



INFOR-Projekt Nr. 153

Vermeidung des Steifigkeitsverlusts bei der Erhöhung des Füllstoffgehalts von grafischen Massenpapieren

Schlussbericht

Juni 2012

Hochschule München
Fakultät für Verfahrenstechnik
Papier und Verpackung

Papiertechnische Stiftung – PTS

Prof. Dr.-Ing. Stephan G. Kleemann

Projektleiter:

Dipl.-Ing. (FH) Jürgen Belle

Dr. Frank Miletzky

Projektleiter:

Johann Strauß

**Schlussbericht
zum INFOR-Projekt Nr. 153**

**Vermeidung des Steifigkeitsverlusts bei der Erhöhung
des Füllstoffgehalts von grafischen Massenpapieren**

Forschungsstellen

Hochschule München, Fakultät für Verfahrenstechnik Papier und Verpackung

Forschungsstelle 1

Jürgen Belle

Papiertechnische Stiftung (PTS)

Forschungsstelle 2

Johann Strauß

Projektbegleiter

Gunter Höchtl

Dr. Johann Oberndorfer

UPM GmbH, Augsburg

Moritz Moser

Papierfabrik Scheufelen GmbH + Co. KG, Lenningen

Laufzeit: 01.01.2011 – 31.12.2011

München, 30.6.2012

Das Forschungsprojekt wurde gefördert durch das Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff und Papierindustrie im Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP), Bonn

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Zusammenfassung	3
2 Ausgangssituation / Problemstellung	4
3 Forschungsziel.....	4
4 Fokussierung	4
5 Konzept / Arbeitsplan.....	5
6 Material und Methoden	6
6.1 Probenmaterial	6
6.2 Probenvorbereitung	7
6.3 Geräte und Probenverarbeitung	8
6.3.1 Festlegungen zur Blattbildung.....	8
6.3.2 RDA Blattbildung.....	8
6.3.3 Dynamischer Blattbildner (System Formette Dynamique)	9
6.3.4 Kalandrierung.....	11
6.4 Prüfmethode.....	13
7 Ergebnisse.....	15
7.1 Literaturübersicht.....	15
7.2 Spezifikation	17
7.3 Referenzmuster für die Laborversuche.....	18
7.4 Versuche mit Latex – RDA-Blattbildung.....	20
7.5 Versuche mit PPH – RDA-Blattbildung	22
7.5.1 Basisversuche – Einfluss PPH (CaCO ₃ -Pigmente - PPH _C).....	22
7.5.2 Ergänzende Versuche – Einfluss PPH (Kaolin-Pigmente - PPH _K)	27
7.6 Versuche mit Kombination von Latex und PPH – RDA-Blattbildung.....	29
7.7 Versuche mit Latex und Reduzierung des Zellstoffanteils – RDA-Blattbildung.....	32
7.8 Versuche mit Latex – Blattbildung mit dynamischen Blattbildner	33
7.9 Kostenbetrachtung	38
8 Schlussfolgerungen und Ausblick	39
9 Literatur	42

1 Zusammenfassung

Zielstellung	Die Ziele des Forschungsvorhabens sind die Vermeidung des Festigkeits- bzw. Steifigkeitsverlusts von grafischen Massenpapieren bei der Erhöhung des Füllstoffgehalts, eine Verbesserung der Druckqualität und eine Kostensenkung vor allem bei der Herstellung von SC-Papieren. Die Erfahrungen der Forschungsstelle 2 mit hochgefüllten Spezialpapieren sollen dabei auf graphische Massenpapiere erweitert werden.
Ergebnisse	Das vorliegende Projekt zeigt, dass es im Labor möglich ist, durch • Erhöhung des Füllstoffgehalts im SC-Papier, • den zusätzlichen Einsatz von Latex, • und der Anpassung des Zellstoffeinsatzes die Festigkeiten des Papiers auf heutigem Standardniveau zu halten und dabei die Rohstoffkosten zu senken. Der alleinige Einsatz von PPH ist dazu nicht im Stande. Das bestätigen auch die Aussagen der beteiligten Projektpartner, die den Einsatz von PPH in der Praxis bereits getestet haben. Das Forschungsziel konnte erreicht werden.
Schlussfolgerung	Die vorliegenden Ergebnisse ermutigen, die durchgeführten Versuche weiter zu führen und gegebenenfalls in die Praxis umzusetzen. Dabei sind jedoch folgende Punkte bzw. Fragen zu klären: • Wird die Recyclingfähigkeit des hergestellten Papiers durch den Latexein-satz beeinflusst? • Eine weitere Rezepturoptimierung im Zusammenhang mit dem schon ein-gesetzten Trockenfestmittel Stärke sollte überprüft werden. • Die Latexretention spielt eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung der Festigkeiten. Diese muss in weiteren Versuchen beobachtet und gegebe-nenfalls separat eingestellt werden, um eine maximale Effizienz dieses zu-sätzlichen Additivs zu erreichen. In der Diskussion mit den Projektpartnern und weiteren Interessenten wird entschieden, ob und wie diese Thematik in näherer Zukunft weiter bearbeitet werden soll.
Danksagung	Die Autoren danken dem Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff und Papierindustrie im Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP), Bonn für die Förderung des INFOR-Projekts Nr. 153. Unser Dank gilt außerdem den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses für die Mitwirkung am Pro-jekt. Ein besonderer Dank geht auch an Herrn Daniel Lingnau und an Frau Stephanie Kiening für ihren Beitrag an den experimentellen Arbeiten im Rah-men ihrer Bachelorarbeiten an der Hochschule München bzw. Hochschule Weihenstephan-Triesdorf.

2 Ausgangssituation / Problemstellung

Füllstoffgehalt und Papiereigenschaften	Graphische Massendruckpapiere, wie z.B. SC-Papiere, sind hinsichtlich ihres Füllstoffgehalts begrenzt. SC-Papier wird als ein hochgefülltes, ungestrichenes Papier mit einem Füllstoffgehalt bis etwa 35 % erzeugt. Eine weitere Steigerung des Füllstoffgehaltes wäre aus Kostengründen und wegen der besseren Bedruckbarkeit wünschenswert, führt jedoch zu einer Abnahme der für die Verarbeitung erforderlichen Festigkeitseigenschaften sowie der Steifigkeit.
Beschreibung SC-Papiere	Die flächenbezogene Masse liegt in der Regel zwischen 50 und 60 g/m² Der Ganzstoff von SC-Papieren enthält die notwendigen Füllstoffe zur Einstellung der Papiereigenschaften hinsichtlich der Optik und Oberflächenbeschaffenheit. Dabei bestimmt das Druckverfahren den Füllstoffeintrag. Während beim Tiefdruck höhere Füllstoffgehalte tolerierbar sind, erfordert das Offsetverfahren, bedingt durch die hochviskosen Druckfarben, eine erhöhte Rupf- und Spaltfestigkeit des Papiers. Das wird unter anderem durch geringere Füllstoffgehalte erreicht. Somit liegen die Füllstoffgehalte zwischen 0 % bei einigen SC-C Sorten und bis zu 40 % bei SC-A und B Sorten. Erreichen die SC-Papiere die in der Papiererzeugung und Verarbeitung geforderten Spezifikationen nicht, wie z. B. Anforderungen an Festigkeit und Steifigkeit, so kommt es zu vermehrten Bahnabrissen. Sie führen beim Sattieren in der Papiererzeugung und beim Bedrucken zu Stillständen und Produktivitätsverlusten sowie zur Reklamation der Papiere.

3 Forschungsziel

Ziele	Die Ziele des Forschungsvorhabens sind die Vermeidung des Festigkeits- bzw. Steifigkeitsverlusts von grafischen Massenpapieren bei der Erhöhung des Füllstoffgehalts, eine Verbesserung der Druckqualität und eine Kostensenkung vor allem bei der Herstellung von SC-Papieren. Als Ansätze für eine Vermeidung von Festigkeitsverlusten wurden im Rahmen des Vorhabens der Einsatz von Latices als Bindemittel und die Verwendung von Polymer-Pigment-Hybriden (PPH), sowie deren Kombination in der Masse untersucht.
--------------	---

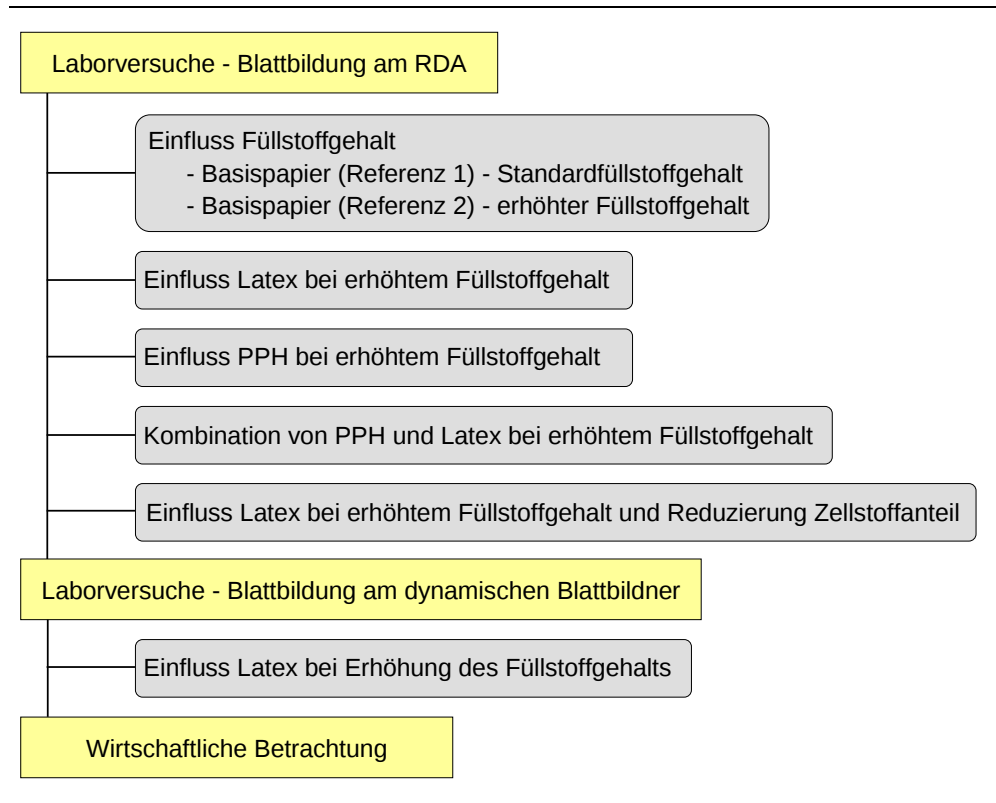
4 Fokussierung

Papiersorte	Festlegung in der ersten Projektbegleitersitzung, vom 5.4.2011: Hinsichtlich der im Rahmen des Projekts zu betrachtenden Papiersorte steht SC-Papier im Vordergrund.
Additive	Um anwendbare Ergebnisse in diesem Projektrahmen zu erhalten, wurde in der ersten Projektbegleitersitzung beschlossen, folgende Additive zu testen: - anionische und kationische Latices - am Markt verfügbare PPH's.

Prüfparameter	Zunächst sollen nur Festigkeitsparameter getestet werden. In spezifischeren Versuchen werden die optischen Eigenschaften ebenfalls geprüft. Darüber hinaus wurde aufgrund der Messmethodik beschlossen, keine Steifigkeitsuntersuchungen durchzuführen.
2. Sitzung der Projektbegleiter 13.10.2011	Nach Vorliegen der Ergebnisse zum Latex- und PPH-Einsatz wurde eine weitere Fokussierung der Untersuchungen auf eine kosteneffiziente Latex-Variante angeregt.

5 Konzept / Arbeitsplan

Vorgehensweise	In einem ersten Schritt erfolgten Untersuchungen im Labormaßstab unter Nutzung des Retention-and-Drainage-Analyzers (RDA) für die Laborblattherstellung. Ausgehend von heute üblichen Rezepturen für die SC-Papierherstellung mit 35 % Füllstoffgehalt, wurden Laborversuche zur Herstellung hochgefüllter Papiere mit dem Ziel von 45 % Füllstoffgehalt durchgeführt. Anschließend wurden die Veränderungen der Papiereigenschaften - insbesondere der Festigkeitseigenschaften - untersucht. Im Fokus der Laborversuche stand die Untersuchung spezieller Additive zur Verbesserung der Festigkeit hochgefüllter Papiere. Dabei wurden zwei Lösungsrouten verfolgt: 1. Der Einsatz von Latex sowie 2. der Einsatz von Pigment-Polymer-Hybriden. Die Effizienz der einzelnen Optionen zur Steigerung der Papierfestigkeit bzw. -steifigkeit wurde durch vergleichende Bewertung der erzeugten Papiere ermittelt. Basierend auf diesen Versuchsergebnissen wurden ergänzende Versuche zur Bahnbildung mit spezifischen Stoff-Additiv-Rezepturen unter Verwendung von Latex an einem dynamischen Blattbildner zur Simulation der industriellen Papierherstellung durchgeführt. Die Kosteneffizienz der verschiedenen Ansätze wurde geprüft.
-----------------------	--

**Projektplan -
Übersicht****6 Material und Methoden****6.1 Probenmaterial**

Faserstoff Zellstoff: ausschließlich Langfaser, gering gemahlen
 Holzstoff: gebleicht (Peroxid, direkt nach der Waschpresse)
 Die Faserstoffe wurden von UPM, Werk Plattling zur Verfügung gestellt.

Füllstoff Kaolin:
 – Suspension mit einem Feststoffgehalt von 44,5%
 Carbonat:
 – Suspension mit einem Feststoffgehalt von 67,7%
 Spezielle Pigmente:
 – PPH - Calciumcarbonat
 – PPH - Kaolin

Additive**Stärke:**

- kationische Stärke

Retentionsmittel:

- PAM (Polyacrylamid)

Latex:

Es werden zwei unterschiedliche Styrol-Butadien Latices getestet. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Weichheit:

- harter Latex
 - mittlere Teilchengröße liegt bei 0,16 µm,
 - Dichte von 1,02 g/cm³,
 - Mindestfilmbildungstemperatur liegt bei 23 °C.
- weicher Latex
 - mittlere Teilchengröße liegt bei 0,13 µm,
 - Dichte von 1,02 g/cm³,
 - Mindestfilmbildungstemperatur liegt bei 0 °C.

