

INFOR-Projekt Nr. 166

**Praxisgerechte Messmethode zur Bestimmung des
Störpotenzials von Mikrostickys durch Agglomeration
(Sekundärstickys)**

Schlussbericht

April 2014

erma concepts
Paper Technology Consulting GmbH

Papiertechnische Stiftung (PTS)

Dipl.-Ing. Andreas Faul

Projektbearbeiter:
Dipl.-Ing. Christian Trieb

Dr. Frank Miletzky

Projektbearbeiter:
Dr. Elisabeth Hanecker

INFOR-Projekt 166

Praxisgerechte Messmethode zur Bestimmung des Störpotenzials von Mikrostickys durch Agglomeration (Sekundärstickys)

April 2014

Projektbearbeiter:

Christian Trieb

Dr. Elisabeth Hanecker

erma concepts
Paper Technology Consulting GmbH



VDP Projektbegleiter

Kleefeld, Christian	Stora Enso Research
Dr. Männer, Philipp	UPM Research

Externe Projektbegleiter

Dr. Kotre, Thomas	Planatol
	Industrieverband Klebstoffe
Dr. Onusseit, Hermann	Industrieverband Klebstoffe

Projektbearbeiter

Trieb, Christian	erma concepts
Hanecker, Elisabeth	Papiertechnische Stiftung

Weitere Projektbeteiligte

Faul, Andreas	erma concepts
Kuna, Anne-Kathrin	erma concepts
Lorenz, Heike	Papiertechnische Stiftung
Winter, Jens	erma concepts

Kontakt:

erma concepts

Paper Technology Consulting GmbH

Christian Trieb

Gerokstraße 40

74321 Bietigheim-Bissingen

Telefon: 07142/774273

Fax: 07142/774280

E-Mail: christian.trieb@erma-concepts.com

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Vorgehensweise im Überblick	3
3. Verwendete Materialien.....	5
3.1. Faserstoffe.....	5
3.2. Klebstoffe	5
3.3. Retentionsmittel	5
3.4. Geräte.....	6
4. Untersuchungen und Auswertungen	7
4.1. Auswahl des Trägerpapiers	7
4.2. Probenvorbereitung.....	7
4.3. Ansetzen der Retentionsmittel	7
4.4. Vorversuche	8
4.5. Sortierung mit Retentionsmittel	11
4.6. Methode ohne Sortierung	13
4.7. Filtrationsmethode mit Ausfällung	14
4.7.1. Optimierung des Abdeckpapiers	18
4.7.2. Einfärbung für besseren Kontrast	18
4.7.3. Variation des Basispapiers	19
4.7.4. Untersuchung von weiteren Klebstoffen	21
4.7.5. Untersuchung eines Klebstofffilm ohne Papier	21
4.7.6. IR-Spektroskopie	22
5. Zusammenfassung	24
6. Ausblick.....	26

Abbildungsverzeichnis	
Abbildung 1 Filmziehrahmen	6
Abbildung 2 Aufbringen der Modellklebstoffapplikation	7
Abbildung 3 Schema Vorversuche	8
Abbildung 4 Kein Effekt nach Retentionsmittelzugabe	9
Abbildung 5 Trübung nach Retentionsmittelzugabe	9
Abbildung 6 Flockenbildung nach Retentionsmittelzugabe	9
Abbildung 7 Batzenbildung nach Retentionsmittelzugabe	9
Abbildung 8 Sortiermethode Schema und Ergebnis	12
Abbildung 9 Schema Methode ohne Sortierung	13
Abbildung 10 Schema Filtrationsmethode mit Ausfällung	15
Abbildung 11 Entwässerung des Faserstoffes	15
Abbildung 12 Dosierung des Retentionsmittel	15
Abbildung 13 Flockenbildung.....	16
Abbildung 14 Filtrerrückstand Büchnertrichter	16
Abbildung 15 Sekundärstickypotential von Kopierpapier ohne Klebstoff.....	20
Abbildung 16 Stickypotential von gestrichenem Papier ohne Klebstoffeinsatz.....	20
Abbildung 17 IR Spektrum Filtrerrückstand gestrichene Probe.....	20
Abbildung 18 IR-Spektrum des Klebstoffs VA 1	22
Abbildung 19 IR-Spektrum des Filtrerrückstands der mit VA 1 beklebten Probe.....	22
Abbildung 20 IR-Spektrum des Nutschenfiltrats der mit VA 1 beklebten Probe	23
Abbildung 21 Vorgehen zur Messung der potentiellen Sekundärstickys	25
Abbildung 22 Klebstoff VA 1 Totalreflexion	3
Abbildung 23 Klebstoff VA-WM 1 Totalreflexion.....	4
Abbildung 24 Klebstoff AC 1 Totalreflexion	5
Abbildung 25 Erstes Filtrat VA 1 eingedampft Ethylacetat- Extrakt (EE-Extrakt)	6
Abbildung 26 Nutschen Filtrat VA 1 getrocknet Diamantzelle	7
Abbildung 27 Nutschen Filtrat VA 1 getrocknet EE-Extrakt.....	8
Abbildung 28 Filter Rückstand VA 1 Diamantzelle.....	9
Abbildung 29 Filter Rückstand VA 1 EE-Extrakt	10
Abbildung 30 Filter Rückstand VA-WM 1 Diamantzelle	11
Abbildung 31 Filter Rückstand VA-WM 1 EE-Extrakt	12
Abbildung 32 Filter Rückstand AC 1 Diamantzelle	13
Abbildung 33 Filter Rückstand AC 1 EE-Extrakt	14

1. Einleitung

„Trotz erheblicher Anstrengungen der Papier- und Zulieferindustrie sind die durch klebende Störstoffe verursachten Schwierigkeiten bei der Papiererzeugung nicht kleiner geworden, sondern teilweise sogar angestiegen“ [1].

Diese Aussage wurde zwar schon im Jahr 1997 von Grossmann und Klein getroffen, stimmt jedoch nach wie vor. Ursachen hierfür finden sich in der steigenden Altpapiereinsatzquote, dem Anstieg von gestrichenem Papier, zunehmenden Anteilen an potenziell klebenden Substanzen im Altpapier, Klebstoffen mit geringerer Scherstabilität, Einengung der Wasserkreisläufe in den Papierfabriken und der teilweise unzureichenden Fixierung von klebenden Verunreinigungen, sog. „Stickys“ an die Papierfasern [2].

Die einschlägige Literatur und Fachpresse liefert bis heute eine Fülle von Beiträgen zu diesem Thema, die aufzeigen, dass die Problematik immer noch nicht befriedigend gelöst ist [3].

Diese Stickys werden nach dem Zellcheming Arbeitsblatt RECO 1 in Makro- und Mikrostickys unterteilt. *„Sie unterscheiden sich nach ihrer Abtrennbarkeit unter Prüfbedingungen. Trennkriterium ist in der Regel die Schlitzweite einer Laborsortierung. Empfohlen wird die Verwendung einer Schlitzweite von 100 µm. [...] Die im Siebrückstand nachgewiesenen Stickys stellen Makro-Stickys dar, während der im Durchlauf befindlichen klebrigen Partikeln als Mikro-Stickys bezeichnet werden.“ [4]*

Druckprodukte, für die ein Umweltzeichen beantragt wird, müssen heute zum Nachweis der Entfernbareit von Klebstoffapplikationen nach INGEDE-Methode 12^a untersucht und die Bewertung durch die „Scorecard for the Removability of Adhesive Applications“^b bestehen [5,6,7]. In INGEDE-Methode 12 wird jedoch nur auf Makrostickys untersucht, Mikrostickys werden dabei nicht erfasst. Da Dispersionsklebstoffe jedoch hauptsächlich Mikrostickys und kleine Makrostickys erzeugen, bestehen ihre Anwendungen die Bewertung durch die Scorecard üblicherweise nicht. Die heutige Trenn- bzw. Sortiertechnik ist in der Lage Makrostickys mit hoher Effizienz aus der Stoffsuspension zu entfernen. Probleme stellen die feindispersierten Mikrostickys dar, da sie nicht aussortiert werden können [8]. Dies lässt den Schluss zu, dass die eingangs zitierten Schwierigkeiten mit klebenden Störstoffen auf Mikrostickys zurückzuführen sind. Letztere entstehen hauptsächlich durch Dispersionsklebstoffe. Mikrostickys entwickeln ihr Störpotenzial, wenn sie zu

^a INGEDE-Methode 12 definiert die Zerkleinerung, die wesentlich für das Fragmentierverhalten von Klebstoffanwendungen ist, die Laborsortierung nach INGEDE-Methode 4 und die Auswertung der Ergebnisse.

^b Die „Scorecard for the Removability of Adhesive Applications“ des ERPC beurteilt die Ergebnisse nach INGEDE-Methode 12 auf ihre Rezyklierbarkeit.

sog. „Sekundärstickys“^c agglomerieren. Ist dies der Fall, sinkt die Qualität des fertigen Papiers und es kommt vermehrt zu Abrissen in der Papiermaschine und bei der Verarbeitung des Papiers.

Standardisierte Methoden zur Bestimmung des Stickygehalts existieren bisher nur für Makrostickys [9]. Die bisher entwickelten Mikrostickymessungen können jeweils nur einen Teil der Stickys nachweisen [10].

Das vorliegende Projekt beschreibt die Entwicklung einer Methode zur Messung des Störpotenzials von Sekundärstickys und damit einen indirekten Nachweis von Mikrostickys.

^c Kolloidale und gelöste Substanzen werden nicht als Mikro-Stickys bezeichnet. Wenn sie klebrig sind oder klebrig werden können, stellen sie potenzielle Sekundärstickys dar⁴.

2. Vorgehensweise im Überblick

Die Entwicklung der Methode wurde im Wesentlichen bei und von erma concepts durchgeführt. Die Papiertechnische Stiftung analysierte Proben mittels FTIR-Spektroskopie und lieferte die Interpretation ihrer Ergebnisse.

Im Labormaßstab modellhaft hergestellte Klebstoffanwendungen dienten zur Entwicklung der Methode. Dies war notwendig, um den Eintrag des Klebstoffs genau definieren bzw. steuern zu können. Die dabei verwendeten Klebstoffe sind typische Dispersionsklebstoffe für die papierverarbeitende Industrie, die normalerweise je nach Anwendung und Kunden noch mit Additiven versetzt werden können. Es wurden Grundklebstoffe verwendet, die vom Industrieverband Klebstoffe e. V. zur Verfügung gestellt worden waren. Um keinen Rückschluss auf herstellerspezifische Rezepturen zu erlauben bzw. um diese nicht offenlegen zu müssen, wurde auf diese Additive verzichtet. Der Auftrag auf der Klebstoffapplikation erfolgte mit einem Filmziehrahmens mit einem Spalt von 60 µm.

Aus einer Auswahl von mehreren Klebstoffen und Retentionsmittel sollte zunächst mit Hilfe von INGEDE-Methode 6 eine Auswahl eines Retentionsmittels und eines Klebstoffes zur Methodenentwicklung getroffen werden.

Der ursprüngliche Plan war, eine möglichst der Prüfmethode für Makrostickys (INGEDE-Methode 4 ^d) nachempfundene Methode zu entwickeln. Das Störpotenzial der Mikrostickys soll durch Agglomeration mit kationischen Hilfsmitteln nachgewiesen werden. Es wäre damit möglich gewesen, durch Differenzbildung der Messergebnisse für Makrostickys ohne und mit Agglomeration eine Aussage zu Sekundärstickys zu treffen. Zum Einsatz kamen dabei handelsübliche Retentionsmittel. Die Zerkleinerung erfolgte in Anlehnung an INGEDE-Methode 12. Als zusätzlicher Schritt wurde vor der Sortierung Retentionsmittel in den Faserstoff dosiert, um eine Fällung auszulösen. Mit dieser Vorgehensweise konnten jedoch keine nutzbaren Ergebnisse erzeugt werden. Deshalb wurde nach mehreren Modifikationen von diesem Vorgehen Abstand genommen.

Des Weiteren wurde überprüft, ob eine neue kanadische Methode, die auf dem 10. „Research Forum on Recycling“ im September 2013 in Green Bay, WI (USA) vorgestellt wurde, zur Agglomeration von Mikrostickys in Makrostickys auch bei potenziellen Sekundärstickys Anwendung finden könnte. Bei dieser Methode wird die aufgeschlagene Suspension über 45 Minuten erhitzt, 60 Minuten gekocht und anschließend drei Stunden abgekühlt. Während der kompletten Zeit wird die Probe gerührt und mittels einer Plastikfolie abgedeckt um den Wasserverlust während der Versuchszeit durch Verdunstung möglichst gering zu halten. Nach der

^d INGEDE-Methode 4 definiert eine Laborsortierung zur Abtrennung von Makrostickys aus einer Stoffsuspension, sowie deren Nachbereitung und Auswertung.

