

3496-50/301 et al.

125

BERICHT No. 9261

TITEL: PAPIERLEHMUNG MIT LUBEX.

VERFASSER: H.J. Tadema

DATUM: 24 April 1944

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
LABORATORIUM — AMSTERDAM

BERICHT NR.: 9261.

TITEL : Papierleimung mit Lubex.

VERFASSER : H.J.Tadema.

DATUM : 24. April 1944.

=====

Distribution: Rhenania Hamburg.
B.P.M. Haag.

BERICHT NR. 9261.

Titel : PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX.

Verfasser : H. J. TADEMA

Genehmigt von : G. H. VISSER

ZWECK DER UNTERSUCHUNG : Prüfung anwiefern das bei der Papierleimung verwendete Kolophonium durch Edeleanuextrakt von Schmieröl ersetzt werden könnte.

Orientierende Untersuchung nach der besten Bereitungsweise für einen daraus herzustellenden Papierleim.

ZUSAMMENFASSUNG : Aus früheren Untersuchungen war bekannt, dass Lubex, besonders wenn es mit Kolophonium emulgiert ist, leimende Eigenschaften besitzt. Zunächst wurde nun nach einer guten Emulgiermethode für Lubex gesucht. Daneben wurde geprüft welcher Edeleanuextrakt am besten ist und wie dieser noch verbessert werden könnte.

Von den erhaltenen Emulsionen wurde die leimende Wirkung überprüft, sowohl in kleinem Maszstab mit Laboratoriumversuchen wie in semitechnischem Maszstab auf verschiedene kleine Papiermaschinen. Dabei wurde gleichzeitig der Einfluss des Papiergrundstoffs eingehend untersucht.

Neben der Emulgierung mit Kolophonium, welche sich als die beste bewährte, wurden auch andere Emulgatoren geprüft, jedoch ohne günstiges Resultat.

Wir versuchten auf ganz anderem Wege das Lubex verwendbar zu machen, nämlich durch chemische Umsetzung in einen Stoff harzartiger Beschaffenheit. Auf diese Weise erhielten wir zwar ein gut leimendes Produkt, aber die Bearbeitung war für praktische Anwendung zu teuer.

SCHLUSS-
FOLGERUNG

: Das nachstehende Verfahren erscheint uns am günstigsten:

Der Edeleanuextrakt von schwerem Schmieröl in SO₂-Lösung mit Benzin in mehreren Stufen extrahieren. Das so erhaltene Konzentrat mit 20 Gew.-% Kolophonium unter gutem Rühren zusammenschmelzen. Diese Mischung noch warm in einen Emulgierapparat einfüllen und bei 60°C unter starkem Rühren 20%-ige KOH-Lösung zusetzen bis 90%-ige Verseifung von Lubex und Harz. Die erhaltene Wasser-in-Ölpaste abkühlen bis 40°C und dann weiter mit Wasser verdünnen bis eine höchstens 40%-ige Öl-in-Wasseremulsion erhalten ist.

Mit dieser Emulsion kann Braunschiff oder Natronkraftzellulose (etwa 1% Leimstoff) geleimt werden. Den Leim mit nicht mehr als 25 g Al₂(SO₄)₃ pro kg Trockenstoff präzipitieren, eventuell mit Schwefelsäure auf pH = 4,5 bringen. Die Leimung soll im Holländer bei möglichst hoher Faserkonzentration erfolgen.

PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX.

INHALT.	<u>Seite</u>
I. EINLEITUNG.	1
II. LUBEX-KOLOPHONIUM-EMULSIONEN.	2
1. Emulgierung	2
2. Präzipitierung der Lubexemulsion	6
3. Einfluss der Art Lubex	8
4. Einfluss der Fasersorte; Füllstoff; Farbstoff	9
5. Maschinenversuche	10
6. Geeignetste Arbeitsweise	11
III. EMULGIERUNG MIT ANDEREN SUBSTANZEN ALS KOLOPHONIUM.	12
IV. CHEMISCHE UMSETZUNG VON LUBEX.	13
V. UNTERSUCHUNGSMETHODEN.	15
1. Messung der Teilchengrösse von Emulsionen	15
2. Mikroskopische Beobachtung von Leimteilchen	16
3. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit, Leimfaktor.	18
4. Bestimmung des Harz- und Ölgehaltes von Papier.	19
VI. MUSTER PAPIER	
VII. DIAGRAMME.	

PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX

I. EINLEITUNG.

Wenn man aus gemahlenem Papiergrundstoff ein Blatt Papier anfertigt, so ist dies nicht ohne weiteres für Schreib- oder Packpapier geeignet. Man erhält dann ein poröses Material, das Wasser schnell durchlässt und auf dem Tinte ausfließt. Erst nach einer Bearbeitung, "Leimung" genannt, wird ein beschreibbares Blatt erhalten, das auch als Packpapier einen gewissen Widerstand gegen Durchdringen von Wasser bietet.

Ursprünglich machte man das Papier erst nach der Herstellung beschreibbar durch Tränken in einer Gelatinlösung. Gelatin ist ein tierischer Leim, daher die Bezeichnung "Leimung". Später, als mit durch die Anwendung der Papiermaschine eine wirtschaftlichere Leimungsmethode erforderlich wurde, ging man zur Verwendung von Kolophonium als Leimstoff über. Dieses natürliche Harz wird mit Hilfe von Alkali emulgiert und die Emulsion mit dem Papierfaserbrei gemischt. Durch Zusatz von Aluminiumsulfat wird darauf die Emulsion präzipitiert, wobei das Harz sich in äusserst fein verteiltem Zustand auf der Faser haftet. Stellt man aus dieser präparierten Faser ein Papierblatt her, so ist dies geleimt. Die Harzteilchen hemmen das Durchdringen von Wasser und das Ausfließen von Tinte.

Zweck dieser Untersuchung war, zu prüfen inwiefern das Kolophonium durch Edeleanuextrakt von Schmieröl zu ersetzen wäre. Ein solches Verfahren würde bestimmte wirtschaftliche Vorteile bieten, denn das ziemlich teure Harz könnte man dann ersetzen durch ein sehr billiges Produkt, wofür es ausserdem wenig andere gute Verwendungen gibt. Im Jahre 1938 wurde in unserem Laboratorium im Auftrag der Rhenania bereits einige Arbeit in dieser Richtung ausgeführt, aber ohne richtigen Erfolg.

Es ist erwünscht die Ersetzung des Kolophoniums derart vorzunehmen, dass das Herstellungsverfahren des Papiers selbst nicht verändert zu werden braucht. Es würde sich sogar empfehlen aus dem Lubex eine Emulsion zu bereiten, die auf dieselbe Weise wie die übliche Kolophoniumemulsion angewandt werden könnte. Wir haben denn auch zunächst nach einer guten Emulgierungsmethode für das Lubex gesucht. Nachdem diese gefunden war, haben wir weiter geprüft welcher Edeleanuextrakt am besten wäre und inwiefern dieser durch eine einfache Bearbeitung noch verbessert werden konnte.

Als Emulgator bewährte Kolophonium sich am besten. In Kapitel II wird eine Übersicht der mit Lubex-Kolophoniumemulsionen erzielten Resultate gegeben, wobei gleichzeitig der Einfluss des Grundstoffes (Öl sowie Papierfaser) besprochen wird. Dort wird auch die unserer Meinung nach günstigste Arbeitsmethode angegeben.

In Kapitel III sind die Resultate mit anderen Emulgatoren als Kolophonium kurz aufgenommen.

Wir versuchten auch das Lubex durch chemische Umsetzung direkt emulgierbar zu machen. Dies stellte sich zwar grundsätzlich als möglich heraus, war aber für praktische Anwendung viel zu teuer. Kapitel IV gibt eine Übersicht dieser Versuche.

Da diese Untersuchung einige Prüf- und Messmethoden erforderlich machte, die ausserhalb der normalen Analyse fallen, geben wir unter V einige Vorschriften für diese Sondermethoden.

