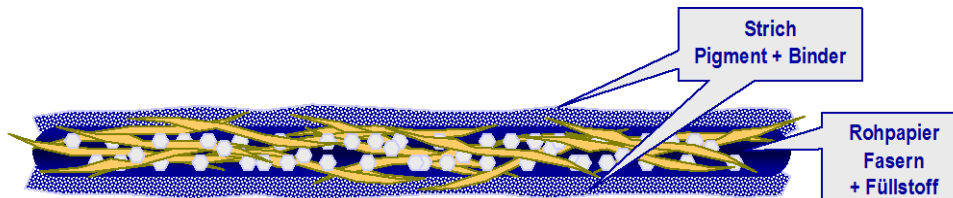


9 Rolle von Füllstoffen und Pigmenten

Papier ist eigentlich ein Verbundmaterial, das im Wesentlichen aus Pflanzenfasern und Mineralien besteht. Damit diese Komponenten gut zusammengehalten werden, braucht man auch noch Bindemittel. Dies sind die Hauptbestandteile des Papiers, alle anderen Bestandteile sind nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Sie kommen entweder ungewollt ins Papier („Verunreinigungen“) oder werden bewusst zugesetzt und haben dann bestimmten Spezialaufgaben.



Definition von Füllstoffen und Pigmenten:

Beides sind „fast ausschließlich anorganische Produkte hoher Kornfeinheit“.

Füllstoffe werden in der Masse,

Pigmente im Strich eingesetzt.

Sie unterscheiden sich vor allem durch die besonders hohe Feinheit der Pigmente. Bei Spezialpapieren können auch bestimmte Pigmente ins ungestrichene Papier integriert werden.

Funktion: Durch die feinen Mineralteilchen will man in erster Linie eine Verbesserung bzw. Steuerung von bestimmten Eigenschaften erreichen:

- optische (Weißgrad, Glanz, Opazität, Farbort)
- verarbeitungstechnische (z.B. Blattgeweicht und Steifigkeit) und
- drucktechnische (Glätte, Porosität, Druckfarbenaufnahme).

Sie sind auch normalerweise billiger als Faserstoffe und erhöhen das Papiergewicht (damit verringern sie die spezifischen Kosten pro Tonne Papier).

Die zunehmende Bedeutung des Einsatzes von Füllstoffen geht aus Abbildung 1 hervor, in welcher die Verbrauchsmengen der wichtigsten Produkt-Vertreter für Westeuropa wiedergegeben sind.

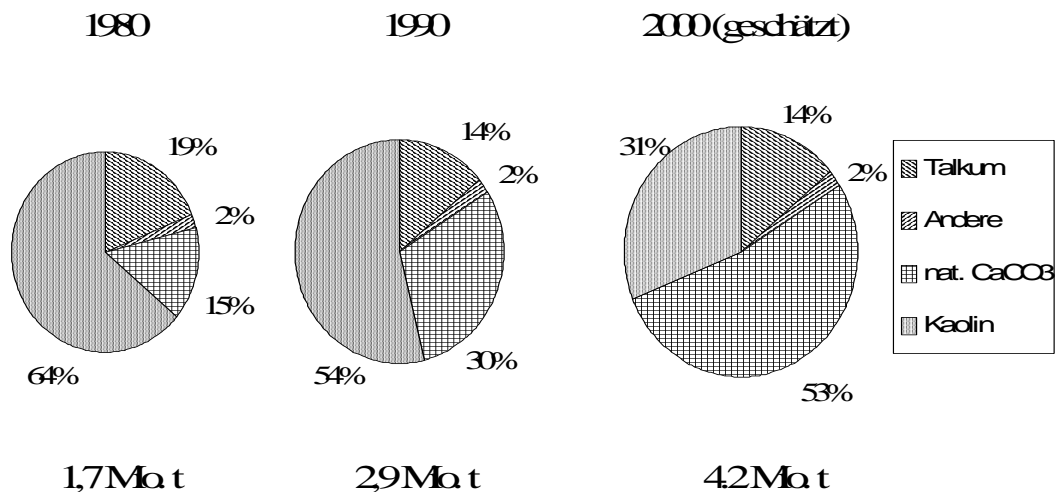


Abbildung 1: Füllstoffverbrauch in Westeuropa 1980 - 2000

In Abbildung 2 ist nochmals hervorgehoben, dass die Zunahme des Füllstoffeinsatzes fast ausschließlich auf das Konto von Calciumcarbonat geht.

