durch eine Umsetzung von Maleinsäure Anhydrid mit einem Olefingemisch hergestellt.
- Das Olefingemisch entsteht durch Isomerisierung eines Schnittes aus der technischen α -Olefinsynthese
- Das ölige Leimungsmittel wird (mangels Lagerstabilität der wässrigen Dispersion) in der Papierfabrik mit kationischer Stärke oder synthetischen Polymeren dispergiert und sofort eingesetzt.

ASA HERSTELLUNG

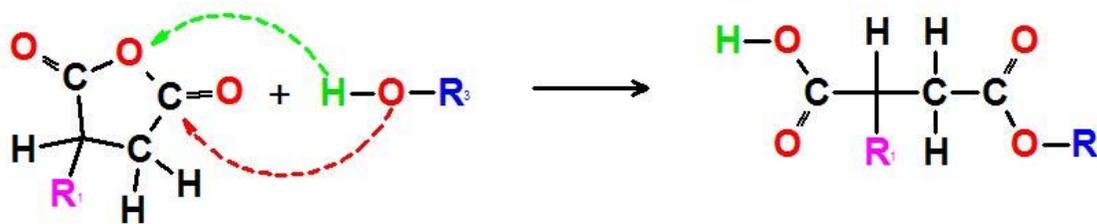


REAKTIONSMECHANISMUS VON ASA



AUSGANGSPUNKT- REAKTIONSTHERMODYNAMIK VON ASA

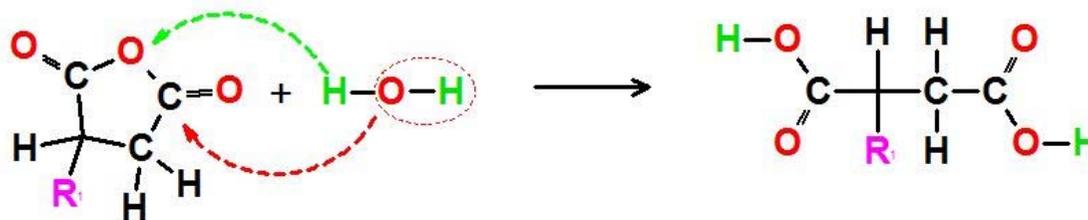
Veresterung



$$\Delta H_{\text{rel.}} = 0 \text{ kJ/mol}$$

©S.Porkert

Hydrolyse

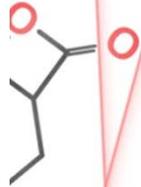


$$\Delta H_{\text{rel.}} = \pm 0 \text{ kJ/mol}$$

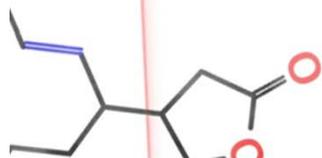
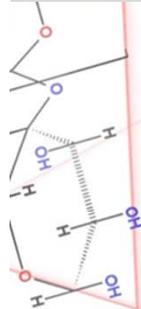
© J.Belle // S.Porkert

VOR- UND NACHTEILE DER ASA-LEIMUNG

Vorteile	Nachteile
schnelle Leimungsentwicklung	Emulgierung in der Papierfabrik <ul style="list-style-type: none">- hohe Investitionskosten- hoher Wartungsaufwand
alterungsbeständiges Papier	Hydrolyse des ASA
weniger Einfluss auf Rutschigkeit verglichen mit AKD	Ablagerungsrisiko <ul style="list-style-type: none">- bei harter Leimung- bei hohen Systemtemperaturen- bei hohem Füllstoffgehalt und schlechter Retention
niedrige Leimungskosten für einige Sorten	
bessere Leimungsabstufung verglichen mit AKD	
geringe pH-Wert Abhängigkeit – Einsatz von 5,0 bis 8,5 pH	
gute Leimung gegen heißes Wasser – (für die Herstellung von Gipsplattenkarton)	