Abkühlung wird die Probe auf Makrostickys untersucht. Die Mikrostickyfläche entspricht der Fläche der gekochten Probe minus der nicht gekochten Probe.

Es wurde an zwei Proben versucht diese Methode mit potentiellen Sekundärstickys nachzustellen, jedoch konnten hier keine signifikanten Unterschiede zwischen der gekochten und der ungekochten Probe gefunden werden.

Die Probenvorbereitung der endgültigen Methode entspricht weiterhin der INGEDE-Methode 12. Nach der Zerfaserung der Probe sieht die Methode eine grobe Filtration der Fasersuspension über einem Küchensieb vor. Hierbei sollen möglichst alle Fasern und Makrostickys zurückgehalten werden. Das Filtrat wird mit einem Retentionsmittel ausgefällt und nochmals – diesmal auf einem Filter über einem Büchnertrichter – filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit einem Sticky-Pick-Up-Papier^e abgedeckt und getrocknet. Bei der Trocknung verklebt der Strich des Pick-Up-Papiers mit den Stickys und bleibt nach dem Abziehen des Pick-Up-Papiers auf dem Filtrerrückstand haften, sodass eine Detektion der Stickys möglich ist.

Nach Abschluss der Methodenentwicklung wurden auch die zu zuvor zurückgestellten Klebstoffe getestet.

Zur objektiven Quantifizierung der Ergebnisse wurden Tastversuche mit einer automatischen Bildverarbeitungssoftware durchgeführt. Diese führten jedoch nicht zu einem zufriedenstellenden Resultat. Tiefergehende Versuche eine Bildanalytische Auswertung zu erhalten, konnten in diesem Projekt nicht realisiert werden.

Abschließend wurde mittels IR-Spektroskopie der Nachweis erbracht, dass die entwickelte Methode die verwendeten Klebstoffe wiederfindet.

^e Das Sticky-Pick-Up-Papier entspricht den Vorgaben der Makrostickymessmethode nach Tappi T277 pm-99.

3. Verwendete Materialien

3.1. Faserstoffe

Tabelle 1: Faserstoffe

Papier	SC-Papier (UPM)
	Holzfreies Kopierpapier
	LWC-Papier (Stora Enso)
Zellstoff	Langfasermischung (Kiefernzellstoff und Fichtenzellstoff ca. 50/50)

3.2. Klebstoffe

Tabelle 2: Klebstoffe

Chemischer Charakter	Stabilisierung	Bezeichnung
Vinylacetat Homopolymer	Polyvinylalkohol	VA 1
Ethylen-Vinylacetat Copolymer	Emulgator	VAE 1
	Polyvinylalkohol	VAE 2
	Polyvinylalkohol	VAE 3
Polyacrylat	Emulgator, anionisch	AC 1
Vinylacetat Homopolymer mit Benzoat weichgemacht	Polyvinylalkohol	VA-WM 1

Diese Klebstoffe sind Standarddispersionsklebstoffe für die Papierindustrie. Bei den Zusammensetzungen handelt es sich um „Rohklebstoffe“, die normalerweise für den Markt noch mit Additiven veredelt werden. Die Klebstoffe wurden durch den deutschen Industrieverband Klebstoffe ausgewählt und für das Projekt zur Verfügung gestellt.

3.3. Retentionsmittel

Tabelle 3: Retentionsmittel

Handelsname	Chemischer Charakter	Bezeichnung
CHUPA PRW 12 F	Kationische Aluminiumverbindung	KA 1
CHUPAFLOC PRW 30 F	Polyamin	PA 1
Nalco 74508	Polyacrylamid	PAM 1
Percol 1850 (BASF)		PAM 2
CHUPAMID LP 115 KA		PAM 3
CHUPAFLOC LP 921	Poly-DADMAC	PD 1
Polymin SK (BASF)	Polyethylenimin	PE 1
Polymin VT (BASF)	Vinylamin, N-Vinylformamid	VA 1

3.4. Geräte

Filmziehrahmen:

Zehntner-Vierfach-Filmziehrahmen mit Spalthöhen von 30; 60; 90; 120 µm und einer Filmbreite von 60 mm. Verwendet wurde für alle Klebstoffe die Spalthöhe von 60 µm.



Abbildung 1 Filmziehrahmen

Küchensieb:

Das Küchensieb hat eine Maschenweite von 2x2 mm.

FTIR-Spektrometer:

Perkin Elmer FTIR- Spektrometer Typ Spectrum GX

Verwendete Filter:

Weißbandfilter der Firma Schleicher & Schuell MicroScience 589/2 Ø 125 mm

Übrige Geräte entsprechen den Vorgaben der INGEDE-Methoden 4 bzw. 12.

4. Untersuchungen und Auswertungen

4.1. Auswahl des Trägerpapiers

Zur Entwicklung der Methode sollte ein Naturpapier verwendet werden, das möglichst keinen Einfluss auf das Ergebnis der Untersuchungen hat. Hierfür kamen SC-Papier und Kopierpapier in Frage. Da Kopierpapier jedoch geleimt wird und jeder mögliche Einfluss durch das Papier auf die Untersuchungen vermieden werden sollte, wurde das SC-Papier verwendet. Es stellte sich dabei heraus, dass der Füll- und Feinstoffgehalt des SC-Papiers so hoch ist, dass diese die Detektion der Stickys überlagern. Umgekehrt ist er beim Zellstoff zu gering, so dass im Filtrat keine ausreichende Menge an Trägersubstanz für die Ausfällungen vorhanden ist. Aus diesem Grund wurde Langfaserzellstoff den Proben beigemischt, um somit gegenüber dem reinen SC-Papier einen reduzierten Fein- und Füllstoffgehalt einstellen zu können.

Zur Überprüfung des Einflusses von Leimung und Strich wurden nach Entwicklung der Methode das Kopierpapier und das LWC-Papier untersucht.

4.2. Probenvorbereitung

Die Klebstofffilme wurden mit einem Filmziehrahmen mit einer Spalthöhe von 60 µm auf Papierstreifen aufgetragen und mit einem zweiten Papierstreifen verklebt. Um den Klebstoffgehalt einstellen zu können, wurden die Papierstreifen vor der Verklebung und nach deren Trocknung gewogen. Die Mischung von SC-Papier zu Langfaserzellstoff betrug 1/3 zu 2/3. Auf Abweichungen zu dieser Mischung wird explizit hingewiesen.

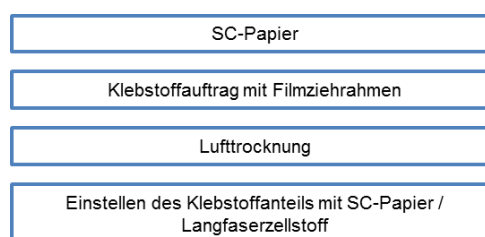


Abbildung 2 Aufbringen der Modellklebstoffapplikation

4.3. Ansetzen der Retentionsmittel

Die verwendeten Retentionsmittel lagen teilweise trocken und teilweise in flüssiger Form als Handelsware vor. Beide Varianten sind nicht geeignet für eine direkte Zugabe in die Fasersuspension. Aus diesem Grund mussten die Retentionsmittel zunächst in deionisiertem Wasser gelöst bzw. verdünnt werden. Von flüssigen Retentionsmittel wurde 1 ml auf 200 ml mit Wasser verdünnt und mit einem Magnetrührer homogenisiert. Bei trocken vorliegendem Retentionsmittel wurden 0,5 g der Substanz mit Wasser auf 200 ml verdünnt. Auch hier wird

mittels Magnetrührer die Lösung homogenisiert. Geht man von einem Feststoffgehalt von ca. 50 % bei flüssigen Proben aus, sollten beide Vorgehensweisen einen ungefähr gleichen Feststoffgehalt nach der Verdünnung vorweisen.

4.4. Vorversuche

Die Entwicklung der Methode an Hand einer kompletten Matrix aus sechs Retentionsmitteln und acht Klebstoffen war im Rahmen dieses Projektes nicht praktikabel. Deshalb sollte mit Hilfe von Vorversuchen jeweils ein Klebstoff und ein Retentionsmittel zur Methodenentwicklung ausgewählt werden. Das Retentionsmittel sollte hierbei schon für die Methode festgelegt werden. Die Klebstoffe, die nicht zur Entwicklung der Methode herangezogen werden, sollen nach der Methodenfindung auf ihre Detektierbarkeit untersucht werden.

Zur Auswahl des Retentionsmittels und des Klebstoffes wurde das Klebe- und das Ausflockverhalten in Kreuzversuchen in Anlehnung an INGEDE-Methode 6 bewertet (vgl. Abbildung 3).

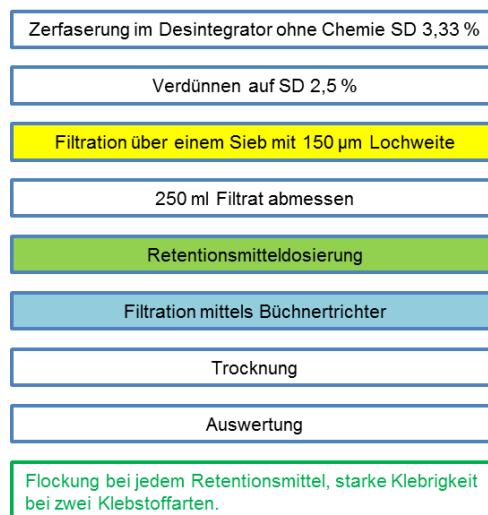


Abbildung 3 Schema Vorversuche

Hierzu wurden 50 g otro SC-Papier (kein Zellstoffanteil) mit ca. 5 % Klebstoffanteil im Standard-desintegrator mit 1,5 Litern Wasser aufgeschlagen, auf zwei Liter verdünnt und anschließend über einem Sieb mit 150 µm Schlitzweite entwässert (Filtratmenge ca. 1,5 Liter). Jeweils 250 ml des Filtrats wurden mit Retentionsmittel versetzt, so dass die Füll-, Fein- und Klebstoffe ausgefällt wurden. Diese wurden über einer Nutsche auf einem Filterblatt entwässert, der Filter gefaltet und getrocknet. Zur Bewertung wurde das Flockungsverhalten nach Zugabe des Retentionsmittels herangezogen. Bewertet wurde hierbei nach:

- Kein Effekt (vgl. Abbildung 4)
- Trübung (vgl. Abbildung 5)
- Flockenbildung (vgl. Abbildung 6)

- Bildung von Batzen (vgl. Abbildung 7)

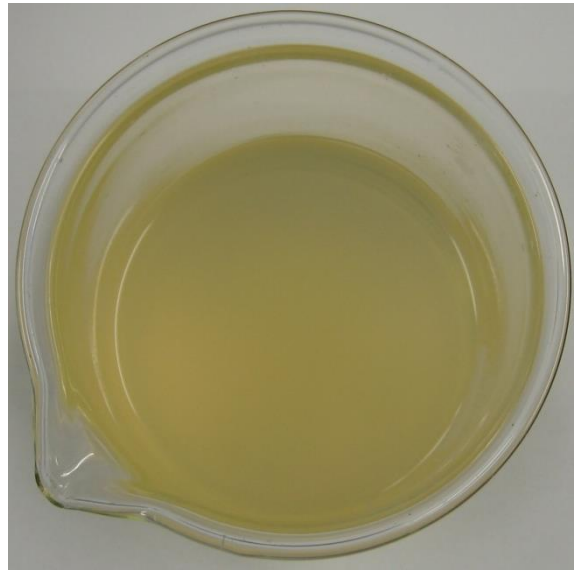
Abbildung 4 Kein Effekt nach Retentionsmittelzugabe ^f

Abbildung 5 Trübung nach Retentionsmittelzugabe



Abbildung 6 Flockenbildung nach Retentionsmittelzugabe

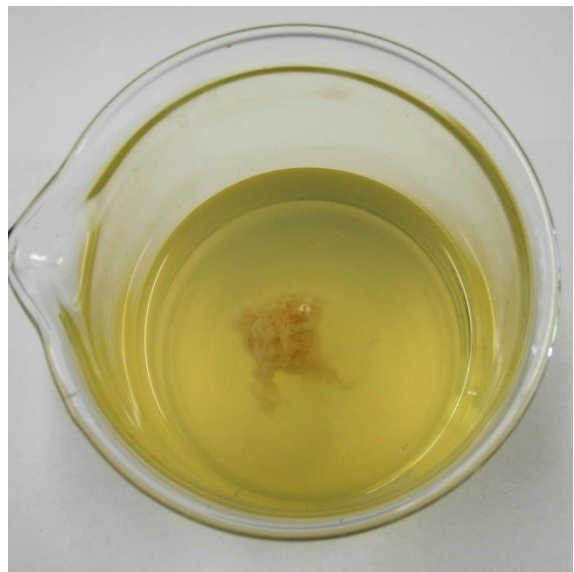


Abbildung 7 Batzenbildung nach Retentionsmittelzugabe

Die Klebrigkeit wurde ebenfalls bewertet, indem der gefaltete und getrocknete Filter wieder auseinandergezogen wurde. Die Bewertungsstufen waren hierbei:

- Keine Haftung der beiden Filterseiten → nicht klebend
- Anhaften der Filterseiten, jedoch kein Ausreißen von Fasern → leicht klebend
- Ausreißen von Fasern → klebend
- Spalten des Filters oder Reißen von Löchern → stark klebend

^f Die gezeigten Bilder sind Beispielbilder für die INGEDE-Methode 6. Die Einfärbung des Wassers ist hier durch das Prozesswasser bedingt.