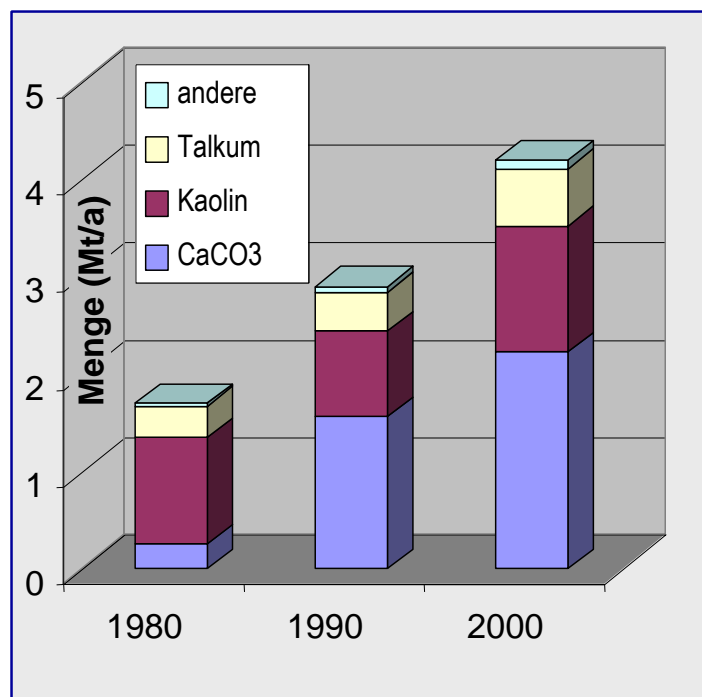


Abbildung 2: Entwicklung des Füllstoffverbrauchs in Westeuropa

9.1 Füllstoffe

Der wichtigste Grund, warum man Füllstoff ins Papier bringt, ist die Verbesserung der Weiße (bzw. der Helligkeit) und des Deckvermögens (Opazität). Daher sollten die Füllstoffpartikel möglichst hell sein und das Licht stark „reflektieren“ (dabei handelt es sich allerdings nicht um gerichtete Reflexion wie bei einem Spiegel sondern um diffuse „Reflexion“, die man korrekter als „Streuung“ bezeichnet).

Die für die Anwendung eines Füllstoffs vorwiegend maßgebenden Primäreigenschaften sind:

- Chemische Natur (Art des Minerals) verantwortlich für Härte, Dichte, Brechungsindex etc.
- Reinheit (wirkt sich insbesondere auf die Farbe, z.T. auch auf die Löslichkeit aus)
- Löslichkeit (soll möglichst gering sein, damit es nicht durch hohe Salzfrachten im Prozesswasser zu Problemen kommt, z.B. zu verstärkter Korrosion und mineralischen Ablagerungen)
- Teilchengrößen und Größenverteilung
- Optische Eigenschaften
 - Helligkeit (Lichtstreuvermögen)
 - Farbe
 - Glanz
- Oberflächeneigenschaften (oft herstellungsbedingt)
 - Hydrophilie /-phobie
 - Basizität oder Acidität (Basen- bzw. Säurecharakter)
 - Positive oder negative Oberflächenladung

9.11 Teilchengröße und –Verteilung

Die Korngrößenverteilung wird üblicherweise in Form einer integrierten Verteilungsfunktion, wie sie Abbildung 5 zeigt, dargestellt.

Darin wird jeweils der Anteil an Teilchen, die kleiner sind als eine bestimmte Größe, gegen diese Teilchengröße aufgetragen. Die Größenskala verläuft von rechts nach links ansteigend und ist logarithmisch. Die Abbildung 3 zeigt, wie die Messwerte in das Diagramm eingetragen werden. Siebt man ein Pulver mit einem Sieb, dessen Maschenweite $1\ \mu$ entspricht, findet man z.B., dass 40 % des Pulvers durch das Sieb fällt, also aus Teilchen besteht, die kleiner als $1\ \mu$ sind (roter Punkt). Siebt man durch ein Sieb mit $10\ \mu$ Maschenweite, fallen in unserem Beispiel 55% durch (blauer Punkt). Auf diese Weise kann man durch Siebanalyse die Teilchengrößenverteilung ermitteln und in der genormten Weise darstellen.

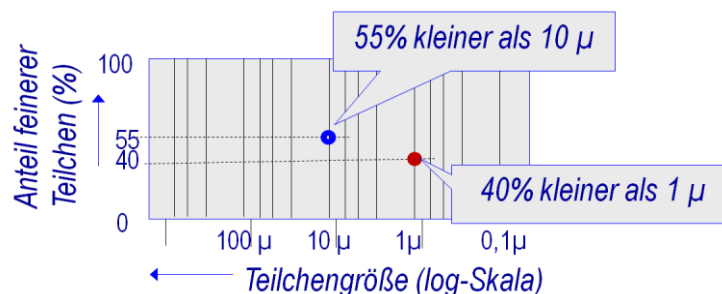


Abbildung 3: Angabe der Kornfeinheit in einem Pulver

Ein Pulver ist umso feiner, je weiter rechts die Verteilungskurve liegt und umso enger verteilt, je steiler diese Kurve verläuft (Abbildung 4)