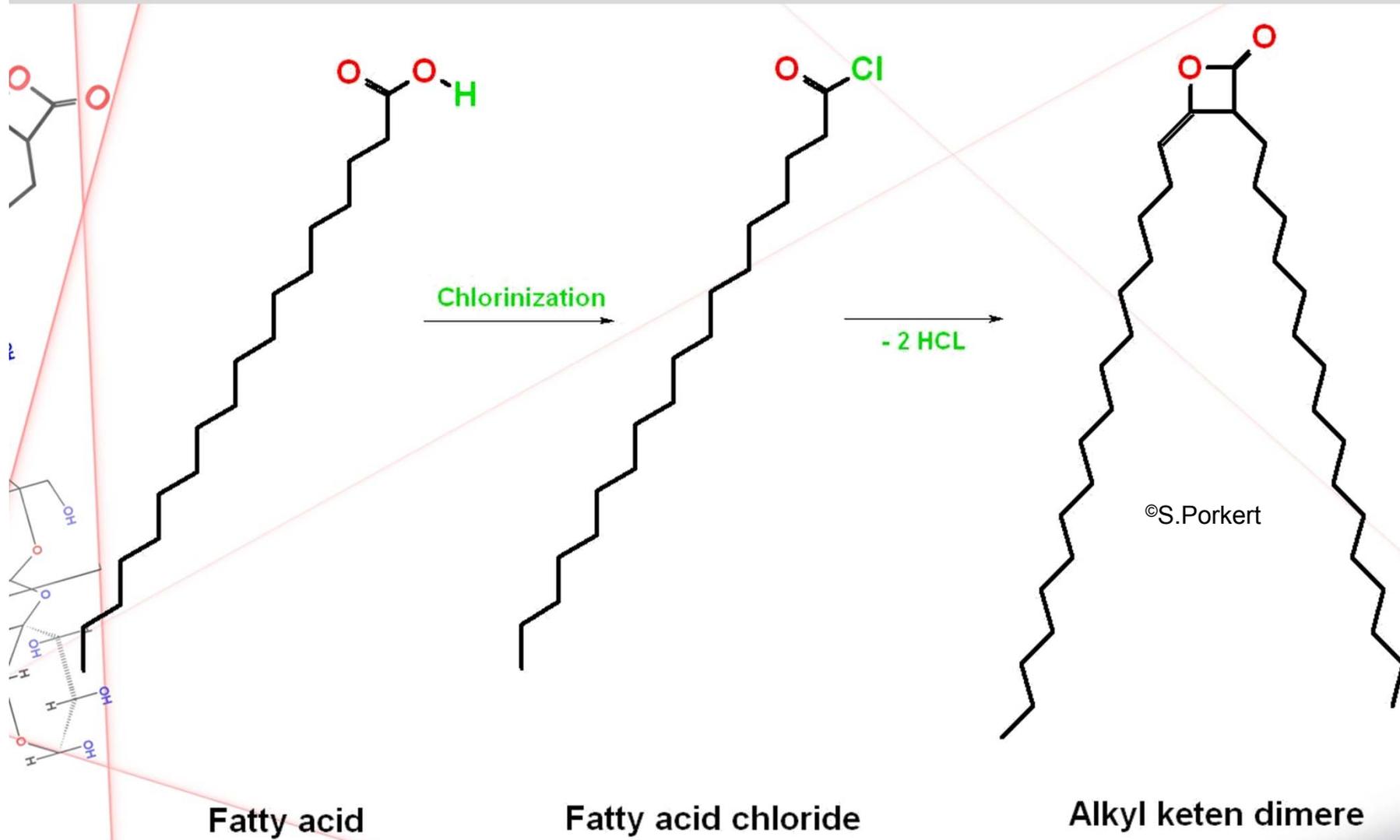
ALKYL-KETEN-DIMER AKD



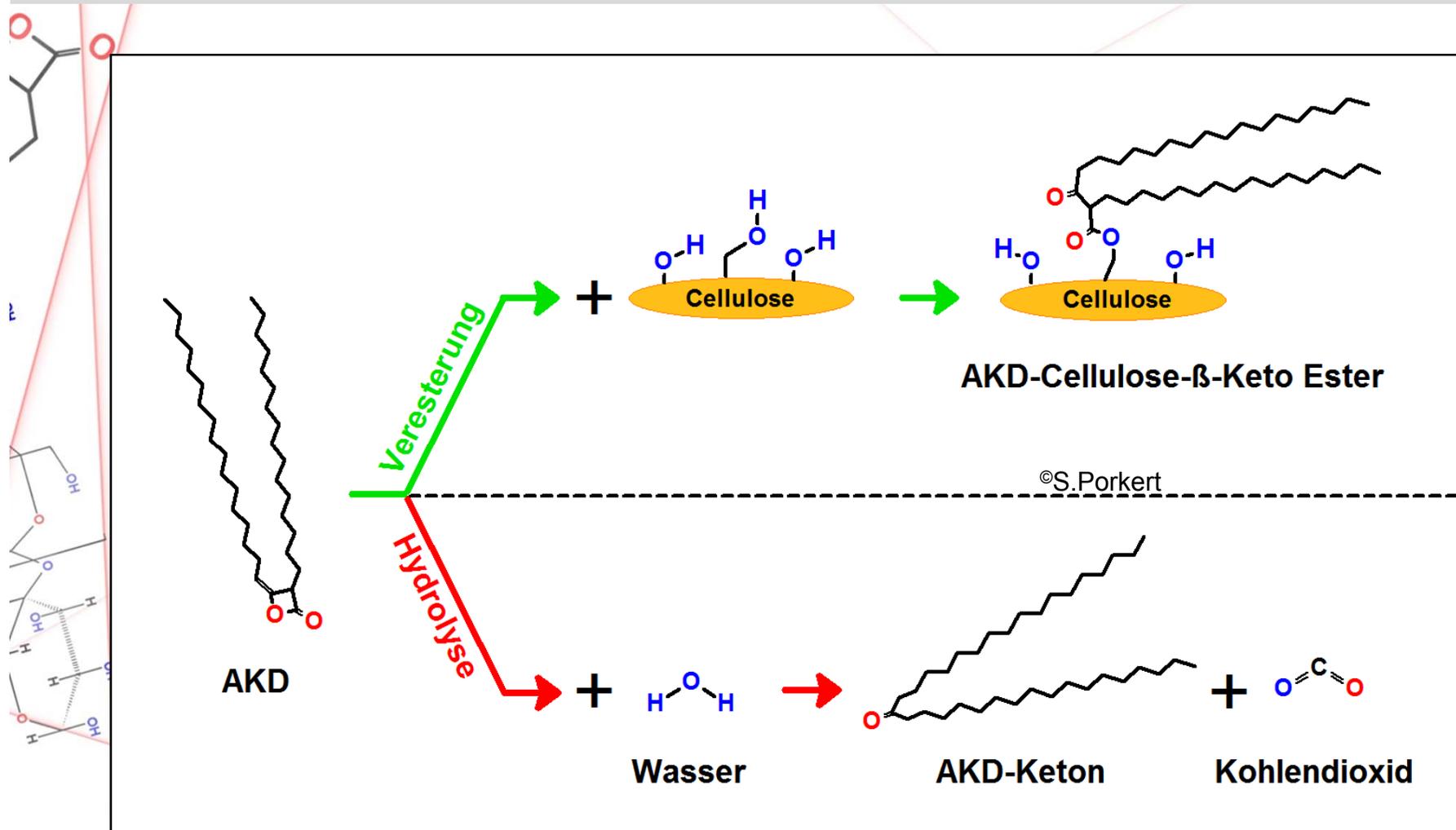
NEUTRALLEIMUNG MIT AKD

- AKD wird seit Mitte der 50er Jahre durch Dimerisierung von Fettsäurechloriden hergestellt.
- AKD wird mit kationischer Stärke oder Polymer dispergiert.
- Kationische Promotoren beschleunigen die Reife.
- AKD wirkt am besten im neutralen pH-Bereich.
- Teilleimungen lassen sich mit AKD kaum / schwer einstellen.
- Die volle Leimungswirkung stellt sich erst nach der Papiertrocknung und einer gewissen Lagerzeit (Reife) ein.