6.2 Probenvorbereitung**Faserstoff und Füllstoff**

Für die Herstellung der Stoffsuspension werden Holzschliff und Zellstoff mit jeweils ca. 2 - 3 Liter Wasser vermischt. Beide Stoffe werden getrennt bei 30 000 Umdrehungen für 10 min im Desintegrator aufgeschlagen. Anschließend wird die Stoffdichte bestimmt. Dann wird die benötigte Menge an Zell- und Holzstoff sowie Füllstoff ermittelt und eingewogen. Die nun erhaltene Stoffsuspension wird in ein Verteilergerät überführt und mit Leitungswasser auf 10 Liter aufgefüllt. Abschließend wird die endgültige Stoffdichte bestimmt und mit Hilfe einer Rezepturberechnung die zu entnehmende Menge an Stoffsuspension pro Blatt ermittelt.

Retentionsmittel

Das verwendete PAM liegt in Pulverform mit einem Trockengehalt von 94 % vor. Zunächst wird eine 4 %-ige PAM Stammlösung hergestellt, wobei diese Lösung ca. eine Stunde gerührt wird, um die Entfaltung der Polymerkette zu gewährleisten. Auf Grund der hohen Scherempfindlichkeit von PAM (chemischen Struktur) ist auf eine moderate Rührgeschwindigkeit zu achten. Durch weiteres Verdünnen mit Wasser wird nun eine 0,04 %-ige PAM Lösung zubereitet. Da Polyacrylamid nur bedingt stabil ist, muss nach spätestens zwei Stunden eine neue Lösung angesetzt werden.

Stärke

Die verwendete kationische Stärke liegt in Pulverform mit einem Trockengehalt von 82 % vor. Für die Versuche wird eine 1,5 % ige Lösung mit Leitungswasser hergestellt. Dazu wird die Stärke unter ständigem Rühren erst eine halbe Stunde bei 95 °C gekocht und anschließend auf 55 °C herunter gekühlt.

Latex

Der Latex liegt in einer wässrigen Dispersion mit einem Trockengehalt von 50 % vor. Für die Versuche wird eine 4 %-ige Lösung durch Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt.

6.3 Geräte und Probenverarbeitung

6.3.1 Festlegungen zur Blattbildung

Blattgewicht, Retention

Die flächenbezogene Masse soll $>60 \text{ g/m}^2$ bis zu 80 g/m^2 bei guter Retention betragen. Hierbei ist insbesondere die Feinstoffretention zu beachten.

- Die Ascheretention soll zwischen mind. 25 bis 40 % liegen.

Stoffdosierung und Aufziehzeiten

Nach Vorlage der Stoffsuspension inklusive des Füllstoffs werden die Additive in festgelegter Reihenfolge, definierten Zeitabständen und variierenden Mengen zudosiert. Die Dosierung der Additive erfolgt in folgender Reihenfolge:

1. Stärke
2. Latex
3. Retentionsmittel

Dosier- und Verweilzeiten:

Bemerkung	Einwirkdauer
Vorlegen vom Stoffwassergemisch	10 s
Stärkezugabe	30 s
Latexzugabe	30 s
Retentionsmittel	5 s
Blattbildung	

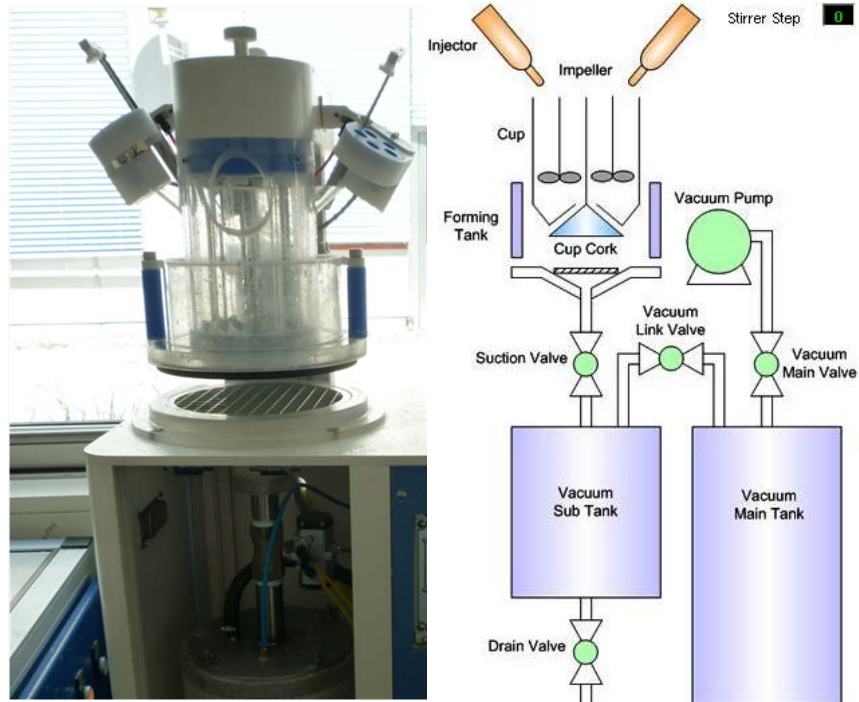
Referenzblattbildung

Wie in verschiedenen Vorarbeiten ermittelt wurde, ist es sinnvoll, bei jeder Versuchsreihe eigene Referenzblätter herzustellen. Somit wurde bei jeder Versuchsreihe und jedem neuen Faserstoffgemisch aus dem Verteiler eine neue Referenzblattbildung durchgeführt und nur diese jeweils mit den entsprechenden Versuchspunkten ausgewertet.

6.3.2 RDA Blattbildung

Gerätebeschreibung

Der Retention & Drainage Analyzer ist ein Blattbildungsgerät, mit dessen Hilfe der Maschinenprozess in einer Papierfabrik nachgestellt werden kann. Dazu können relevante Parameter wie Rührgeschwindigkeit, Verweilzeiten, Vaku- und Maschinensiebttyp verändert werden. Da das Gerät über Drucksensoren verfügt, nimmt es eine Entwässerungskurve während der Blattbildung auf. Das RDA ist von der Firma GIST Co., Ltd., Korea entwickelt worden und wird in Deutschland von Frank-PTI vertrieben.

Geräteabbildung**Vorteile RDA**

Mit dem RDA ist es möglich, im Labor mit einer geringen Wassermenge von 750 ml bis 1500 ml ein Prüfblatt zu bilden. Die Einflüsse von Additiven auf den Blattbildungsprozess und auf das Prüfblatt selbst können daher wesentlich besser nachgestellt werden als am Blattbildner Rapid Köthen.

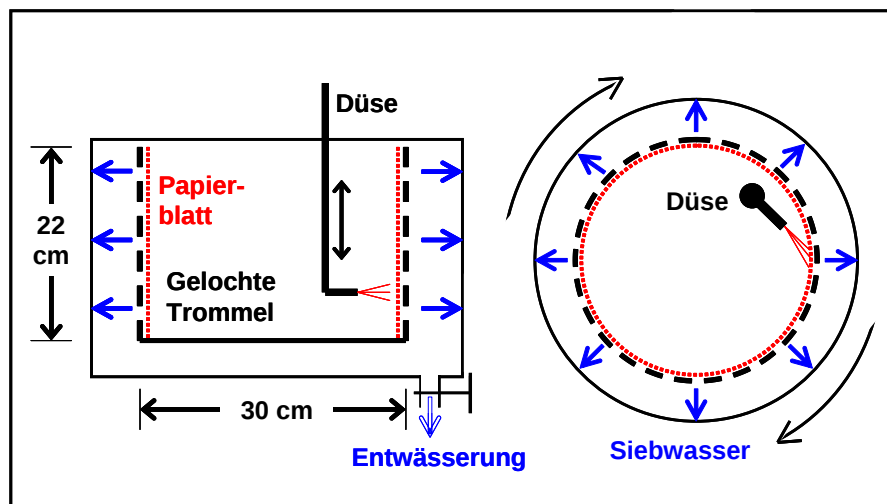
Des Weiteren ist über den Austausch des Blattbildungssiebes und die Einstellungsmöglichkeiten der Rührer und der Verweilzeit der Suspension auf dem Sieb vor der Entwässerung eine Einstellung und Optimierung der Formation möglich.

6.3.3 Dynamischer Blattbildner (System Formette Dynamique)**Gerätebe-
schreibung**

Mit Hilfe des dynamischen Blattbildners (Fa. Fibertech AB) kann der Blattbildungsvorgang an einer Papiermaschine nachgestellt werden. Im Gegensatz zu den am RDA erzeugten Blättern, kommt es zu einer Faserorientierung (Ausrichtung der Fasern in Längsrichtung) im Blatt, welche durch Variation der Strahlgeschwindigkeit bzw. Drehzahl der Trommel beim Stoffauftrag gesteuert werden kann. Die gebildeten Blätter sind rechteckig und weisen eine Fläche von 637,5 cm² auf.

Der dynamische Blattbildner besteht aus 3 Hauptbestandteilen:

1. Blattbildungsteil
2. Presse
3. Trockner

Blattbildungsteil**Funtionsschema der Blattbildung**

Die Suspension wird zunächst in den Stoffbehälter des Blattbildners gefüllt und mit Wasser auf die gewünschte Stoffdichte eingestellt (ca. 0,3 %). In die Blattbildungstrommel wird ein Sieb eingesetzt und die Rotation der Trommel gestartet. Eine Stoffpumpe pumpt nun die Stoffsuspension aus dem Stoffbehälter und sprüht sie auf das sich in der Trommel befindende Sieb. Wenn die Stoffsuspension des Stoffbehälters vollständig auf das Sieb aufgetragen wurde, ist der Blattbildungsvorgang beendet und das Blatt kann zusammen mit dem Sieb entnommen werden.

Presse und Trockner

Das Sieb mit dem darauf befindlichen Blatt wird auf ein Filz gelegt (Sieb unten). Es wird ein Gautschkarton und erneut ein Filz auf das Blatt gelegt. Der gesamte Stapel wird bei einem Pressdruck von 0,15 MPa durch die Rollenpresse geführt und dabei entwässert. Nun wird das Sieb entfernt, der Stapel umgedreht und erneut bei einem Druck von 1,5 MPa entwässert. Der Filz wird entfernt und auf das gebildete Blatt werden zwei Trockenrahmen gelegt.

Das Blatt wird zusammen mit dem Gautschkarton und dem Trockenrahmen in den Trockner gelegt und bei 95 °C 12 min lang getrocknet. Ist das Papier getrocknet wird es aus dem Trockenrahmen geschnitten und im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Pro Durchgang erhält man zwei Blätter mit einer Fläche von jeweils 637,5 cm².

6.3.4 Kalandrierung

Labor-Kalander Aufgabe des Kalandrierens ist die gleichmäßige Verdichtung des Papiers bzw. die Veränderung der Oberflächenqualität und damit die Steigerung von Glätte und Glanz. Dazu wird das Papier zwischen zwei sich gegeneinander drehenden Walzen durchgeführt. Die Anzahl der Durchgänge werden als Nipdurchgänge bezeichnet. Für die verschiedenen Versuchsreihen kamen unterschiedliche Aggregate zum Einsatz:

- SUMET Kalander der Hochschule München sowie
- Laborkalander der PTS München.

SUMET-Kalander
CA 2/200
HM



PTS-Labor-Kalander

Bei diesem Laborkalender handelt es sich um den Kalandertyp FUS80 der Fa. Kleinewefers. Er ist ausgestattet mit einer polierten Stahlwalze und einer Kunststoffwalze.



Einstellungen

Für die Satinage der Papiere (Blattbildung dynamischer Blattbildner) wurden folgende Einstellungen verwendet:

	PTS-Kalander	Sumet-Kalander HM
Walzenbezüge	Stahl/ Kunststoff	Stahl/ Kunststoff
Temperatur in °C	90	120
Nipdurchgänge	4	2
Linienndruck in N/mm	90	30
Walzengeschwindigkeit in m/min	5	5

6.4 Prüfmethoden

Grundeigenschaften - flächenbezogene Masse, Dicke, Rohdichte

Parameter	Methode
Flächenbezogene Masse	DIN EN ISO 536
Dicke, Dichte	DIN EN ISO 534

Grundeigenschaften - Füllstoffgehalt

Die Ermittlung des Glührückstands erfolgte in Anlehnung an ISO 1762 bzw. ISO 2144 (Einwaage einer Papierprobe in einen Tiegel, Glühen im Glühofen bei 525 °C bzw. 900 °C).

Bei einem Teil der Proben erfolgte die Ermittlung des Glührückstands mit dem Mikrowellenverascher der Firma ‚Phoenix‘.

Mit dem Ergebnis der Ermittlung des Glührückstands bei 525 °C und 900 °C lässt sich der Füllstoffgehalt im Papier errechnen (Berücksichtigung des Glühverlusts). Zusätzlich kann damit der Kaolin- und CaCO₃-Anteil im Papier bestimmt werden. Die Berechnung des Füllstoffgehalts soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden:

$$G_R(525\text{ °C}) = \frac{m_A}{m_E(525\text{ °C})} * 100\text{ \%} = 43,22\text{ \%}$$

$$G_R(900\text{ °C}) = \frac{m_A}{m_E(900\text{ °C})} * 100\text{ \%} = 37,82\text{ \%}$$

$$G_R(525\text{ °C}) - G_R(900\text{ °C}) = 5,39\text{ \%}$$

Bei Temperaturen ab 900 °C zerfällt Calciumcarbonat in Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid.



Für die weitere Berechnung werden folgende Molmassen benötigt:

M(CaCO₃)=100 g/mol; M(CaO)=56 g/mol; M(CO₂)=44 g/mol

Demnach entstehen 44 g CO₂ aus 100 g CaCO₃. Somit entstehen 5,39 g CO₂ aus 12,25 g CaCO₃.

$$G_R(525\text{ °C}) - \text{Anteil CaCO}_3 = 43,22\text{ \%} - 12,25\text{ \%} = 30,97\text{ \%} = \text{Anteil Kaolin}$$

Um den Glühverlust von Kaolin in die Rechnung mit einzubeziehen, wird der errechnete Kaolin-Anteil mit dem Glühfaktor für Kaolin multipliziert. Somit ergibt sich ein Kaolin-Anteil von 30,97 % * 1,13 = 35,0 %

Der gesamte Füllstoffgehalt ist demnach:

$$\text{Füllstoffgehalt} = \text{Anteil Kaolin} + \text{Anteil CaCO}_3 = 35,0\text{ \%} + 12,25\text{ \%} = 47,25\text{ \%}$$

Demnach beträgt bei einem Gesamtfüllstoffgehalt von 47,25 %, der CaCO₃-Anteil 25,93 % und der Kaolin-Anteil 74,07 %.