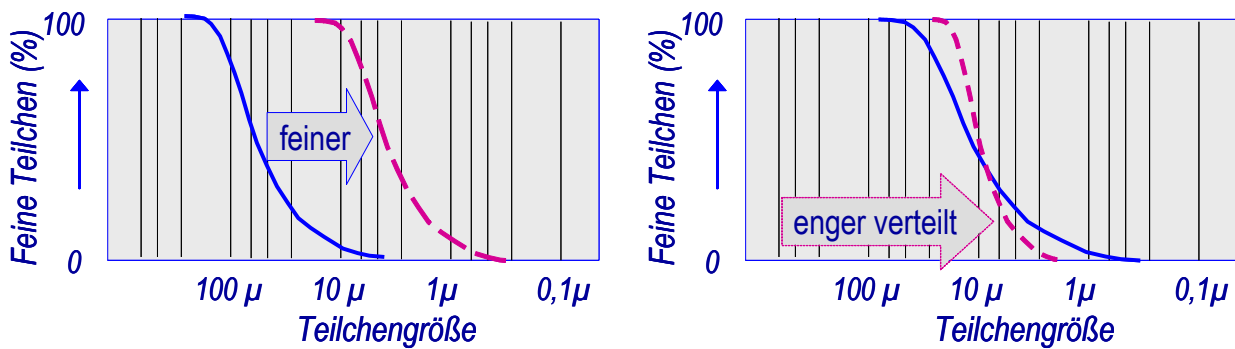


Abbildung 4: Einfluss der mittleren Teilchengröße (links) und Teilchengrößenverteilung (rechts) auf die Verteilungskurve.

Abbildung 5 zeigt praktische Kurven verschiedener feiner Kaoline:

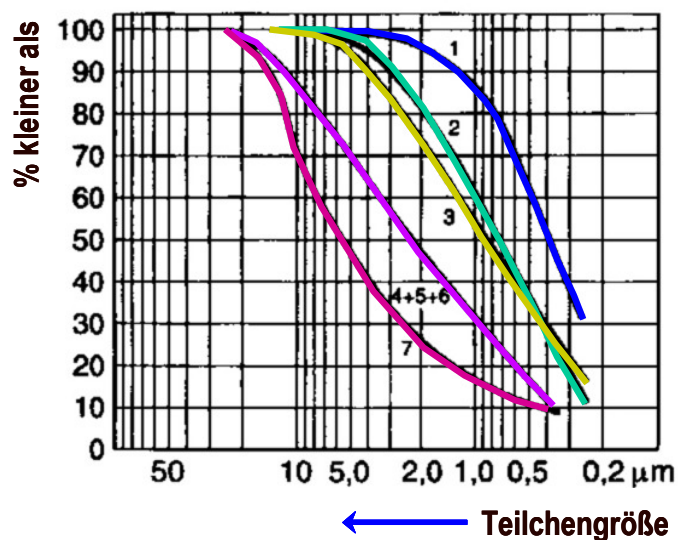


Abbildung 5: Teilchengrößenverteilung verschiedener Kaolin-Typen

Die Produktfeinheit wirkt sich insbesondere auf die Licht-Streueffizienz aus, die in Abbildung 6 anhand des Remissionsfaktors (Intensität der Lichtstreuung) als Funktion der Lichtwellenlänge dargestellt wird. Je feiner ein Pulver ist, desto mehr streut es normalerweise, weil es eine größere spezifische Oberfläche hat. Natürlich spielt auch der Reinheitsgrad eine Rolle. Ein graues oder gefärbtes Mineral streut bei gleicher Korngröße weniger stark zurück als ein vollkommen farbloses.

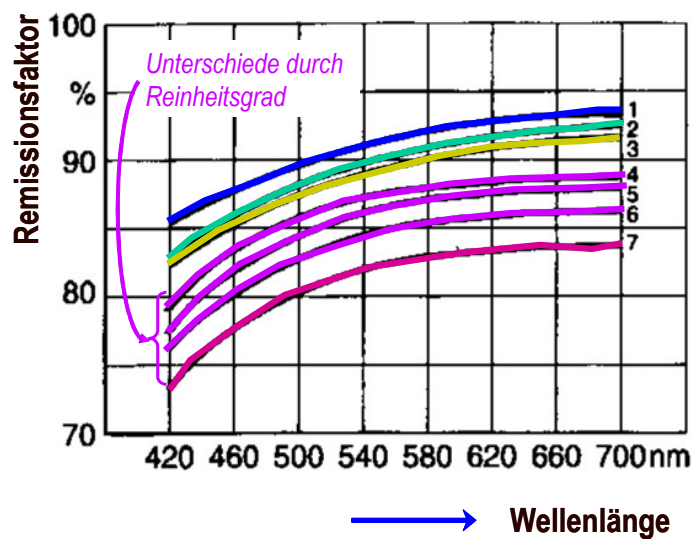


Abbildung 6: Streuvermögen (Remissionsfaktor für Licht) der in Abbildung 5 gezeigten Kaolintypen

Die spezifische Lichtstreuung eines Füllstoffs ist normalerweise umso stärker, je feiner die Teilchen sind. Mit Ausnahme von extrem kleinen Teilchen, deren Größe geringer ist als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, nimmt die Streuwirkung, wie in Abbildung 7 gezeigt, mit der Teilchengröße ab.