Wir haben besondere Sorgfalt verwendet auf eine möglichst feine Emulgierung, weil dadurch die Stabilität der Emulsionen sehr gefördert wird. Wir stellten fest, dass, im Gegensatz zu der üblichen Meinung, die Feinheit der Emulsion keinen direkten Einfluss auf die Leimung hatte. Die feinsten Emulsionen, die wir erhielten, hatten einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 65 μ , so dass man diese bereits zu den kolloidalen Verteilungen rechnen dürfte.

Die in diesem Bericht zusammengestellten Untersuchungen sind ausführlicher in den Rhenania-Berichten vom Mai 1942 bis September 1943 unter V: Papierleimung beschrieben.

II. LUBEX-KOLOPHONIUMEMULSIONEN.

1. Emulgierung.

Wenn Kolophonium für die Verwendung als Papierleim emulgiert wird, löst man das Harz zunächst in einem konzentrierten Alkali. Durch Verdünnung mit Wasser dieser konzentrierten (wahrscheinlich kolloidalen) Lösung bereitet man die Emulsion. Dabei wird das gelöste Resinat hydrolysiert und das freie Harz schwebt als äusserst feine Teilchen im Wasser. Wir fanden einen Teilchendurchmesser von etwa 0,1 μ . Es steht fest, dass mit Harzemulsionen, gröber als 1 μ , nicht gut mehr geleimt werden kann. Wir haben also auch eine feinstmögliche Verteilung des Lubex angestrebt.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Ölphase	Emulgator	Wasserphase	Teilchendurchmesser.')
29	Firnagral	5% Kolo- phonium	KOH 10%	100 μ (10^6 mm)
32	"	"	NaOH 7%	230 "
33	"	"	NH ₄ OH 6%	220 "
114	Firnagral- Destilla- tionsrück- stand	20% Kolo- phonium	KOH 10%	68 "
123	"	"	NaOH 7%	120 "
124	"	"	NaOH 14%	120 "

d. Konzentration der Lauge :

Die Konzentration der Lauge ist einer der wichtigsten Faktoren bei der Emulgierung. Wir fanden, dass diese für KOH zwischen 10 und 20 Gew. % liegen soll. Besonders eine zu niedrige Konzentration erwies sich als ungünstig, wie aus den Daten von Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2

Versuch Nr.	Ölphase	Emulgator	Wasserphase	Teilchendurchmesser.
19, 21	Firnagral	10% Kolo- phonium	KOH 0,2%	keine Emulsion
25	"	"	" 5%	330 μ
14, 22	"	"	" 10%	120 "
23	"	"	" 20%	180 "
24	"	"	" 30%	300 "
18, 20	"	"	" fest	keine Emulsion
116, 135	Firnagral- Destilla- tionsrück- stand	20% Kolo- phonium	" 5%	135 μ
118	"	"	" 8%	130 "
113, 114	"	"	" 10%	72 "
119	"	"	" 15%	74 "
117	"	"	" 20%	70 "

') Siehe für die Bestimmung der Teilchengröße V.1.

e. Laugenmenge :

Auch das Verhältnis Alkali : Kolophonium ist sehr wichtig. Wir fanden die günstigsten Bedingungen bei äquivalenten Mengen, also bei 100% Verseifung des Harzes (siehe Tabelle 3). Wenn jedoch etwas mehr als 100% Alkali benutzt wird, reagiert die Emulsion nachträglich stark alkalisch, was einen schlechten Einfluss auf die Stabilität hat. Wir empfehlen also, soviel Alkali zu nehmen, dass das benutzte Kolophonium für etwa 90% verseift wird.

Emulgierung von Firnagral-Destillationsrückstand mit 20% Kolophonium und verschiedenen Mengen 10%igem KOH.

Versuch-Nr.	Menge KOH	Teilchendurchmesser	pH-Emulsion
138	25%	870 m μ	9,6
137	50%	108 "	9,7
113, 114	100%	72 "	9,9
142	110%	115 "	12,0
141	140%	129 "	12,2
139	200%	108 "	12,2

f. Rühren :

Wir haben bereits erörtert, dass man bei der Emulgierung zwei Stufen im Verfahren unterscheiden kann, nämlich erst die Bereitung der Wasser-in-Öl-Emulsion und danach deren Umschlag. Während der ersten Stufe muss möglichst kräftig gemischt werden. Wir haben die Mischung durchgeführt in einem zylindrischen Apparat mit zentralem Schaufelrührer, der zwischen einigen festen Schaufeln hindurchdreht. Dabei stellte sich heraus, dass die erreichte Teilchengrösse nach Verdünnen der Emulsion umgekehrt proportional mit der Rührgeschwindigkeit während der ersten Phase der Emulgierung war. Die Rührgeschwindigkeit während der zweiten Stufe hatte wenig Einfluss. Wir konnten sogar noch sehr gute Emulsionen erhalten indem wir die Wasser-in-Öl-Paste, die nach der ersten Stufe der Mischung entstanden war, ohne weiteres in Wasser brachten. Anwendung einer Kolloidmühle für die erste Stufe des Verfahrens blieb erfolglos, da die Masse zu

viskos war.

Während der ersten Stufe der Emulgierung muss die Lauge langsam und allmählich zugegeben werden; bei der weiteren Verdünnung mit Wasser kann das Mischen verhältnismässig schnell erfolgen.

g. Temperatur:

Es ist erwünscht die Temperatur des Öl-Harz-Gemisches derart zu regeln, dass es sich noch gerade gut verteilen lässt (einige Grade über dem Schmelzpunkt R&B). Wählt man die Temperatur zu niedrig, so erzielt man keine Emulgierung der zuzusetzenden Lauge; ist die Masse zu heiss, so ist sie auch zu dünn und dann wird die Emulgierung durch zusammenfliessen von einmal gebildeten Emulsionstropfen nachteilig beeinflusst. Für Firnagral-Destillationsrückstand mit 20% Kolophonium fanden wir die beste Emulgierung wenn wir bei 60° C anfangen und nach Zusatz der ganzen KOH-Lösung auf 40° abkühlen liessen. Dann wurde das Wasser zugetröpfelt, wobei die Temperatur langsam weiter fiel.

Für Firnagral Destillationsrückstand oder Firnagral-SO₂-Konzentrat, womit unserer Meinung nach die beste Leimung erzielt werden kann, möchten wir folgenden Vorgang empfehlen :

zusammen

Schmelz das Lubex mit 20 Gew.% Kolophonium unter gutem Rühren. Bringe diese Masse noch heiss in den Emulgierapparat und fange bei 60° C an ein 20%ige KOH-Lösung zuzugeben. Davon soll insgesamt soviel benutzt werden, dass das Kolophonium aus der Mischung für 90% verseift werden kann (dabei genau den Gehalt der Lauge und die Säurezahlen von Lubex und Kolophonium berücksichtigen). Füge die Lauge langsam zu und rühre so kräftig wie möglich. Kühle die erhaltene Wasser-in-Öl-Paste bis auf 40° C ab und füge dann soviel Wasser hinzu, dass eine Emulsion von höchstens 40% Ölkonzentration erhalten wird. Der Zusatz von Wasser kann ziemlich schnell erfolgen, vorausgesetzt, dass gerührt wird.