- So starke Haftung, dass Filter nicht mehr auseinandergefaltet werden kann → extrem klebend

Hierbei stellte sich heraus, dass alle Kombinationen der Klebstoffe und Retentionsmittel zum Ausflocken neigen (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4 Flockungsverhalten

Retentionsmittel / Klebstoff	Ohne Retentions- mittel	KA 1	PA 1	PAM 1	PAM 2	PAM 3	PD 1	PE 1	VA 1
Ohne Klebstoff	Milchig	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Batzen- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung
VA1	Milchig	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Batzen- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung
VAE1	Milchig	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Batzen- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung
VAE2	Milchig	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Batzen- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung
VAE3	Milchig	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Batzen- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung
AC1	Milchig	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Batzen- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung
VA-WM1	Milchig	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Batzen- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung	Flocken- bildung

Das Retentionsmittel PAM 3 wies zudem Bildung von Batzen auf. Bei der Bewertung der Klebrigkeit fielen vor allem die Klebstoffe VA 1 und VA-WM 1 durch starke oder sogar extreme Klebrigkeit bei allen Retentionsmitteln auf (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5 Klebrigkeit

Retentionsmittel / Klebstoff	Ohne Retentions- mittel	KA 1	PA 1	PAM 1	PAM 2	PAM 3	PD 1	PE 1	VA 1
Ohne Klebstoff	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend
VA1	Stark klebend	Stark klebend	Stark klebend	Stark klebend	Stark klebend	Stark klebend	Extrem klebend	Stark klebend	Stark klebend
VAE1	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Leicht klebend	Klebend	Leicht klebend	Nicht klebend	Leicht klebend	Leicht klebend
VAE2	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Leicht klebend	klebend	Leicht klebend	Nicht klebend	Leicht klebend	Leicht klebend
VAE3	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Leicht klebend	Leicht klebend	Leicht klebend	Nicht klebend	Leicht klebend	Leicht klebend
AC1	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Klebend	Klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Nicht klebend	Leicht klebend
VA-WM1	Stark klebend	Stark klebend	Stark klebend	Stark klebend	Stark klebend	Stark klebend	Extrem klebend	Stark klebend	Stark klebend

Die höchste Klebrigkeit wurde bei den beiden Proben mit dem Retentionsmittel PD 1 erzielt. Die anderen vier Klebstoffproben waren dagegen bei allen Retentionsmitteln nur wenig bis nicht klebrig. Eine Bewertung der Rückstandsmenge im Vergleich zur nicht gefällten Probe wurde nicht durchgeführt, da die Gewichtsunterschiede des Rückstandes meist zu gering waren.

Es wurde entschieden, dass zunächst mit dem Retentionsmittel PAM 3 (durch Anmerkung in der zweiten Projektsitzung, dass PAM 2 selektiver wäre, wurde ab 4.7.1 dieses Retentionsmittel verwendet) und dem Klebstoff VA 1 die weiteren Untersuchungen durchgeführt werden.

4.5. Sortierung mit Retentionsmittel

Nachdem das Retentionsmittel und der Klebstoff für die weiterführenden Untersuchungen ausgewählt waren, sollte nun eine Methodik entwickelt werden, um das Potenzial für Sekundärstickys im Laborversuch für Druckmuster nachweisen zu können. Da die INGEDE-Methode 12 für Makrostickys eine anerkannte Methode ist (vgl. Kap. 1), sollte versucht werden die Schritte dieser Methode so weit möglich zu erhalten und Abweichungen nur dort vorzunehmen, wo sie für den Nachweis des Störpotenzials der Mikrostickys nötig sind. Aus diesem Grund wurden die Proben wie in INGEDE-Methode 12 mit Deinkingchemikalien im Hobart-Pulper aufgeschlagen. Zum Ausfällen der Klebstoffe wurde vor der Sortierung Retentionsmittel in die Suspension dosiert. Die Sortierungen wurden mit 10 g Trockensubstanz (verdünnt auf zwei Liter mit 5 % Klebstoffgehalt) durchgeführt (vgl. Abbildung 8).

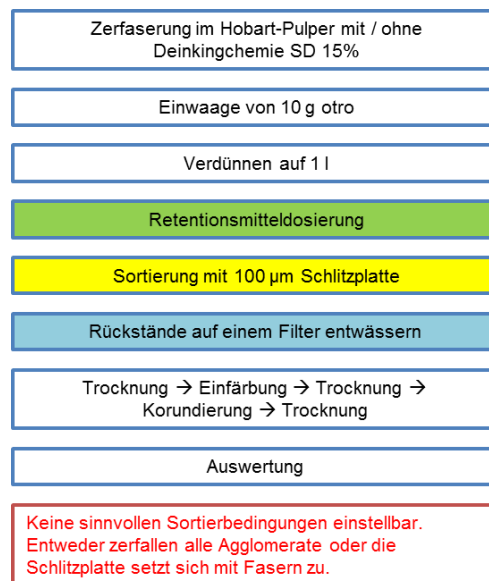


Abbildung 8 Sortiermethode Schema und Ergebnis

Für Proben mit Retentionsmittel lagen noch keine Erfahrungswerte für die Sortierung vor, so dass zunächst der Sortierhub, der Wasserdurchfluss und die Sortierzeit optimiert werden mussten. Nach der Sortierung sollten die Siebrückstände im Blattbildner auf einem Filter entwässert, der Filter einfärbt und korundierte werden.

Die Ergebnisse der getesteten Sortierbedingungen sind in Tabelle 6 dargestellt

Tabelle 6 Getestete Sortierbedingungen

Hub in 1/min	Wasserdurchfluss in l/min	Sortierzeit in min
100	5	Abgebrochen (übergelaufen)
100	10	Abgebrochen (übergelaufen)
200	10	Abgebrochen (übergelaufen)
300	5	Abgebrochen (übergelaufen)
300	10	15
300	10	20
480	10	10

Einige der Versuche mussten vorzeitig abgebrochen werden, da sich die Siebplatte so zusetzte, dass die Versuchskammer übergelaufen ist. Bei den nicht abgebrochenen Versuchen stellte sich heraus, dass nicht nur die Faserflocken aufgebrochen wurden und somit durch die Schlitze abgetrennt werden konnten, sondern auch alle entstandenen Stickyflocken aufgebrochen wurden. Diese konnten somit die Siebplatte passieren, wodurch eine Auswertung eines Siebrückstandes nicht möglich war.

4.6. Methode ohne Sortierung

Da bei den bisherigen Versuchen eine Trennung der Sekundärstickys aus dem Faserstoff durch Sortierung nicht möglich war, sollte dieser Schritt ersetzt werden.

Um weiterhin eine möglichst gute Vergleichbarkeit zur INGEDE-Methode 12 zu erhalten, wurden die Probenvorbereitung und die Markierung der Stickys beibehalten. Zunächst wurden 150 g otro (SC-Papier / Zellstoff Mischung mit einem Klebstoffanteil von 5 %) im Hobart zerfasernd.

Das Abtrennen der Fasern wurde hier durch eine Filtration mit dem Siebtopf eines Schopper-Riegler-Messgerätes durchgeführt. Hierbei kamen je Probe 10 g otro Stoffsuspension zum Einsatz, die auf einen Liter verdünnt wurden. Im Filtrat wurden dann die Füll-, Fein- und Klebstoffe ausgefällt. Dieses Fällprodukt wurde im Rapid-Köthen-Blattbildner entwässert und die Flocken auf einem Filter zurückgehalten. Die weitere Verarbeitung (Trocknung, Einfärbung und Markierung mit Korundpulver) fand dann wieder in Anlehnung an INGEDE-Methode 4 statt.

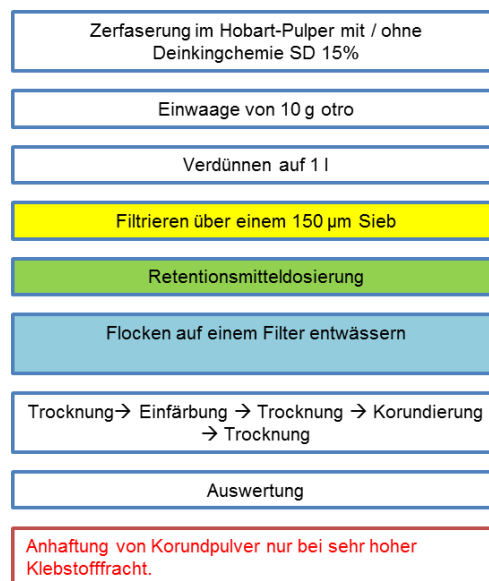


Abbildung 9 Schema Methode ohne Sortierung

Die hierfür gewählten Versuchsansätze sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7 Versuchsansätze

Faserstoff	Klebstoff	Anmerkung
SC-Papier	VA 1	
1/3 SC-Papier, 2/3 Zellstoff	VA 1	
1/3 SC-Papier, 2/3 Zellstoff	VA 1	Ohne Deinkingchemie
1/3 SC-Papier, 2/3 Zellstoff	---	Ohne Deinkingchemie Für Nullversuch und direkte Klebstoffdosierung in das Filtrat,
1/3 SC-Papier, 2/3 Zellstoff	Alternativer Klebstoff	Ohne Deinkingchemie
SC-Papier	VA 1	ca. 20 % Klebstoffanteil

An den hier getesteten Proben konnte weder an den Batzen noch an freien Stellen eine Anhaftung des Korundpulvers bei der Markierung festgestellt werden. Erst bei einem Klebstoffgehalt von ca. 20 % (bezogen auf die Trockenmasse) konnte eine leichte Anhaftung des Korundpulvers festgestellt werden.

Eine ausreichende Anreicherung des Klebstoffs durch Kreislaufführung des Siebwassers konnte nicht erreicht werden. Hierfür wurde jeweils das Filtrat zur als Verdünnungswasser für weitere 10 g otro Stoff verwendet. Nach der fünften Stoffentwässerung wurde das Filtrat gefällt und auf Stickys untersucht.

Damit ist dieser Versuchsaufbau für eine Untersuchungsmethode nicht sensitiv genug.

4.7. Filtrationsmethode mit Ausfällung

Trocknet man einen Filter mit noch feuchtem Filterrückstand und einem Abdeckpapier für die Blattbildung, so verklebt das Abdeckpapier mit dem Filter und kann nicht mehr zerstörungsfrei getrennt werden. Verwendet man eine klebstofffreie Probe, so verkleben die Papiere nicht. Somit ist nachgewiesen, dass der Filterrückstand klebende Verunreinigungen enthält. Es wird vermutet, dass die Temperatur im Trockenschrank die Erweichungstemperatur der Dispersionsklebstoffe nicht überschreitet und somit das Korundpulver nur bei sehr hohem Klebstoffgehalt anhaften kann.

Die Probenverarbeitung wird in Abbildung 10 dargestellt.

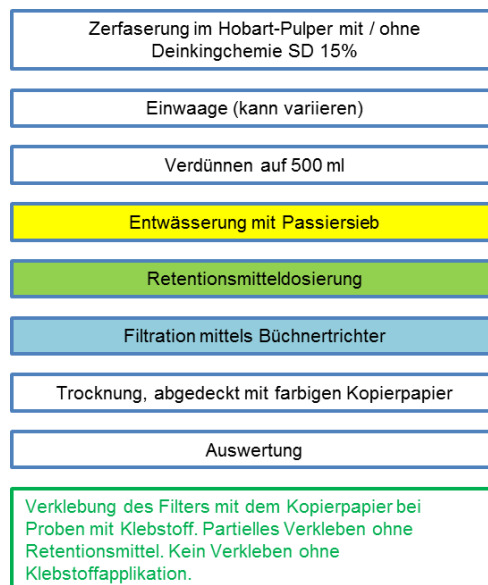


Abbildung 10 Schema Filtrationsmethode mit Ausfällung

Die Stoffaufbereitung wird weiterhin nach INGEDE-Methode 12 durchgeführt. Die sich an die Zerfaserung anschließende Filtration wird über einem Küchensieb (Passiersieb) durchgeführt, wobei der eingedickte Stoff zusätzlich durch Ausdrücken mit der Hand weiter entwässert wird (s. Abbildung 11). Zunächst kam dieses Küchensieb als Vorfiltration vor dem Schopper-Riegler-Siebtopf zum Einsatz, um die Filtrationsgeschwindigkeit zu erhöhen. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass auf dem Schopper-Riegler-Siebtopf ein klebstoffhaltiges Füll- und Feinstoffgemisch zurückgehalten wurde. Da diese potentiellen Stickys nicht weiterverarbeitet werden würden, wurde beschlossen nur das Küchensieb für die Filtration zu verwenden.



