

18 Farbstoffe und optische Aufheller

Farbmittel werden bei der Papierherstellung zum Färben, Nuancieren und Aufhellen benutzt. Die Stoffe, die die Veränderung des farblichen Eindrucks bewirken nennt man allgemein „Farbmittel“. Die Bezeichnung „Farbstoff“ bezieht sich im engeren Sinn auf einen löslichen Stoff, der zum Färben eingesetzt wird.

18.1 Art und Verwendung von Farbmitteln

18.1.1 Einsatzgebiete von Farbmitteln

Färbung

- Herstellung von deutlich farbigem Papier mit Hilfe von Farbmitteln. Solche Papiere werden zu künstlerischen Zwecken, zum Basteln und zur Erzielung besonderer Werbeeffekte verwendet.

Nuancierung

- Gegenfärbung, um einen leichten Farbstich zu überdecken und einen weißen Farbeindruck zu erreichen (z.B. geringe Blaufärbung, um einen im Papier vorhandenen Gelbstich zu kompensieren). Der Weißgrad sinkt dabei etwas, aber das Papier wirkt insgesamt frischer.

Aufhellung

- Verstärkung der Lichtremission des Papiers durch Verwendung von optischen Aufhellern (Weißmachern), die UV-Licht absorbieren und sichtbares Licht ausstrahlen (durch Fluoreszenz)

18.1.2 Arten von Farbmitteln

- unlösliche, feinkörnige, tief gefärbte Pigmente („Körperfarben“)
 - anorganische fein gemahlene Mineralien („Erdfarben“). Beispiele sind Ocker, Rötel und Zinnober



- synthetisch organische Pigmente (getrocknete, gefällte Niederschläge stark gefärbter organischer Verbindungen)
- lösliche Farbstoffe („Saftfarben“)
 - Naturfarben (aus Organismen, vor allem Pflanzen isoliert) z.B. Indigo aus der Indigopflanze oder dem Färberwaid (deutsches Indigo)
 - Chemisch synthetisierte, lösliche Farben (z.B. synthetisches Indigo)

18.2 Wirkungsmechanismus von Farbstoffen

18.2.3 Spektrale Natur des Lichts

Licht besteht aus einem Strom von Lichtquanten. Diese Quanten können als schwingende Wellenzüge aufgefasst werden, genauer gesagt handelt es sich um elektromagnetische Transversalwellen). Die Energie eines einzelnen Lichtquants E ist umso höher, je schneller es als Welle schwingt, d.h. je höher seine Frequenz ist. (Frequenz ν = Schwingungen pro Sekunde)

$$E = h\nu$$

Der Proportionalitätsfaktor h heißt „Plank sches Wirkungsquantum. Es ist eine universelle Konstante ($4,136 \cdot 10^{-15} \dots$ eVs)

Wellenlänge λ und Frequenz ν sind verkehrt proportional

$$\nu = c/\lambda$$

c ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8$ m/s)

Licht ist gebündelte Energie. Im sichtbaren Bereich des Wellenlängenspektrums (siehe Abbildung 1) entspricht die Energie eines Lichtquants ca. 1 Elektronenvolt, d.h. der Energie, die ein Elektron (das gegenüber einem Photon riesengroß ist) beim Durchtreten eines elektrischen Feldes der Spannung von 1 V in Form von kinetischer Energie aufnimmt. An thermisch wirksamer Energie entspricht dies einer Größenordnung von

10000 K. Dies ist auch der Grund, warum relativ wenige Lichtquanten genügen, um über das Sonnenlicht die ganze Erde mit Energie zu versorgen.

Für den Menschen ist nur ein relativ enger Ausschnitt des Spektrums sichtbar. Nur Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 nm und 700 nm sind mit dem Auge als Licht erkennbar. Kurzwelligere elektromagnetische Wellen heißen ultra-violett, längerwellige infrarot (Abbildung 1).