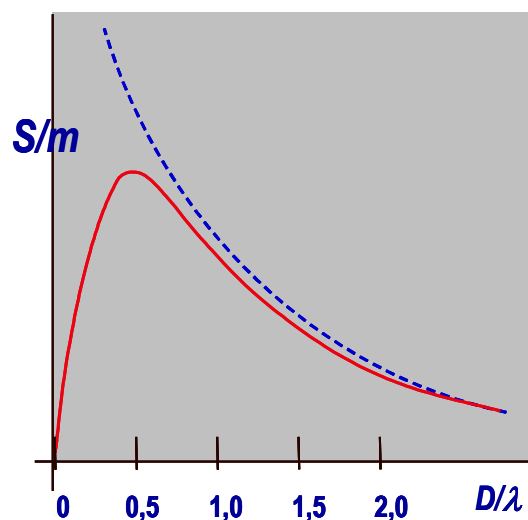


Abbildung 7: Abhängigkeit des spezifischen Streukoeffizienten S/m von der auf die Lichtwellenlänge λ bezogenen Teilchengröße D

Durch diese Größenabhängigkeit streuen auch die Sekundärteilchen (Aggregate oder Cluster) spezifisch viel weniger als die separierten Primärteilchen (siehe Abbildung 8).

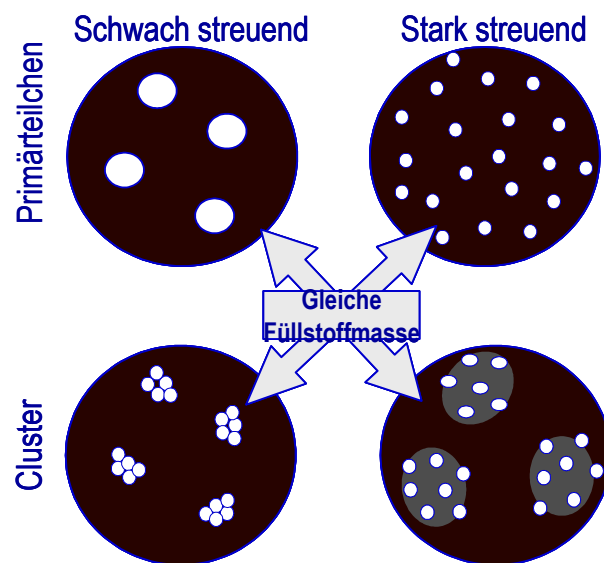


Abbildung 8: Abhängigkeit der Streuwirkung von der Teilchengröße und der Verteilung

Entscheidend für die Wirkung von Füllstoff ist die Art, wie die einzelnen Partikel im Papier fixiert sind. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 9) lassen erkennen, dass diese wohl vorwiegend auf den Faseroberflächen anhaften, dass aber auch wolkige Cluster von vielen Teilchen vorkommen, die durch Schleimstoff oder kationische Polymere gebunden sind, die man in diesen Aufnahmen nicht sieht. Insgesamt sind die Teilchen sehr viel kleiner als die Fasern.

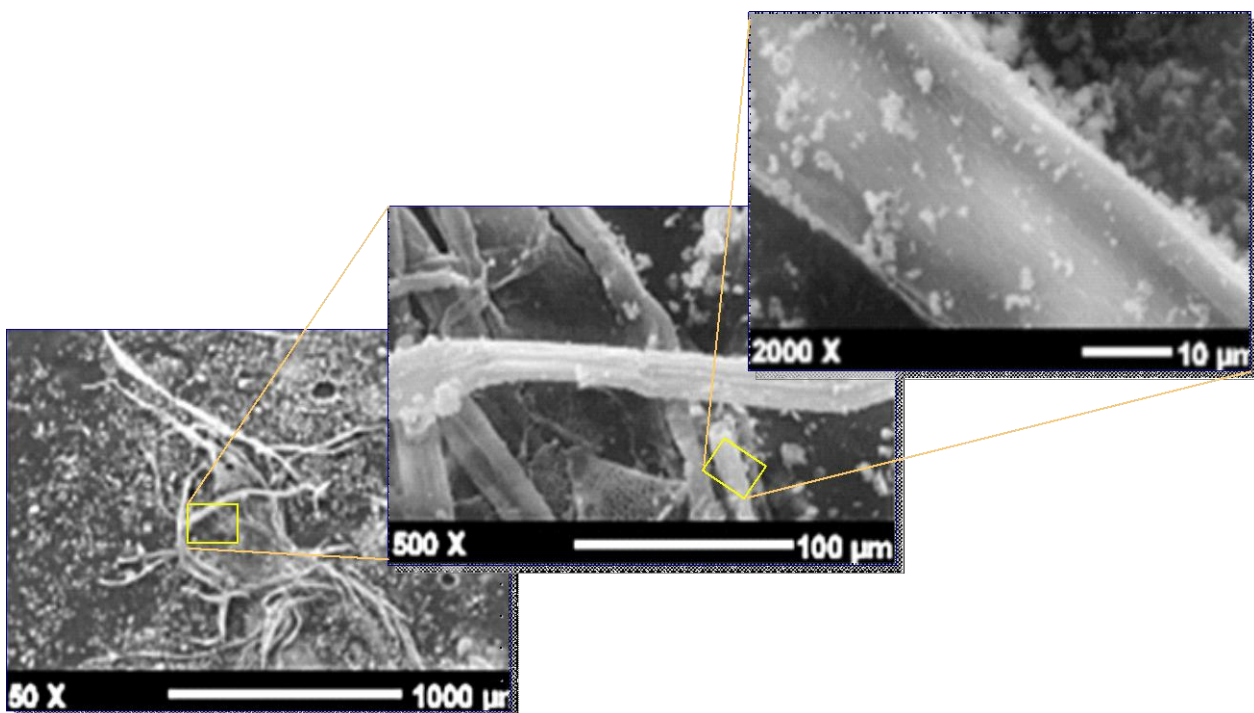


Abbildung 9: Größenverhältnisse und Art der Fixierung der Füllstoff-Partikel (GCC) im Papier

Es wird klar, dass die Teilchen durch einen reinen Siebeffekt beim Filtrationsprozess kaum rein mechanisch im Papiervlies festgehalten werden können, weil die Faserzwischenräume viel größer sind als die Teilchendurchmesser. Sie müssen also überwiegend adsorptiv an die Fasern gebunden werden.