Grundeigenschaften - Formation Unter Formation oder Wolkigkeit versteht man die Gleichmäßigkeit der partiellen Masseverteilung im Papier. Die Messung der Formation erfolgt mit Hilfe des Bildverarbeitungs- und Bildanalysesystems DOMAS. Die Methode beruht auf der Erfassung der Schwankung der optischen Dichte im Papier durch partielle Lichttransmissionsmessung. Aus den Daten wird der PTS-Formationsindex FI (Gleichmäßigkeitsindex) errechnet, der die Wolkigkeit und die Kontrastunterschiede vereint. Dieser Wert ist umso kleiner, je gleichmäßiger die Formation bzw. die Durchsicht ist. Große Werte indizieren eine ungleichmäßige Struktur. Die Indizes liegen üblicherweise in einem Bereich zwischen 5 und 10, nach oben bis maximal 20 [1].

Oberflächeneigenschaften Die Beurteilung der Oberfläche erfolgt in Anlehnung an DIN ISO 8791-4 nach dem Parker-Print-Surf-Verfahren. Dabei wird die Rautiefe ermittelt. Dazu wird die Probe mit einem Anpressdruck von 980 kPa zwischen den Messkopf und die Unterlage geklemmt. Durch den Messkopf wird Druckluft geleitet, und daraufhin die Menge an Luft bestimmt die zwischen dem Messring und dem Papier hindurchgelassen wird. Dieser Luftstrom ist ein Maß für die Rautiefe eines Papiers. Sie wird in μm angegeben. Siebseite und Oberseite des Papiers werden hierbei getrennt vermessen.

Mechanische Eigenschaften Im Zugversuch wird die breitenbezogene Bruchkraft bzw. die Bruchkraft und Bruchdehnung in Anlehnung an DIN EN ISO 1924-2 ermittelt. Je nach Versuchsreihe erfolgte die Messung mit Hilfe des Zugfestigkeitsprüfgerätes Alwetron TH-1 bzw. mit der Zwick-Prüfmaschine.

Die Messung der Weiterreißarbeit nach Brecht-Imset erfolgt in Anlehnung an DIN 53 115.

Biegesteifigkeit in Anlehnung an DIN 53 123-1

Optische Eigenschaften Für die Ermittlung der optischen Eigenschaften wurden folgende Messmethoden angewandt:

Parameter	Methode
Weißgrad R_{457} (D65/10°)	DIN 53 145-2
Opazität	DIN 53 146
Lichtstreu- und Lichtabsorptionskoeffizienten	DIN 54 500
Glanz (Messung unter einem Winkel von 75 °, Glanzmessgerät micro-gloss der Fa. BYK Gardner)	DIN EN ISO 534

7 Ergebnisse

7.1 Literaturübersicht

Literatur - Latex Papier besteht zu etwa 99 % aus natürlichen Bestandteilen, wie Fasern und Füllstoffen, und zu 1 % aus synthetischen Additiven. Die Hälfte der Additive sind Latices, die aber fast ausschließlich als Streichfarbenbinder verwendet werden [2]. Bei der Papierherstellung wurden, mit Ausnahme weniger Spezialpapiere, bisher dagegen kaum Latices eingesetzt. Beispiele sind Schleifrohpapiere sowie technische Papiere für den Außeneinsatz, die wasserfest sind und hohe Festigkeiten aufweisen.

Seit den 50er Jahren wurde die Anwendung von Latex in der Papiermasse zur Festigkeitssteigerung im Labor im Hinblick auf eine Verbesserung der Retention bei der Papierherstellung untersucht [3,4]. Eine verbesserte Retention und Papierfestigkeit stellten sich beim Einsatz von kationischen Latices heraus [57]. Die Latices wurden in der Praxis bei Massenspapiere, wie Zeitungs- oder Magazinpapieren, nicht eingesetzt, da zum Einen Kostengründe und zum Anderen die Ablagerungsneigung im Papiermaschinenkreislauf einem Einsatz entgegenstanden.

Polymere Latices sind weit verbreitet. Sie finden als wasserbasierte Anstriche, Lacke, Kleber, Gummiartikel, Papierhilfsmittel, thermoplastische Elastomere und Additive in Thermoplasten sowie in Reaktivsystemen vielfältige Anwendung [12]. In den meisten Anwendungen werden weiche, elastomere Partikel in der Größenordnung von 0,1 μm eingesetzt, die bei Bedarf noch mit funktionellen Oberflächen versehen werden. Die chemische Natur wird den jeweiligen Anforderungen angepasst. Carboxyfunktionalisierte Butadien- (XBR) und Styrol-Butadien- (XSBR) -Latices haben ihren größten Markt bei den Reifen, der ölbeständige Nitrilkautschuk (NBR) bei Tauchartikeln und die Acrylat-Latices bei den Lacken. Die Mechanismen der zugrunde liegenden Emulsionspolymerisation sind seit langem bekannt [1320]. Dennoch gilt die Emulsionspolymerisation, wie die meisten Techniken der Kolloidsynthese, immer noch als Feld des trial-and-error, das weniger von Prinzipien als von optimierten Erfahrungsrezepturen lebt.

Literatur - PPH

Für die Aufrechterhaltung der Festigkeitseigenschaften bei hochgefüllten Papieren wird der Einsatz neuartiger Füllstoffe, sogenannte Pigment-Polymer-Hybride (PPH), propagiert. Diese Pigmente unterstützen auf Grund ihrer modifizierten Oberfläche die Faser-Faser-Bindung und vermindern somit den negativen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften [21]. Verschiedene Versuche mit unterschiedlichen Optimierungsansätzen aber jeweils ähnlichem Hintergrund wurden 1991 [22] und 2004 [7] von Alince publiziert.

Dabei handelt es sich um funktionelle Materialien die durch Modifikation von Pigmenten entstehen. Spezielle Polymere werden hierbei vollständig an der Oberfläche der Pigmente adsorbiert, wodurch ein Hybrid entsteht. Die PPHs wirken sich positiv auf die Gesamtfestigkeit des Papiers aus, da die Füllstoff-Faserbindung durch den funktionalisierten Füllstoff unterstützt wird (siehe Abb. 1). Ermöglicht wird dies durch ihre thermoplastische (bindende) Oberfläche. Somit nimmt die Papierfestigkeit mit steigendem PPH Gehalt deutlich weniger ab als bei der Verwendung von Standardfüllstoffen.

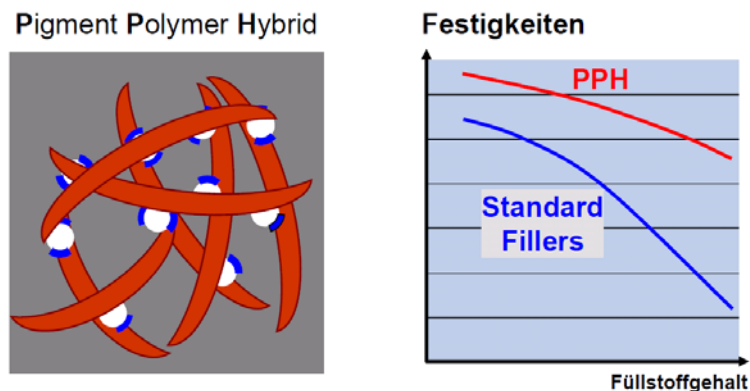


Abb. 1: Anlagerung der PPHs an die Fasern [21]

Durch die Verwendung von PPHs können höhere Füllgrade als die bisher für SC-Papier Üblichen, erreicht werden. Des Weiteren ergeben sich positive Effekte bezüglich optischer Eigenschaften wie Weißgrad und Opazität. Die Oberfläche des Papiers ist geschlossener wodurch zusätzlich qualitative und technologische Verbesserungen wie z.B. eine bessere Bedruckbarkeit und ein besseres Coating-Hold-Out (geringere Penetration von Streichfarbe in das Rohpapier) erreicht werden [21].

7.2 Spezifikation

Marktübliche Prüfwerte für SC- Papierqualitäten

In der Praxis bestehen für die unterschiedlichen SC-Papier Qualitäten unterschiedliche Anforderungen bezüglich der Prüfwerte. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die marktüblichen Werte [23].

	SC-A/A+	SC-B	SC-C
Flächengewicht (g/m²)	40 - 60	49 - 56	45 - 52
Füllstoffgehalt (%)	25 - 40	24 - 35	0 - 10
Dichte (g/cm³)	1.1 - 1.25	0.9 - 1.1	0.7 - 0.85
Weisse (%)	67 - 75	65 - 70	62 - 65
Opazität (%)	90 - 93	92 - 93	92 - 95
Porosität (Bendtsen, ml/min.)	10 - 40	15 - 40	20 - 80
Öl Aufnahme (g/m²)	5 - 8	6 - 10	10 - 15
Rauhigkeit (PPS, µm)	0.9 - 1.2	1.3 - 1.8	1.8 - 2.5
Papierglanz (Hunter, %)	45 - 55	30 - 45	25 - 35

Für dieses Projekt wurden von den beteiligten Unternehmen Papiermuster zur Verfügung gestellt, die als Referenz dienen.

Basisrezeptur - Blattbildung

Im Rahmen der ersten Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses am 04.04.2011 wurden verschiedene Varianten der Rezeptur und der Papierprüfung diskutiert und Referenzpapierrezepturen festgelegt (siehe Tabelle).

Referenz	1	2
Faserstoffzusammensetzung [%]	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS
Füllstoffzusammensetzung [%]	75% A / 25% B	75% A / 25% B
Füllstoffgehalt (Ziel) [%]	35	45
Stärke [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,5	0,5
kat. Polymer [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,04	0,04

HS = Holzstoff
ZS = Zellstoff

A = Kaolin
B = Calciumcarbonat

Es werden jeweils Blätter mit einem Ziel-Füllstoffgehalt von 35 % und 45 % ohne PPH- und Latex-Einsatz hergestellt (Blattbildung RDA / dynamischer Blattbildner). Diese Papiere werden als Referenz herangezogen, um den Einfluss von Latex bzw. PPH beurteilen zu können. Die verwendete Grundrezeptur für die Referenzmuster orientiert sich an der Zusammensetzung von industriell hergestelltem SC-Papier.

7.3 Referenzmuster für die Laborversuche

Einstellung im Labor

Im Labor am RDA wurde eine Einstellung gefunden, die hinsichtlich SC-Papier-Rezeptur als Standardeinstellung im weiteren Projektverlauf genutzt werden kann. Die Nachstellung der Industriemuster von den beteiligten Partnern inklusive Kalandrierung wurde im Labor erfolgreich fertig gestellt.

Geräteeinstellungen RDA

In umfangreichen Versuchen zur Grundeinstellung der Parameter hinsichtlich Blattformation haben sich folgende Punkte als optimal ergeben:

Forming time [s]:	7
Suction time [s]:	50
Vacuum time [s]:	100
Main Vacuum [mmHg]:	250
Sub Vacuum [mmHg]:	215
Sonstige Einstellungen:	Ohne Vorentwässerung

Oberflächeneigenschaften - Industriemuster

Ziel der Kalandrierung ist es, die Glättewerte der Laborblätter in etwa an die Werte der Referenzmuster 1 und 2 anzupassen. Aus diesem Grund wurden die Referenzmuster auf Flächengewicht, Dicke, Bruchkraft und Glätte im Labor getestet.

In der Abb. 2 ist die Rautiefe nach PPS (DIN ISO 8791-4) dargestellt. Die Ergebnisse beruhen auf 20 Stichproben. Diese Werte bilden die Vorlage für die gewünschten Rautiefen der Laborblätter. Der Durchschnitt der gesamten Referenzmuster, also Oberseite, Unterseite sowie Muster 1 und 2 zusammen beträgt 1,23 μm .

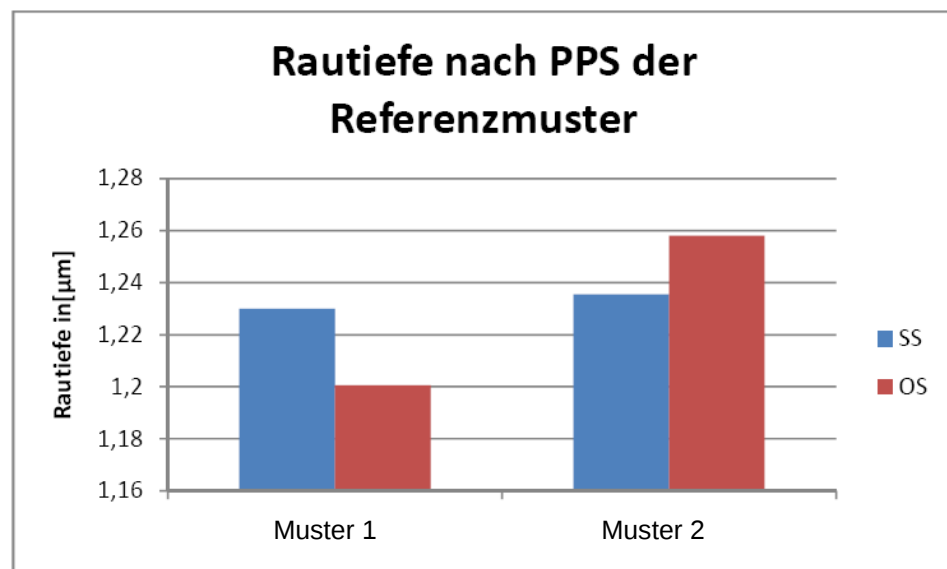


Abb. 2: Rautiefe der Referenzmuster

Nachstellung der Oberflächeneigenschaften der Industriepapiere an Laborblättern – Sumet-Kalender

Um diesen Rautiefewert für die Laborblätter zu erreichen, wurden verschiedene Druckeinstellungen und Anzahl der Nipdurchgänge mit dem Sumet Kalender getestet. Der Sumet Kalender arbeitet in diesem Fall mit harten Walzen (Stahl auf Stahl). In der Abb. 3 sind die verschiedenen Druckeinstellungen und Nipdurchgänge bei einer konstanten Temperatur von 40°C dargestellt. Tendenziell ist festzuhalten, je höher der Liniendruck, desto geringer wird die Rautiefe. Wobei die Grenze zwischen 100 und 150 N/mm liegt. Die Anzahl der Durchläufe verringert ebenfalls die Rautiefe, jedoch ist die Gefahr von Faltenbildung bei einer höheren Anzahl der Durchläufe größer. Ein weiteres Problem bei der Glättung mit dem Sumet-Kalender war eine deutliche Schwarzsatinage der Blätter. Eine - hinsichtlich der Schwarzsatinage - einigermaßen vertretbare Einstellung beim Kalender liegt bei 30 N/mm mit 2 Durchläufen.