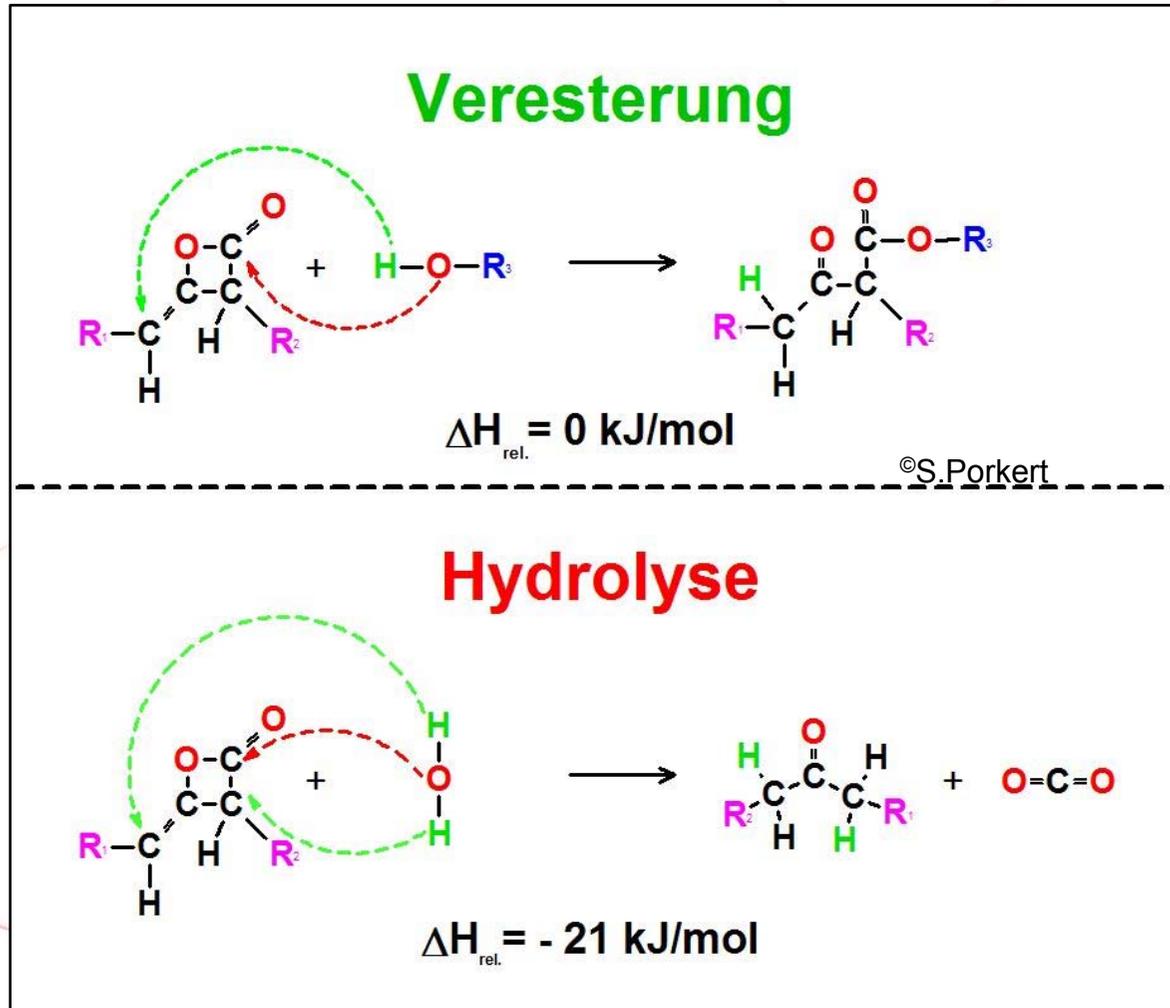
AKD HERSTELLUNG



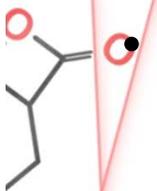
AUSGANGSPUNKT - REAKTIONSMECHANISMUS VON AKD



AUSGANGSPUNKT- REAKTIONS-THERMODYNAMIK VON AKD

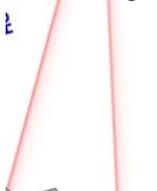


AKD TYPEN



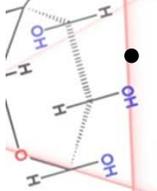
- Standard AKD

- Mischung von C16 / C18 Alkylketendimer
- Basis Palmitin- und Stearinsäure
- Schmelzpunkt ~ 50 °C



- Hochschmelzendes AKD

- Basis höhere Fettsäuren
- Stearinsäure (C18), Behensäure (C22)
- Schmelzpunkt ~55 °C (C18)
- Anwendung bei hohen Stofftemperaturen
- Spezialanwendung Fotopapier (C22)



- Flüssig AKD

- Basis Ölsäure oder Iso-Stearinsäure
- verminderte Neigung zu Ablagerungen auf PM
- keine Migration von kristallinen Hydrolyseprodukten
- schwächere Leimungseffizienz

VOR- UND NACHTEILE DER AKD LEIMUNG

Vorteile	Nachteile
Leichte Handhabung	hohe Mengen können zu Probleme bei der Verarbeitung führen (Rutschen)
Einfache Dosiereinrichtung	keine Sofortleimung außer bei promoterhaltigen Typen
Aterungsbeständiges Papier	Höheres Ablagerungsrisiko, wenn die Systemtemperatur im Bereich des Schmelzpunktes liegt
Gute Sauberkeit, wenn der richtige AKD Typ für die Systemtemperatur gewählt wird	Zugabemenge limitiert bei Kopierpapier wegen OCE Kopierer
Harte Leimung ohne Ablagern	Leimungsabstufung schwierig
Geeignet auch für füllstoffreiche Systeme	
Gute Leimung gegen Afnor Tinten (saure Tinten)	

REAKTIVLEIMUNG: WECHSELWIRKUNG MIT ADDITIVEN

kein Einfluss	<ul style="list-style-type: none">○ viele Biozide○ viele Farbstoffe○ Talkum
negative Wirkung	<ul style="list-style-type: none">- Entschäumer, Entlüfter- Dispergiermittel- Füllstoffe mit hoher spezifischer Oberfläche- Öl und Ölemulsionen- Filzreiniger (Tenside)
positive Wirkung	<ul style="list-style-type: none">+ Nassfestmittel (EPI)+ Retentionsmittel+ Fixiermittel+ Promotor (poly DADMAC)+ kationische Polymere (Stärke)