Bedingt durch die Teilchen ist der direkte Kontakt zwischen den Faseroberflächen erschwert, wenn sich z.B. Teilchen zwischen die Fasern (bzw. die bindenden Fibrillen) klemmen. Dadurch wird die Blattfestigkeit beeinträchtigt. Die Clusterbildung führt außerdem zu einer Minderung der optischen Streuwirkung.

Tabelle 1: Mögliche Probleme beim Einsatz von Füllstoffen

<i>Nachteil</i>	<i>Ursache</i>	<i>Problemlösungsstrategie</i>
<i>schlechte Retention</i>	Teilchengröße geringer als Maschenweite des PM-Siebs und auch der meisten Zwischenräume im Papiervlies	Fixierung durch chemische Additive an den Fasern (Retentions- und Fixiermittel)
<i>Starke abrasive Wirkung auf PM-Sieb, Filze und Maschinenteile</i>	Härte der Materialien und die Kantigkeit der Körnung	Möglichst feinkörniges Material
<i>Verstärkte Neigung zum Stauben</i>	Körner nicht fest genug an das Fasernetz gebunden	Verwendung von stärker bindenden Additiven
<i>Beeinträchtigung der Papierfestigkeit</i>	Körner liegen auf der Faseroberfläche und erschweren den direkten Faser-Faser-Kontakt	Verwendung hochfester Zellstoffe (Armierungszellstoff)

Die Abrasion (Abriebsintensität) wird durch folgende Faktoren der Pigmentteilchen bewirkt bzw. verstärkt:

- Größe der Partikel
- Scharfe Kanten und Spitzen
- Kompakte Gestalt (dadurch rotieren die Teilchen verstärkt, wenn die Streichfarbe beim Auftragen geschert wird)
- Härte

Die Abrasionswirkung wird mit einem genormten Gerät bestimmt, bei dem ein Reibkörper auf einer rotierenden Platte reibt. Die Menge an dabei abgeriebenem Material (Abrieb) wird gewogen. Um die relative Wirkung von Pulvern zu bestimmen, bringt man das zu messende Pulver zwischen Reibkörper und Reibfläche.

Die verschiedenen Füllstoffe sind mehr oderweniger abrasiv (siehe Abbildung 10)

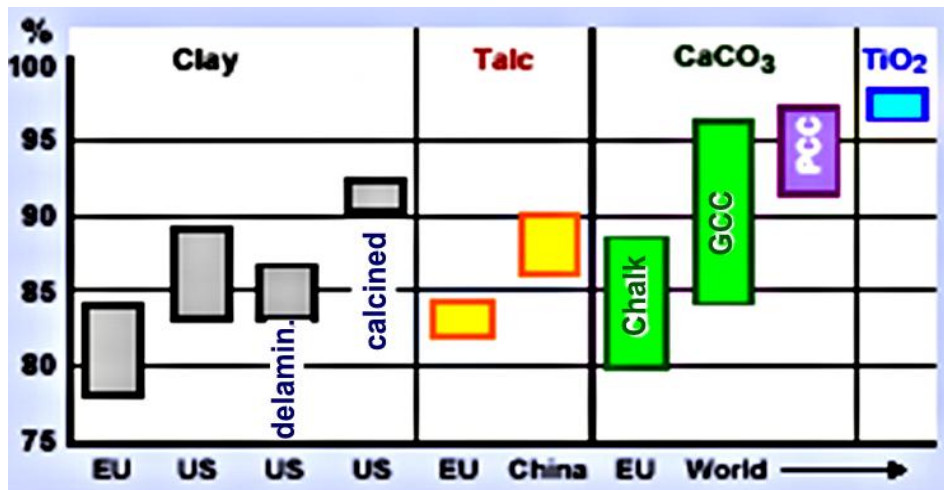


Abbildung 10: Relative Abrasionswirkung verschiedener Füllstoffe (Quelle: Omya)

9.2 Streichpigmente

Streichpigmente bestehen meistens aus den gleichen Mineralien wie die Füllstoffe. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Kornfeinheit und ihre Ausrüstung (z.B. Dispergier- und Mahlhilfsmittel). Für spezielle optische Effekte werden noch Spezialpigmente eingesetzt.