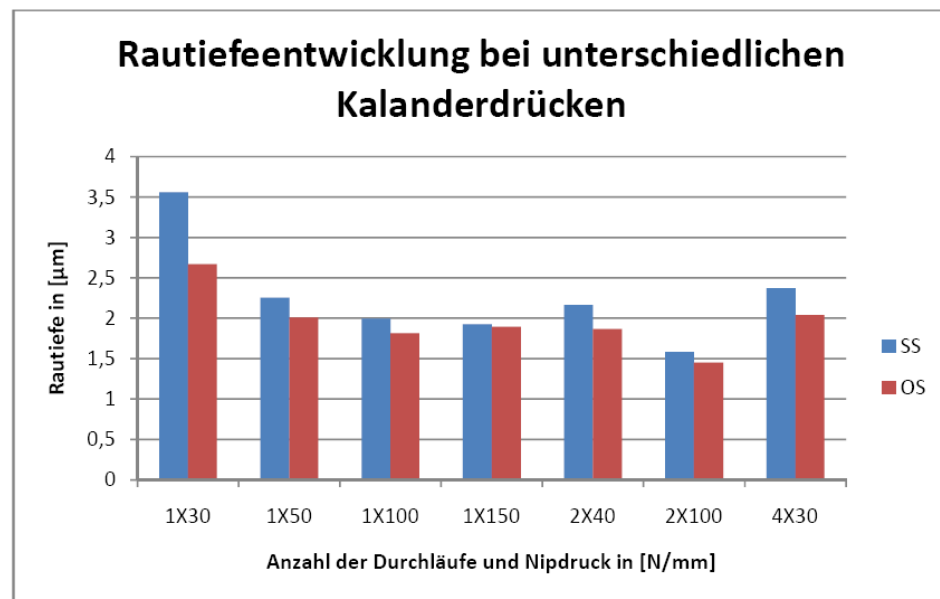


Abb. 3: Rautiefeentwicklung beim Sumet-Kalender

Nachstellung der Oberflächeneigenschaften der Industriepapiere an Laborblättern – PTS Kalandrierung

Da die gewünschten Glätteigenschaften mit dem Sumet Kalandrierung auf Stahl nicht erreicht wurden, wurde ein ähnlicher Versuch auf dem PTS-Kalandrierung gefahren. Der Vorteil ist die Kombination von Gummi und Stahlwalze. Die Temperatur wurde auf 60°C gesetzt und zur Gummiwalze hin, wurde ein Schutzpapier verwendet. Dieses Schutzpapier wird aus Reinigungsgründen verwendet. Jedes Laborblatt wird zweimal (wechselseitig) durch den Kalandrierung gezogen, sodass jede Seite einmal Kontakt mit der Stahl- und Gummiwalze hat. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse durch die verschiedenen Nipdrücke. Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung des Liniendrucks keine Verringerung der Rautiefe bewirkt. Das Gegenteil ist der Fall, dass ein leichter Anstieg der Rautiefe festgestellt wurde. Positiv fällt die optische Betrachtung der kalandrierten Laborblätter auf. Es wurde keine Schwarzsatinage mehr festgestellt.

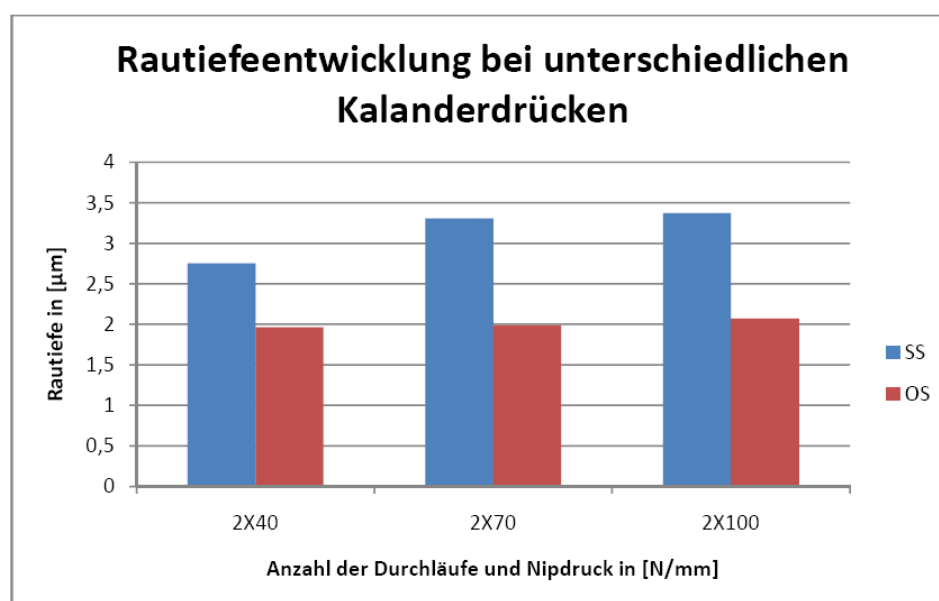


Abb. 4: Rautiefeentwicklung beim PTS-Kalandrierung

Fazit

Den bevorzugten Glättewert von 1,23 µm können beide Kalandrierungstypen nicht erreichen. Der Sumet-Kalandrierung kommt bezüglich der Glättewerte näher an die Referenzen. Allerdings besteht bei Stahl auf Stahl die Gefahr der Schwarzsatinage bei 40 N/mm Liniendruck. Dies beeinträchtigt erheblich die optischen Eigenschaften des Papiers. Aus diesem Grund soll für die folgenden Versuche der Kalandrierung der PTS genutzt werden.

7.4 Versuche mit Latex – RDA-Blattbildung

Ziel

Bei diesen ersten Versuchen mit Latex soll zunächst allgemein festgestellt werden, ob ein Festigkeitsanstieg bei Dosierung zu verzeichnen und ob ein harter oder weicher Latex zu bevorzugen ist.

Latexdosierung

Der Einsatz von Latex bei 45 % gefüllten SC-Laborpapieren wird mit den Einsatzmengen von 0,5 und 1 % bezogen auf den eingesetzten Feststoffgehalt realisiert. Zum Einsatz kommen dabei zunächst der weiche und der harte anionische Latex.

Kationische Latices wurden bei diesen Versuchen nicht berücksichtigt. Nach Auskunft der Hersteller, ist die kationische Ladung nicht stabil einstellbar, so dass in der Praxis keine derartigen Latices eingesetzt werden können.

Festigkeiten

Die Flächenmasse und der Aschegehalt konnte in den Labormustern ausreichend konstant gehalten werden.

Exemplarisch für die Auswertung wird hier die Bruchkraft dargestellt. Bei der Anwendung des Latex Styronal 809 D wird eine höhere Festigkeit deutlich, als beim weichen Latex Styronal 517 D.

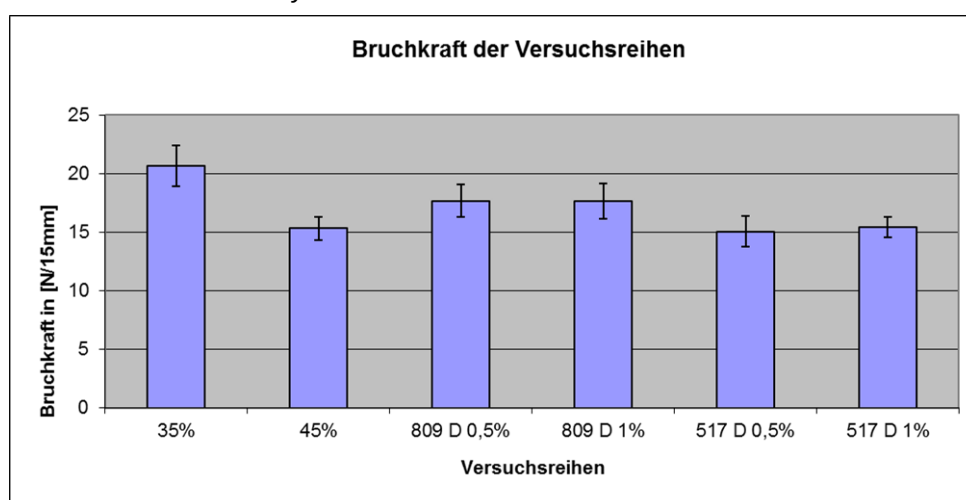


Abb. 5: Bruchkraft - Einsatz von Latex (RDA-Blattbildung)

Rautiefe

Die ermittelten Rautiefen nach der Standardeinstellung beim Kalandrieren lassen keine signifikanten Unterschiede erkennen.

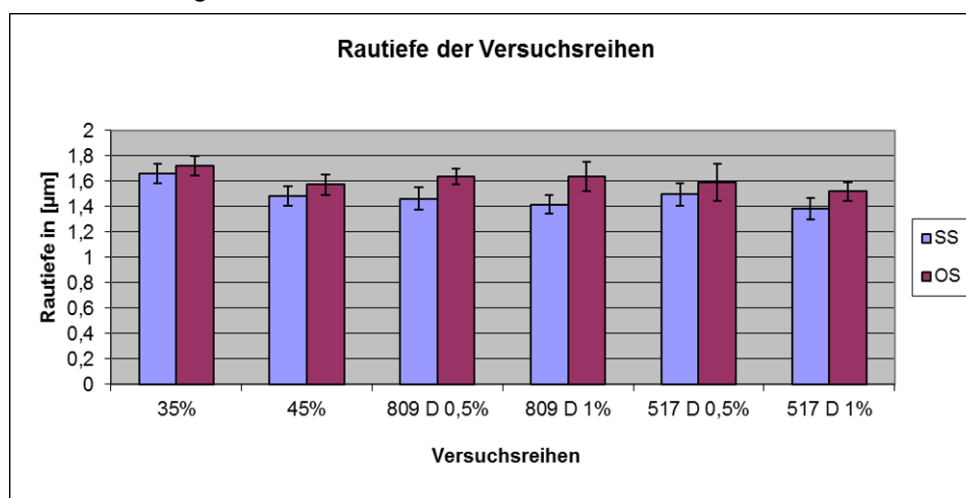


Abb. 6: Rautiefe - Einsatz von Latex (RDA-Blattbildung)

Glanz

Der Glanz entwickelt sich nach Kalandrierung bei den Mustern mit 1 % Latex leicht besser als mit einer geringeren Dosierung.

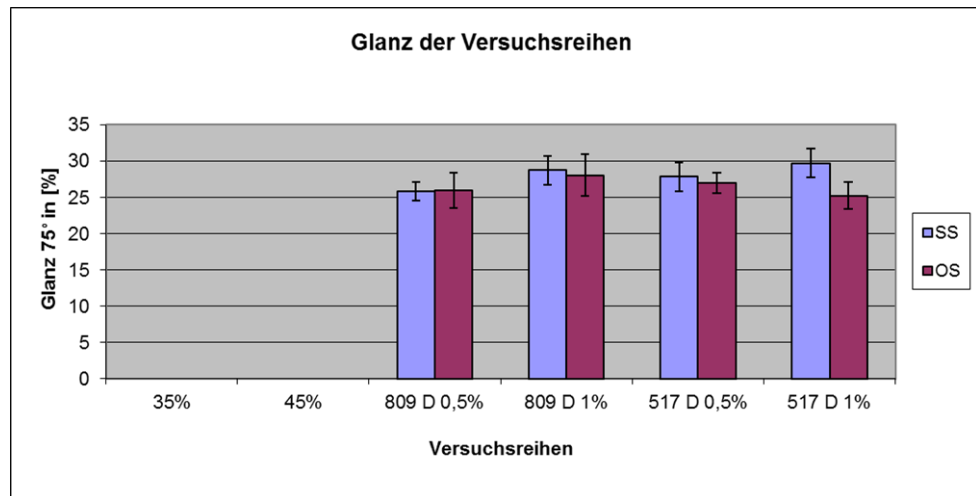


Abb. 7: Glanz - Einsatz von Latex (RDA-Blattbildung)

Fazit

Für die folgenden Versuche soll nur mit dem harten Latex weiter gearbeitet werden.

7.5 Versuche mit PPH – RDA-Blattbildung

7.5.1 Basisversuche – Einfluss PPH (CaCO₃-Pigmente - PPH_C)

Ziel

Im Fokus steht die Auswirkung von anteiligem Einsatz von Pigment-Polymer-Hybriden - PPHs - bei Papieren mit erhöhtem Füllstoffgehalt auf wesentliche Papiereigenschaften. Insbesondere sollte der Frage nachgegangen werden, inwieweit bei einer Füllstofferhöhung von 10 %-Punkten, der eintretende Festigkeitsverlust durch den Einsatz von PPHs kompensiert werden kann.

Vorgehen

Auf Basis der Referenzpapierrezeptur erfolgt der Einsatz der Pigment-Polymer-Hybride bei einer Füllstofferhöhung um 10 %-Punkte bezogen auf die Standardrezeptur. Hierbei wird bei der Füllstoffzusammensetzung CaCO₃ bzw. Kaolin teilweise bzw. vollständig durch PPH ersetzt. Die Faserstoffzusammensetzung, sowie der Stärke- und PAM-Anteil werden konstant gehalten (siehe Versuchsvarianten).

Bei dieser Versuchsreihe werden PPHs auf Basis von Calciumcarbonat eingesetzt (PPH_C).

Es erfolgt ein Vergleich der Eigenschaften der kalandrierten RDA-Blätter mit anteiligem Einsatz von PPH mit entsprechenden Referenz-Mustern (ohne PPH).