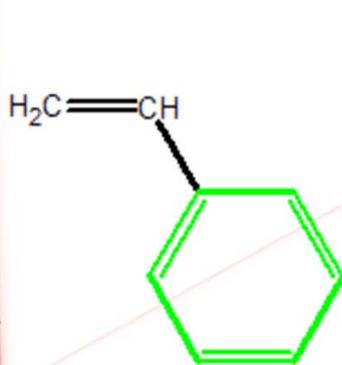
NEUTRALLEIMUNG MIT PLM

Die Eigenschaften von Polymeren Leimungsmitteln sind:

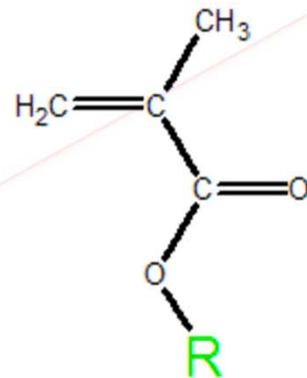
- polymere Substanzen die leimende Wirkung besitzen,
- unreaktive und reaktive Substanzen und
- anionisch, kationisch oder ungeladen.
- Eine Emulgierung durch eine Dispergierung ist vor der Anwendung (bei Herstellung) nötig,
 - kationische Stärke oder Polymere als Schutzkolloid
 - Emulgierhilfsmittel zur Einstellung der Partikelgröße
- Nutzung insbesondere als Oberflächenleimungsmittel zur zusätzlichen Leimung
 - häufig in Kombination mit der Masseleimung durch ASA, AKD oder Harz.