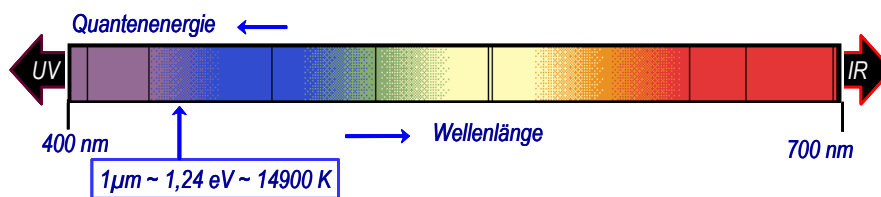
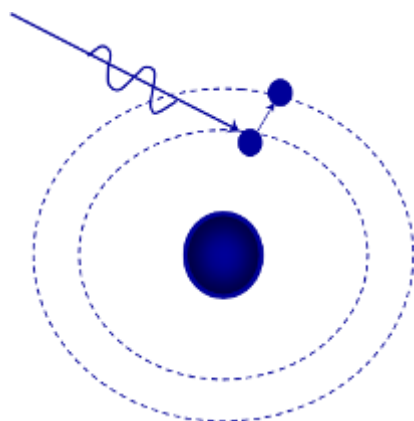


Abbildung 1: Spektrum des sichtbaren Lichts

18.2.4 Warum sind manche Verbindungen farbig?

Stoffe erscheinen farbig, wenn sie Licht nur in einem Teilbereich des sichtbaren Spektrums absorbieren. Eine farbige Verbindung absorbiert Quanten ganz bestimmter Energie bzw. Wellenlänge. Dabei spielt sich im Atom folgender Vorgang ab:

Ein Lichtquant trifft auf ein Elektron und verschmilzt mit diesem, wodurch das Elektron heftiger zu schwingen beginnt. Es wird dabei auf eine Bahn höherer Energie gehoben (Abbildung 2). In einem Atom sind nur ganz bestimmte Energieniveaus möglich, so dass nur dann eine solche Anregung erfolgt, wenn die Anregungsenergie (=Energie des eingestrahnten Lichtquants) gleich groß ist wie die Energiedifferenz zum nächst-höheren Energieniveau im Atom. Nur Licht von genau passender Wellenlänge kann also mit der Materie auf diese Weise in Wechselwirkung treten.



$$E_{\text{Quant}} = h\nu = \frac{h}{\lambda}$$

h ... Plancksches Wirkungsquantum

ν ... Wellenzahl

λ ... Welllänge

Abbildung 2: Absorption eines Lichtquants durch ein Atom

In Atomen und einfachen Molekülen unterscheiden sich die Energieniveaus der Elektronen sehr deutlich, d.h. die Orbitale haben relativ große Energieunterschiede. Die Lichtquanten, die absorbiert werden können, müssen eine vergleichsweise große Energie besitzen. In der Regel wirkt auf diese Weise bei Atomen und kleinen Molekülen nur das kurzwellige (und daher energiereiche) UV-Licht oder gar Röntgenlicht.

Komplexe Moleküle haben dagegen sehr viele Unterbringungsmöglichkeiten (Molekülorbitale) für angeregte Elektronen. Zwischen einzelnen dieser Elektronenaufenthaltsräume sind nur geringe Unterschiede an Energie. Hier kann also schon eine Anregung durch energiearme Quanten erfolgen (Nahes UV- bis sichtbares Licht). Dies reicht aus, um ein Elektron auf das benachbarte Energie-Niveau zu hieven.

Den Teil eines großen Moleküls, der durch sichtbares Licht angeregt wird, nennt man Chromophor (aus griechisch Farbträger). Besonders geeignet dazu sind komplexe Moleküle mit vielen π -Elektronen in einem konjugierten Bindungssystem.

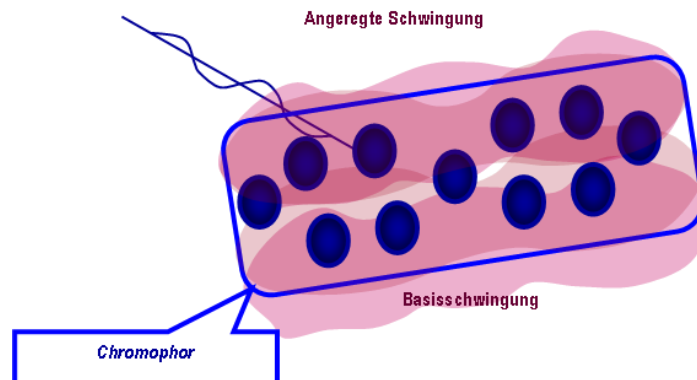


Abbildung 3: Anregung eines komplexen Moleküls mit vielen π -Elektronen in einem konjugierten Bindungssystem

Der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Farbigkeit wurde schon in der Vorlesung „Faserstofftechnologie“ bei den Grundlagen der Bleiche besprochen.