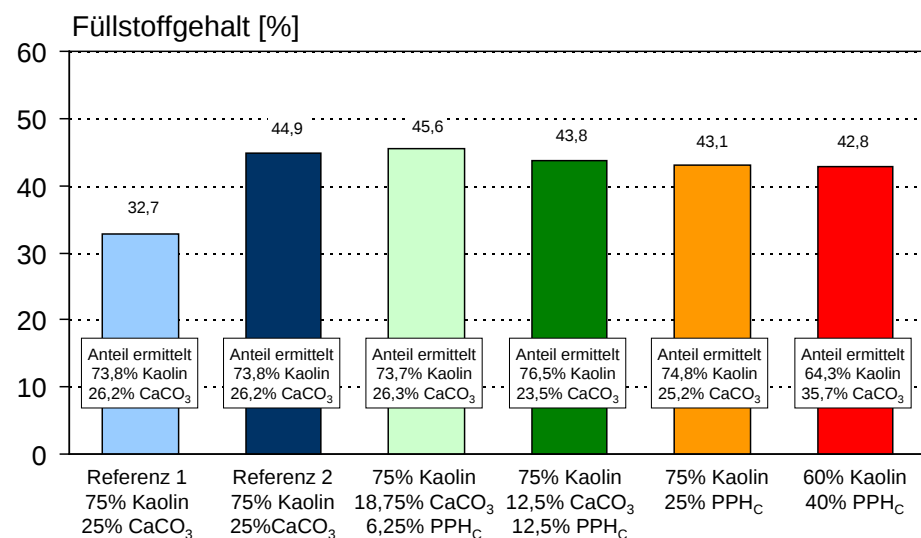
**Versuchs-
varianten**

Versuche	1	2	3	4	5	6
Faserstoffzusammen- setzung [%]	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS
Füllstoffzusammen- setzung [%]	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 18,75% B / 6,25% C	75% A / 12,5% B / 12,5% C	75% A / 25% C	60% A / 40% C
Füllstoffgehalt (Ziel) [%]	35	45	45	45	45	45
Stärke [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
kat. Polymer [% Wirk- substanz bez. auf Feststoff]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

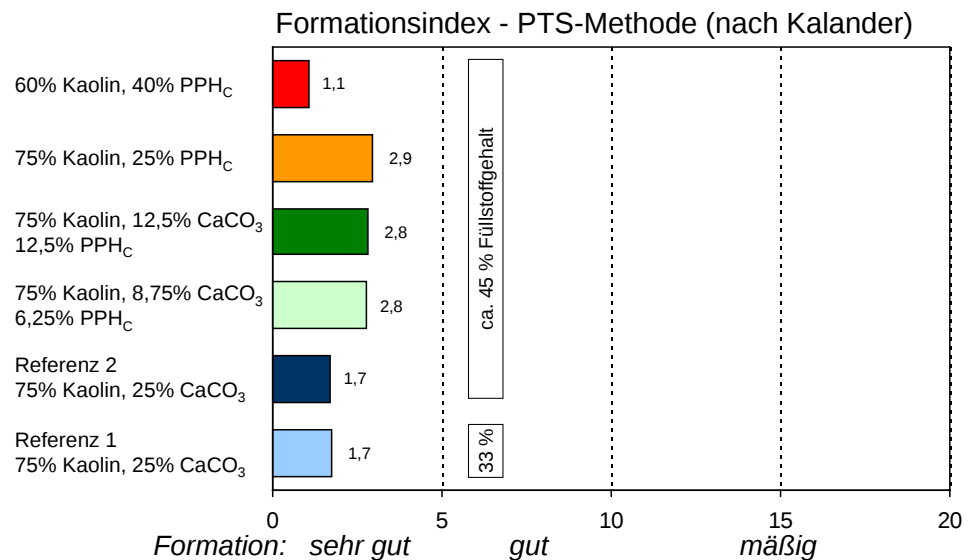
HS = Holzstoff

A = Kaolin

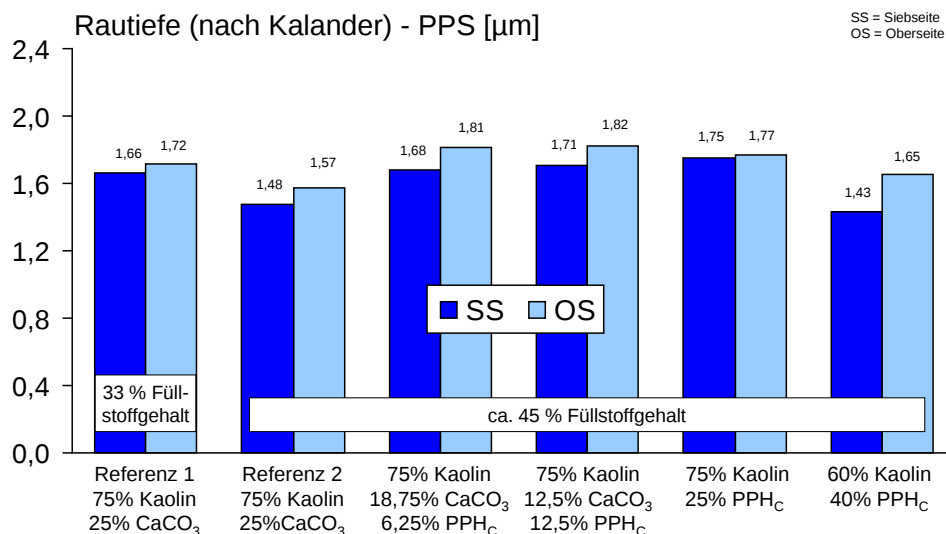
ZS = Zellstoff

B = CaCO_3 C = PPH_C **Erzielter Füll-
stoffgehalt****Abb. 8: Füllstoffgehalt der RDA-Laborblätter - Einsatz von PPH_C**

Die angestrebten Ziel-Füllstoffgehalte wurden bis auf geringe Abweichungen erreicht. Der Unterschied von 10 %-Punkten hinsichtlich des Füllstoffgehalts zwischen Basispapier (Standardrezeptur) und den Papieren mit erhöhtem Füllstoffgehalt konnte weitgehend eingehalten werden.

Formation (nach Kalander)**Abb. 9: Formationsindex der RDA-Laborblätter - Einsatz von PPH_C**

Bei allen Varianten werden sehr niedrige Werte für den Formationsindex erreicht (abhängig von der Papiersorte weisen Papiere mit einer guten Formation üblicherweise Formationsindizes zwischen 5 und 10 auf). Demnach zeigen die Blätter aller Varianten eine sehr gute Formation. Ein signifikanter Einfluss von Füllstoffgehalt und Füllstoffart auf die Formation kann bei den vorliegenden Varianten nicht festgestellt werden.

Oberflächeneigenschaften - Rauheit (nach Kalander)**Abb. 10: Rauheit der RDA-Laborblätter - Einsatz von PPH_C**

Die Oberseite weist tendenziell höhere Rautiefewerte als die Siebseite, was auf die Art der Entwässerung bei der RDA-Blattbildung (Feinstoffverteilung) zurückzuführen ist. Mit Erhöhung des Füllstoffanteils ist eine geringfügige Verbesserung der Glätte bei den Papieren ohne PPH-Anteil (Referenz) zu beobachten. Der Einsatz von PPH_C hebt diese Verbesserung bei erhöhtem Füllstoffgehalt auf, wobei keine signifikanten Unterschiede mit Erhöhung des PPH-Anteils festzustellen sind. Lediglich bei einem Anteil von 40 % PPH_C ist eine geringfügige Verbesserung der Glätte (nur Siebseite) zu verzeichnen.

Optische Eigenschaften - Glanz (nach Kalandar)

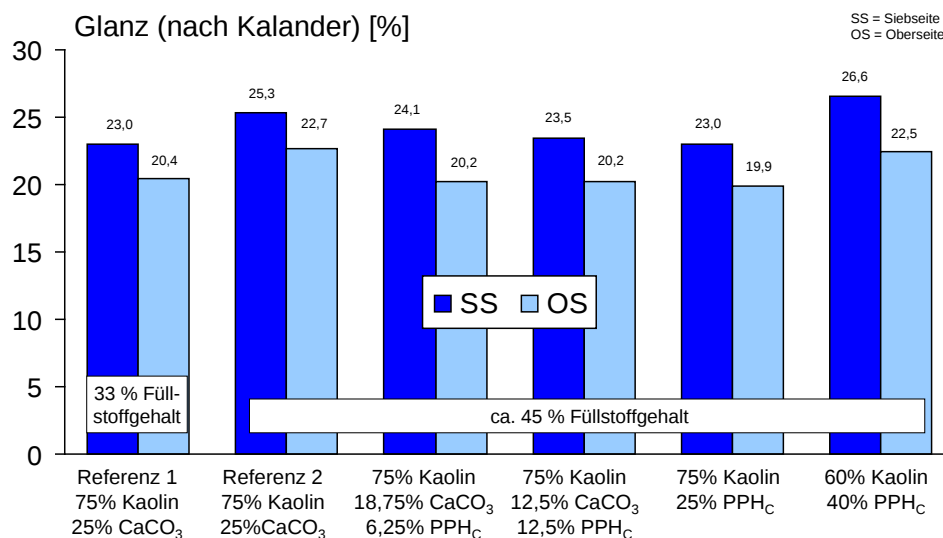


Abb. 11: Glanzwerte der RDA-Laborblätter - Einsatz von PPH_C

Die Siebseite der RDA-Blätter zeigen tendenziell höhere Glanzwerte als die Oberseite (folgt den Werten für die Glätte). Mit Erhöhung des Füllstoffanteils ist eine geringfügige Erhöhung des Glanzes bei den Papieren ohne PPH-Anteil (Referenz) zu beobachten (signifikant nur für die Siebseite). Dagegen ist bei Einsatz von PPH bei niedrigen Anteilen keine Verbesserung des Glanzes bei erhöhtem Füllstoffeinsatz festzustellen. Erst bei einem PPH-Anteil von 40 % bei erhöhtem Füllstoffeinsatz ist ein höherer Glanz (signifikant nur für die Siebseite) zu verzeichnen.

Weißgrad

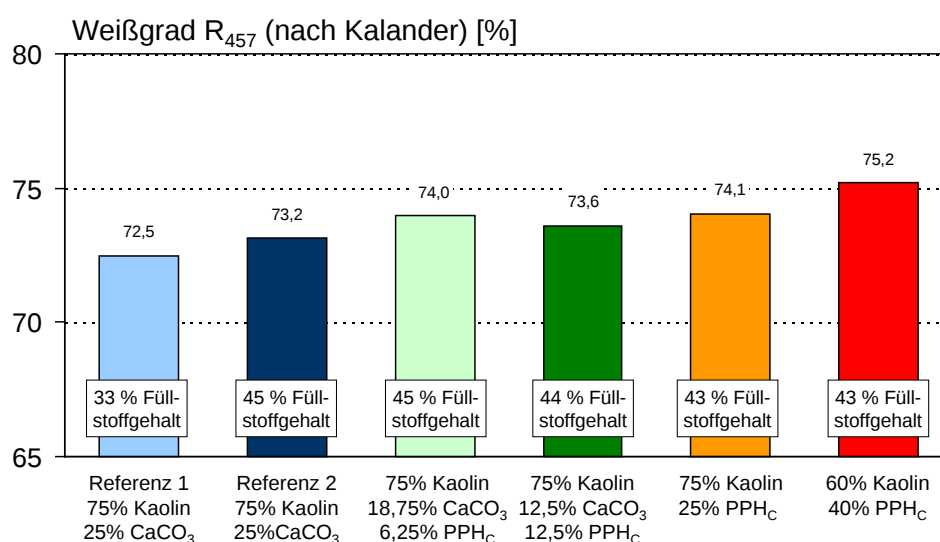
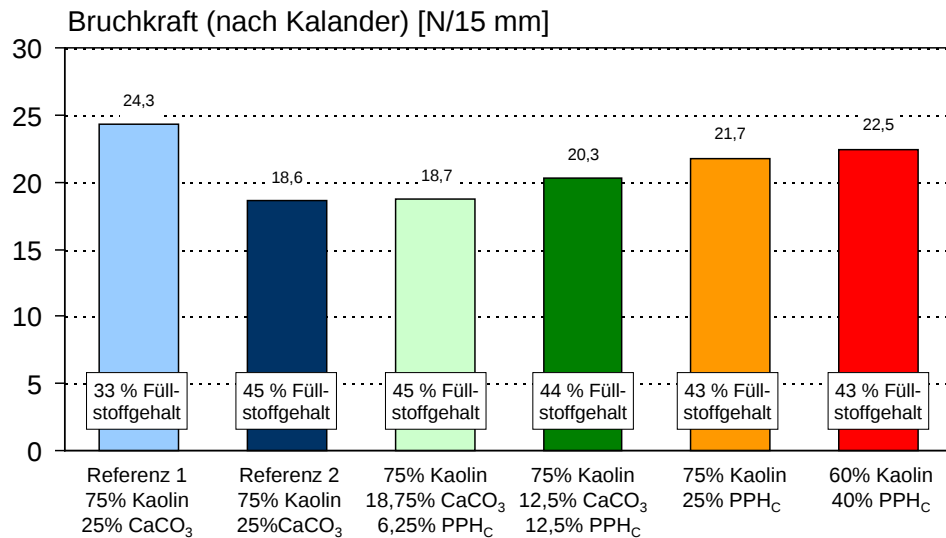
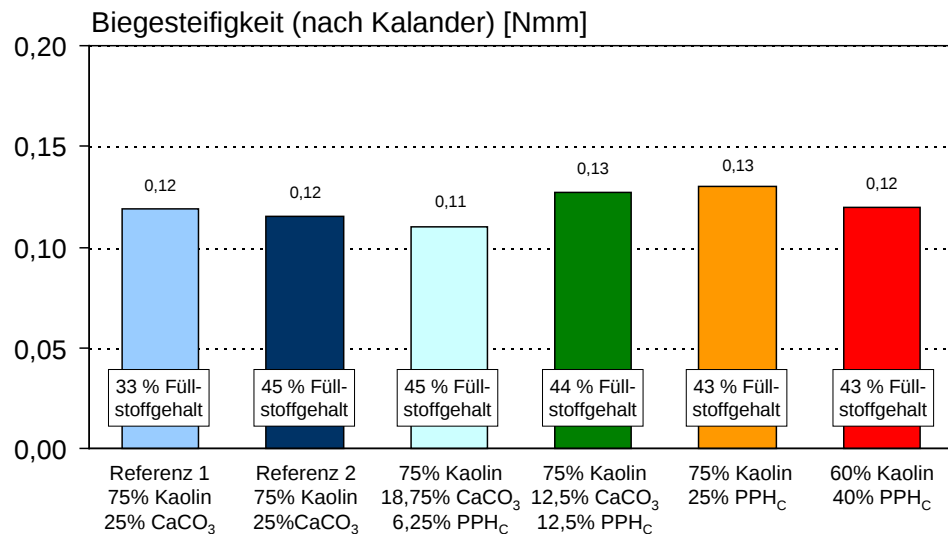


Abb. 12: Weißgrad der RDA-Laborblätter - Einsatz von PPH_C

Eine Erhöhung des Füllstoffeinsatzes wirkt sich positiv auf den Weißgrad aus (höherer Weißgrad der Füllstoffe im Vergleich zum Faserstoff). Durch den anteiligen Einsatz von PPH_C werden im Vergleich tendenziell höhere Weißgrad-Werte erzielt. Eine deutliche Steigerung des Weißgrades tritt in dem Fall ein, bei dem auch Kaolin durch PPH_C ersetzt wird (40 % PPH-Anteil bezogen auf den Gesamtfüllstoffgehalt).