2. Präzipitierung der Lubexemulsion:

Eine Kolophoniumemulsion wird gewöhnlich auf der Faser mit Al-sulfat präzipitiert. Dabei geht man bis zu einem pH des verdünnten Faserbreis von 4,5 - 6, abhängig von der Fasersorte. Wir stellten fest, dass die Lubex-Emulsionen im allgemeinen etwas mehr Al-

sulfat nötig haben. Mit gebleichter Sulfitzellulose, die bei einem p_H von 4.5 verarbeitet werden kann, erfahren wir keine Schwierigkeiten, aber Kraftzellulose ergab Komplikationen. Besonders auf der in Amsterdam benutzten Rundsiebmaschine wurde das Papier schlecht, wenn bei einem p_H unter 6 gearbeitet wurde. Es traten viele dünne runde Stellen im Papier auf, entstanden durch die Haftung von Luftbläschen auf dem Sieb. Dies wurde wiederum ermöglicht durch das Fettwerden des Rundsiebs durch abgesetztes Harz. Diese Erscheinung trat auch auf bei der Verarbeitung von ungeleimtem Papier, so dass sie auf den hohen Harzgehalt des verwendeten Grundstoffes zurückzuführen ist. Bei einem p_H von 6 trat sie nicht mehr auf, aber dabei wird die Emulsion nicht genügend präzipitiert.

Wir fanden dafür die folgende Lösung: Der Papierstoff wird im Holländer mit der benötigten Menge Emulsion gemischt. Diese wird mit Al-Sulfat präzipitiert, aber mit nicht mehr als 25 g per kg trocknen Stoff. Wenn nämlich zu viel Al in das Papier gelangt, wird die Wasserdurchlässigkeit ungünstig durch anwesendes Al (OH)₃ beeinflusst. Insoweit nötig wird der p_H im Holländer durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure auf 4.5 gebracht, wobei die Emulsion genügend präzipitiert.

Beim Verarbeiten auf der Maschine stellt das zirkulierende Wasser sich auf einen p_H von 5 ein, also 0.5 alkalischer als der Faserbrei. Offenbar nimmt das Papier vorzugsweise saure Bestandteile aus der Lösung auf. In dieser Weise war es möglich auch mit Kraftzellulose ein gut geleimtes Papier anzufertigen.

Übrigens sind die Lubex-Emulsionen sehr stabil. So fanden wir bei einer 0.04%igen Emulsion mit Teilchengrösse 0.12 μ keine Ausflockung bei Zusatz von HCl bis 1/40 n oder Al₂(SO₄)₃ bis 1/80 n. Das in dieser verdünnten Emulsion anwesende KOH hatte nur eine Normalität von 0.00013. Ein hundertfaches Übermass an HCl oder Al ergab also keine Koagulation! Wenn jedoch Sulfitzellstoff vorhanden war, konnte schon mit der fünffachen Menge Al (bezogen auf das KOH der Emulsion) das Ganze präzipitiert werden.

Obwohl die beschriebenen Emulsionen nicht leicht koagulieren, haben sie mitunter eine Neigung sich zu setzen. Es stellte sich heraus, dass unter bestimm-

ten Umständen die Emulsionsteilchen zu Konglomeraten von 10^5 - 10^6 Stück zusammenballen, die zu Boden sinken. Schliesslich zeigt die Emulsion dann zwei Schichten, deren obere nahezu klar ist. Durch leichtes Schütteln wird sie jedoch gleich wieder homogen, während bei Verdünnung die Konglomerate auseinanderfallen und die Emulsion ihre normale feine Verteilung bekommt. Es ergab sich, dass diese Erscheinung hauptsächlich bei zu starker alkalischer Reaktion auftritt. Wenn man die Emulgierung mit einem Übermass Alkali ausführt, erhält man schliesslich eine Emulsion mit einem p_H von 12 oder mehr (siehe Tabelle 3), die stark die genannte Neigung zum Zusammenballen hat. Wenn der p_H unter 9.5 kommt, tritt die Erscheinung nur in geringem Masse auf. Viel niedriger als 8 darf man den p_H wieder nicht machen, denn sonst fängt die Emulsion an durch Koagulation instabil zu werden. (durch Ladungsverlust der Teilchen).

Wenn man eine Emulsion erhalten hat, die zu stark alkalisch ist, so kann man den p_H auf den richtigen Wert einstellen durch Zusatz von etwas sehr schwacher Säure. Das geeignetste Mittel ist Einführen von Kohlensäure bis zu einem p_H von 8-9. Auch durch Zusatz einiger Prozente Kaseinlösung kann die Emulsion eventuell noch besser stabil gemacht werden.

3. Einfluss der Art Lubex.

Wir machten die Erfahrung, dass die Leimung umso besser ist, je nachdem das Lubex schwerer ist. Man kann die Extrakte verbessern, entweder durch Abdestillieren oder durch Konzentrieren (SO₂-Benzin).

Beim Destillieren von Firnagral fanden wir, dass die leichtesten Fraktionen schlechter leimen (!) als der Ausgangsstoff, die Fraktionen von 50-75% des Einsatzes besser und der Rückstand weitaus am besten (siehe Abb. 5708-1-B).

Wenn man das Firnagral in SO₂ löst und mit Benzin auswascht (vorzugsweise in mehreren Stufen), so erhält man ein Konzentrat, das gleichfalls viel besser leimt als das ursprüngliche Produkt (siehe Abb. 5742-1-B₄).

Beide Methoden haben wir wie folgt verglichen :

 *) beurteilt nach Wasserdurchlässigkeit und Leimfaktor, siehe unter V, 3.

1. Firnagral allein: benötigt für normale Leimung 2,75%, also mit 1 kg können 36 kg Papier geleimt werden;

2. SO₂-Konzentrat: benötigt 0,94%, also mit 1 kg Konzentrat können 106 kg Papier geleimt werden. Die Konzentration ergab eine Ausbeute von 65%, also pro kg Firnagral 69 kg Papier.

3. Destillationsrückstand: benötigt 0,63%, Ausbeute 24%, also pro kg Firnagral können 38 kg Papier geleimt werden. Mit der Fraktion von 50-75% der Destillation, wovon für gute Leimung 1,50% nötig ist, können noch 17 kg Papier geleimt werden, insgesamt also mit 1 kg Firnagral 55 kg Papier.

Wir glauben, dass die SO₂-Benzinkonzentration auch darum noch den Vorzug verdient, weil bei einem kontinuierlichen Verfahren die Ausbeute noch gesteigert werden kann und weil der Edeleanu-Extrakt doch bereits als SO₂-lösung erhalten wird.

Die Konzentrate und Rückstände haben den Nachteil, dass sie dunkelgefärbt sind. Bei Anwendung der Lubexleimung auf Packpapier macht dies keine Schwierigkeiten. Es gelang uns nicht, die dunkle Farbe zu eliminieren. Sobald die Farbe irgendwie heller gemacht wird, nimmt die leimende Wirkung ab. Nur die Destillatfraktionen von 50-75% des Ausgangsproduktes ergaben eine sehr helle Farbe bei einer gehörigen Leimfestigkeit.

4. Einfluss der Fasersorte

Beim Ausprobieren der Leimung mit Firnagral-Emulsionen auf verschiedenen Sorten Papiergrundstoff stellten wir fest, dass die Anwendung von Firnagral als Ersatzmittel von Kolophonium nur für die leicht zu leimenden Grundstoffe empfohlen werden kann. Wir denken dabei besonders an Natronkraftzellulose und Braunschläff, die auch wegen ihrer braunen Farbe die Anwendung dunkler Leimstoffe zulassen. Wiewehr die Leimung mit unseren Emulsionen noch von der mit Kolophonium abweicht, ist ersichtlich aus Abb. 5778-B, ein der das Verhältnis zwischen Leimung und Leimgehalt

d.h. bei 60 Sek. Wasserdurchlässigkeit, siehe V. 3.

auf Kraftzellulose dargestellt wird. Für kleine Gehalte an Leimstoff ist offenbar Kolophonium vorteilhafter, aber bei höheren Gehalten ist die Leimung mit dem Konzentrat gleichwertig.

Auf gebleichter Sulfitzellulose ist dieser Verlauf ganz anders (siehe Abb. 5742-1-B₁). Dabei ist die Leimung im grossen ganzen dem Gehalt proportional. Auch diese gebleichte Sulfitzellulose könnte man noch sehr gut mit einer Firnagralkonzentratemulsion leimen, aber ein gebleichter Grundstoff wird man im allgemeinen für hellfarbige Papiere benutzen und dann könnte die Farbe des Leims stören. Mit ungebleichter Sulfitzellulose, die auch mit Kolophonium schwierig leimt, haben wir keine guten Ergebnisse erzielen können.