18.3 Aufbau von Farbmitteln

18.3.1 Farbstoffe

Farbstoffmoleküle enthalten wie alle farbigen Verbindungen Chromophore. Aber damit eine farbige Verbindung auch zum Farbstoff taugt, muss sie auch gute färberische Eigenschaften (z.B. Aufzieh- und Bindevermögen, Farbnuancierung) und Echtheiten (Lichtechtheit, Wasserbeständigkeit, Fett- und Wasserbeständigkeit, Ausbleichresistenz etc.) haben. Diese Eigenschaften werden der Verbindung durch bestimmte funktionelle Gruppen verliehen.

Folgende Wirkungen werden erzielt:

Farbliche Wirkungen funktioneller Gruppen

- Farbverstärkung
- Farbvertiefung
- Farbnuancierung (Verschiebung des Farbtons)

Färberische Wirkungen:

Fixierung auf den Zellstoff-Fasern

- basische Farbstoffe
 - ziehen direkt auf die negative Faser auf
 - enthalten quaternäre Ammoniumbasen $-NR_3^+$
- saure Farbstoffe
 - werden über Fixiermittel (Beizen, Alaun) an die Faser gebunden
 - enthalten Carbonsäure- ($-COO^\ominus$)
 - oder Sulfonsäuregruppen ($-SO_3^\ominus$)
- substantive oder Direktfarbstoffe
 - können verschieden geladene ionische Gruppen enthalten, binden aber vorwiegend durch Nebenvalenzkräfte

18.3.2 Lösliche Farbstoffe

Lösliche Farbstoffe sind natürlich besonders schwer zu fixieren, weil die Farbstoffmoleküle aus der Farblösung heraus direkt an die Fasern gebunden werden müssen. Dies erfolgt durch bevorzugte Adsorption. Normalerweise handelt es sich dabei um Gleichgewichtsvorgänge, wobei immer ein Anteil des Farbstoffs in Lösung bleibt.



Dieses Papiermaschinenwasser ist ganz schwierig zu entfärben, so dass auch das Abwasser eine auffallende Färbung annimmt, die Künstler erfreuen mag, aber bei Umweltschützern nicht gut ankommt.

18.3.2.1 Basische Farbstoffe

Basische Farbstoffe ziehen aber sehr gut auf ligninhaltige Faserstoffe auf (Holzstoffe, ungebleichte Zellstoffe). Das Aufziehen wird unterstützt durch Wechselwirkung mit negativen Oberflächenladungen.

Direkt wirken sie gut auf Holzstoffen; an Sulfitzellstoffen besser als an Kraft-Zellstoffen.

Die Fixierung kann unterstützt werden durch Beizen mit Tanninen (Tamol einem Naphthalinsulfonsäure-Polymer), bzw. mit polymeren anionischen Additiven (z.B. CMC).

Basische Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Brillanz und Ausblutechtheit aus. Nachteilig ist häufig ihre relativ geringe Lichtbeständigkeit.

Haupteinsatzgebiete sind

Karton, Verpackungspapier, Testliner oder Schrenzpapier.

Beispiel eines kationischen Farbstoffs

Malachitgrün gehört zur großen Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. Diese haben ein dreifach mit Phenyl substituiertes Methangerüst gemeinsam, das sehr viele elektronische Resonanzmöglichkeiten bietet. Je nach sonstigen Substituenten haben sie verschiedene Farben.

Beispiel:

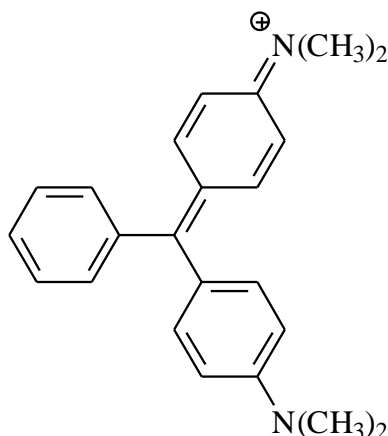


Abbildung 4: Malachitgrün, ein basischer Triphenylmethanfarbstoff

18.3.2.2 Saure Farbstoffe

Die ersten synthetischen, Farbstoffe hatten durchwegs sauren Charakter, weil die Wasser-Löslichkeit am einfachsten durch Säuregruppen zu erreichen ist. Häufig tragen saure (anionische) Farbmoleküle Sulfonsäuregruppen, die man leicht durch Sulfonierung aromatischer Ringe erhalten kann.