Wichtigste Anforderungen an Streichpigmente:

- Hohe Weiße (Reinheit) und Opazität (Feinheit und Brechungsindex)
 der Strich soll auch in unterschiedlicher Dicke, die Fasern optisch abdecken)
- Geringe Teilchengröße (charakteristische Größe < 0,8 µm)
 Die Teilchen sollen sich noch in dünner Schicht völlig gleichmäßig im Strich verteilen.
- Anisotrope Teilchen (Blättchen, Nadeln) für hohen Glanz.
 diese werden schon durch den Strichauftrag parallel zur Oberfläche orientiert und durch eine Kalandrierung gleichmäßig ausgerichtet, so dass die reflektierenden Flächen in einer Ebene liegen und damit den Glanzeindruck bewirken.
- Geringe Abrasionswirkung
- Geringe Löslichkeit
 Die Löslichkeit spielt unmittelbar in der Streichfarbe keine große Rolle, ist aber wichtig bei der Aufarbeitung von Altpapier und gestrichenem Ausschuss.
- Verträglichkeit mit anderen Streichfarbenkomponenten
 Da die übrigen festen Komponenten zumeist eine negative Oberflächenladung haben, müssen die Pigmente ebenfalls negativ geladen sein. Positiv geladene Polymere oder andere Komponenten würden mit den negativen Teilchen starke Assoziate und Aggregate bilden, die die Streichfähigkeit der Streichfarbe beeinträchtigen würden.
 Positiv (kationisch) dispergierte Pigmente kommen nur für Spezialrezepturen in Frage, die insgesamt kationisch formuliert sind.
- Gute Dispergierbarkeit
- Günstiges rheologisches Verhalten (niedrige Viskosität, Thixotropie (Abnahme der Viskosität bei stärkerer Scherung)) ist erwünscht, es soll aber keine Dilatanz (Anstieg der Viskosität beim Scheren) auftreten.

- Niedriger Bindemittelbedarf

9.3 Die wichtigsten Mineralien für Füllstoffe und Streichpigmente

9.3.1 Natürliches Calciumcarbonat bzw. gemahlenes Calciumcarbonat GCC (ground calcium carbonate)

Ursprung:

- Durch Fällung aus kalkhaltigen Wässern (Sedimentkalke)
- Durch Verwitterung von Urgesteinen (Ca-Al-Silikaten Anorthit)
- Aus Skeletten von Organismen (Muscheln, Schnecken, Coccolithen, Kalkalgen)

Natürliche Vorkommen:

- Kalk
Sinterkalk teilweise mit körniger Struktur („Oolith“-Struktur).
Muschelkalke
Die meisten Kalke sind verunreinigt und daher grau. Als Additive kommen nur hoch weiße Vorkommen infrage
- Kreide (Sediment aus den Außenskeletten prähistorischer Mikroorganismen (Kalkalgen bzw. Coccolithen)
- Marmor: feinkristallines Material aus Calcit. Entstand durch Metamorphose aus kalk

Gewinnung:

- Bergmännischer Abbau
- Mahlung mit Mahlhilfsmitteln (Polyelektrolyte) entweder trocken, oder überwiegend nass
- Sichtung

Transport:

- Als Pulver
- Als Slurry

Oberflächenladung meistens negativ (bei speziell ausgerüsteten Typen eventuell positiv)

- Natürlich durch Kristalldefekte
- Durch anionische Mahlhilfsmittel negativ, durch kationische positiv

9.3.2 Gefälltes Calciumcarbonat oder präzipitiertes Calciumcarbonat PCC

Herstellung durch Fällung aus Kalkmilch

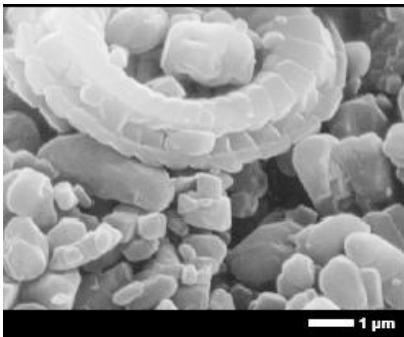
- Kalkbrennen ca. 900°C $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- Löschen (Aufschlännen in Wasser) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

- Fällfäll Einleitung von CO₂ (gereinigte Rauchgase)
 $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

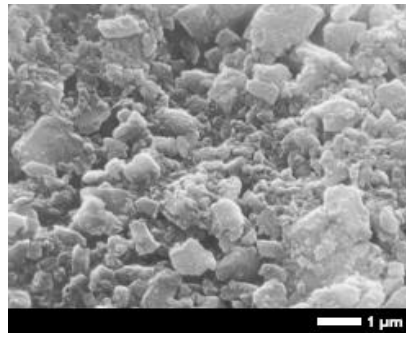
Kristallform und -größe hängt von Fällbedingungen ab

- Trigonal-skalenoedrisch (Calcit) meist in nadelförmigem Habitus oder
- orthorhombisch (Aragonit) entsteht bei $T < 30^\circ\text{C}$
- Kristallkeime initiieren und fördern die Kristallisation
- Kristallisationshilfsmittel (meist anionische Polyelektrolyte) dienen zur Größenkontrolle

Kreide gemahlen



Marmor gemahlen



Gefällt (skalenoedrisch)