Bruchkraft (nach Kalandar)**Abb. 13: Vergleich Bruchkraft der RDA-Laborblätter - Einsatz von PPH_C**

Die Erhöhung des Füllstoffgehaltes auf 45 % resultiert in einem deutlichen Abfall der Bruchkraft im Vergleich zum Papier mit Standard-Füllstoffgehalt. Mit einem geringen Anteil PPH_C von 6,25 % (Ersatz von Füllcarbonat) lässt sich dieser Abfall nicht kompensieren. Erst bei höheren Einsatzmengen von PPH ist eine deutliche Erhöhung der Bruchkraft zu verzeichnen (hier ist die gemessene Bruchkraft signifikant höher im Vergleich zu den Referenzblättern), wobei auch bei sehr hohen Anteilen von PPH nicht ganz das Niveau bei niedrigem Füllstoffgehalt erreicht wird. Mit Zunahme des PPH-Anteils lassen sich die Festigkeitseigenschaften bei erhöhtem Füllstoffgehalt verbessern. Somit kann der Festigkeitsverlust, der durch einen erhöhten Füllstoffeinsatz entsteht, durch die Verwendung von PPHs - bei entsprechender Einsatzmenge - zumindest teilweise kompensiert werden.

Biegesteifigkeit**Abb. 14: Biegesteifigkeit der RDA-Laborblätter - Einsatz von PPH_C**

Die mit der Resonanzlängenmethode ermittelten Werte für die Biegesteifigkeit ermöglichen aufgrund des geringen Niveaus der Werte keine Differenzierung zwischen den unterschiedlichen Versuchsvarianten. Diese Methode erlaubt daher bei den vorliegenden Papierqualitäten keine sinnvolle Bewertung.

Fazit

Mit dem anteiligen Einsatz von PPH_C lässt sich die Verminderung der Festigkeitseigenschaften bei Erhöhung des Füllstoffgehaltes bis zu einem gewissen Grad kompensieren, d.h. eine Füllstofferhöhung ohne wesentlichen Festigkeitsverlust erscheint bis zu einer bestimmten Höhe möglich. Die vollständige Kompensation des Festigkeitsverlusts bei einer Erhöhung auf einen Füllstoffgehalt von 45 % lässt sich hingegen auch bei sehr hohen Anteilen PPH_C in der Füllstoffkomponente nicht erreichen.

Bei den sonstigen ermittelten Papiereigenschaften ist ein Einfluss der Stoffrezeptur insbesondere beim Weißgrad sowie im geringen Ausmaß bei Glätte und Glanz erkennbar. So ist grundsätzlich eine Steigerung des Weißgrads bei erhöhtem Füllstoffgehalt zu verzeichnen, der sich weiter steigern lässt, wenn der PPH_C-Anteil in der Stoffrezeptur erhöht wird.

7.5.2 Ergänzende Versuche – Einfluss PPH (Kaolin-Pigmente - PPH_K)**Vorgehen**

Ergänzend zum Einsatz von PPH_C wurde punktuell (bei relativ hohen Anteilen) der Einfluss von PPHs auf Basis Kaolin (PPH_K) bei erhöhtem Füllstoffgehalt untersucht. Bei diesem Produkt handelte es sich um eine Neuentwicklung, die sich im Versuchsstadium befindet.

Versuchs-varianten

Versuche				
Faserstoffzusammensetzung [%]	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS
Füllstoffzusammensetzung [%]	75% A / 25% B	75% A / 25% B	50% A / 25% B / 25% D	35% A / 25% B / 40% D
Füllstoffgehalt (Ziel) [%]	35	45	45	45
Stärke [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,5	0,5	0,5	0,5
kat. Polymer [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,04	0,04	0,04	0,04

HS = Holzstoff A = Kaolin
 ZS = Zellstoff B = CaCO_3
 D = PPH_K

Bruchkraft (nach Kalandar)

Die Flächenmasse und der Füllstoffgehalt konnte in den Laborblättern ausreichend konstant gehalten werden. So wurde hinsichtlich der angestrebten Ziel-Füllstoffgehalte der Unterschied von 10 %-Punkten hinsichtlich des Füllstoffgehalts zwischen Basispapier (Standardrezeptur) und den Papieren mit erhöhtem Füllstoffgehalt weitgehend eingehalten.

Exemplarisch für die Auswertung ist nun die Bruchkraft dargestellt.

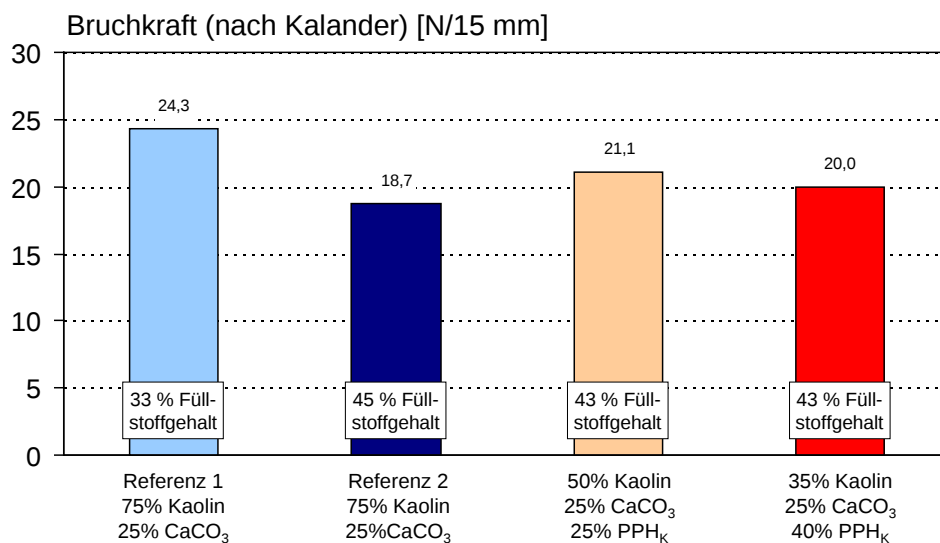


Abb. 15: Bruchkraft der RDA-Laborblätter - Einsatz von PPH_K

Bei den hier verwendeten Einsatzmengen von PPH_K ist bei erhöhtem Füllstoffgehalt eine deutliche Erhöhung der Bruchkraft im Vergleich zu den Blättern ohne PPH zu verzeichnen (die gemessene Bruchkraft ist signifikant höher im Vergleich zu den Referenzblättern). Dabei wird in keinem Fall das Niveau bei niedrigem Füllstoffgehalt erreicht. Der Festigkeitsverlust, der durch einen erhöhten Füllstoffeinsatz entsteht, kann durch die Verwendung von PPH_K teilweise kompensiert werden. Eine Erhöhung des Anteils in der Füllstoffkomponente bringt in diesem Fall keine weitere Verbesserung.

Vergleich PPH_C mit PPH_K - Festigkeitseigenschaften (Reißlänge)

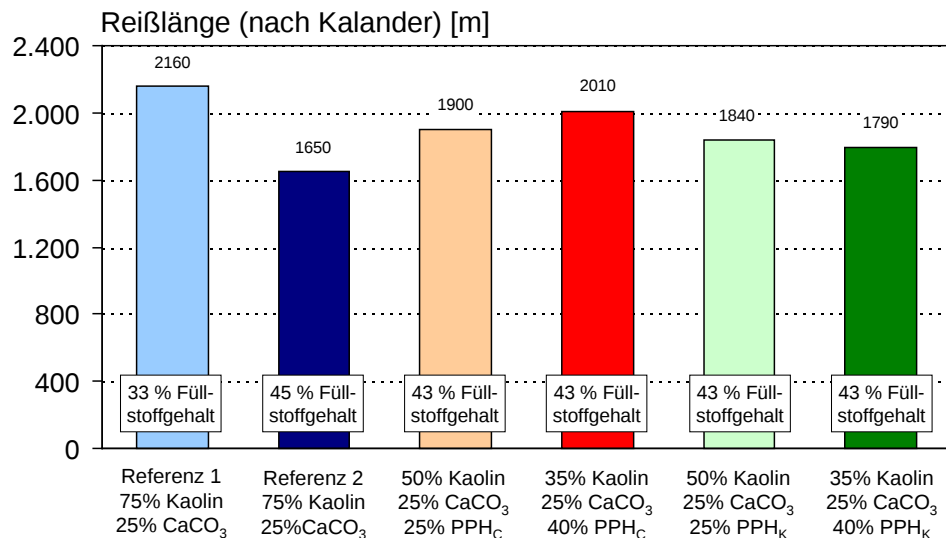


Abb. 16: Reißlänge der RDA-Laborblätter - Vergleich Einsatz PPH_C mit PPH_K

Hinsichtlich der Zugfestigkeit (Reißlänge) wird bei einem PPH-Einsatz von 25 % im Füllstoffeintrag für beide PPH-Typen eine vergleichbare Steigerung der Festigkeit erzielt. Eine höhere Einsatzmenge führt bei PPH_K zu keiner weiteren Verbesserung der Zugfestigkeit.

Fazit

Bei den hier durchgeführten, orientierenden Versuchen mit einem PPH auf Basis Kaolin wurde mit relativ hohen Einsätzen (2 Abstufungen) in Anlehnung an die Versuche mit PPH_C gearbeitet. Betrachtet man die Festigkeiten, so wird durch den anteiligen Einsatz dieses PPH_K bei Erhöhung des Füllstoffgehalts im Papier der damit verbundene Festigkeitsverlust vermindert, wobei nicht die Werte für den niedrigen Füllstoffgehalt erreicht werden. Im Vergleich wird durch einen höheren Einsatz von PPH_K (40 % Anteil im Füllstoffeintrag) keine weitere Verbesserung der Zugfestigkeit erzielt. Bei Einsatz von PPH_C konnte in der Tendenz Ähnliches beobachtet werden (siehe Abb. 16). Wenn der Anteil PPH_C von 25 % auf 40 % erhöht wird, kann hier nur noch eine geringe Steigerung der Reißlänge verzeichnet werden.

Bei den sonstigen ermittelten Papiereigenschaften ist ein Einfluss der Stoffrezeptur, d.h. eine Veränderung der Eigenschaften durch Erhöhung des Füllstoffeinsatzes bzw. durch die Verwendung von PPH_K als Teil der Füllstoffkomponente, im geringen Ausmaß bei der Glätte zu sehen: Bei erhöhtem Füllstoffeinsatz bleibt die geringfügige Verbesserung der Glätte auch beim Einsatz von PPH_K weitgehend erhalten (signifikant für die Siebseite). Erhöhter Füllstoffgehalt führt zu einer Verbesserung des Weißgrades, der durch den Einsatz von PPH_K als Teil der Füllstoffkomponente bei erhöhtem Füllstoffgehalt nicht signifikant verändert wird.

7.6 Versuche mit Kombination von Latex und PPH – RDA-Blattbildung

Ziel

Bei dieser Versuchsreihe soll orientierend die Anwendung von Latex bzw. dessen Kombination mit PPH untersucht werden.

**Versuchs-
varianten**

Versuche					
Faserstoffzusammen- setzung [%]	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS
Füllstoffzusammen- setzung [%]	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 12,5% B / 12,5 C	75% A / 25% C
Füllstoffgehalt (Ziel) [%]	35	45	35	45	45
Latex [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]			0,5	0,5	0,5
Stärke [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
kat. Polymer [% Wirk- substanz bez. auf Feststoff]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

HS = Holzstoff A = Kaolin
 ZS = Zellstoff B = CaCO₃
 C = PPH_C

Bruchkraft (nach Kalandar)

Die Flächenmasse und der Füllstoffgehalt konnte in den Laborblättern ausreichend konstant gehalten werden.

Exemplarisch für die Auswertung ist nachfolgend die Bruchkraft dargestellt.

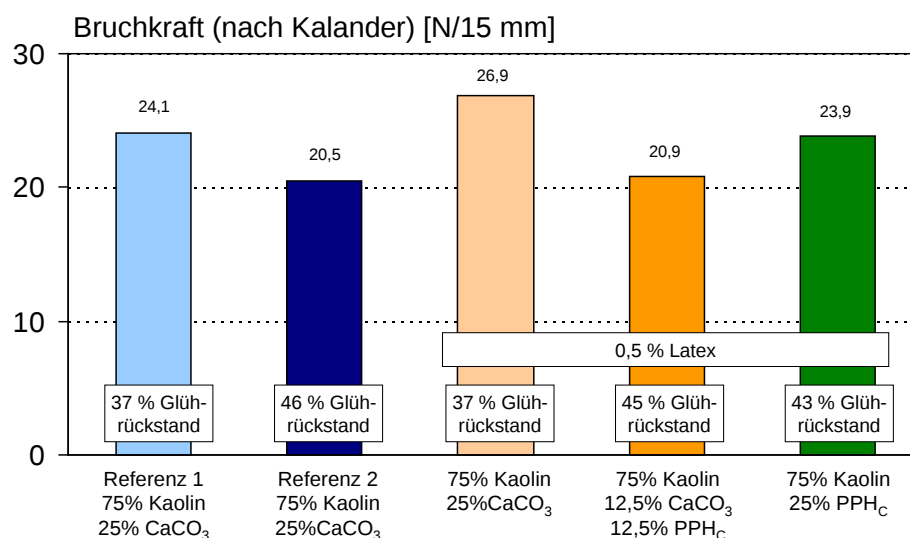


Abb. 17: Bruchkraft der RDA-Laborblätter - Einsatz Latex bzw. Kombination Latex / PPH_c

Der Vergleich der Referenzpapiere zeigt deutlich den negativen Einfluss einer Erhöhung des Füllstoffgehaltes auf die Festigkeit des Papiers auf. Der Latexeinsatz in der Masse bei niedrigem Füllstoffgehalt ergibt eine wesentliche Steigerung der Zugfestigkeit des Papiers, die deutlich über der Zugfestigkeit des Referenzpapiers (Referenz 1) liegt. Durch den Einsatz von Latex kann demnach eine höhere Festigkeit erzielt werden.

Ein Latexeinsatz von 0,5 % reicht aber nicht aus, um den Festigkeitsverlust bei erhöhtem Füllstoffgehalt auszugleichen. Erst mit einem kombinierten Einsatz von PPH_c und Latex - und dies bei einem hohen Einsatz von PPH_c (25 %) - kann der Verlust ausgeglichen und die Bruchkraft der Referenzblätter mit 35 % Füllstoffgehalt erreicht werden.

Fazit

Die Ergebnisse für die Zugfestigkeit zeigen, dass durch den Latex-Einsatz höhere Festigkeiten bezogen auf das Referenzpapier ohne PPH- und Latex-Einsatz erreicht werden. Der Festigkeitsverlust bei erhöhtem Füllstoffgehalt (Referenz 2) kann bei der vorliegenden Latexeinsatzmenge erst mit einem kombinierten Einsatz von PPH_c (hoher Einsatz von PPH_c) und Latex ausgeglichen werden.