Anionische Farbstoffe ziehen sehr schlecht auf die ebenfalls anionischen Faserstoffe auf. Sie müssen daher in der Regel mit kationischen Fixiermitteln dort gebunden werden. Als Fixiermittel können Aluminiumsulfat oder PAC oder organische, hoch geladene Polymere wie DADMAC benutzt werden. Die Färbung erfolgt im sauren Milieu.

18.3.2.3 Substantive Farbstoffe

Substantive Farbstoffe zeichnen sich durch besonders große, lang gestreckte Molekülkörper aus, die sich gut an eine Faseroberfläche anlegen und adsorbieren können. Sie können auch noch zusätzliche ionische (sowohl kationische als auch anionische) Gruppen enthalten.

Sie ziehen auf alle Faserstoffe (auch voll gebleichte) gut auf (bei anionischen Typen ist eventuell kationisches Fixiermittel erforderlich).

Im Vergleich zu basischen Farbstoffen sind sie in der Regel besser lichtecht.

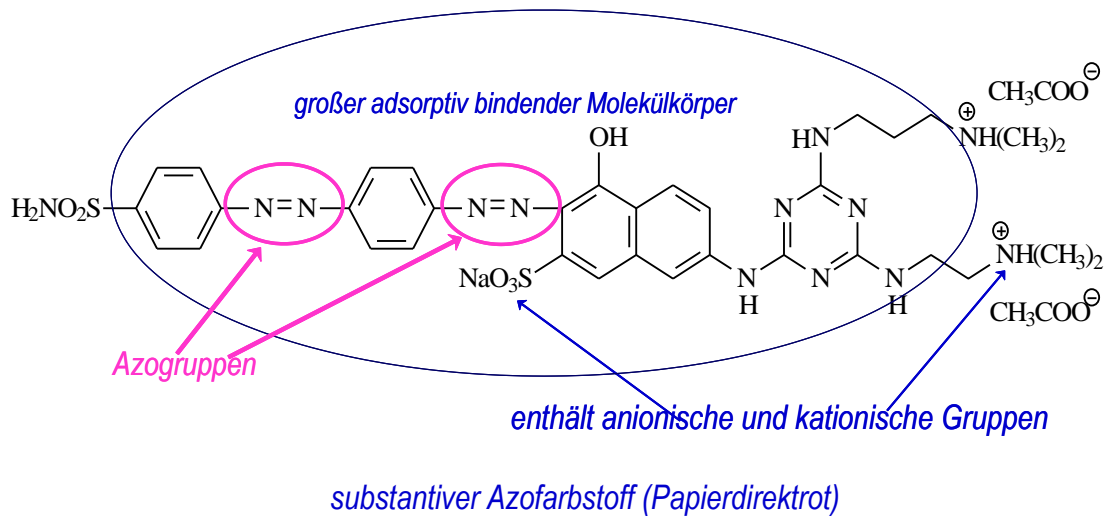


Abbildung 5: Substantiver Azofarbstoff

Haupteinsatzgebiete der substantiven Farbstoffe sind Tissue und graphische Papiere. Die Färbung wird überwiegend in der Masse, z. Tl. auch in der Oberfläche durchgeführt. Eine wichtige Gruppe der substantiven Farbstoffe sind die Azofarbstoffe, von denen in Abbildung 5 ein Beispiel gezeigt wird.

18.3.3 Farbpigmente

Farbpigmente sind feinteilige, gefärbte Pulver, sie werden wie Füllstoffe reteniert. Es gibt mineralische Farben (Erdfarben) und synthetisch hergestellte, organische Pigmente.

Die organischen Pigmente werden erzeugt, indem man Farbstoffe ausfällt (in eine unlösliche Form überführt) z.B. indem man schwach sauren Verbindungen mehrwertige Ionen zusetzt, die dann schwer lösliche Salze bilden. Der getrocknete Niederschlag wird fein gemahlen.

Da in einem Pigment keine einzelnen Moleküle sondern Kristalle mit sehr vielen Molekülen vorliegen, sind die meisten Moleküle im Innern eines Kristalls und sind daher gut gegen den Einfluss von Licht, Wasser und Sauerstoff geschützt. Pigmente weisen daher in der Regel eine sehr viel bessere Beständigkeit auf als lösliche Farbstoffe.