Wir haben einige Versuche mit Kaolin als Füllstoff angestellt, aber dadurch wurde die Leimung nicht beeinflusst, so dass wir glauben, dass auch für gefüllte Papiere Lubexemulsionen benutzt werden können. Anwendung von Farbstoffen ergab auch keine Komplikationen.

5. Maschinenversuche.

Die verschiedenen Leimungsversuche wurden zunächst sämtlich in Laboratoriumsmaassstab ausgeführt. Der geleimte oder ungeleimte Faserbrei wurde auf einer Siebplatte abfiltriert, wobei Papierbogen von 20 x 20 cm entstanden. Davon wurden dann die Leimfestigkeit und der Leimgehalt bestimmt. Für mechanische Versuche sind diese Muster zu unregelmässig.

Mit denjenigen Emulsionen, die nach den Laboratoriumsversuchen gut waren, haben wir dann Maschinenversuche angestellt. Dabei benutzten wir zwei Maschinen von verschiedenen Types. Die meisten Versuche führten wir durch mit der Rundsiebmaschine auf der Laboratorium der B.P.M. in Amsterdam; die wichtigsten davon wurden auf der Langsiebmaschine des Laboratoriums für Technische Botanik in Delft dupliziert.

Im grossen ganzen liessen die von uns hergestellten Emulsionen sich gut auf der Maschine verarbeiten, obwohl wir anfänglich verschiedene Schwierigkeiten erfuhren.

So ergab sich, dass die erst für die

↳ darauf

Maschinenversuche benutzte ungebleichte Sulfitzellulose sich schwer leimen liess, was besonders auf einer Maschine mit zirkulierendem Wasser grosse Schwierigkeiten ergibt wegen Anhäufung des Leimstoffes im Rückwasser. Bei Verwendung von gutleimbarer Kraftzellulose trat diese Schwierigkeit nicht auf; dagegen ergaben sich dabei die bereits unter 2) genannten Störungen infolge Fettwerden des Rundsiebes. Ein Langsieb hat viel weniger Neigung Luftbläschen festzuhalten, so dass die Langsiebmaschine in Delft mit Kraftzellulose nicht die erwähnten dünnen Stellen ergab, auch nicht bei einem p_H unter 6.

Besonders mit einer Emulsion von Lubex-Destillationsrückstand haben wir auf beiden Maschinen eine sehr gute Leimung erzielt, welche der von Kolophonium allein nahe kommt. Wir glauben aus den Ergebnissen der mechanischen Prüfung schliessen zu dürfen, dass die mechanischen Eigenschaften der mit Lubex geleimten Papiere nicht hinter denen mit Kolophoniumleimung zurückzustehen brauchen. (Wir prüfen Bruchlänge, Dehnung und Falzzahl; für weitere Daten verweisen wir auf die Rhenania-Berichte).

6. Geeignetste Arbeitsweise.

Zusammenfassend kommt uns die nachfolgende Arbeitsweise am günstigsten vor:

Den Edekanuextrakt von schweren Schmierölen in SO_2 -Lösung mit Benzin auswaschen in mehreren Stufen und das so erhaltene Konzentrat mit Kolophonium und KOH emulgieren, wie auf Seite (6) beschrieben. Falls diese Emulsion infolge zu stark alkalischer Reaktion Neigung zum Absetzen aufweisen sollte, CO_2 einleiten bis p_H 8 - 9.

Mit dieser Emulsion können Braunschliif oder Natronkraftzellulose geleimt werden (1 Gew. % Leimstoff). Für die Präzipitierung nicht mehr als 25 g $Al_2(SO_4)_3$ per kg Trockenstoff benutzen, weiter ist die Masse mit H_2SO_4 auf $p_H = 4,5$ zu bringen. Übrigens empfiehlt es sich in einem möglichst konzentrierten Faserbrei zu leimen, da man sonst schnell Hinder hat von Klümpchen- oder Öltröpfchenbildung. Am besten leimt man unmittelbar im Holländer bei einer Faserkonzentration mehrerer Prozente. Diese konzentrierte Masse ist gut haltbar, aber nach Verdünnung auf 1% Faserkonzentration oder weniger ging bei unseren Ver-

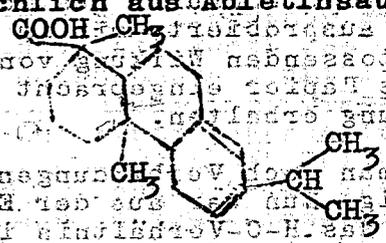
suchen die Leimung nach einigen Stunden zurück.

III. EMULGIERUNG MIT ANDEREN STOFFEN ALS KOLOPHONIUM.

Wir haben noch verschiedene andere Emulgatoren versucht, aber keiner war so wirksam wie Kolophonium. Am besten war noch Tallöl, das auch wohl allein als Leimstoff gebraucht wird. Weiter war Emulgieren mit Sulfonaten möglich, aber die Emulsionen waren doch viel gröber als die nach der früher beschriebenen Methode bereiteten. Mit Montanwachs, Sulfonat von einem Acetylen-Xylen-Kondensationsprodukt und mit Estersalzen wurde keine Emulsion erhalten. Wohl stellten wir fest, dass Zusatz von 20% Montanwachs zum Kolophonium, also 4% auf das zu emulgierende Lubex, die Emulgierung noch etwas verbessern kann.

IV. CHEMISCHE UMSETZUNG VON LUBEX.

Es gibt eine gewisse Analogie zwischen den Strukturen von Kolophonium und Lubex, insoweit, dass beide viele Aromatringer enthalten. Kolophonium besteht



oder Harzsäure mit einer vergleichbaren Struktur. Lubex enthält Fraktionen, die aus Verbindungen mit sehr stark aromatischem Charakter bestehen, die wahrscheinlich aus mehrkernigen Aromaten zusammengesetzt sind. Es erschien uns also nicht unmöglich durch Einführen einer Karbonsäuregruppe in diese Aromate Stoffe mit analogen Eigenschaften wie die Harzsäuren zu bereiten. Hat man einmal genug Säuregruppen in das Lubex eingeführt, so ist dies vielleicht ohne Emulgator doch gut emulgierbar geworden. Ausserdem hat man eine Möglichkeit, dass die leimende Wirkung noch verbessert wird.

Nimmt man an, dass Kolophonium hauptsächlich aus hydro-aromatischer Karbonsäure besteht, so erhebt sich die Frage, inwiefern diese Säure verändert werden kann ohne dass die leimende Wirkung beeinträchtigt wird, oder

aber welche organische Säuren wohl leimen und welche nicht. Bekannt ist, dass auch Montanwachs gut leimt und dieses besteht aus Säuren mit paraffinischen Ketten (C₂₈) und deren Ester. Wir hatten keine Gelegenheit viele Stoffe zu untersuchen, aber einige Resultate sind sehr interessant:

Isoliert man aus Kolophonium die reine Abietinsäure, so stellt sich heraus, dass diese noch besser leimt als das Harz an sich (Leimfaktor 107 gegen 86). Aus der Literatur geht hervor, dass dies mehrmals festgestellt wurde. Es ist also nicht nötig, dass der Leim harzartig oder klebrig ist, denn Abietinsäure schmilzt erst bei 150°C und ist gut kristallisiert.

2. Es wäre theoretisch möglich, dass jede aromatische Säure gut wäre, vorausgesetzt, dass sie in Form ihres Al-Salzes auf der Faser präzipitiert wäre. Wir haben einen entsprechenden Versuch ausgeführt mit Benzoesäure, aber obwohl diese sich sehr gut auf die Faser niederschlagen liess, gab sie keine Leimung.