PLM: GRUNDBAUSTEINE

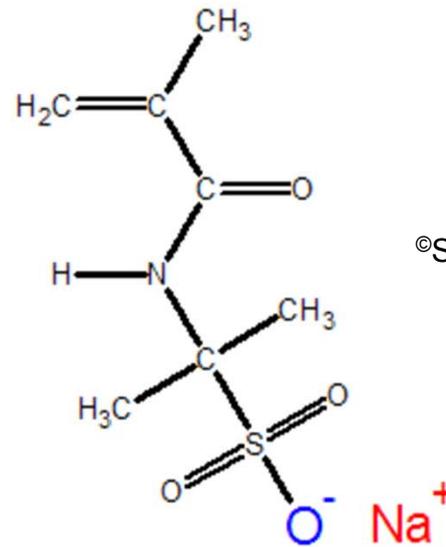
Styrene



Methacrylic acid ester

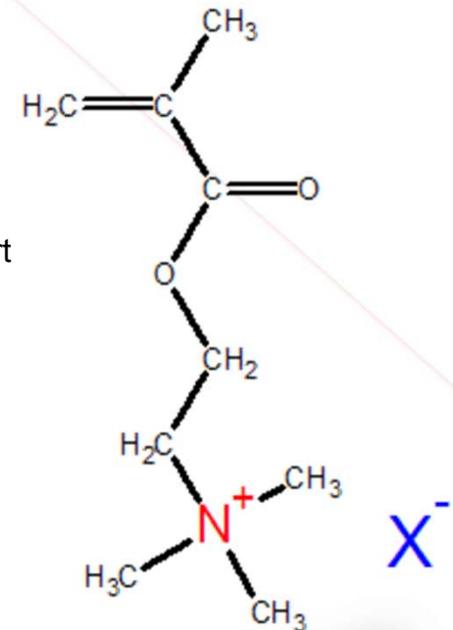


Sulfonized methacrylamides



©S.Porkert

Amino alkalized methacrylamides



VOR- UND NACHTEILE DER PSA LEIMUNG

Vorteile

schnelle Leimungsentwicklung

alterungsbeständiges Papier

bessere Leimungsabstufung
verglichen mit AKD

geringe pH-Wert Abhängigkeit –
Einsatz von 5,0 bis 8,5

keine Hydrolyse

gute Anpassungsmöglichkeiten an
Kundenanforderung

Nachteile

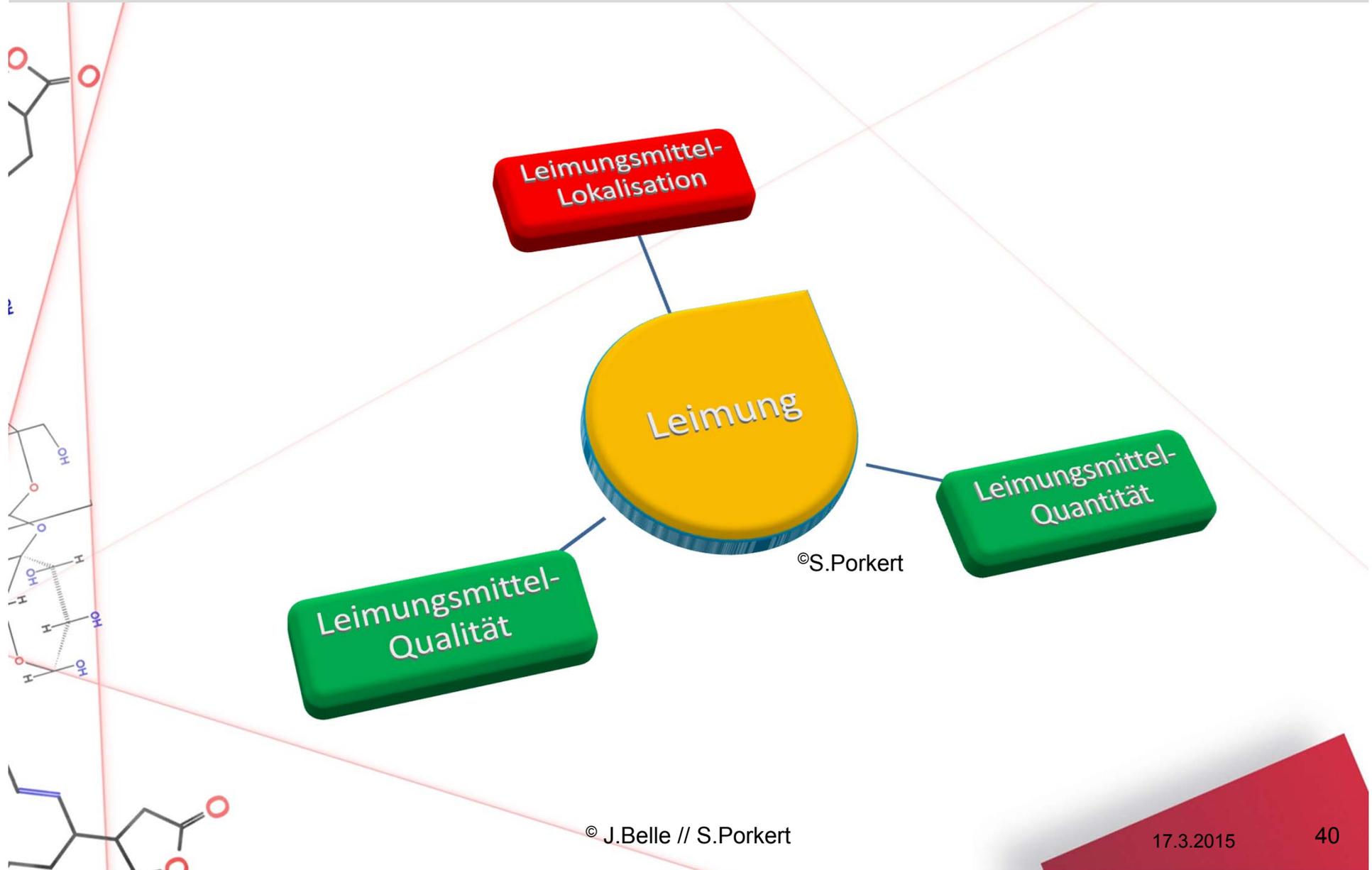
hohe Leimungskosten

Ablagerungsrisiko, bei höheren
Störstofffrachten

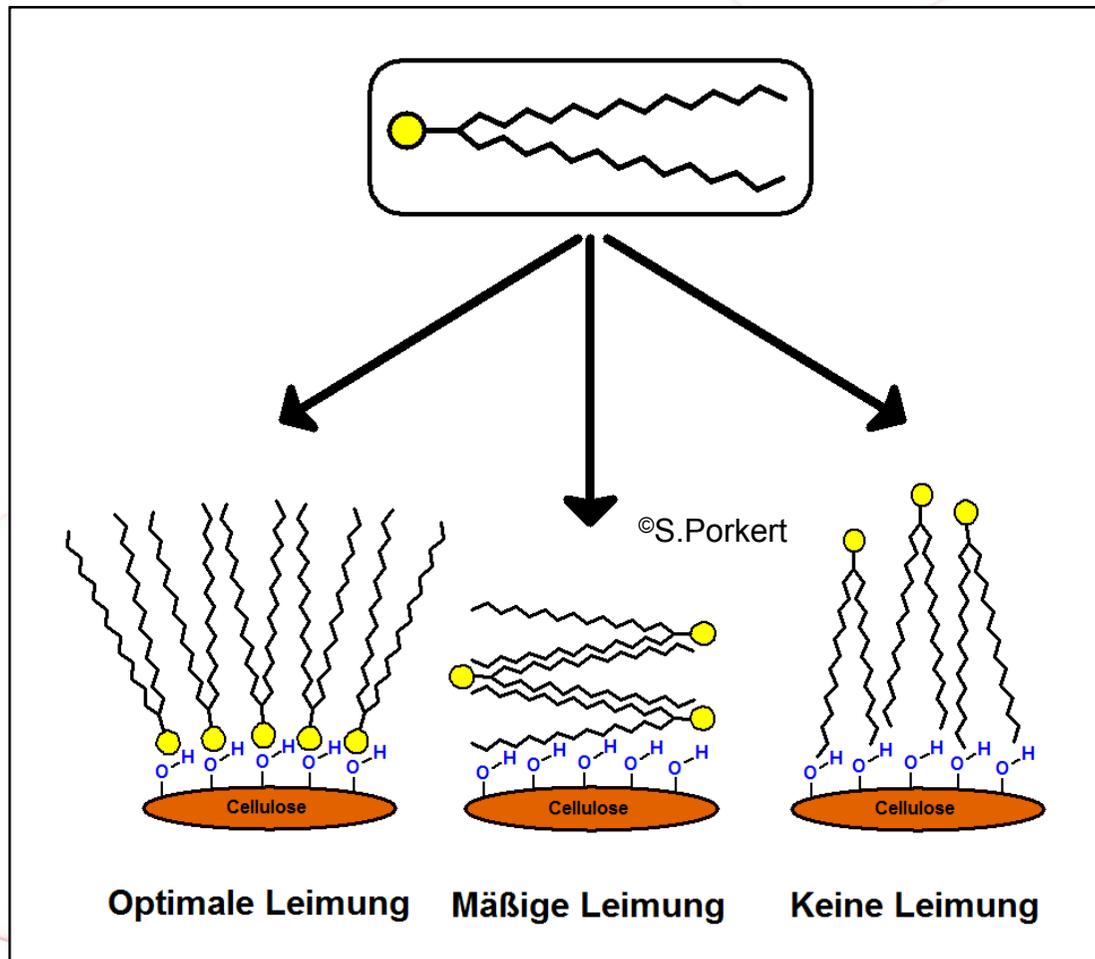
Oberflächenauftragsaggregat wird
benötigt