Ein Beispiel eines Moleküls eines organischen Pigments zeigt Abbildung 6.

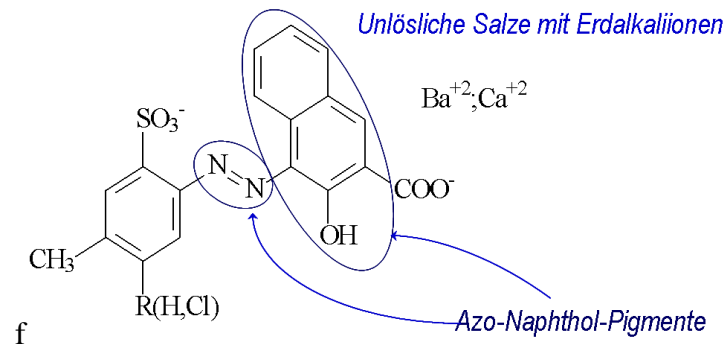


Abbildung 6: Chemischer Aufbau eines Azonaphtholpigments

18.4 Optische Aufheller (Optical brightening agents OAB)

Optische Aufheller werden benutzt, um hohe Weißgrade zu erreichen, wenn dies auf anderem Weg nicht leicht möglich ist. Z.B. bei Verwendung nicht ausreichend weißer Faser- oder Füllstoffe (Recyclingstoffe!).

18.4.1 Wirkungsmechanismus

Bestimmte chemische Verbindungen können fluoreszieren, optische Aufheller gehören zu diesen. Dabei wird wie bei einem Farbstoff Licht absorbiert und ein elektronisch angeregter Zustand erreicht. Bei einem normalen Farbstoff wird die gespeicherte Energie unmittelbar wieder als Wärme abgegeben, wenn der angeregte Zustand in den Grundzustand zurückfällt. Bei einer fluoreszierenden Verbindung wird die Energie in Form von Lichtquanten ausgesandt, die allerdings eine etwas längere Wellenlänge haben als die ursprünglich aufgenommenen (strahlender Übergang).

Ein Aufheller („Blankophor“) absorbiert unsichtbares UV-Licht im Bereich von 300 bis 400 nm und strahlt die aufgenommene Energie im blauen Bereich des sichtbaren Lichts ab (400 bis 450 nm) aus.

Die Wirkung im Papier besteht in der Erzielung eines erhöhter Weißgrads und eines geringeren Gelbstichs.

Bei der Nuancierung mit einem blauen Farbstoff wird dagegen nur der Gelbstich kompensiert, der Weißgrad aber sogar etwas erniedrigt.

Die spektrale Wirkung von Nuancierung und Aufhellung ist in Abbildung 7 dargestellt.

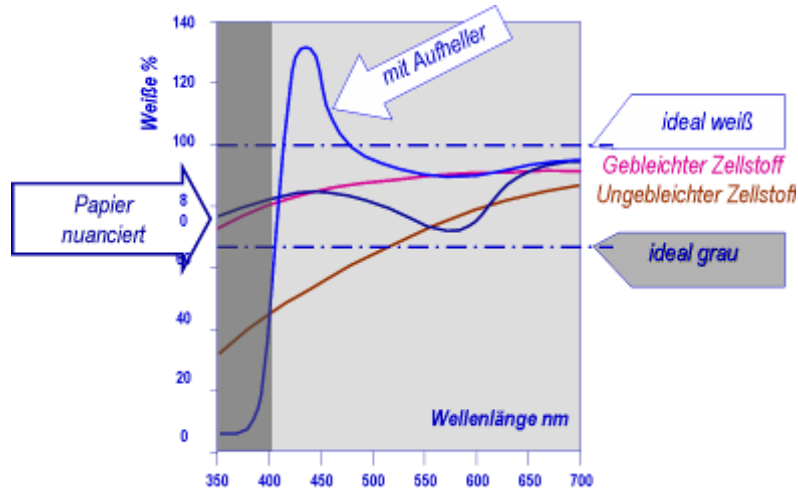


Abbildung 7: Wirkung optischer Aufheller auf das Remissionsspektrum eines Papiers

18.4.2 Struktur und Eigenschaften optischer Aufheller

Der Grundkörper der meisten optischen Aufheller ist das trans-Stilben (Abbildung 8), das in seiner gestreckten, planaren Form wirkt.