~~reb sefbolaws sigolsnA esalweg ents folg eL
 asab siwocant mednl hnz aninofopolx nov. gzwu
 gesses aninofopolx mednlaws sigolsnA sielv~~

3. Als Analogon für die Säuren aus Montanwachs wurde Palmitinsäure ausprobiert, mit im Zusammenhang mit der wasserabstossenden Wirkung von Al-Palmitat. Obwohl sie gut in das Papier eingebracht werden konnte, wurde keine Leimung erhalten.

4. Offenbar hat man doch Verbindungen mit mehreren Aromatkernen nötig. Nun war aus der Elementaranalyse bekannt, dass das H-C-Verhältnis in Lubex 1,2 : 1 ist. Als Modellstoff, der, was die Zusammensetzung betrifft, einige Analogie aufweist, wurde Tetralin gewählt. Durch Kondensierung mit Phtalsäureanhydrid unter Einfluss von $AlCl_3$ wurde daraus eine Ketonsäure, und durch Reduktion die entsprechende Säure bereitet. Beide Säuren lösten sich in Alkali, das Präzipitieren auf der Faser gelang, aber die leimende Wirkung fehlte ganz.

5. Dieselbe Reaktion mit Phtalsäureanhydrid, angewandt mit der niedrigsten und höchsten Destillatfraktion von Firnagral, verlief ganz wie bei Tetralin. Die erhaltenen Ketonsäuren waren wieder in Alkali löslich, liessen sich gut präzipitieren und zeigten Leimwirkung (Leimfaktor 13 und 38 gegen 19 und 43 für diese Fraktionen wenn mit Kolophonium emulgiert).

Obwohl dies eine kostspielige Methode zur Einführung von Säuregruppen ist, erwies es sich als grundsätzlich möglich Lubex durch Einführung einer Säuregruppe in eine Art Harz, die einen geeigneten Leimstoff bildet, umzusetzen.

6. Auf ganz andere Weise konnte das Lubex gleichfalls geeignet gemacht werden, nämlich durch Oxydation mit Luft und KOH bei hoher Temperatur. Dabei werden grundsätzlich die Seitenketten von Aromaten abgebaut und zu COOH-Gruppen oxydiert. Das Produkt aus Lubex hatte eine hohe Säurezahl, konnte aber nicht in Lösung oder Emulsion gebracht werden. Nach Zusammenschmelzen mit Firnagral an sich wurde dies möglich und die Mischung zeigte eine gute leimende Wirkung (Leimfaktor 42). Wenn man berücksichtigt, dass die leimende Wirkung von Firnagral an sich nicht einwandfrei ist, so muss die des KOH-Oxydationsproduktes also sehr gut sein.

Wir haben noch versucht Lubex mit Phosgen, Cl-ameisensäurem Ester oder Ureumchlorid reagieren zu lassen, aber diese Umsetzungen verliefen sehr schlecht. Eine praktisch brauchbare Methode ist also nicht entwickelt worden.

V. UNTERSUCHUNGSMETHODEN.

1. Messung der Teilchengröße von Emulsionen.

Emulsionsteilchen von 1μ ϕ oder mehr können noch normal unter einem Mikroskop gemessen werden. Wenn die Emulsion feiner ist, kommt man mit dem Durchmesser unterhalb der Wellenlänge des Lichtes (etwa $0,4\mu$) und wird normale Beobachtung unmöglich. Diese Teilchen kann man jedoch wohl sehen unter einem sogenannten Ultramikroskop. Die Emulsion wird dann von der Seite sehr stark belichtet und man sieht im Mikroskop jedes Teilchen wie ein Lichtpünktchen gegen einen dunklen Hintergrund infolge der Lichtzerstreuung. Dabei ist es jedoch nicht möglich Form oder Abmessungen wahrzunehmen.

Diese Emulsionen von weniger als 1μ Teilchengröße haben wir nun gemessen, indem wir im Spaltultramikroskop horizontal durch die sehr verdünnte Emulsion einen flachen Lichtbüschel von 2μ Stärke fallen liessen. Beobachtet wird mit einem vertikalen Mikroskop, also senkrecht auf dem einfallenden Lichtbüschel. Man sieht dann nur die Teilchen aufleuchten, die sich im Büschel befinden. Wenn weiter mittels eines Diaphragmas im Okular ein bestimmter Teil des Sehfeldes abgeschirmt wird, hat man eigentlich auf optischem Wege ein kleiner Raum in der Emulsion abgegrenzt, in dem man die Anzahl Emulsionsteilchen zählen kann. Aus dieser Anzahl, dem bekannten Volumen des optisch begrenzten Faches und dem Gehalt der Emulsion kann dann das Volumen der Emulsionsteilchen berechnet werden und daraus wieder der mittlere Durchmesser.

Nun sind die Teilchen so klein, dass sie eine starke Brown'sche Bewegung zeigen. Man kann also nicht mehr als etwa 5 Teilchen zu gleicher Zeit zählen. Um die grösstmögliche Genauigkeit zu erreichen wird die Zählung wiederholt. Zur Ausschaltung persönlicher Faktoren, die entstehen könnten durch vorzugsweise Zählung an Augenblicken, wo entweder viel oder wenig Teilchen sichtbar sind, zählt man am besten an regelmässigen Zeitpunkten, z.B. jede 5. Sekunde (anzugeben durch ein Metronom) und nimmt von wenigstens 100 Beobachtungen den Durchschnittswert. Auf diese Weise erhielten wir sehr gut reproduzierbare Werte für Emulsionen von $0,1$ bis mehrere μ Durchmesser.

Unter $0,1\mu$ lässt auch diese Methode uns im Stich, denn dann wird die Lichtzerstreuung so schwach, dass nur noch die grössten Teilchen sichtbar bleiben. Man kann jedoch gerade von dieser verringerten Lichtzerstreuung Gebrauch machen zur Messung der Teilchengröße. Diese Zerstreuung ist nämlich für Emulsionen von gleichem Gehalt dem Volumen der Teilchen proportional, also der dritten Potenz des Durchmessers. Wenn man also diese Licht-

zerstreuung messen würde und mit der einer Lösung bekannter Feinheit vergleichen, so hätte man darin ein Mittel um noch viel feinere Emulsionen zu messen. Praktisch kann man leichter und genauer messen wieviel Licht aus einem durch die Emulsion fallenden Lichtbündel von der genannten Zerstreuung weggenommen wird, also die Extinktion in einem Photometer messen. Wir haben dies für Emulsionen mit einem Durchmesser unter $0,1\mu$ angewandt, wobei wir als Vergleichsbasis einige Emulsionen zwischen $0,1$ und $0,15\mu$ sowohl im Photometer gemessen wie unter dem Spaltultramikroskop gezählt haben.

Mit dem Zeiss Pulfrich Stufenphotometer fanden wir mit Filter 2 (blau) die folgende Formel:

$$D = \sqrt[3]{\frac{E}{K}} \cdot 2,4$$

- D = Teilchendurchmesser in $0,1\mu$
- E = Extinktion, auf dem Instrument abgelesen
- K = Konzentration der Emulsion in 1/100%

Zusammenfassend gilt also:

- über 1μ : direkte Messung unter dem Mikroskop
- $0,1-1\mu$: Zählung mit Spaltultramikroskop
- unter $0,1\mu$: Messung der Extinktion

2. Mikroskopische Beobachtung von Leimteilchen.

Es stellte sich heraus, dass es für eine gute Einsicht in den Verlauf der Leimung erwünscht war, dass man sehen kann wie das Harz oder Lubex auf der Papierfaser haftet. Beobachtet man Papier oder ausgezupfte Fasern davon unter dem Mikroskop, so sieht man sogar bei der stärksten Vergrößerung nichts vom Leimstoff. Wenn dieser schon vorhanden wäre, so wäre es doch in einer sehr dünnen Schicht oder als sehr feine Pünktchen. In dieser dünnen Schicht ist die eigene Farbe viel zu schwach um sich gegen die Faser abzuheben. Man würde höchstens einige farblose Pünktchen auf einer doch schon rohen Faser-oberfläche sehen.