THEORETISCHE LEIMUNGS- HINTERGRÜNDE

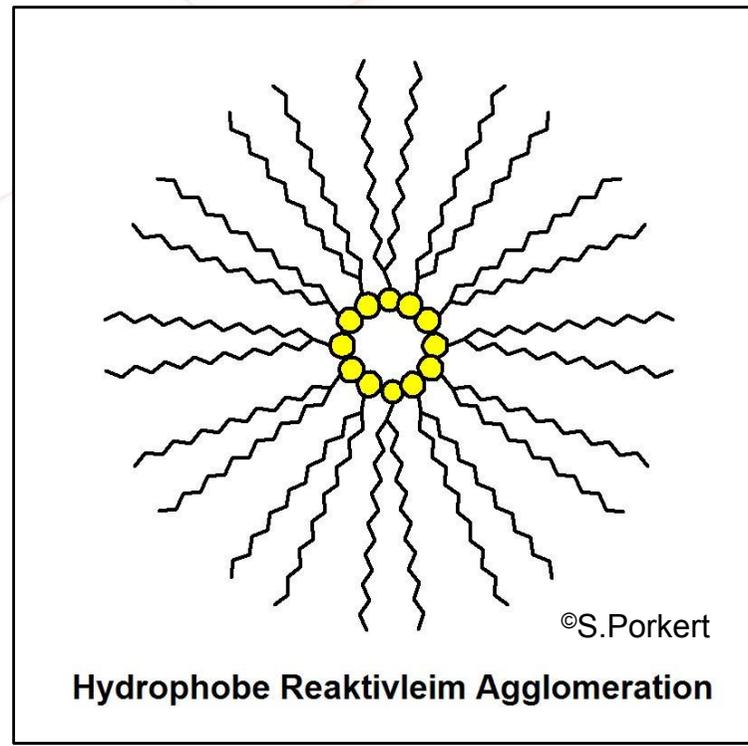
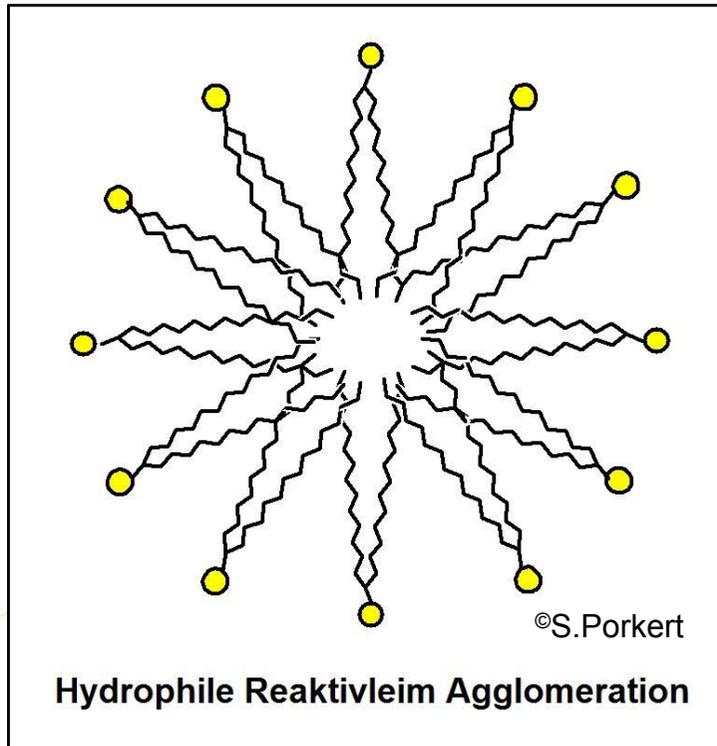
GRUNDBAUSTEINE DER LEIMUNG