Abbildung 11 Entwässerung des Faserstoffes

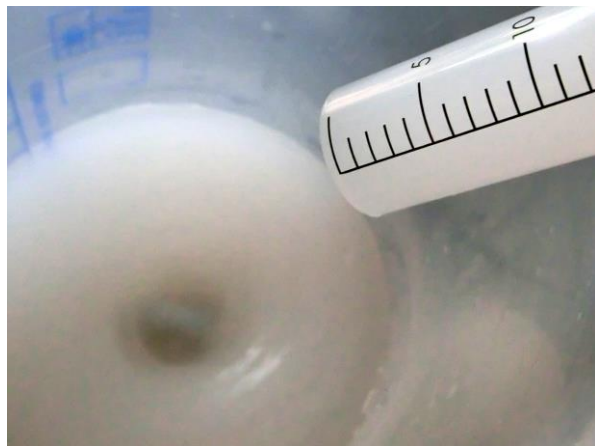


Abbildung 12 Dosierung des Retentionsmittel



Abbildung 13 Flockenbildung



Abbildung 14 Filtrerrückstand Büchnertrichter

Das Filtrat wird mit Retentionsmittel versetzt (s. Abbildung 12), wodurch die Füll- und Feinstoffe sowie die Klebstoffpartikel ausgefällt werden (s. Abbildung 13). Der ausgefällte Feststoff wird dann über einem Büchnertrichter entwässert (s. Abbildung 14). Das Filter wird mittig mit einer „Reißleine“ (einem Streifen eines nassfesten Kartons, wie er für Wäschereizeichen verwendet wird) versehen und mit farbigem Kopierpapier bedeckt getrocknet. Hierbei verklebt an den klebrigen Stellen der Filter mit dem Kopierpapier. Zieht man das Kopierpapier nach der Trocknung von dem Filter ab, reißt das Kopierpapier an den verklebten Stellen aus. Die Fläche der Kopierpapierreste auf dem Filter wurde zur Bewertung der Klebrigkeit herangezogen. Dabei ist dann jedoch auch die eingesetzte Menge an Stoffsuspension zu berücksichtigen, da diese im direkten Zusammenhang mit der Klebstoffmenge stehen. Die bei dieser Versuchsreihe verwendete Parameter und deren Bewertung (noch ohne Bewertung der verwendeten Suspensionsmenge) sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8 Ergebnisse alternativer Ausfällmethode

Papier	Klebstoff- menge in %	Trocken- masse in g	Retentionsmittel- menge in ml	Bewertung
SC	20	0,5	1	Keine Verklebung/Faserrupfen erkennbar
SC	20	1	2	Kopierpapier fast vollständig entfernbar, teilweise farbige Faserbündel am Filter
SC	20	2	4	Kopierpapier nicht entfernbare
SC	20	5	7	Kopierpapier nicht entfernbare
SC	20	0,5	0	Kopierpapier fast vollständig entfernbar, teilweise farbige Faserbündel am Filter
SC	20	1	0	Kopierpapier fast vollständig entfernbar, teilweise farbige Faserbündel am Filter
SC	20	2	0	Kopierpapier fast vollständig entfernbar, teilweise farbige Faserbündel am Filter
SC	20	5	0	Kopierpapier nicht entfernbare
1/3 SC 2/3 Zellstoff	5	10	7,5	Kopierpapier nicht von der Seite her ablösbar, entlang der Reißleine teilweise etwas entfernbare
1/3 SC 2/3 Zellstoff	5	2	5	Kopierpapier teilweise entfernbare, partielle starke Klebeflächen
1/3 SC 2/3 Zellstoff	5	10	0	Kopierpapier nicht von der Seite her ablösbar, entlang der Reißleine teilweise entfernbare
1/3 SC 2/3 Zellstoff	5	2	5	Kopierpapier fast vollständig entfernbar, teilweise farbige Faserbündel am Filter
1/3 SC 2/3 Zellstoff	0	10	0	Keine Verklebung/Faserrupfen erkennbar
1/3 SC 2/3 Zellstoff	0	10	7,5	Keine Verklebung/Faserrupfen erkennbar
1/3 SC 2/3 Zellstoff	0	50	25	Keine Verklebung/Faserrupfen erkennbar

Es ist erkennbar, dass die Klebstoffmenge gut durch das Verkleben des Kopierpapiers mit dem Filter dargestellt wird. Die Menge des Retentionsmittels beeinflusst lediglich leicht das Ergebnis, der Versuch funktioniert prinzipiell (nur ohne Flockung) auch ohne Retentionsmittel. Ohne Retentionsmittel stellt dieser Versuch jedoch nicht mehr die Bedingungen in einer Papierfabrik dar.

4.7.1. Optimierung des Abdeckpapiers

Das farbige Kopierpapier ist grundsätzlich geeignet um an den klebrigen Stellen anzuhafte, jedoch ist es teilweise gar nicht mehr von dem Filter zu lösen. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob andere Papiere besser zur Markierung geeignet sind. Die untersuchten Papiere zur Abdeckung der Probe mit Bewertung sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9 Eignung verschiedener Papiere als Abdeckpapier

Papiersorte	Bewertung
Bierdeckelpappe	Gute Anhaftung, jedoch teilweise Zerstörung des Filters beim Abziehen von der Pappe dadurch ungeeignet, kaum Kontrast zwischen Filter, Filterrückstand und Pappe
Blumenseidenpapier	Keine Anhaftung des Papiers an die Stickys
Goldpapier (mit spezieller Lackierung)	Keine Anhaftung des Papiers an die Stickys
Kopierpapier (farbig)	Gute Anhaftung, Ausrisse häufig zu groß
Kuvertpapier (geleimt)	Keine Anhaftung des Papiers an die Stickys
Kuvertpapier (ungeleimt)	Gute Anhaftung, gutes Ausreißverhalten, gute Markierung
Löschpapier	Gute Anhaftung, gutes Ausreißverhalten, gute Markierung
Sticky-Pick-Up-Papier (SPUP) nach Tappi 277 pm-99	Gute Anhaftung, Entfernung überhängender Strichpartikel durch Abwaschen, sehr gute Markierung der Stickys, jedoch kaum Kontrast zwischen Filter, Filterrückstand und SPUP

Das selektivste Ergebnis wurde mit dem SPUP erzielt. Der mangelnde Kontrast zwischen Filter, Filterrückstand und SPUP konnte durch Einfärbung gelöst werden (s. Kapitel 4.7.2). Daher wurde dieses Papier für die weiterführenden Untersuchungen verwendet. Bei diesem Abdeckpapier ist auch keine weitere Reißleine notwendig.

4.7.2. Einfärbung für besseren Kontrast

Da generell der Kontrast zwischen Filterpapier und nicht markiertem Filterrückstand sehr schlecht war und dieser zudem zu Abdeckpapieren ebenfalls gering war wurde parallel getestet, wie man diesen durch Einfärben verbessern kann.

Einfärbung des Filters:

Getestet wurde die Einfärbung der Filter mit einem Pigment basiertem und einem Farbstoff basiertem Schwarz. Der Kontrast der sich gegenüber dem Filterrückstand einstellte war gut. Jedoch wurde durch beide Farben die Filtrationsgeschwindigkeit deutlich verringert.

Einfärbung des Abdeckpapiers

Die Einfärbung des Abdeckpapiers wurde nur für das SPUP verwendet, da dies das einzig in Frage kommende Abdeckpapier war, bei dem der Kontrast zu Filter und zu Filterrückstand nicht gegeben war. Hier stellte sich jedoch bei der Einfärbung des Papiers heraus, dass der Strich bereits bei der

Trocknung der Farbe aufbricht und teilweise abbröckelt. Hierdurch konnte eine flächendeckende Markierung der klebenden Stellen nicht mehr gewährleistet werden, wodurch diese Einfärbung nicht verwendbar ist.

Einfärbung der Fasersuspension

Damit der Farbstoff möglichst gut auf die Fasern aufziehen kann, sollte die Probe möglichst vor der Verdünnung eingefärbt werden. Es sollte möglichst auch eine ungefärbte Probe erstellt werden. Durch diese kann nachgewiesen werden, dass der verwendete Farbstoff keine Auswirkungen auf die Markierung der Stickys hat. Der Farbstoff sollte aus diesem Grund nicht während der Zerkleinerung oder in den gesamten Stoff eingebracht werden, sondern separat in jede Probe. Getestet wurden Farben auf Basis von basischen Farbstoffen und kationischen Direktfarbstoffen. Die Anforderungen an den Farbstoff sind:

- Keine Behinderung der Markierung der Stickys durch das Abdeckpapier.
- Keine Anhaftung bei der Trocknung an das Abdeckpapier, durch die es zu Markierungen auf dem Filter kommt.
- Der Farbstoff muss auf alle Bestandteile in der Fasersuspension aufziehen.
- Der Farbstoff sollte die Entwässerung möglichst nicht behindern.

Es zeigte sich, dass diese Einfärbemethode von den drei vorgestellten am besten geeignet ist, um den Kontrast zwischen dem anhaftenden Abdeckpapier und der Probe zu erhöhen. Die freie Restfarbe und die nicht geflockten Feinstoffe stellen auch einen Kontrast zwischen dem Abdeckpapier und dem Filter her. Einzig der Kontrast zwischen Filter und Filtrerrückstand ist nicht hoch.

Für die weiteren Versuche wurde sich für einen basischen Farbstoff entschieden, da dieser bei den zur Verfügung stehenden Farbstoffen am besten die Anforderungen erfüllte. Es wurde jedoch weiterhin jeweils eine ungefärbte Probe zu jedem Versuch hergestellt, da der Farbstoff bei anderer Zusammensetzung der zu untersuchenden Suspension Einfluss auf die Stickymarkierung haben könnte.

4.7.3. Variation des Basispapiers

Da nicht alle zu untersuchenden Proben später auf SC-Papier gedruckt sein werden, wurden zusätzlich ein Kopierpapier (auf Frischfaserbasis) stellvertretend für geleimtes Papier und ein LWC-Papier untersucht. Auch diese Papiere wurden im Verhältnis 1/3 zu 2/3 mit Zellstoff ergänzt.

Bei dem Kopierpapier konnte festgestellt werden, dass es im Versuch ohne Klebstoff zu keiner Anhaftung des SPUP kommt. Bei Proben mit Klebstoff sind die Ergebnisse vergleichbar zu denen des SC-Papiers.

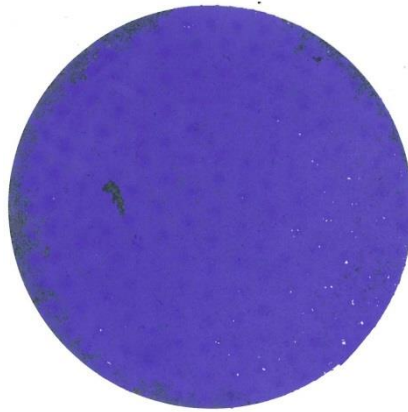


Abbildung 15 Sekundärstickypotential von Kopierpapier ohne Klebstoff

Bei der Untersuchung des LWC-Papiers musste festgestellt werden, dass schon bei der Untersuchung ohne Klebstoff das SPUP an die Probe anhaftet.

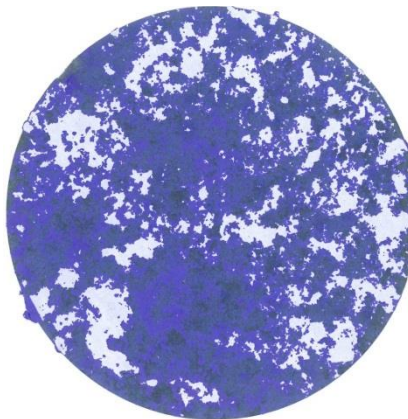


Abbildung 16 Stickypotential von gestrichenem Papier ohne Klebstoffeinsatz

Diese Markierungen sind auf den Strichbinder zurückzuführen. Diese wurden durch eine IR-Spektroskopie der Filterrückstände nachgewiesen (vgl. Abbildung 17).