Zunächst versuchten wir dies zu verbessern indem wir den Leim mit Kongorot färbten. Teilchen von 5μ oder

) Für Teilchen grösser als $0,15\mu$ trifft die genannte Proportionalität nicht mehr zu.

mehr werden dann wohl deutlich rot gefärbt, aber die kleineren, also gerade diejenigen, die uns interessieren, sind doch noch farblos. Wenn man dies aus dem Absorptionskoeffizienten des Farbstoffes nachkalkuliert, findet man tatsächlich dieselbe Grenze für die Sichtbarkeit der Farbe.

Es stellte sich als möglich heraus die starke Fluoreszenz der verwendeten Harze und Öle zu benutzen. Wenn ein Präparat von geleimtem Papier unter dem Mikroskop mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, ergibt sich, dass die Fluoreszenz der Faser an sich sehr gering ist, aber Harz und Öl leuchten stark grün auf.

Im Gegensatz zu der obengenannten Färbmethode, wobei die kleinsten Teilchen sich gerade der Beobachtung entziehen, ist die Fluoreszenz auch der feinsten Harzpünktchen noch gut sichtbar, weil man diese nun gegen einen dunklen Hintergrund wahrnimmt. Bei Beobachtung von Emulsionen mit bekannter Teilchengrösse und von dünnen Harzschichten, erhalten durch Eindampfen eines Tropfens Lösung davon auf einem Gläschen, stellten wir fest, dass noch Schichten von 0,1 μ Dicke sichtbar sind. Tatsächlich gelingt es auf diese Weise die Leimemulsionsteilchen von 0,1 - 1 μ ϕ auf der Faser sichtbar zu machen. Die geringe grüne Fluoreszenz der Faser kann ganz unterdrückt werden, indem man diese mit einer Lösung des orangerot-fluoreszierenden Geranins färbt. In einem so behandelten Präparat hebt sich der grün-leuchtende Leim deutlich gegen die rot-fluoreszierende Faser ab.

An das Mikroskop werden keine besonderen Anforderungen gestellt, denn über dem Präparat braucht man nur das sichtbare Licht wahrzunehmen. Mit einem Filtergläschen (Euphos-Glas) kann das ultraviolette Licht aus dem Auge gehalten werden. Als Lichtquelle benutzten wir eine normale Kohlenspitzenbogenlampe. Das davon ausgehende Licht wird mit einer gewöhnlichen Glaslinse auf dem Mikroskopkondensor konzentriert, unter Zwischenschaltung eines CuSO_4 -Filters (nimmt die Wärmestrahlung fort) und eines ultravioletten Filters (nimmt das sichtbare Licht fort). Man kann jeden guten Kondensor benutzen, aber es ist wohl erwünscht einen mit möglichst grosser Öffnung zu nehmen (1,4). Ein Tropfen Wasser zwischen Objektglas und Kondensor vermindert die Verluste durch Reflektion und steigert also die Lichtstärke merkbar. Wir bekamen sogar mit den stärksten Immersionsobjektiven noch gute Bilder (Vergrösserung 1200 x).

Bei Prüfung von mit Harz geleimten Papieren konnte mit dieser Beobachtungstechnik keine Andeutung gefunden werden für die Gegenwart der sogenannten Membranen aus Harz, welche die Kapillaren im Papier abschliessen soll-

ten und also die Leimung bewerkstelligen. Die Fasern lassen vielmehr eine äusserst feine grüne Deckschicht ersehen, die sich mit der stärksten Vergrösserung stellenweise in Pünktchen lösen lässt. Offenbar wird der Leim als einzelne Teilchen auf der Faser gebunden und bei der Trocknung und Erhitzung nicht ganz ausgebreitet. Auf diese Weise kommt man zu der folgenden Erklärung der leimenden Wirkung: indem die Fasern mit wasserabstossenden Pünktchen von Leimstoff besetzt werden, wird die Ausbreitung von Wasser über die Oberfläche gehemmt, doch nicht ganz verhindert. Gerade das Ausfliessen von Tinte wird also geringer. Dies stimmt übrigens mit der Erfahrung, dass man mit Harz allein kein ganz wasserdichtes Papier erhält.

Prüfung von mit guten Lubex-Emulsionen geleimten Papieren lehrte uns, dass diese ein ähnliches Bild aufweisen wie eine Harzleimung. Auffallend war, dass ein in Lubexlösung getränktes Papier, das eine sehr schlechte Leimung hatte im Verhältnis zum Lubexgehalt, ein ganz anderes Bild aufwies. Die Faseroberfläche wird teilweise mit einer zusammenschliessenden Ölschicht bedeckt. Auch sehr grobe Emulsionen ergeben ein anderes Bild, entsprechend der schlechten Leimung. Dabei sieht man den Leimstoff als Stückchen und Klümpchen zwischen den Fasern. Eine solche Emulsion gibt denn auch bald Anlass zu Ölflecken im Papier.

3. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit, Leimfaktor.

Die Leimung kann auf zwei grundsätzlich verschiedene Weisen beurteilt werden, nämlich auf Tintenfestigkeit und auf Wasserdurchlässigkeit.

Will man ein Schreibpapier herstellen, so ist Prüfung mit Tinte notwendig. In unserem Fall lag mehr Interesse für die Prüfung der Leimung von Packpapier vor und dazu ist der Widerstand gegen das Durchlassen von Wasser von mehr Belang.

Uns befriedigte die Ferrirhodanidmethode am besten. Vom zu prüfenden Muster wird ein Schächtelchen gefaltet, dieses auf eine NH₄CNS-Lösung gelegt und innen mit einer weissen FeCl₃-Lösung benetzt. Die Zeit, welche bis zum Auftreten einer deutlichen roten Farbe verläuft, wird als Mass für die Leimung angenommen. Ein genügend geleimtes Papier benötigt 60 Sekunden.

Für sehr schlecht geleimtes Papier ist diese Methode jedoch nicht gut anwendbar. Dann kann man besser die Aufrollprobe anwenden. Wirft man ein kleines Stückchen Papier auf Wasser, so röllt dies sich erst zusammen durch Aufsaugen von Wasser in der unteren Schicht, und durch deren

Dehnung. Ist das Wasser jedoch bis zur oberen Hälfte der Dicke eingedrungen, so fängt auch die obere Schicht zu dehnen an und verringert das Aufrollen. Man kann nun ganz gut die Zeit messen, die verläuft vom Augenblick des Aufbringens bis zum Augenblick, in dem das Zusammenrollen wieder in Ausrollen übergeht. Bis 10 Sek. benutzen wir die Zusammenrollprobe, darüber die Rhodanidprobe.

Die Stärke des Papiers hat einen grossen Einfluss auf die Wasserdurchlässigkeit. Aus der Literatur und aus einer Serie eigene Versuche mit Papieren verschiedener Stärke ergab sich, dass die Durchlasszeit dem Quadrat des Quadratmetergewichtes ungefähr proportional ist. Wir haben die gemessenen Zeiten immer auf ein Normalgewicht von 100 g/m² korrigiert, indem wir durch das Quadrat des Papiergewichts dividierten (und mit 10.000 multiplizierten). Als Norm bekommen wir dann die Durchlasszeit von 60 Sekunden auf einem Papier von 100 g/m².

Zum Vergleich unserer Leimversuche erwies es sich als bequem einen Leimfaktor einzuführen, worunter wir die gemessene Leimfestigkeit (Durchlasszeit), dividiert durch den Gehalt an Leimstoff im Papier, verstehen. Dies ist also eigentlich die Durchlässigkeitszeit, die man bei einem Gehalt von genau 1% finden würde.

Bei unseren Versuchen mit gebleichter Sulfitzellulose veränderte sich die Leimung proportional zum Gehalt, sodass der Leimfaktor dafür bestimmt Bedeutung hat (siehe Abb. 5742-1-B). Bei Kraftzellulose stellte sich der Faktor bei niedrigeren Gehalten als höher heraus als bei hohen Gehalten an Leimstoff (siehe Abb. 5778-B₄).