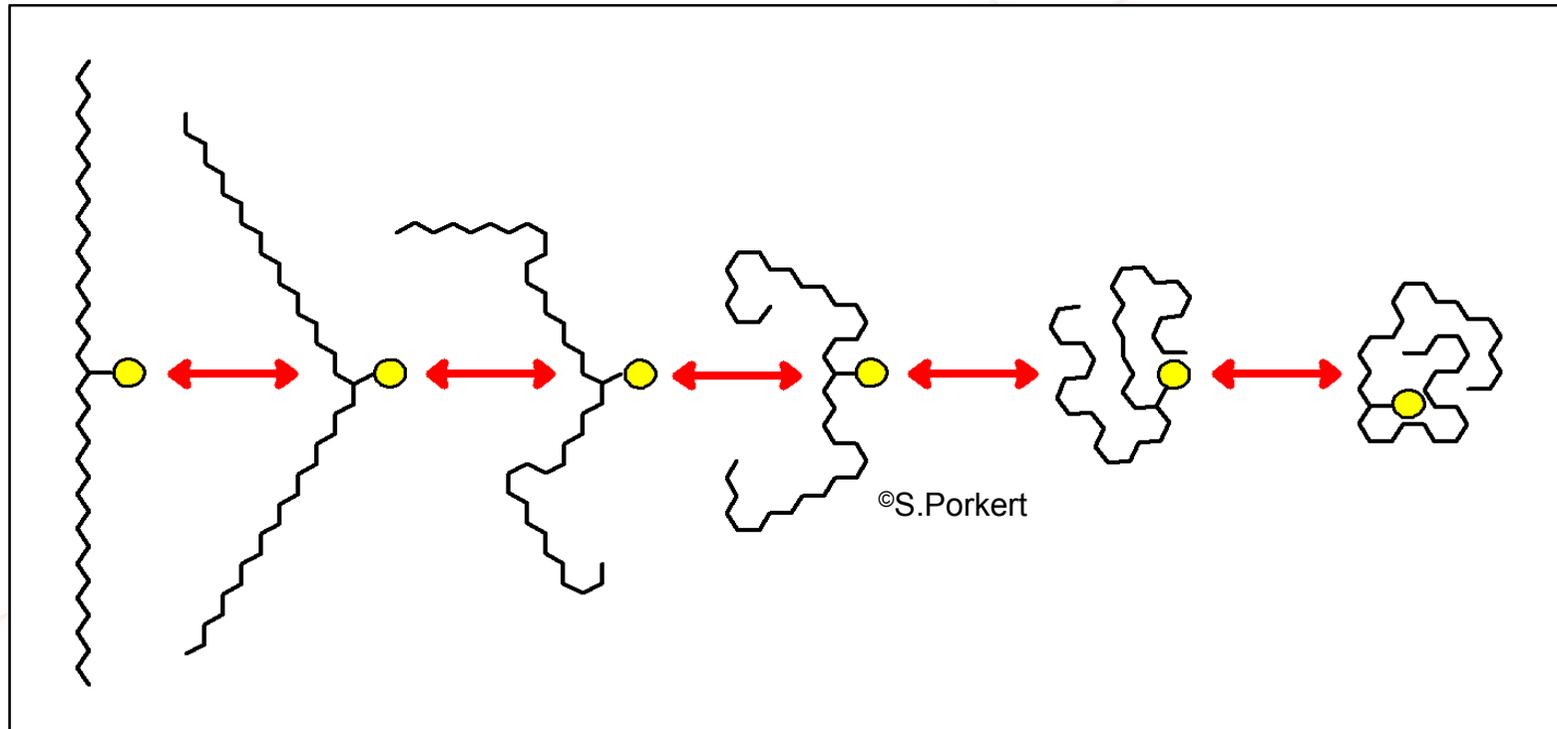
THESE - LEIMUNGSMITTEL ORIENTIERUNG



These- Intermolekulare Agglomeration

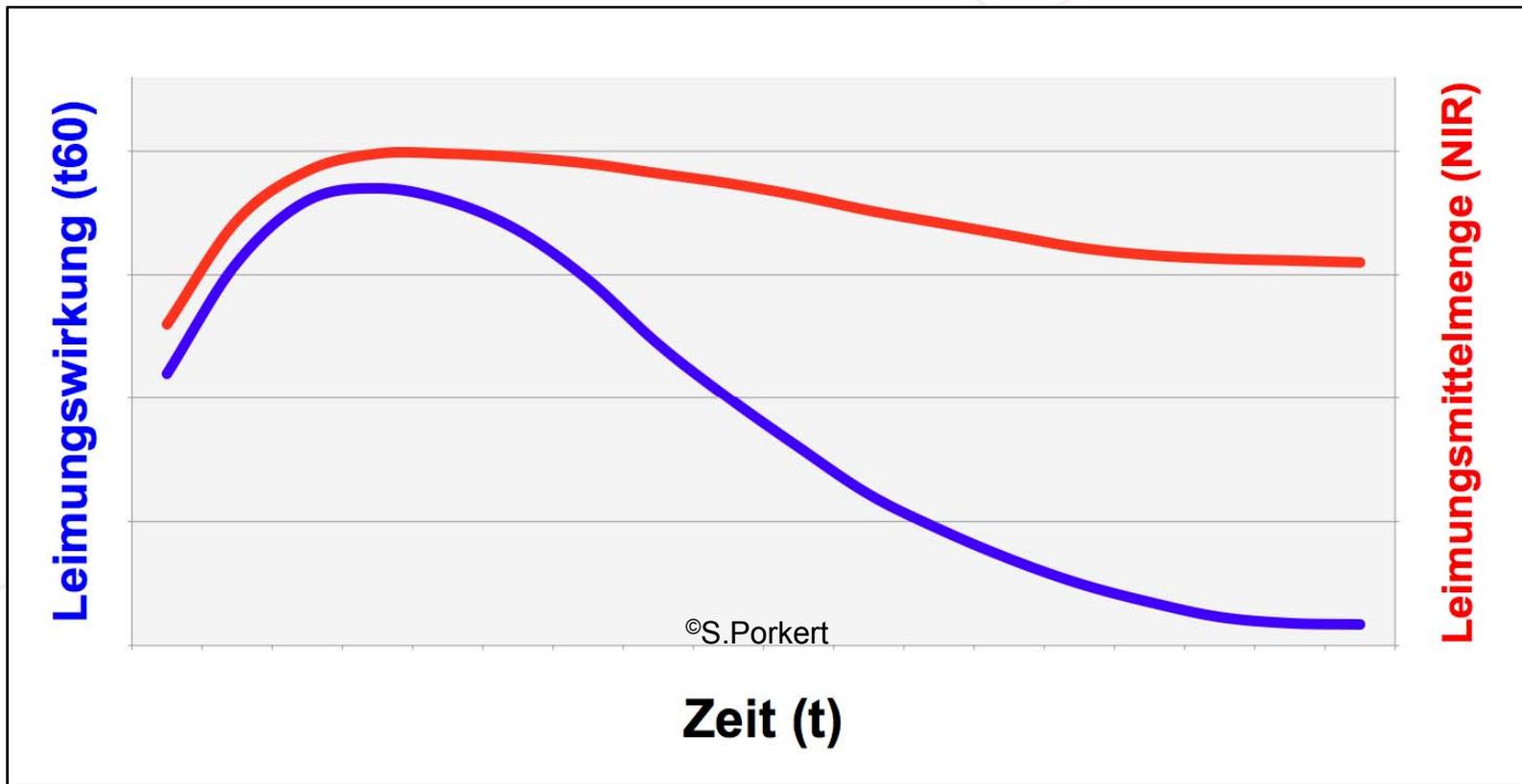


THESE – INTRAMOLEKULARE ORIENTIERUNG

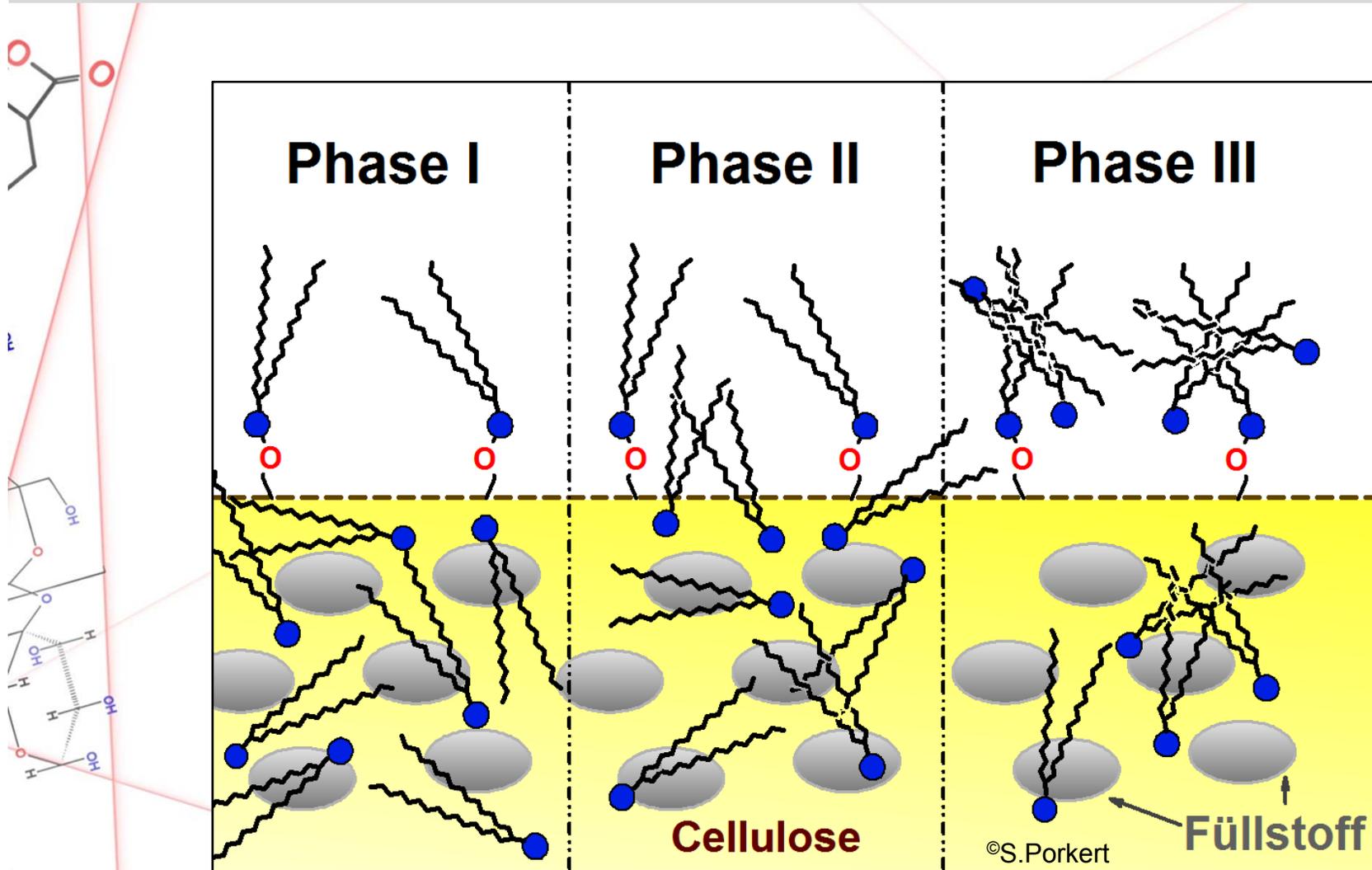


Leimungswirkung

FOLGETHESE – LEIMUNGSREVERSION



FOLGETHESE – LEIMUNGSREVERSION



ZUSAMMENFASSUNG MASSELEIMUNG

Products	pH range	Advantages	Disadvantages
a) Rosin soap + Al sulfate	4.8 - 5.2	- Instant sizing - Stock independent - Inexpensive	Only in acid medium
b) Rosin dispersion + cationic fixing agent	neutral	- Instant sizing - Stock independent	Expensive
c) Partially synthetic cationic rosin dispersion + Al sulfate, Na aluminate + retention aid	pseudo neutral < 6.8	- Instant sizing - Stock independent	Complicated, unstable system, sticky problems
d) ASA + cationic starch + appropriate retention system + low amount of Al sulfate	5.0 - 8.0	- Instant sizing - Stock independent	fast hydrolysis Sticky problems High dosage complexity On site emulsification
e) AKD (+ cationic starch) + appropriate retention system	7.4 - 8.0	- Alkali resistant	Instant sizing to limited extent Dependent of fibre and filler Sensitive to alum
f) PLM + appropriate retention system	4.5 - 8.0	- Instant sizing - Stock independent - Alkali resistant	High amounts required (only in internal sizing)
g) PLM + AKD	7.0 - 8.0	- Improved AKD retention - Improved runnability	Increased dosage complexity

VERGLEICH DER LEIMUNGSSYSTEME

	Dialkylketene AKD	Succinic acid anhydride, ASA	Polymeric sizing agents
Active substance	6 - 20 %	approx. 100 %	20 - 50%
Sizing	from machine to limited extent after ageing	from machine	from machine
Sizing gradation	no	no	yes
Influence of alum	Sizing ↓	Sizing ↑	Sizing ↑
pH sensitivity	yes	no	Yes
Sliding friction	↓	=	=
Foam	↑	↑	=
Application in delivery form	yes	no	yes
Storage stability - trade ware - on site emulsion	approx. 3 months	min. 1year few hours	approx. 1year

↓ decreased

↑ increased

= unchanged

© J.Belle // S.Porkert

LITERATUR