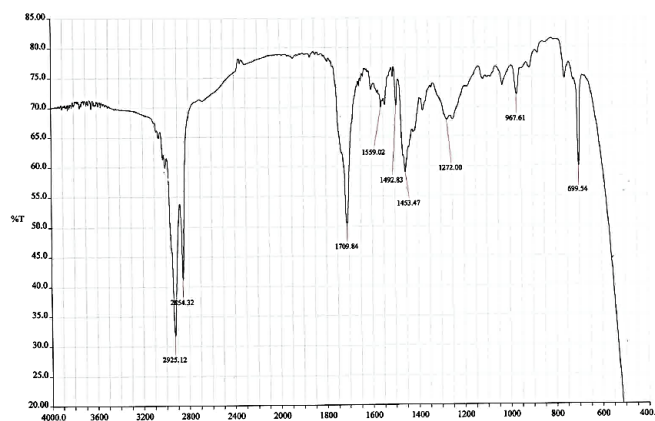


Abbildung 17 IR Spektrum Filterrückstand gestrichene Probe

Das IR-Spektrum zeigt die typischen Banden von Kaolin, Calciumcarbonat, Styrolbutadien-Latex und Esterverbindungen, wobei der Latex als konventioneller Strichbinder in der Papierindustrie verwendet wird.

Bei gestrichenen Papieren ist also zu beachten, dass die Ablagerungen aus einer Mischung von Strichbindern und Klebstoffen bestehen. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Klebrigkeit von Strichbindern deutlich unter denen von Anwendungen von Dispersionsklebstoffen liegt. Eine kürzlich veröffentlichte Forschung stuft die Strichbinder um das 15- bis 50-fache klebriger als Handels-Altpapierstoff ein. Eine Rücksprache mit dem Autor ergab allerdings, dass die von ihm als gestrichene Proben verwendete Papiere als stark gestrichene Verpackungspapiere einzuordnen sind, die deutlich mehr Strichbinder enthalten als Papiere für normale grafische Anwendungen. Die bei dieser Studie ebenfalls verwendeten Zeitschriften waren gestrichen. Bei diesen wurde eine Klebrigkeit, die 1,5- bis 14-fach über Handels-Altpapierstoff liegt, nachgewiesen. Dagegen sind Anwendungen von Dispersionsklebstoffen um den Faktor 50 bis 150 klebriger als dieser [11]. Somit sollte auch die Neigung zu Ablagerungen bei gestrichenen grafischen Papieren deutlich geringer als bei Dispersionsklebstoffen sein.

4.7.4. Untersuchung von weiteren Klebstoffen

Von Klebstoffapplikationen der Klebstoffe aus Polyacrylat (AC 1) und Vinylacetat Homopolymer mit Benzoat weichgemacht (VA-WM 1) wurde jeweils eine achtfache Bestimmung nach der Filtrationsmethode mit Ausfällung angefertigt. Dabei wurde auch auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geachtet.

Bei den Proben des Polyacrylatklebstoffes können deutlich weniger potentielle Stickys nachgewiesen werden als bei dem Vinylacetat Homopolymeren Klebstoff (VA 1). Bei dem VA-WM 1 Klebstoff ist die Belegung des Filters mit Sekundärstickys tendenziell etwas höher als bei dem VA 1.

Die Reproduzierbarkeit der Proben ist mit wenigen Einschränkungen gegeben. Zum einen kann es passieren, dass die Proben bei gleichem Retentionsmitteleintrag mal zu wenigen großen Flocken und mal zu vielen kleineren Flocken tendieren. Hierdurch ist eine Unterscheidung mit dem Auge der markierten Fläche deutlich erschwert. Zum anderen kann die Durchmischung vor Probenahme bei der vorhandenen Stoffdichte problematisch sein, wodurch es auch zu Schwankungen im Eintrag von Stickys kommen kann.

4.7.5. Untersuchung eines Klebstofffilm ohne Papier

Um einen Klebstofffilm ohne Trägermaterial untersuchen zu können, muss dieser auf einen Träger aufgebracht werden, von dem er nach der Trocknung wieder gelöst werden kann. Für diesen Zweck wurde ein Klebstofffilm auf eine Plexiglasscheibe aufgebracht. Abgelöst wurde dieser mit einem Ceranfeldschaber. Anschließend wurde der Klebstofffilm mit einem Flügelrührer wieder in

Wasser gelöst, die Lösung mit Retentionsmittel versetzt und über einem Filter entwässert. Ziel dieser Untersuchung war die Überprüfung, ob der Klebstoff auch ohne Füll- und Feinstoffe durch die Retentionsmittelzugabe agglomeriert.

Eine Zusammenballung des Klebstoffs nach Zugabe des Retentionsmittels konnte nicht festgestellt werden. Eine Agglomeration des Klebstoffs ist demnach auch vom Vorhandensein einer Träger-substanz, in diesem Fall Füll- und/oder Feinstoffe, abhängig.

4.7.6. IR-Spektroskopie

Durch die IR-Spektroskopie, sollte die Zusammensetzung des ersten Filtrats, des Nutschen-filtrerrückstands und des Nutschenfiltrats untersucht werden. Zur besseren Identifikation wurden auch die Spektren der untersuchten Klebstoffe aufgenommen (vgl. für den Klebstoff VA 1 Abbildung 18). Die Untersuchungsergebnisse werden hier am Beispiel des VA 1 Klebstoffes dargestellt. Die Ergebnisse der Klebstoffe VA-WM 1 und AC 1 sind im Anhang dargestellt.

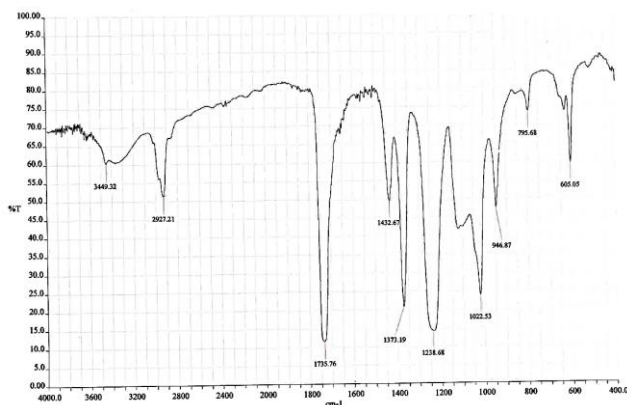


Abbildung 18 IR-Spektrum des Klebstoffs VA 1

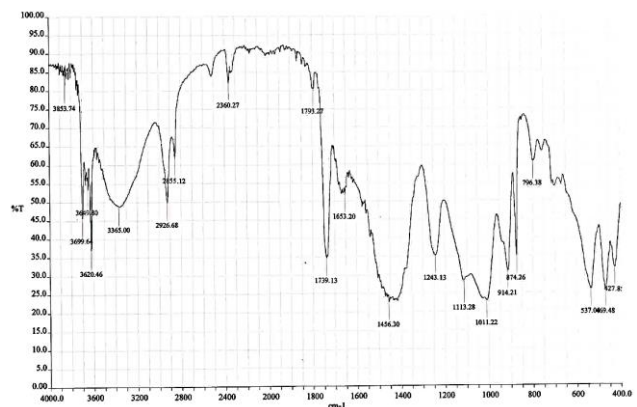


Abbildung 19 IR-Spektrum des Filtrerrückstands der mit VA 1 beklebten Probe

Polyvinylacetat hat zwingend einen Ester Peak bei 1730 cm^{-1} und zwei Zacken bei 1370 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} , wobei der erstere deutlich länger ist. Teilweise kommt es noch zu einem Peak bei 1230 cm^{-1} . Die Banden des Klebstoffes sind eindeutig im Filtrerrückstand der Proben erkennbar (vgl. für den Klebstoff VA 1 Abbildung 19). Zusätzliche, im Verhältnis abgeschwächte oder überlagerte Banden der Filtrerrückstände sind auf das Vorhandensein von Füll- und Feinstoff zurück zu führen. In dem Filtrat der Nutsche lassen sich mit dieser Methode keine Rückstände des Klebstoffs nachweisen (vgl. Abbildung 20).

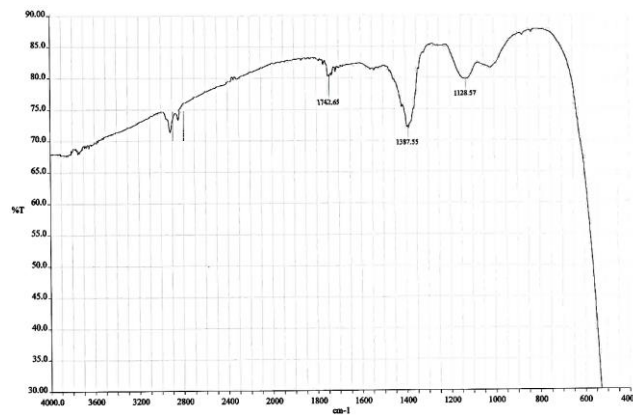


Abbildung 20 IR-Spektrum des Nutschenfiltrats der mit VA 1 beklebten Probe

Somit ist der Nachweis erbracht, dass zum einen die Mikrostickys sich nach der ersten Filtration mit dem Küchensieb in größerer Menge im Filtrat befinden. Zum anderen konnte nachgewiesen werden, dass durch die Fällung mit dem Retentionsmittel die klebenden Verunreinigungen auf dem Filter der Nutsche zurückgehalten werden.

5. Zusammenfassung

In diesem Projekt wurde eine Methode entwickelt, die das Potenzial für Sekundärstickys von Klebstoffanwendungen auf Basis von Dispersionsklebstoffen nachweisen kann. Hierbei ist die Zerkleinerung der Probe nach INGEDE-Methode 12 durchgeführt, die zur Bestimmung des Fragmentierungsverhaltens von Klebstoffanwendungen die am weitesten verbreitete und anerkannte Methode ist. Dadurch sind die Bedingungen zur Zerkleinerung der zu untersuchenden Proben gleich. Die entwickelte Methode kann als Ergänzung zur INGEDE-Methode 12 eingesetzt werden um so ein komplettes Bild über die klebenden Verunreinigungen zu erhalten.

Ein grobes Filtrat wird durch einen Küchensieb erzeugt, in dem mittels Retentionsmittel die Klebstoffe, sowie die Füll- und Feinstoffe ausgefällt werden. Der ausgefällte Feststoff wird dann auf einem Filter entwässert und mit einem speziellen Abdeckpapier, dem sogenannten „Sticky-Pick-Up-Papier“, bedeckt und getrocknet. Dabei haften Strichpartikel des Abdeckpapiers an den klebrigen Stellen des Rückstandes an und markieren sie dadurch. Die Bewertung erfolgte bisher durch visuelle Abschätzung der markierten Fläche. Das prinzipielle Vorgehen der Methode ist in Abbildung 21 dargestellt.

Anhand von FTIR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass mit der Methode die eingesetzten Klebstoffe angezeigt werden. Jedoch stellte sich auch heraus, dass mit dieser Methode auch Strichbinder gemessen werden und somit die Ergebnisse der Klebstoffanwendungen überlagern können. Aus diesem Grund ist ein sinnvoller Einsatz der Methode derzeit nur an ungestrichenen Proben möglich. Ein Einfluss von Leimungsmittel aus dem ebenfalls untersuchten Kopierpapier konnte hingegen nicht festgestellt werden.