Die Kombination von PPH und Latex hat keinen signifikanten Einfluss auf die Formation und die Rautiefe. Ein geringfügig höherer Glanz ist bei der Kombination von Latex und PPH bei erhöhtem Füllstoffeinsatz im Vergleich zum Einsatz ohne PPH zu beobachten. Erhöhter Füllstoffgehalt führt zu einer Verbesserung des Weißgrades, ein Einfluss von PPH bzw. Latex auf die Weißgradentwicklung ist nicht zu erkennen.

7.7 Versuche mit Latex und Reduzierung des Zellstoffanteils – RDA-Blattbildung

Ziel Eine weitere Fragestellung war, ob es - im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit - möglich ist, bei erhöhtem Füllstoffgehalt und Einsatz von Latex den Zellstoffanteil zu reduzieren ohne dass gravierende Festigkeitsverluste bzw. Eigenschaftsänderungen des Papiers auftreten.

Versuchsvarianten

Versuche				
Faserstoffzusammensetzung [%]	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	90% HS / 10% ZS	90% HS / 10% ZS
Füllstoffzusammensetzung [%]	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 25% B
Füllstoffgehalt (Ziel) [%]	35	45	45	45
Latex [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]			0,5	1,0
Stärke [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,5	0,5	0,5	0,5
kat. Polymer [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,04	0,04	0,04	0,04

HS = Holzstoff A = Kaolin
ZS = Zellstoff B = CaCO₃

Bruchkraft (nach Kalandar)

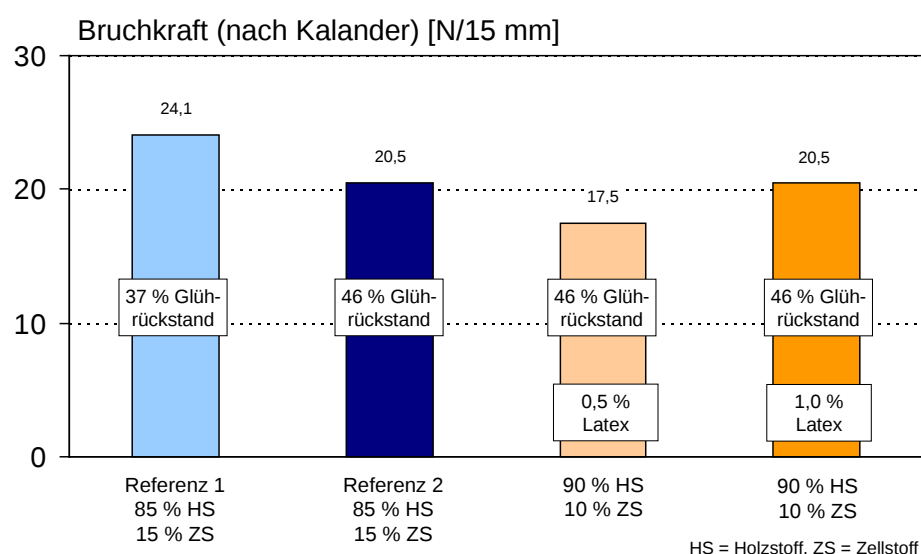


Abb. 18: Bruchkraft der RDA-Laborblätter - reduzierter Zellstoffanteil und Latexeinsatz

Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass bei den vorliegenden Verhältnissen der Zellstoffanteil in der Faserstoffmischung einen maßgeblichen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften ausübt. Durch eine Reduzierung des Zellstoffanteils in der Faserstoffmischung - bei erhöhtem Füllstoffgehalt - tritt ein derartig hoher Festigkeitsverlust ein, der durch den Einsatz von 0,5 % Latex nicht kompensiert werden kann. Erst durch eine deutlich höhere Latexeinsatzmenge gelingt es diesen Festigkeitsverlust auszugleichen, um zumindest den Zugfestigkeitswert des Referenzpapiers bei erhöhtem Füllstoffgehalt zu erreichen.

7.8 Versuche mit Latex – Blattbildung mit dynamischen Blattbildner

Überblick

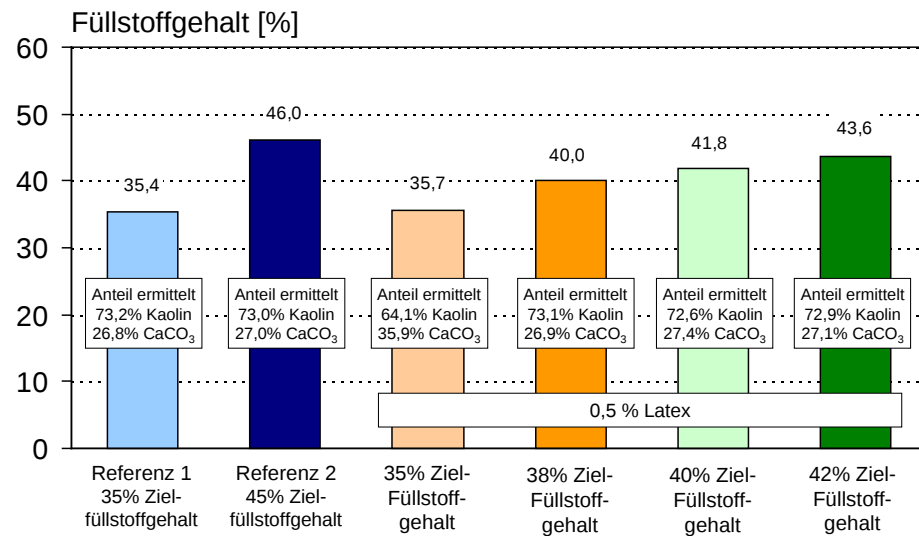
Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen wurde im Hinblick auf die Vermeidung von Festigkeitsverlusten bei erhöhtem Füllstoffeinsatz der Einsatz von Latex als Bindemittel von den Projektbegleitern favorisiert.

Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit / Kostenstruktur wurde abschließend stufenweise der Füllstoffgehalt bei gleichbleibendem Latexeinsatz erhöht. Damit sollte herausgefunden werden, wie viel Faserstoff durch Füllstoff ersetzt werden kann, ohne dass ein Verlust der Festigkeit bezogen auf ein Referenzpapier mit 35 % Füllstoffgehalt eintritt. Der Stärke-, PAM- und Latexanteil sowie die Faserstoffzusammensetzung im Blatt werden konstant gehalten. Die Blattbildung erfolgt mit dem dynamischen Blattbildner, womit eine industrielle Papierherstellung simuliert wird.

Versuchsvarianten

Versuche	1	2	3	4	5	6
Faserstoffzusammensetzung [%]	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS	85% HS / 15% ZS
Füllstoffzusammensetzung [%]	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 25% B	75% A / 25% B
Füllstoffgehalt (Ziel) [%]	35	45	35	38	40	42
Latex [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]			0,5	0,5	0,5	0,5
Stärke [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
kat. Polymer [% Wirksubstanz bez. auf Feststoff]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

HS = Holzstoff A = Kaolin
ZS = Zellstoff B = CaCO₃

Erzielter Füllstoffgehalt**Abb. 19: Füllstoffgehalt der Laborblätter - dynamischer Blattbildner**

Die vorgegebenen Ziel-Füllstoffgehalte von 35 % bzw. 45 % der Referenzpapiere sowie die stufenweise Füllstofferhöhung der Papiere unter Latexzusatz konnten realisiert werden.

Oberflächeneigenschaften - Rauheit (nach Kalandar)

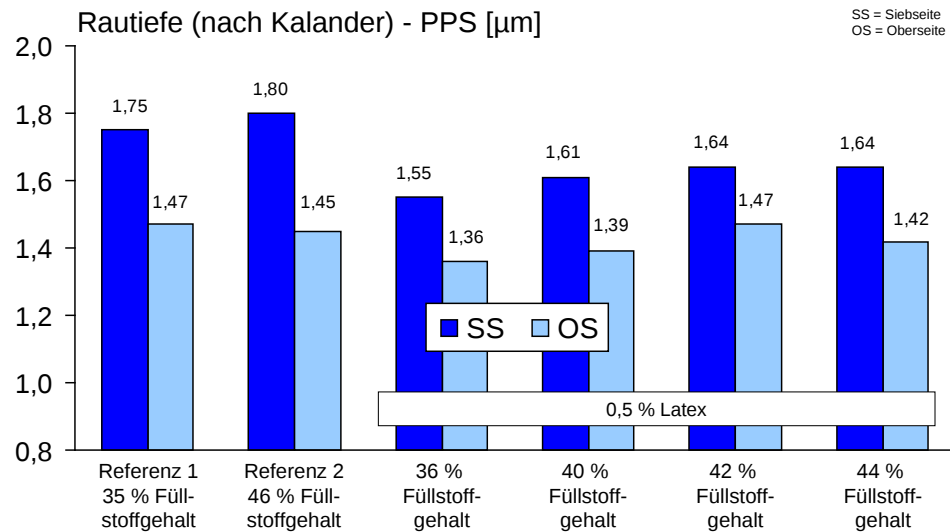
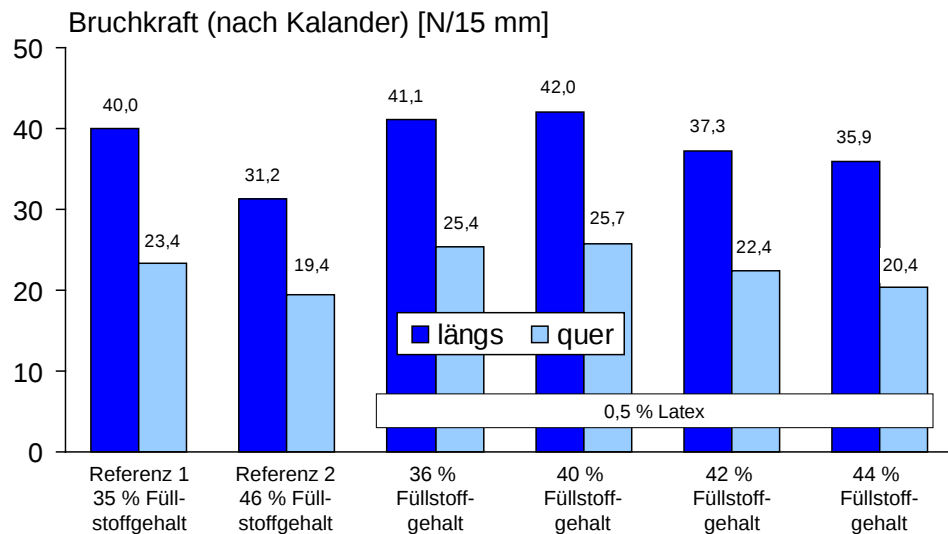


Abb. 20: Rauheit der Laborblätter - dynamischer Blattbildner

Auffällig ist der Unterschied zwischen Siebseite und Oberseite. Die Rautiefe der Siebseite ist höher als die der Oberseite und weist demnach eine geringere Glätte auf. Dies steht im Gegensatz zu den Eigenschaften der RDA-Laborblätter. Verantwortlich dafür ist die Blattbildung bzw. die Entwässerungscharakteristik am dynamischen Blattbildner (Feinstoffverteilung im Blatt), die einer Blattbildung am Langsieb nahe kommt.

Betrachtet man die Referenzpapiere (ohne Latex), so ist kein signifikanter Einfluss des höheren Füllstoffgehalts auf die Rautiefe zu erkennen. Die Papiere mit Latex-Einsatz hingegen weisen signifikant niedrigere Rautiefen auf der Siebseite im Vergleich zu den Referenzpapieren auf. Die Füllstoffmenge hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf dieses Ergebnis. Dieses Ergebnis kommt vermutlich dadurch zustande, dass durch den Latexeinsatz eine höhere Zurückhaltung der Fein- bzw. Füllstoffe an der Siebseite erfolgt.

Bruchkraft (nach Kalandar)**Abb. 21: Bruchkraft der Laborblätter - dynamischer Blattbildner**

Da es bei dieser Blattbildung zu einer Faserausrichtung kommt, wird sowohl die Bruchkraft in Quer-, als auch in Längsrichtung der gebildeten Papierbahn ermittelt.

Die Bruchkraft der Papierbahn in Längsrichtung ist bei allen Versuchen um einen Faktor von ca. 1,7 größer als wie in Querrichtung.

Die Bruchkraft erfährt durch die Erhöhung des Füllstoffgehaltes sowohl in Längs- als auch in Querrichtung eine deutliche Verschlechterung (Vergleich Referenz 1 mit Referenz 2). Bei einem Einsatz von 0,5 % Latex wird in Längs- und Querrichtung die Bruchkraft bei moderater Erhöhung des Füllstoffgehaltes auf einem vergleichbaren Niveau wie Referenz 1 gehalten. Erst bei einem Füllstoffgehalt von 42 % nimmt auch bei Latexeinsatz die Bruchkraft ab, wobei unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite eine signifikante Verschlechterung erst bei einem Füllstoffgehalt von 44 % zu verzeichnen ist.

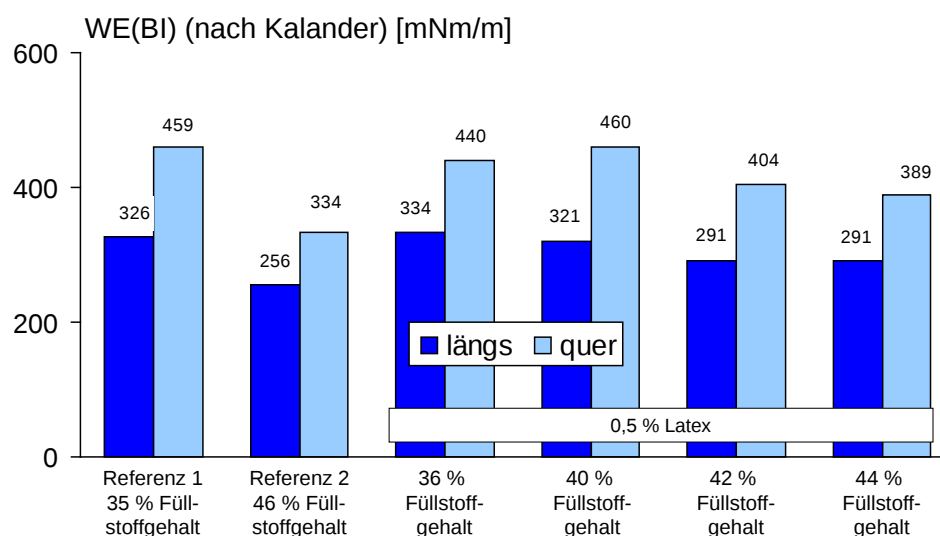
**Weiterreißarbeit
(nach Kalandar)**

Abb. 22: Weiterreißarbeit (Brecht-Imset) der Laborblätter - dynamischer Blattbildner

Bei der Weiterreißarbeit für diese Versuchsreihe lassen sich vergleichbare Tendenzen wie für die Zugfestigkeit ableiten. Die Weiterreißarbeit erfährt durch die Erhöhung des Füllstoffgehaltes insbesondere in Querrichtung eine deutliche Verschlechterung (Vergleich Referenz 1 mit Referenz 2). Bei einem Einsatz von 0,5 % Latex bleibt die Weiterreißarbeit in Querrichtung bei moderater Erhöhung des Füllstoffgehaltes auf einem vergleichbaren Niveau wie Referenz 1. Erst bei einem Füllstoffgehalt von 42 % nimmt auch bei Latexeinsatz die Weiterreißarbeit ab.

Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass bei (geringem) Latexeinsatz ein positiver Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der Papiere ausgeübt wird. So kann bei einer Füllstofferhöhung von ca. 6 %-Punkte ausgehend von 35 % durch den Einsatz von Latex das Niveau der Referenzblätter mit 35 % Füllstoffgehalt erreicht werden.

7.9 Kostenbetrachtung

Randbedingungen

Folgende Preise wurden aus der öffentlichen und einschlägigen Literatur zusammengetragen und für die überschlägige Rezepturberechnung festgelegt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Abweichungen vom jeweils aktuellen Marktpreis und in Abhängigkeit des Standorts der einzelnen Fabrik möglich sind:

- Zellstoff 600€/t
- Holzschliff 350€/t
- Kaolin 100€/t
- Carbonat 120€/t
- Latex 2250€/t

Die verwendete Rezeptur entspricht der im ersten Projektmeeting beschlossenen:

- Verhältnis Zellstoff:Holzschliff 15:85
- Verhältnis Kaolin/Carbonat 75:25

Einsatz von Latex

Die Kosten für die SC Rezeptur verringern sich, wenn die Menge an Füllstoff von 35 auf 45 % erhöht werden kann und dadurch im gleichen Verhältnis die Faserstoffmenge reduziert wird.

Die dadurch hervorgerufenen Festigkeitseinbußen sollen mit dem Einsatz eines Latex kompensiert werden. Unter ausschließlicher Berücksichtigung der Kosten wäre ein Latexeinsatz von < 1,25 % noch wirtschaftlich.

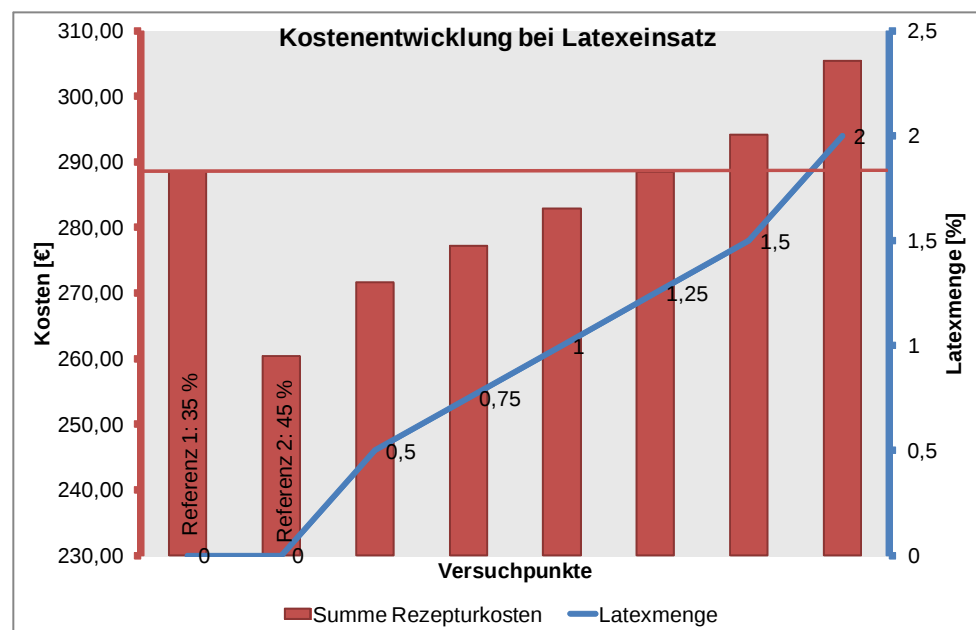


Abb. 23: Kostenentwicklung bei Latexeinsatz

Variation der Faserstoffmenge

Unter Berücksichtigung des effizienten Einsatzes von Latex bis 0,5 % für die angestrebten Festigkeiten ist in der folgenden Graphik eine Berechnung unter Veränderung des Faserstoffeinsatzes und bei Berücksichtigung von PPH durchgeführt worden.

Der Einsatz einer begrenzten Menge PPH kann bis 25 % ebenso wie der Einsatz von Latex bis zu einem Prozent wirtschaftlich betrieben werden.

Bei Veränderung des Faserstoffeinsatzes hin zu 10 % Zellstoff ergeben sich eindeutige Preisvorteile zur Referenzrezeptur.

Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass nur bei der Rezeptur von 0,5 % Latex mit 25 % PPH_C die Festigkeiten der Referenz mit 35 % Füllstoffgehalt erreicht werden konnten.

Die anderen Versuchspunkte sind demnach kostenseitig zwar günstig, vom Standpunkt der Festigkeitsentwicklung jedoch nicht tragfähig.

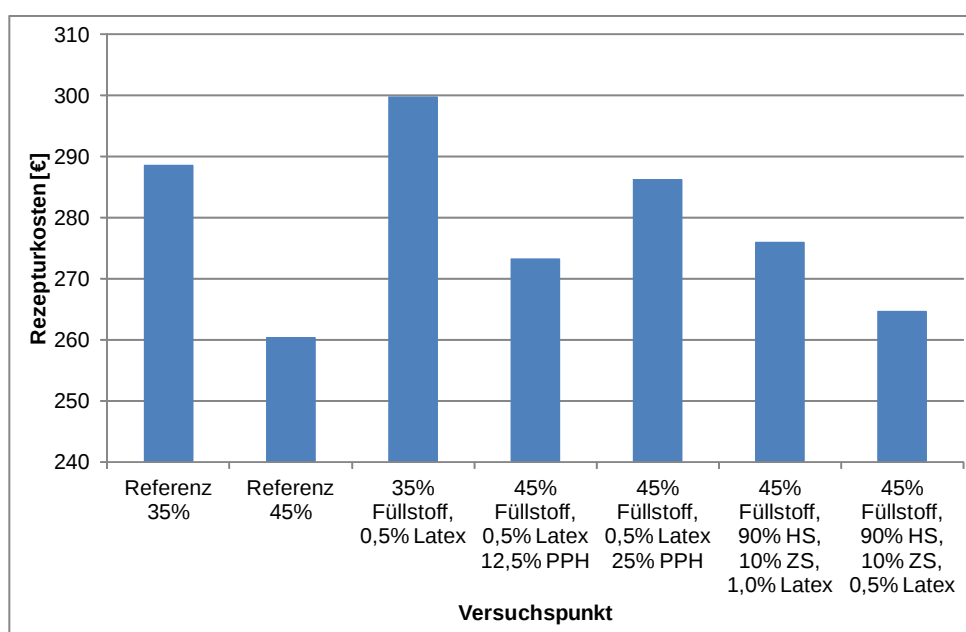


Abb. 24: Vergleich der Rezepturkosten

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Einsatz von Latex

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch den Einsatz von Latex die Reißlänge und Weiterreißarbeit im Papier signifikant gesteigert werden können.

Konkrete Versuche zur schrittweisen Steigerung des Füllstoffgehalts bei konstantem Einsatz von 0,5 % Latex ergeben, dass bis zu einem Füllstoffgehalt von 42 bis 44 % der Festigkeitsverlust durch den Latexeinsatz kompensiert werden kann.

Einsatz von PPH	Der Festigkeitsverlust bei erhöhtem Füllstoffgehalt mit PPH_C kann erst mit einem Einsatz von ausreichend PPH_C in Kombination mit Latex ausgeglichen werden. Der alleinige Einsatz von PPH kann die Festigkeitsverluste bei einem angestrebten Füllstoffgehalt von 45 % nicht kompensieren.
Verringerung des Zellstoffeinsatzes	Bei den vorliegenden Verhältnissen hat der Zellstoffanteil in der Faserstoffmischung, wie zu erwarten war, einen maßgeblichen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften. Durch eine Reduzierung des Zellstoffanteils in der Faserstoffmischung - bei erhöhtem Füllstoffgehalt - tritt ein derartig hoher Festigkeitsverlust ein, dass dieser durch den Einsatz von 0,5 % Latex nicht kompensiert werden kann. Erst durch eine deutlich höhere Latexeinsatzmenge gelingt es diesen Festigkeitsverlust auszugleichen, um zumindest den Zugfestigkeitswert des Referenzpapiers bei erhöhtem Füllstoffgehalt zu erreichen. Um eine Steigerung auf heutige Festigkeitswerte bei 35 % Füllstoffgehalt zu erreichen, wären Einsatzmengen von über 1 % Latex notwendig.
Kostenaspekte	Nachdem festgestellt werden konnte, dass der Einsatz von Latex die Festigkeitsverluste durch erhöhten Füllstoffgehalt im Papier ausgleichen kann, ist die Betrachtung der dabei entstehenden Kosten für den Papiermaschinenbetreiber essentiell. Folgende Änderungen in der Rezeptur wirken sich kostensenkend aus: • Erhöhter Einsatz von Füllstoff • Erniedrigter Einsatz von Zellstoff. Dahingegen führt der Latexeinsatz zu zusätzlichen Kosten bei der Papierherstellung. In den durchgeführten Rechenbeispielen wird deutlich, dass bei verschiedenen Szenarien die Herstellungskosten durch den Latexeinsatz insgesamt gesenkt werden können. Die Verluste in den Festigkeiten können durch eine angepasste Latexmenge kompensiert werden.
Zusammenfassung	Das vorliegende Projekt zeigt, dass es im Labor möglich ist, durch • Erhöhung des Füllstoffgehalts im SC-Papier, • den zusätzlichen Einsatz von Latex, • und der Anpassung des Zellstoffeinsatzes die Festigkeiten des Papiers auf heutigem Standardniveau zu halten und dabei die Rohstoffkosten zu senken. Der alleinige Einsatz von PPH ist dazu nicht im Stande. Das bestätigen auch die Aussagen der beteiligten Projektpartner, die den Einsatz von PPH in der Praxis bereits getestet haben. Das Forschungsziel konnte erreicht werden.

Ausblick

Die vorliegenden Ergebnisse ermutigen, die durchgeführten Versuche weiter zu führen und gegebenenfalls in die Praxis umzusetzen. Dabei sind jedoch folgende Punkte bzw. Fragen zu klären:

- Wird die Recyclingfähigkeit des hergestellten Papiers durch den Latexeinsatz beeinflusst?
- Eine weitere Rezepturoptimierung im Zusammenhang mit dem schon eingesetzten Trockenfestmittel Stärke sollte überprüft werden.
- Die Latexretention spielt eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung der Festigkeiten. Diese muss in weiteren Versuchen beobachtet und gegebenenfalls separat eingestellt werden, um eine maximale Effizienz dieses zusätzlichen Additivs zu erreichen.

In der Diskussion mit den Projektpartnern und weiteren Interessenten wird entschieden, ob und wie diese Thematik in näherer Zukunft weiter bearbeitet werden soll.

9 Literatur

- 1 N.N.
DOMAS-Bildanalyse für die Papierindustrie; München 2011
- 2 Lee D.I.
Latex in Pigment coating and surface sizing of paper, 197-217, Lehtinen E. (Editor), Fapet Oy in Cooperation with FPEA & TAPPI: Helsinki. 2000
- 3 Leavitt F.C., Andrews W.J., Stannett V.
The beater addition of anionic and cationic ethyl polyacrylate latices
Tappi J. 38:11, 664-668 (1955)
- 4 Anderson B., Stannett V.
The beater addition of latex and the effect of particle size distribution
Tappi J. 40:11, 899-900 (1957)
- 5 Alince B.
Application of cationic latex in papermaking process
Paper trade J. 15:3, 52-57 (1979)
- 6 Alince B.
Cationic latex as a multifunctional papermaking wet-end additive
Tappi J. 82:3, 175-187 (1999)
- 7 Alince B.
Cationic latex as a multifunctional papermaking wet-end additive in highly filled paper
Tappi J. 3:1, 16-18 (2004)
- 8 Legge N.R.; Holden G.; Schroeder H.E. (Editors)
Thermoplastic Elastomers
Hanser, München 1987
- 9 Reinhard H.
Dispersionen synthetischer Hochpolymerer
Springer, Berlin 1969
- 10 Distler D.
Wässrige Polymerdispersionen: Synthese, Eigenschaften, Anwendungen
Wiley-VCH, Weinheim 1999
- 11 Baumstark R.
Dispersionen für Bautenfarben,
Vincentz, Hannover 2001
- 12 van Herk A.
Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation
Blackwell, Oxford 2006
- 13 Harkins W. D.
A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization
J. Am. Chem. Soc. 69, 1428-1444 (1947)
- 14 Smith W. V.; Ewart R. H.
Kinetics of Emulsion Polymerization
J. Chem. Phys. 16, 592-599 (1948)
- 15 Fitch R. M.; Tsai C. H.
Polymer Colloids: Particle formation in nonmicellar systems
J. Polym. Sci. 8, 703-710 (1970)
- 16 Gilbert R. G.
Emulsion polymerization: a mechanistic approach
Academic Press, London, 1995.
- 17 Fitch R. M.
Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction
Academic Press, London, 1997.

-
- 18 Lovell P. A.; El-Aasser M. S.
Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers
Wiley, London, 1997.
 - 19 Asua J. M.
Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Development
J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 42, 1025-1041 (2004)
 - 20 Sundberg D. C., Durant Y. G.
Latex Particle Morphology, Fundamental Aspects: A Review
Polym. React. Eng. 11, 379 (2003)
 - 21 Balzereit B., Gliese T., Gispert N., Klein T.
Neue Lösungswege zur Kosteneinsparung durch Ersatz von Fasern durch Mineralien
Wochenblatt für Papierfabrikationen 136, 1268-1273 (2008) Nr. 21-22
 - 22 Alince, B.
Increasing tensile strength without losing opacity
Tappi Journal 74; 221-223 (1991) Nr.8
 - 23 Laufmann, M.
Einsatz von CaCO_3 in SC-Papier
PTS-Manuskript WE 647 Wet-End-Process (Modul 5) – Füllstoffeinsatz, 2006