- Belle, J., Kappen, J., Goedsche, F., and Kuhrt, H. A. (2005). "Simulation-based control of the sizing rate of resin sized paper." *Prof. Papermak.*(no. 1), 4.
- Belle, J., and Brüning, F. (2006). "Sizing of Paper and Board." Steyrmühl Wet End Chemistry Seminar: The use of chemical additives and fillers in paper making, J. Belle and R. Grenz, eds., Ausbildungszentrum der Österreichischen Papierindustrie, Steyrmühl, Austria.
- Hoffmann, J. (2007). "Neutralleimungsmittel AKD und ASA." 13.MPS - Münchner Papierseminare, S. Kleemann, ed., IMPS-Management Ltd. , München.
- Alen, R. (2007). *Internal sizing of paper*, Finnish Paper Engineers Association.
- Martorana, E., Belle, J., and Kleemann, S. (2008). "Einflüsse auf die Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse von ASA-Emulsionen." Internationales Münchner Papier-Symposium, S. Kleemann, ed., Hochschule München, München, 38 S.
- Martorana, E. (2010). "Untersuchungen zur Papierleimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA)," Promotion, Technische Universität Dresden, Dresden.
- Martorana, E., Fischer, S., and Kleemann, S. (2010). "Neue Erkenntnisse zu Wechselwirkungen und Mechanismen bei der ASA-Leimung." *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 138(6), 11.
- Belle, J., Martorana, E., Jocher, M., and Kleemann, S. (2010). "Schnell-Methode zur Bestimmung von Leimungsmitteln." Internationales Münchner Papier Symposium, S. Kleemann, ed., Kleemann, S., München.
- Martorana, E. (2011). "Nachreife und Leimungsschwund - Neue interessante Effekte bei geleimten Papieren." *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 139(7), 532-539.
- Porkert, S., and Kleemann, S. (2013). "Optimierung der ASA Leimung." VDP, Bonn.
- Stumm, D. (2013). "Masseleimung - Vor- und Nachteile der Leimungssysteme Harzleim, AKD oder ASA." Wet-End-Prozesse: Effizienter Einsatz chemischer Additive, R. Grenz, ed., Papiertechnische Stiftung, München.
- Krolle, A. (2014). *Benetzbarkeit der Papieroberfläche - Eine Charakterisierung der Papieroberfläche zur Verbesserung der Papierverarbeitungsprozesse*, Dr. Hut, München.