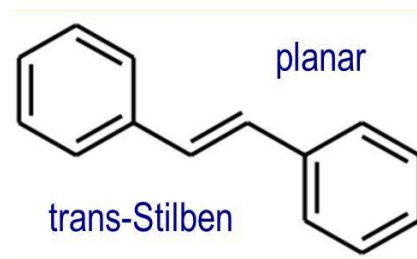


Abbildung 8: Struktur des planaren trans-Stilbens

Um als Aufheller zu wirken, muss es wahrscheinlich vorübergehend in die energiereichere cis-Form übergehen (Umklappmechanismus). Der dazu erforderliche molekulare Umklapp-Vorgang ist vergleichsweise langsam und führt zu einer verzögerten Energieabgabe. Da dabei auch Energie verloren geht (in Form von Wärme) haben die ausgesandten Lichtquanten eine niedrigere Energie, also längere Wellenlänge als das eingestrahlte Anregungslicht.

Ein anderer Mechanismus („Knick“-Mechanismus) erfordert kein vollständiges Umklappen in die cis-Form, sondern lediglich, dass die aromatischen Ringe zeitweise aus der Ebene herausschwingen und so einen „Knick“ im Chromophor bewirken (Abbildung 9), der die Emission eines Lichtquants aus dem angeregten Zustand des Chromophors heraus verzögert.

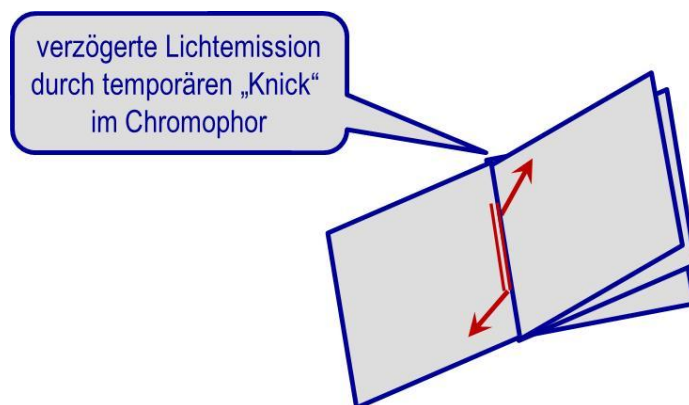


Abbildung 9: Knicken der Stilbenebene durch Delokalisation der zentralen π -Elektronen

Die Aufheller-Moleküle bestehen aus dem Stilben-Grundgerüst, das mit Sulfonsäuregruppen substituiert ist und enthalten noch weitere Gruppen. Ein Beispiel ist in Abbildung 10 ist die Struktur eines solchen Moleküls wiedergegeben.

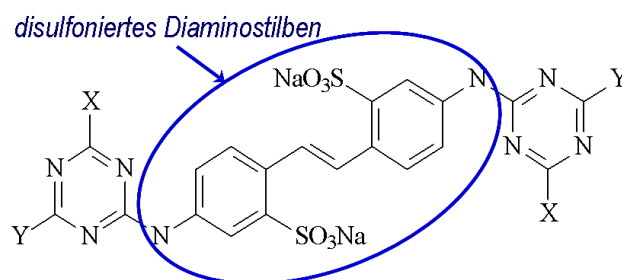


Abbildung 10: Struktur eines Aufheller-Moleküls

Die Symbole X und Y stehen für weitere Substituenten. Y steht häufig für einen Anilinrest, der auch noch weiter Sulfonsäuregruppen tragen kann. Auf diese Weise entstehen verschiedene Produkte, die sich in der Anzahl der im Molekül eingebauten Sulfonsäuregruppen unterscheiden. Die Säurefunktionen erhöhen die ansonsten schlechte Löslichkeit, allerdings beeinträchtigen sie das substantive Aufziehvermögen

an die negativen Fasern. Die großen Molekülkörper der Aufheller haben im Grunde eine sehr starke Tendenz substantiv aufzuziehen.