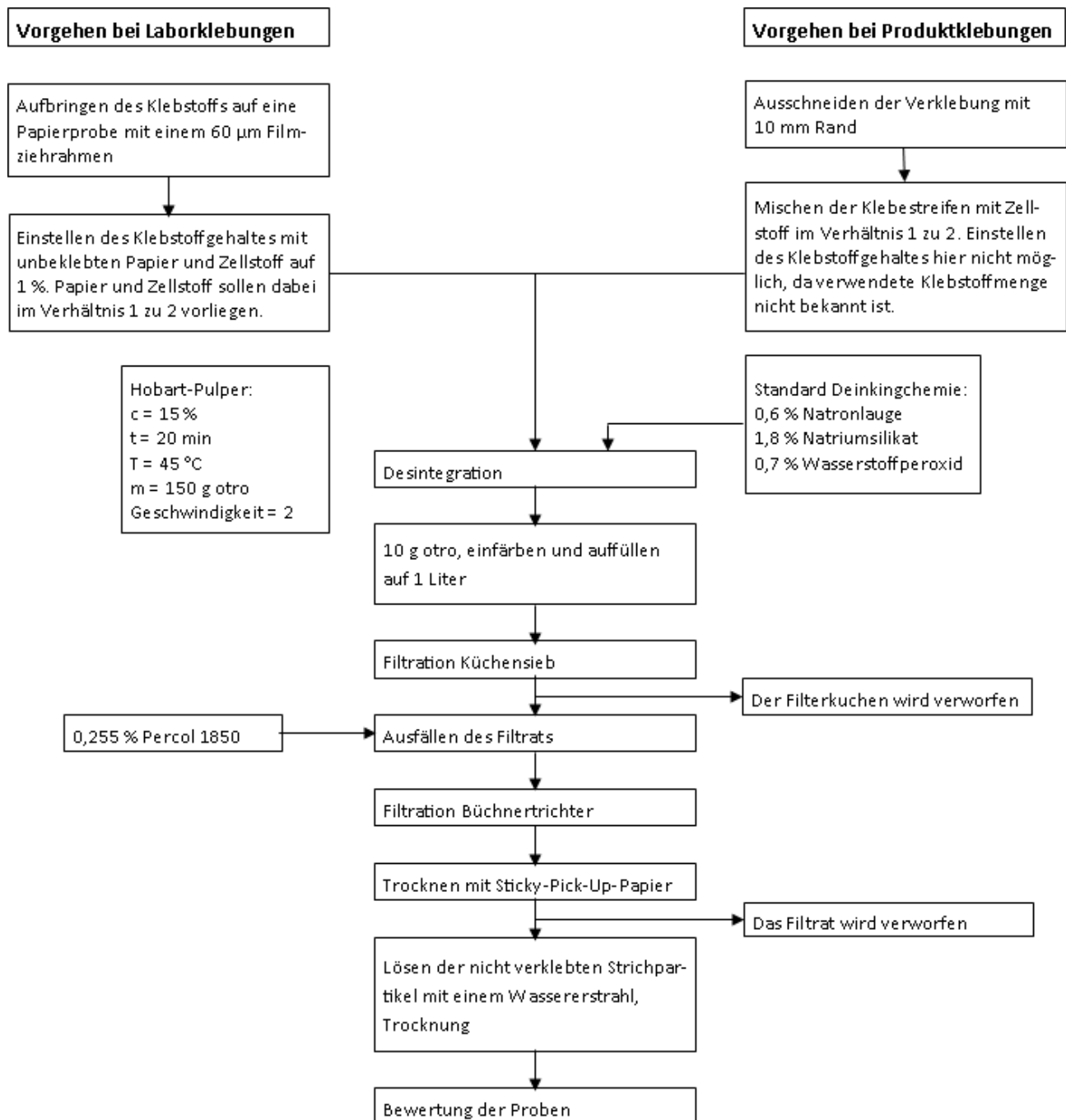


Abbildung 21 Vorgehen zur Messung der potentiellen Sekundärstickys

6. Ausblick

Die nächsten Schritte wären die Verwendung der Methode an Industrieproben zu testen sowie ihre Validierung in weiteren Laboren.

Da die Klebstoffmenge einer Probe nicht immer genau bekannt ist, ist das hier verwendete Vorgehen mit Verwendung eines prozentualen Klebstoffanteils nicht umsetzbar. Hier muss eine Methode gefunden werden, welche auch für Proben mit unbekanntem Klebstoffeintrag anwendbar ist.

Die bisherige händisch-visuelle Auswertung ist zur Quantifizierung der Ergebnisse nicht optimal. Weiterer Entwicklungsbedarf steckt auch in einer automatisierten und objektiven Auswertemethode. Hier sollte es möglich sein, durch eine Anpassung der DOMAS-Scanner-Software eine gute Auswertemöglichkeit zu erhalten.

Erst wenn diese anstehenden Aufgaben befriedigend abgeschlossen sind, ist es sinnvoll, durch Untersuchungen von Papierprodukten mit Anwendungen von Dispersionsklebstoffen eine Datenbasis über das Potenzial für Sekundärstickys zu schaffen. Daraus lässt sich dann ein Bewertungsschema ableiten, um die „*Scorecard for the Removability of Adhesive Applications*“ zu ergänzen.

Literaturverzeichnis

- 1 **H. Grossmann, R. Klein**
Aktuelle Qualitätsprobleme deinkter Altpapierstoffe
Das Papier 51 (1997), Nr. 6A, S. V80-V86
- 2 **M. Klein**
AiF 13358BR Einflussfaktoren auf die Bildung von Sekundärstickys bei der Papierherstellung
- 3 **J. Blechschmidt (Hrsg.)**
Altpapier – Regularien – Erfassung – Aufbereitung – Maschinen und Anlagen –
Umweltschutz , Hanser Verlag 2011, ISBN 978-3-446-42616-0 (als Repräsentant für die
zahlreichen Veröffentlichungen)
- 4 **Zellcheming Arbeitsgruppe RECO**
Arbeitsblatt RECO, Begriffsbestimmung von Stickys
Ausgabedatum: 31.12.2003
- 5 **N/N**
Amtsblatt der Europäischen Union

BESCHLUSS DER KOMMISSION vom 16. August 2012 zur Festlegung der Umweltkriterien
für die Vergabe des EU-Umweltzeichens für Druckerzeugnisse

Aktenzeichen C(2012) 5364
- 6 **Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft,
Abteilung V/3**
UZ 24 Druckerzeugnisse Version 6.0
Ausgabedatum: 01.01.2013
- 7 **N/N**
Nordic Ecolabelling of Printing companies, printed matter, envelopes and other converted
paper products
Version 5.3; 15.11.2011
- 8 **C. Ackermann L. Götttsching, H. Pakarinen, Revision: S. Schabel**
in: U. Höke and S. Schabel (editors): Recycled Fibre and Deinking
Papermaking Science and Technology Book 7 Second Edition, Kapitel 8, S. 464, 2009,
ISBN 978-952-5216-40-0
- 9 **E. Gruber, H. Putz, A. Hamann**
INFOR 46 Beurteilung der Aussagekraft verschiedener Methoden der Stickybestimmung
- 10 **H. Putz, A. Hamann**
Methodenvergleich zur Bestimmung von Stickys
WfP 131 (2003), Nr. 5 S. 218-225
- 11 **R. D. Haynes**
Colloidal organic content and tackiness of coated broke and recycled fiber
Tappi Journal 12 (2013), Nr. 7, S. 9-21

ANLAGE

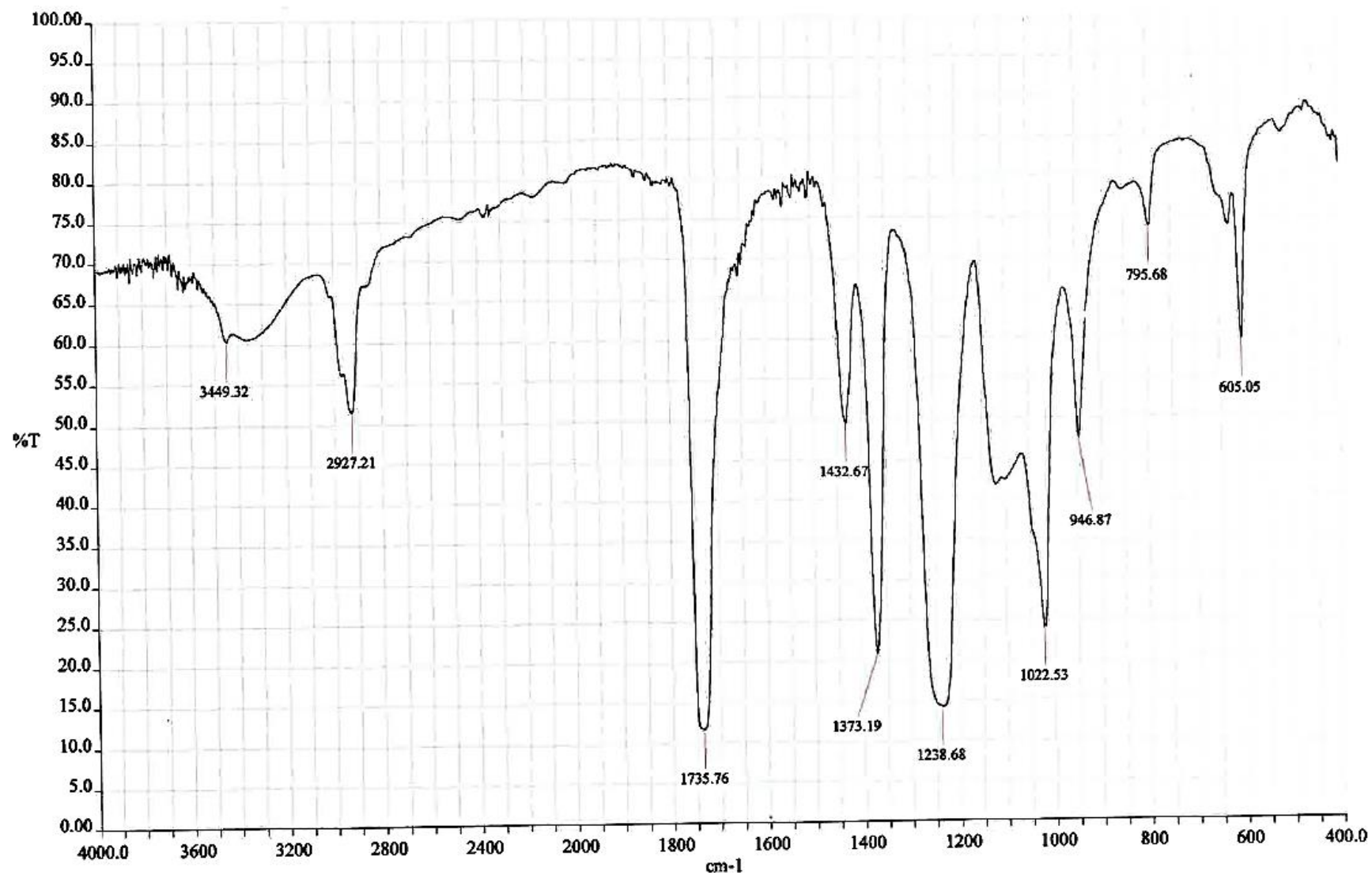


Abbildung 22 Klebstoff VA 1 (Vinylacetat Homopolymer) Totalreflexion

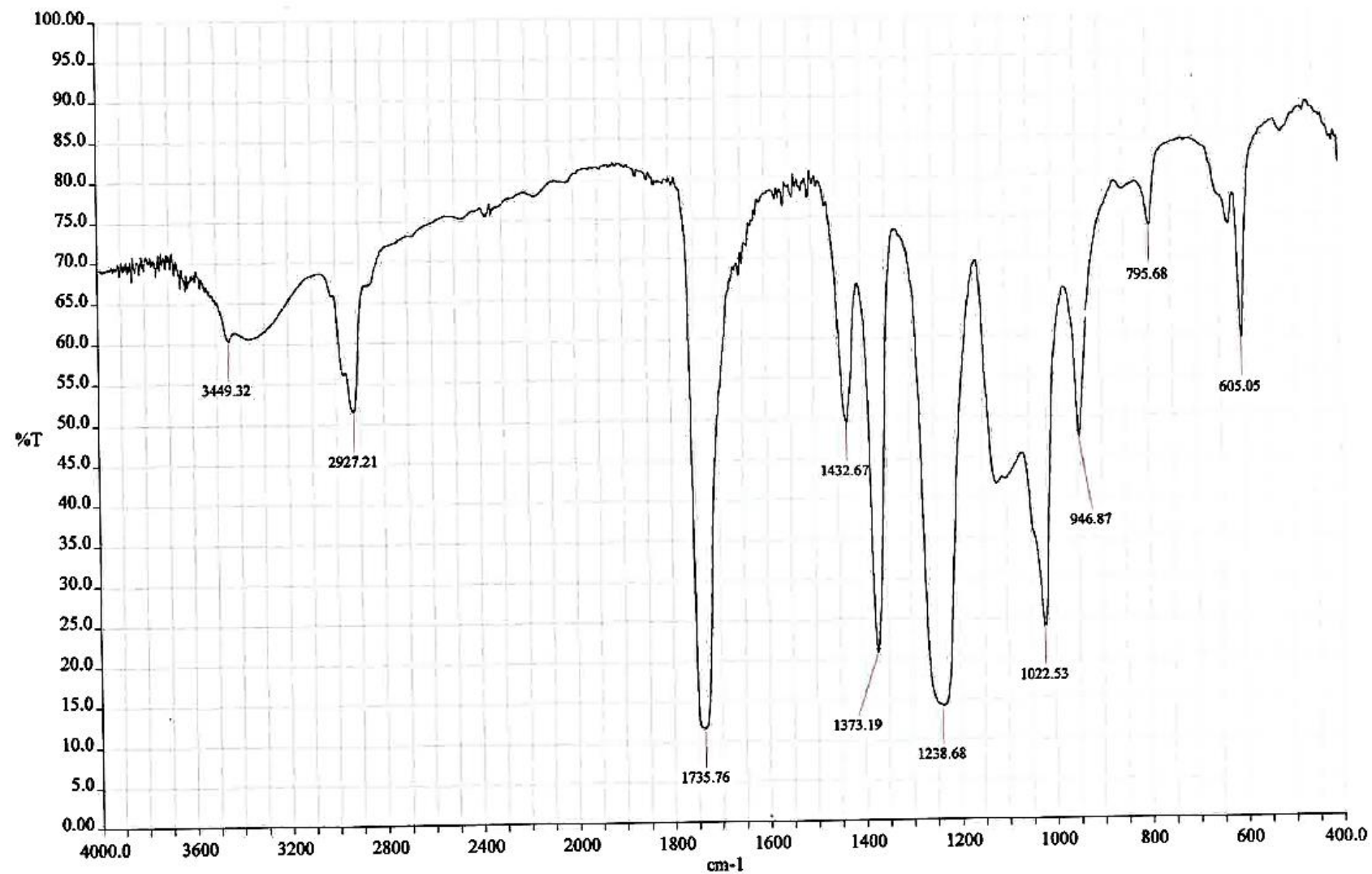


Abbildung 23 Klebstoff VA-WM 1 (Vinylacetat Homopolymer mit Benzoat weichgemacht) Totalreflexion