4. Bestimmung des Harz- und Ölgehaltes von Papier.

Bestimmung des Leimgehaltes von mit Kolophonium allein geleimten Papieren erfolgt mittels Extraktion mit Alkohol, Eindampfen des Extraktes und Wägen des Rückstandes nach kurzer Trocknung auf 110°C.

Will man bei Lubex-Kolophoniumleim den Gehalt bestimmen, so muss man mit einem Benzol-Alkohol-Gemisch (1:1) extrahieren. Durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes findet man wieder den Gesamtgehalt an Leim. Will man gleichzeitig wissen wie das Verhältnis Lubex : Kolophonium ist, so kann dieses wie folgt bestimmt werden:

Aufnehmen des Extraktionsrückstandes in Alkohol-Benzol 40:60 und Zusatz von Alkaliblau. Abhängig von der Reaktion mit NaOH oder HCl titrieren bis neutral auf Alkaliblau. Diese Titration gibt einen eventuellen Mangel oder

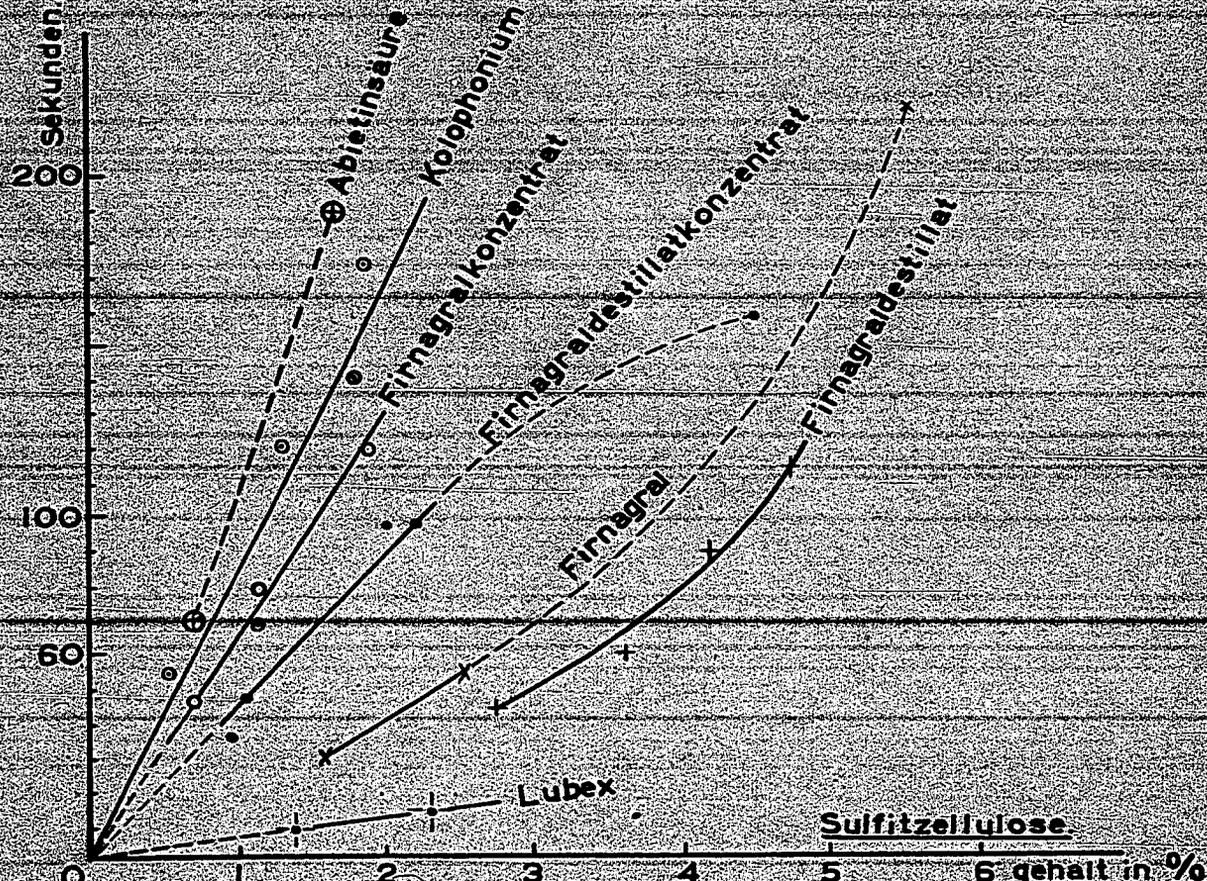
ein Übermass an Alkali im Leim an. Darauf potentiometrisch
titrieren mit HCl bis zu einem Umschlagpunkt bei etwa $p_H =$
7. Diese Titration gibt die Menge Kolophonium im Gemisch.
Man soll die Titration fortsetzen mit einer Antimon- oder
Glaselektrode und einem empfindlichen p_H -Meter (Röhren-
voltmeter).

Zur Bestimmung des Gehaltes unserer Emulsionen haben
wir eine abgemessene oder abgewogene Menge davon einge-
dampft und gewogen. Der Rückstand kann wie oben auf Kolo-
phoniumgehalt untersucht werden.