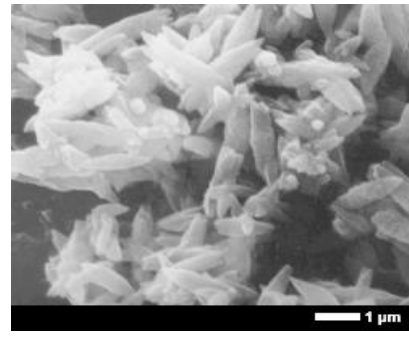


Abbildung 11: Formen von Calciumcarbonat

9.4 Kaolin (China clay)

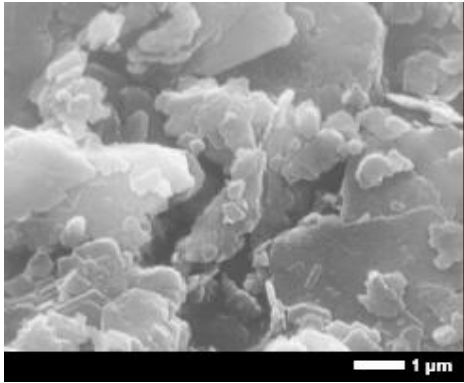
Welterzeugung ca. 18 Mt 60% davon für Papier

Kaolinit Aluminiumsilikathydrat, konstituierende Summenformel: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

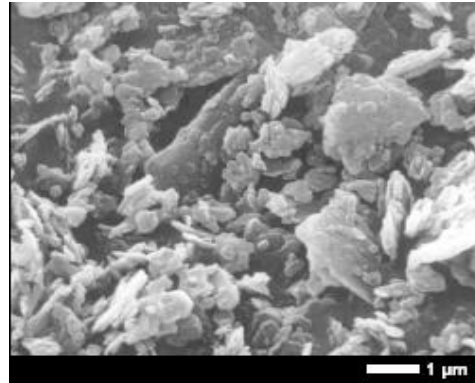
Entstehung Verwitterungsprodukt aus Feldspat bzw. anderen Ca-Al-Silikaten (Anorthit)

Struktur

- Mikrokristallin
- Hexagonale Plättchen



*Natürlich (Cornwall)
Hexagonale Plättchen
Aspect ratio: ~ 40*



*Calciniert
(bei 700 – 900°C dehydratisiert und gesintert)
Hoher Brechungsindex
Sekundärpartikel*

Abbildung 12: Kaolin

9.5 Talkum

Magnesiumsilikat mit Kristallwasser ($\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{SiO}_4\text{O}_{10}]$).

Sehr weich, wenig abrasiv (Mohs-Härte 1,5)

Chemisch inert, wasserunlöslich

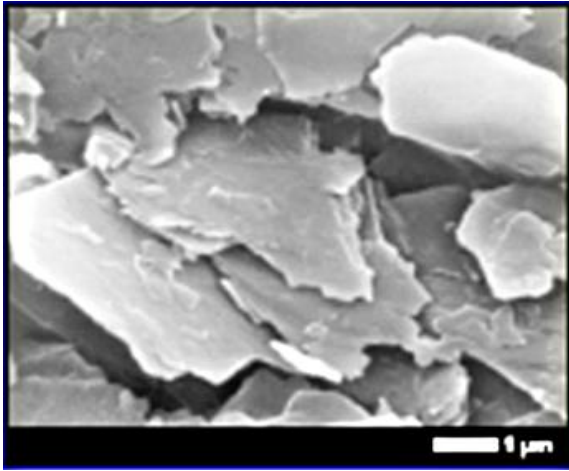
Plättchenförmig (Länge-zu-Dicken-Verhältnis (Aspect ratio) > 50)

Hydrophob, organophil

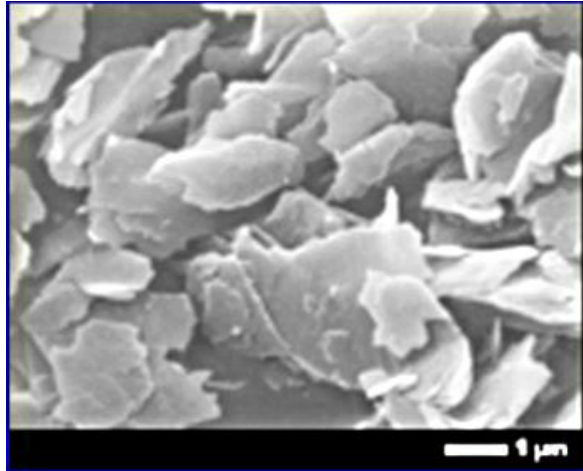
Anwendungseigenschaften

- Verbessert Tiefdruckfähigkeit
- sehr feine (mikronisierte) Typen für Harz-Kontrolle Adsorbens für teilhydrophobe Störstoffe (Harze, Stickies)

Struktur des Talkums:



natürlich



mikronisiert

Abbildung 13: Talkumteilchen

10 Organische Füllstoffe und Pigmente

Immer wieder wurde und wird versucht, organische Pigmente und Füllstoffe zu entwickeln und anstelle oder in Kombination mit den mineralischen Materialien zu verwenden. Solche organischen Materialien hätten den Vorteil einer geringeren Dichte (was natürlich bei bestimmten Papiersorten ein Nachteil sein kann, vor allem solange Papier nach Gewicht vertrieben wird). Solche Füllstoffe können bei ihrer Herstellung gleich chemisch so ausgerüstet werden, dass sie sehr gut reteniert werden und außerdem können die Recyclingrückstände verbrannt und damit thermisch verwertet werden. Die anorganischen Rückstände in den Recyclingschlämmen erschweren dagegen die Verbrennung.