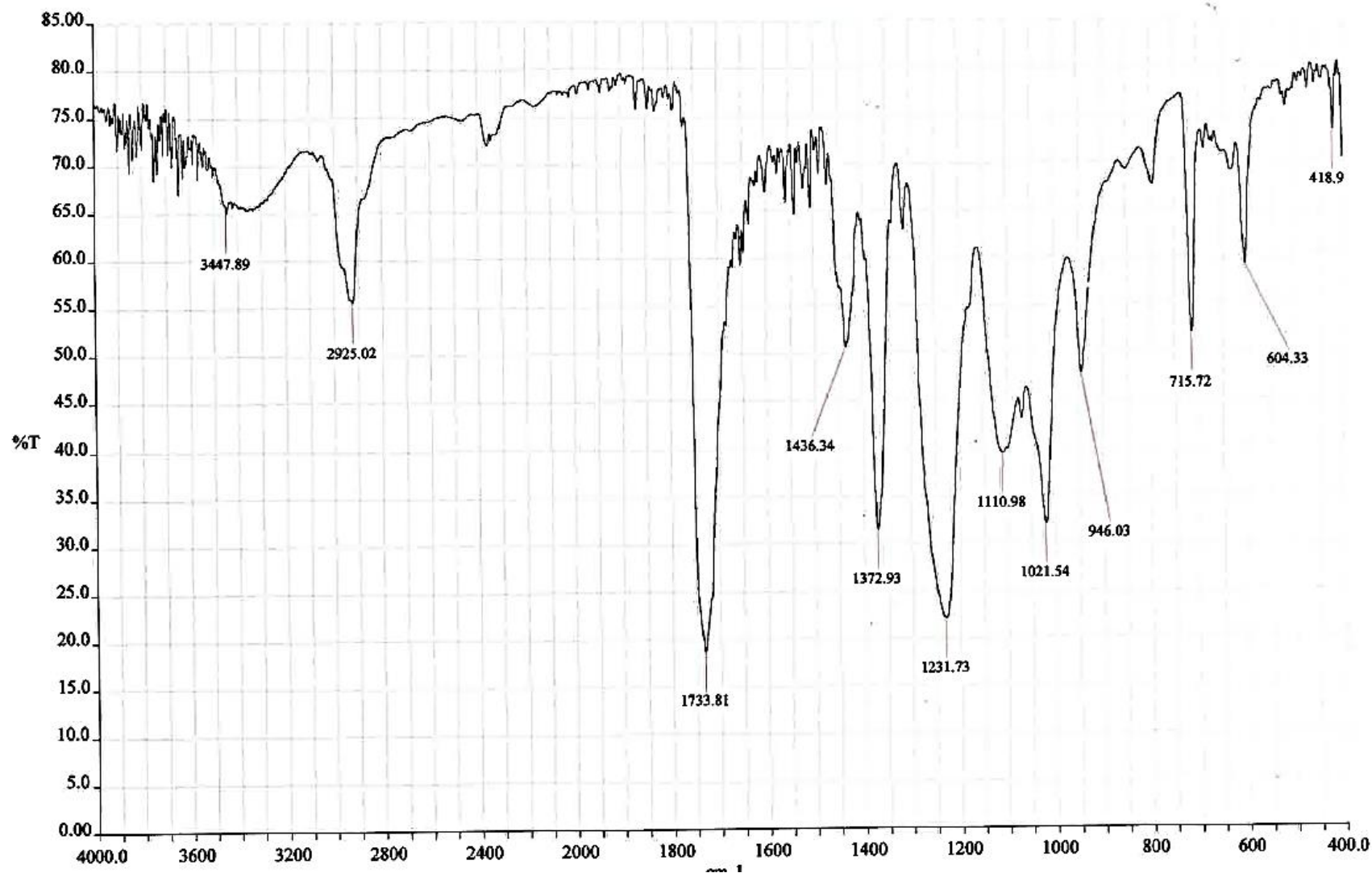


Abbildung 24 Klebstoff AC 1 (Polyacrylat) Totalreflexion

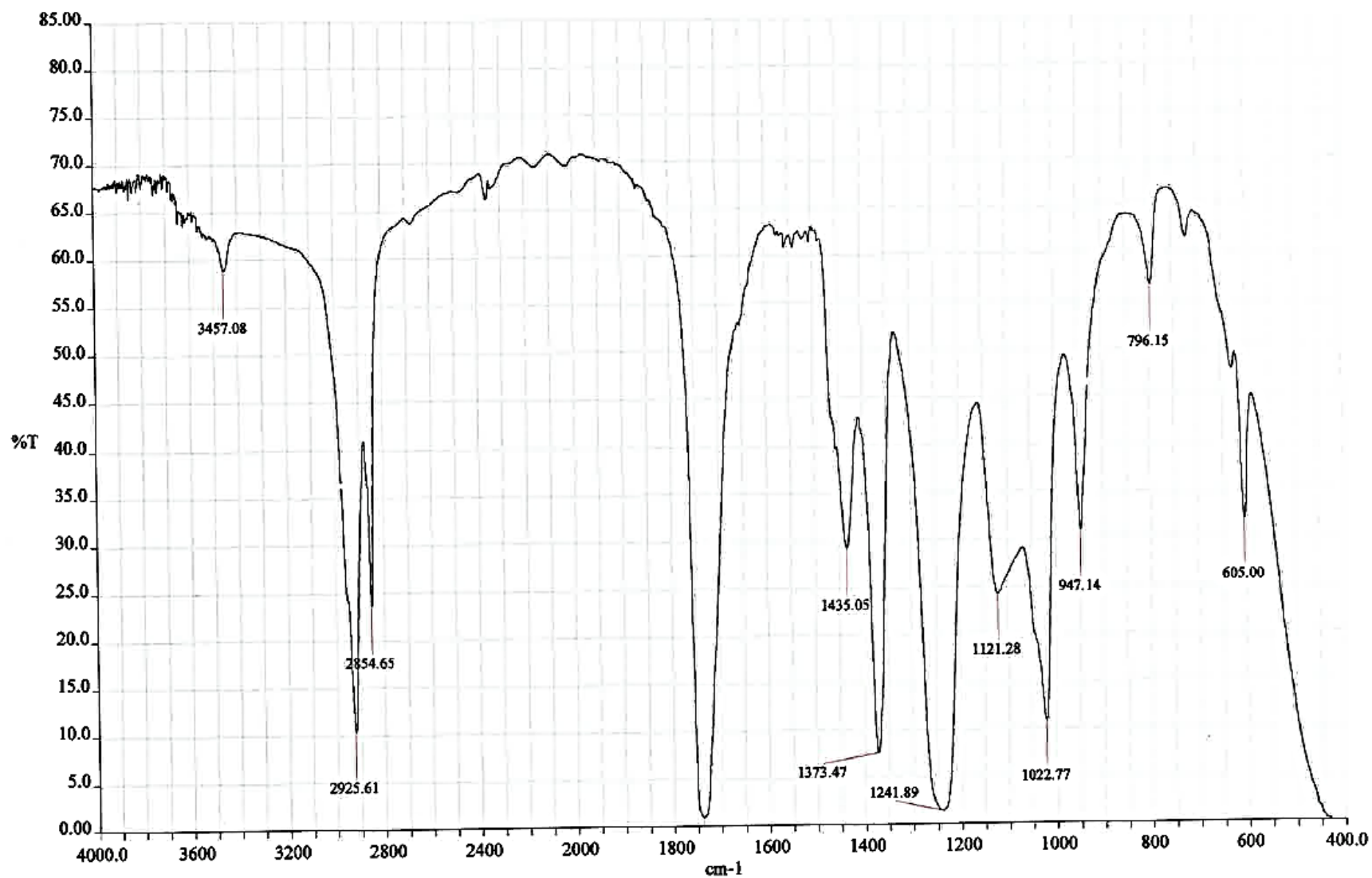


Abbildung 25 Erstes Filtrat VA 1 (Vinylacetat Homopolymer) eingedampft Ethylacetat- Extrakt (EE-Extrakt)

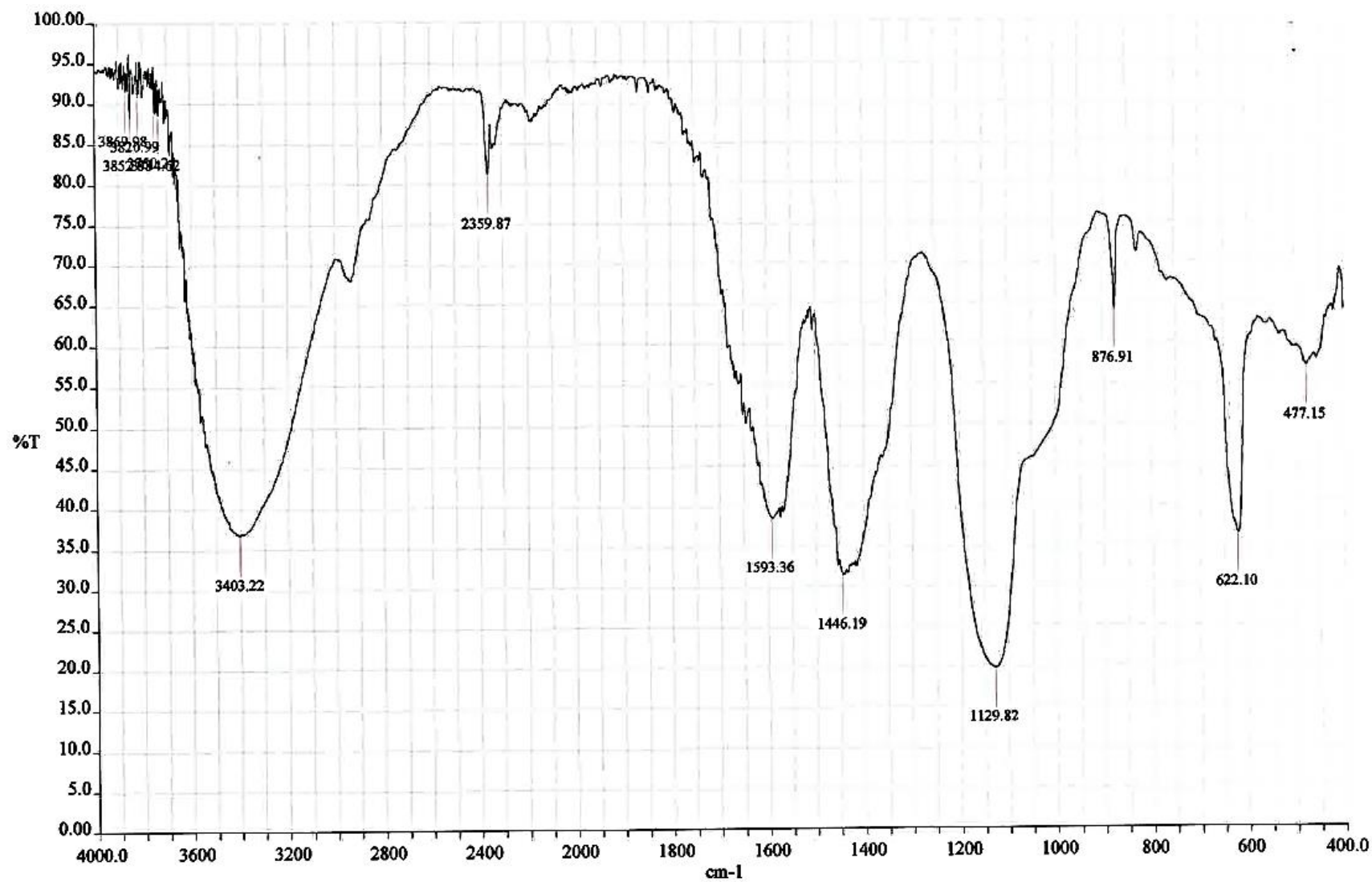


Abbildung 26 Nutschen Filtrat VA 1 (Vinylacetat Homopolymer) getrocknet Diamantzelle