Entsprechend dem Sulfonierungsgrad gibt es Di-, Tetra- und Hexa-sulpho-Produkte (Abbildung 11) Der anionische Charakter der Produkte steigt mit der Zahl der Sulfonsäuregruppen. Umgekehrt nimmt der substantive Charakter zu, je niedriger diese Zahl ist

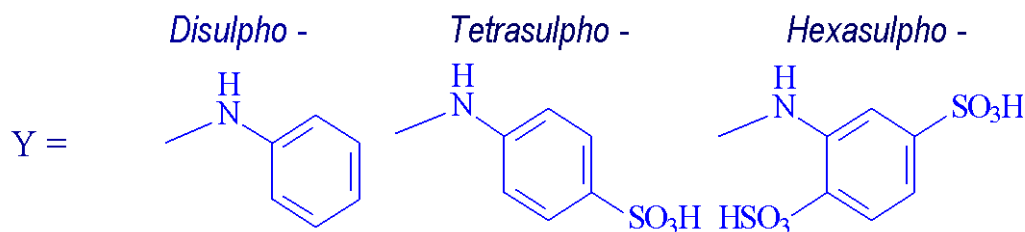


Abbildung 11: Substituenten mit Sulfonsäuregruppen in verschiedenen Typen von Aufhellern

Man unterscheidet demnach folgende Arten von Aufhellern:

- disulfoniert („hochsubstantiv“)
- tetrasulfoniert („mittelsubstantiv“)
Marktanteil im graphischen Sektor ca. 80%
- hexasulfoniert („niedrigsubstantiv“)

Der Sulfonierungsgrad hat einen starken Einfluss auf das Eigenschaftsprofil (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Eigenschaftsprofil von Aufhellern in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad

<u><i>niedriger Substitutionsgrad</i></u>	<u><i>hoher Substitutionsgrad</i></u>
<i>geringe Alkalilöslichkeit</i>	<i>hohe Alkalilöslichkeit</i>
<i>hohe Affinität zu Fasern</i>	<i>niedrige Affinität</i>
<i>empfindlich gegen Metallionen (Al, Fe)</i>	<i>wenig empfindlich</i>
<i>empfindlich gegen kation. Polymere*)</i>	<i>mit kat. Polymeren kompatibel</i>

*) „quenching“-Wirkung = teilweise Fluoreszenz-Auslöschung durch Molekülassoziation. dies geschieht dadurch, dass die kationischen Polymeren mit den Sulfonsäuregruppen in Wechselwirkung treten und die Chromophormoleküle so stark zusammenbinden, dass sie in ihrer planaren Struktur fixiert werden. Das behindert sowohl den Umklappmechanismus als auch den Knickmechanismus.

18.4.3 Anwendung von Aufhellern

Aufheller werden vorwiegend als flüssige Formulierungen mit Wirkstoffgehalten meist zwischen 20 und 27% eingesetzt.

In der Masse wendet man hoch- oder mittel-substantive Typen an (Dosierung ~1% Handelsware auf Feststoff-Papier bezogen).

In der Oberflächenanwendung (Leim-/Filmpresse) werden vor allem mittel- oder niedrig-substantive Typen benutzt (Dosierung: ~1,5% Handelsware auf Feststoff Leimflotte bezogen).

Die Wirksamkeit eines Aufhellers hängt im Einzelnen von vielen Faktoren ab, deren wichtigste in Tabelle 2 aufgeführt sind:

Tabelle 2: Wichtige Einflussfaktoren auf die Aufheller-Wirkung

<i>Komponente</i>	<i>Einfluss</i>
<i>Fasermaterial</i>	Je weißer der Rohstoff, umso besser kommt der Aufheller zur Wirkung. Ungebleichte Zellstoffe und Holzschliff sind weniger geeignet.
<i>Säure und Alaun</i>	Die meisten Aufheller wirken umso besser, je weniger sauer das Papier ist. Besonders nachteilig sind tiefer pH-Wert und gleichzeitig viel Alaun.
<i>Harzleim</i>	Harzleim schwächt die Aufhellung durch Absorption von UV-Licht und durch den erforderlichen Alaunzusatz. Synthetische Neutralleime sind wesentlich günstiger.
<i>Füllstoffe</i>	Je gelbstichiger ein Füllstoff, umso schlechter die Aufheller-Wirkung. Titandioxid absorbiert UV-Licht und schwächt dadurch die Aufheller.
<i>Kationische Hilfsmittel</i>	Je stärker kationisch ein Hilfsmittel, umso stärker schwächt es die Aufheller-Wirkung.
<i>Huminsäuren</i>	Huminsäuren im Betriebswasser absorbieren UV-Licht und beeinflussen die Aufheller.
<i>Streichmassen</i>	Aufheller wirken nur, wenn sie auf das Bindemittel aufziehen. Positiv: Casein, Stärke, PVA, CMC; Negativ: die meisten Kunststoffdispersionen.