Nachteilig sind der vergleichsweise hohe Preis synthetischer Produkte und der niedrigere Brechungsindex organischer Stoffe. Um genügend optische Streuwirkung zu erreichen, müssen die Pigmentteilchen daher eine sehr große spezifische Oberfläche haben, denn die Hauptlichtstreuung tritt an den Grenzflächen Pigment/Luft auf. Das kann z.B. durch Hohlkugeln oder Schwammstrukturen erreicht werden.

Bis heute werden solche organischen Pigmente nur in sehr geringem Maße eingesetzt. Dies sind vor allem Polystyrol-Mikrokugeln. Experimentiert wird mit strukturierter Stärke und mit Stärkederivaten.

10.2 Übersicht über die verschiedenen Eigenschaften der Füllstoff- und Pigmentmineralien

Tabelle 2 stellt eine Übersicht über sämtliche gebräuchlichen Füllstoffe samt ihren wichtigsten Eigenschaften dar.

Tabelle 2 Eigenschaften von Füllstoffen

Filler	Chemical composition	Crystal form	Brightness % ISO	Refractive index	Density g/cm ³	Specific surface, m ² /g	Mohs hardness	Particle diameter μm	Abrasion AT 1000mg	Surface energy, 10 ⁻⁷ J/cm ²
Kaolin	Al ₄ (OH) ₈ [Si ₄ O ₁₀]	hexagonal platelets	70-90	1.56	2.8	4-7	1-2.5	0,3-5	12-35	508-668
Calcium carbonate	CaCO ₃	orthorhombic	82-92	1.58	2.7	3-4	3	0,5-5	5-15	78
Precipitated calcium carbonate	CaCO ₃		95-98	1.56	2.7	3-10	3	0,2-0,5	4-6	
Talc	Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	monoclinic lamellas	70-88	1.57	2.7	5-20	1	0,2-5	5-25	68
Titanium dioxide	TiO ₂	tetragonal	97-99	2.60	4.2	8-11	6-6.5	0,2-0,5	5-10	640
Gypsum	CaSO ₄	orthorhombic	92-98	1.58	2.8	0.7-2	2	1-5	20-35	39
Barite	BaSO ₄	rhombic	93-95	1.64	4.5	0.7-2	3-3.5	2-5	20-35	
Magnesite	MgCO ₃				2.9-3.1		4-4.5			
Synthetic precipitated silicates	mostly Al or Ca silicates	mostly amorphous	94-96	1.54	2.1	30-150		0,1-0,5	0,5-3	
Aluminium hydroxide	Al(OH) ₃	platelets pseudo-hexagonal	96-98	1.58	2.4	5-9	2.5	0,5	0,5-2	

Zwischen diesen Eigenschaften und speziellen Papiereigenschaften gib es u. a. folgende Zusammenhänge:

<u>Füllstoffe</u>		<u>Papier</u>
Chem. Zusammensetzung	→	Löslichkeit, Alterungsbeständigkeit
Kristall- bzw. Teilchenform	→	Glanz, Glätte, Druckfarbenaufnahme
Weißgrad	→	Weißgrad
Brechungsindex	→	Opazität
Dichte	→	Flächengewicht
Teilchengröße/spez. Oberfläche	→	Glätte, Druckfarbenaufnahme
Oberflächenenergie	→	Benetzbarkeit, Druckfarben-/Wasseraufnahme
Weitere Zusammenhänge:		
Mohs'sche Härte/Abrasion	→	Verschleiß von Sieben, Filzen, Maschinenteilen
Chem. Zusammensetzung	→	über Löslichkeiten z.B. Aufsalzung von Kreislaufwässern, Ablagerungen
Oberflächenenergie	→	Ablagerungsneigung, white pitch

Tabelle 3 stellt ähnlich wie bei den Faserstoffen den Versuch dar, Vor- und Nachteile einzelner Füllstoffe (halb)quantitativ zu bewerten.

Tabelle 3 Einfluss der Füllstoffart auf Papiereigenschaften

	Kaolin	CaCO ₃ (gemahlen)	CaCO ₃ (ge- fällt)	Talkum	TiO ₂	Gips
Porosität	4	1	2	4	1	3
Weißgrad	4	3	2	4	1	2
Opazität	4	4	3	4	1	4
Remission, Farbort	3	2	1	4	1	2
Glanz	1	4	3	2	4	3
Glätte	1	2	2	1	2	2

1 = höchster Wert

Zu berücksichtigen ist bei einer solchen Gegenüberstellung, dass es heute innerhalb der einzelnen Füllstoffarten mehrere Qualitäten abgestufter Eigenschaften gibt (z. B. „delaminierter Clay“, Tiefdruckcarbonat). Darüber hinaus kann man durch Abmischungen vorgegebene Ansprüche an bestimmte Papiereigenschaften optimal erfüllen.