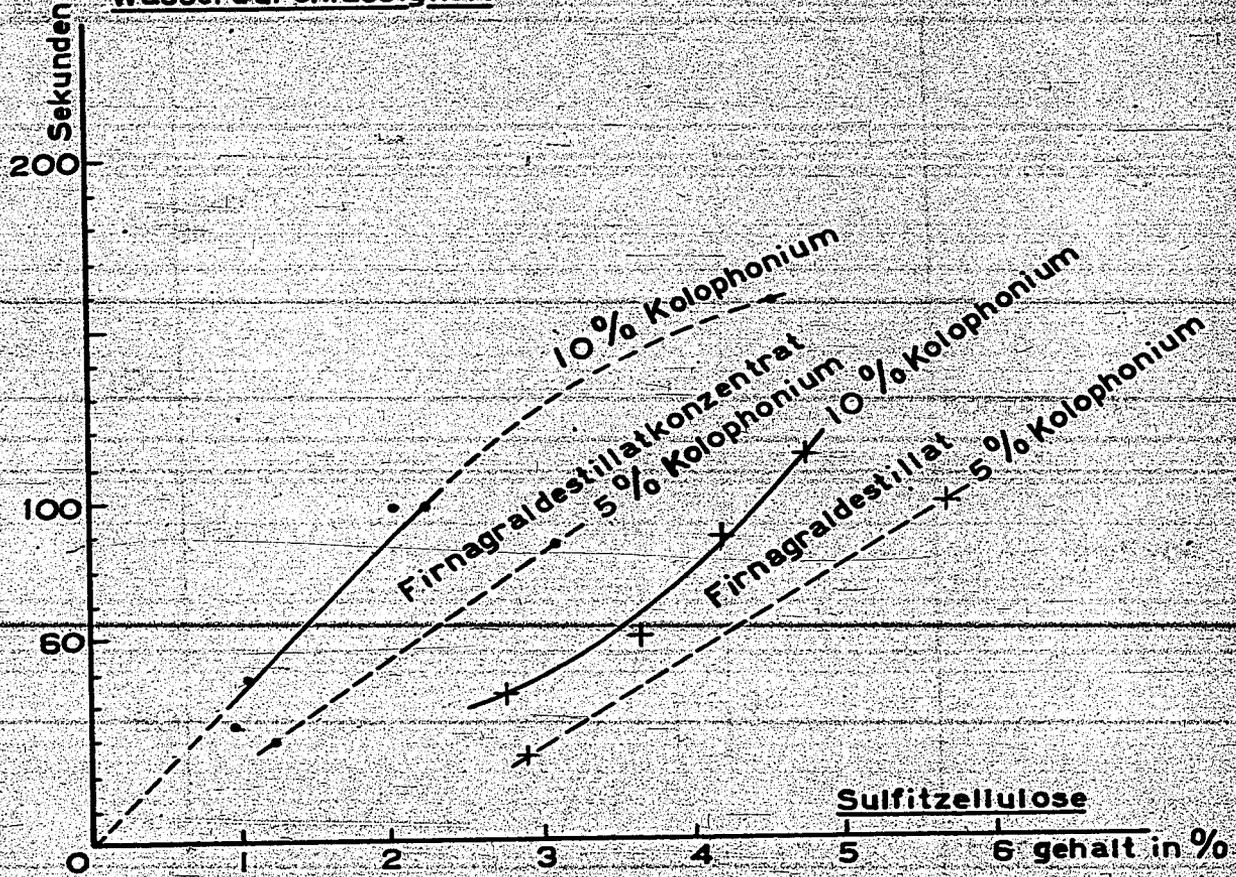
Betr.No. 0/1900/0040
K 7651

5

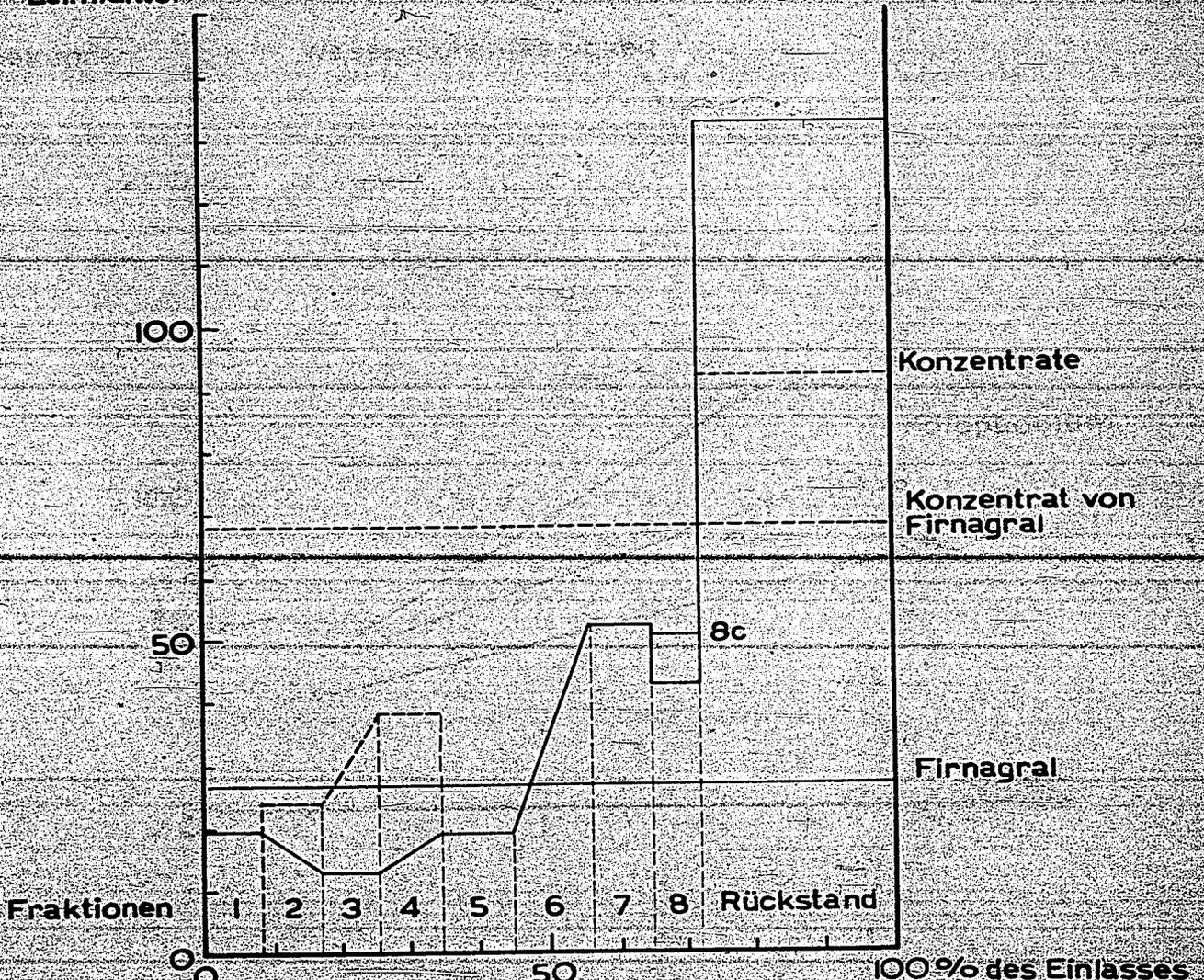
Wasserdurchlässigkeit



Wasserdurchlässigkeit



Leimfaktor



Sekunden

Wasserdurchlässigkeit

200

100

60

0

1

2 %

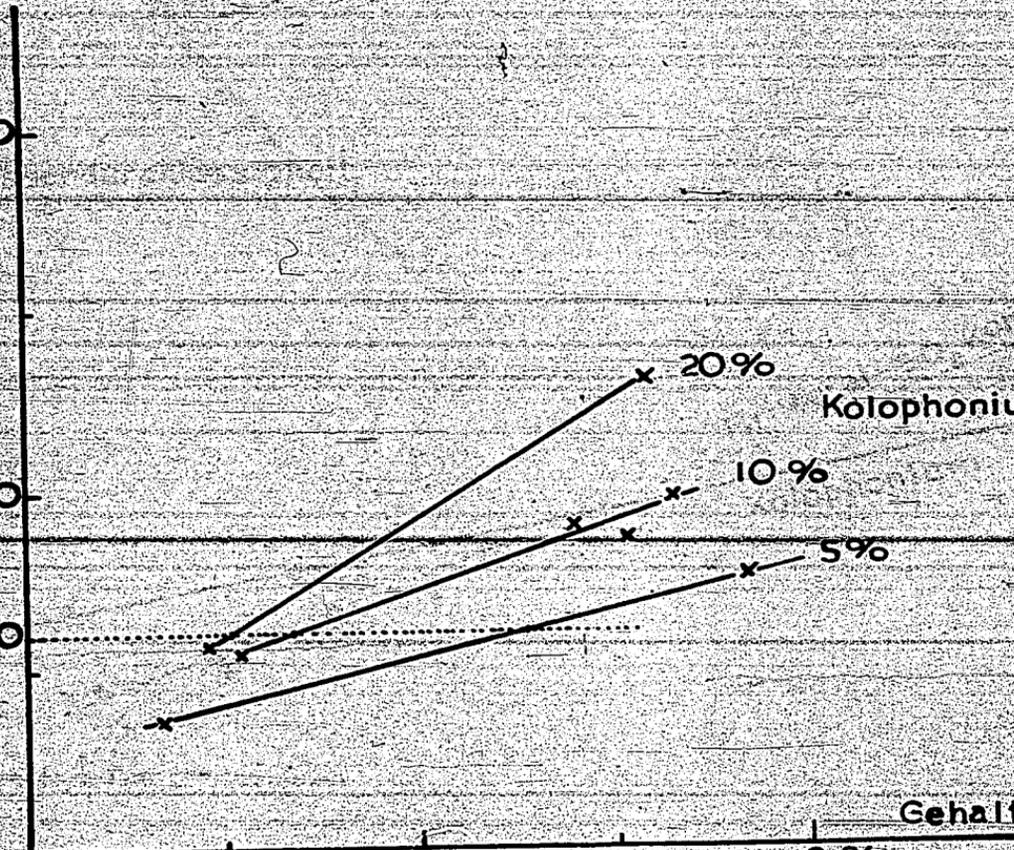
20%

10%

5%

Kolophonium

Gehalt.



Sekunden Wasserdurchlässigkeit.