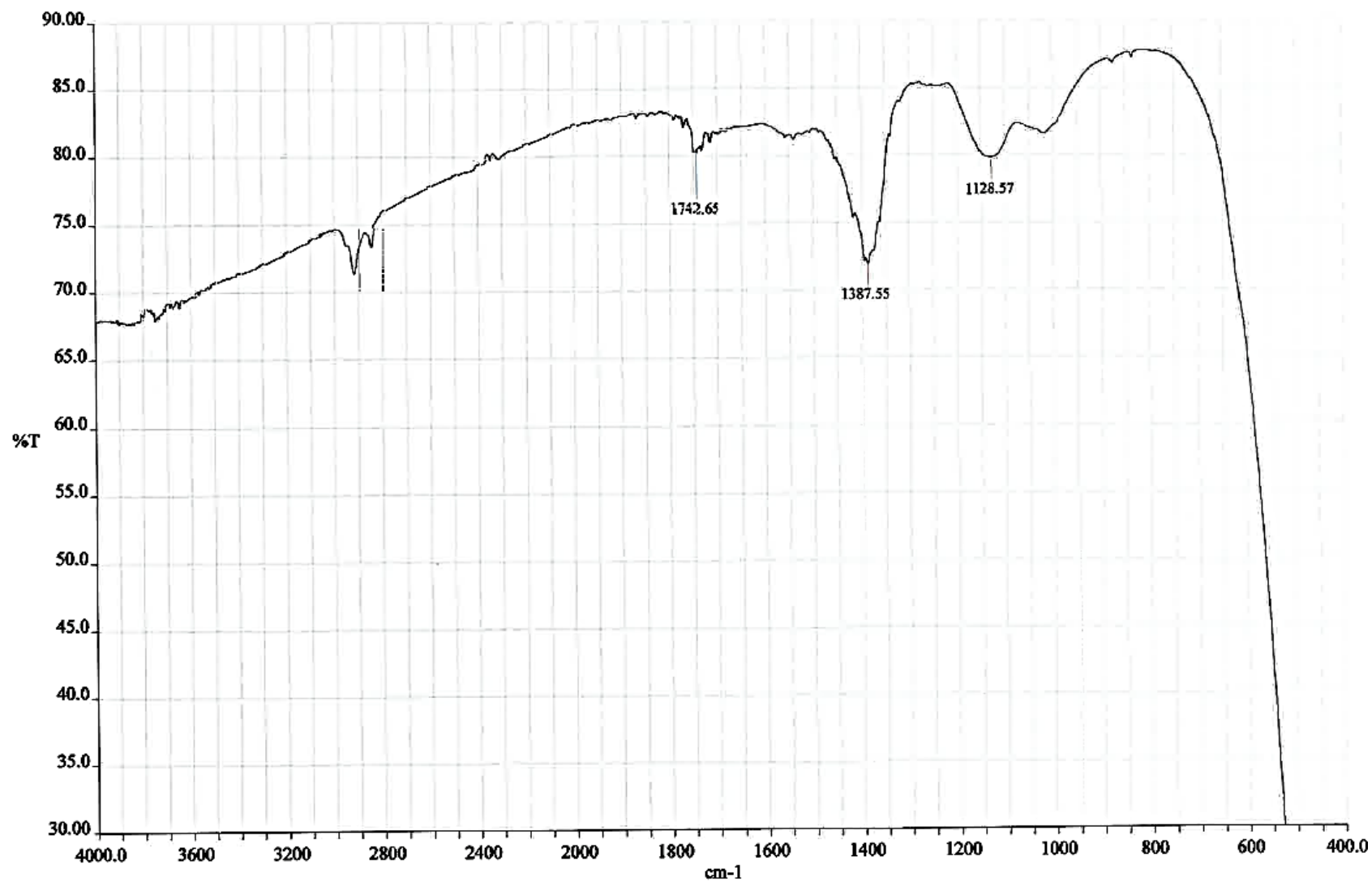


Abbildung 27 Nutschen Filtrat VA 1 (Vinylacetat Homopolymer) getrocknet EE-Extrakt

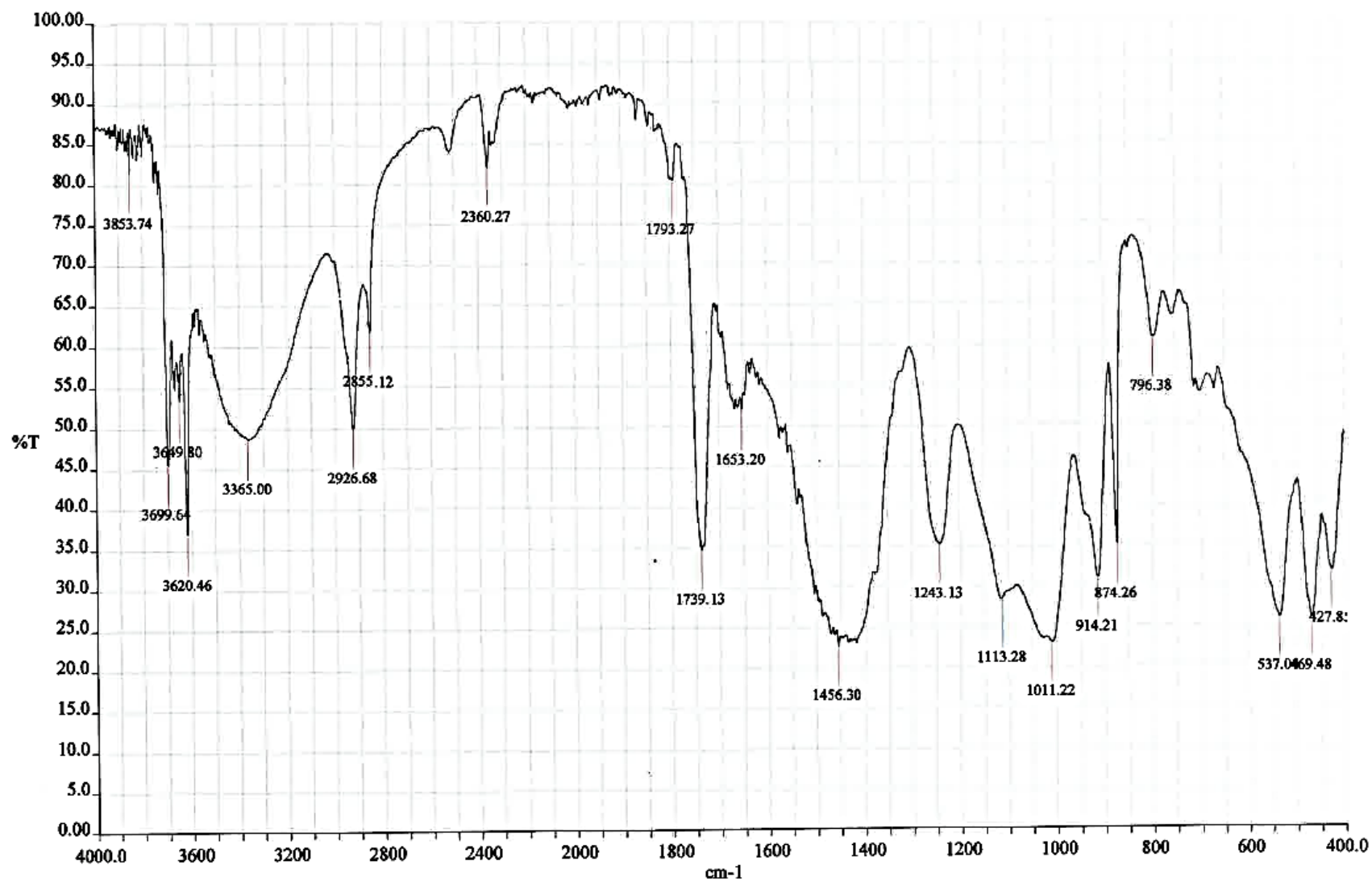


Abbildung 28 Filter Rückstand VA 1 (Vinylacetat Homopolymer) Diamantzelle

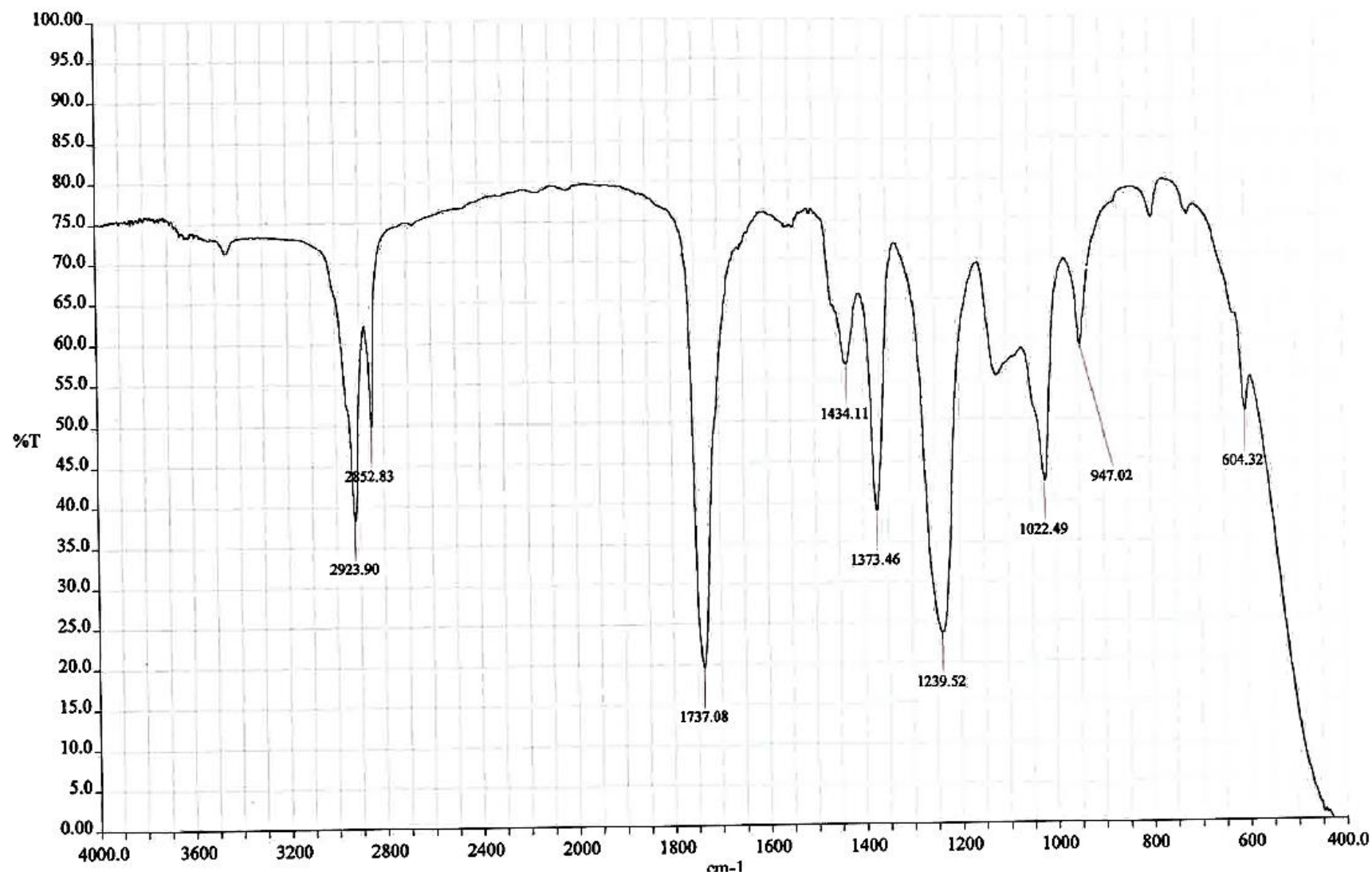


Abbildung 29 Filter Rückstand VA 1 (Vinylacetat Homopolymer) EE-Extrakt

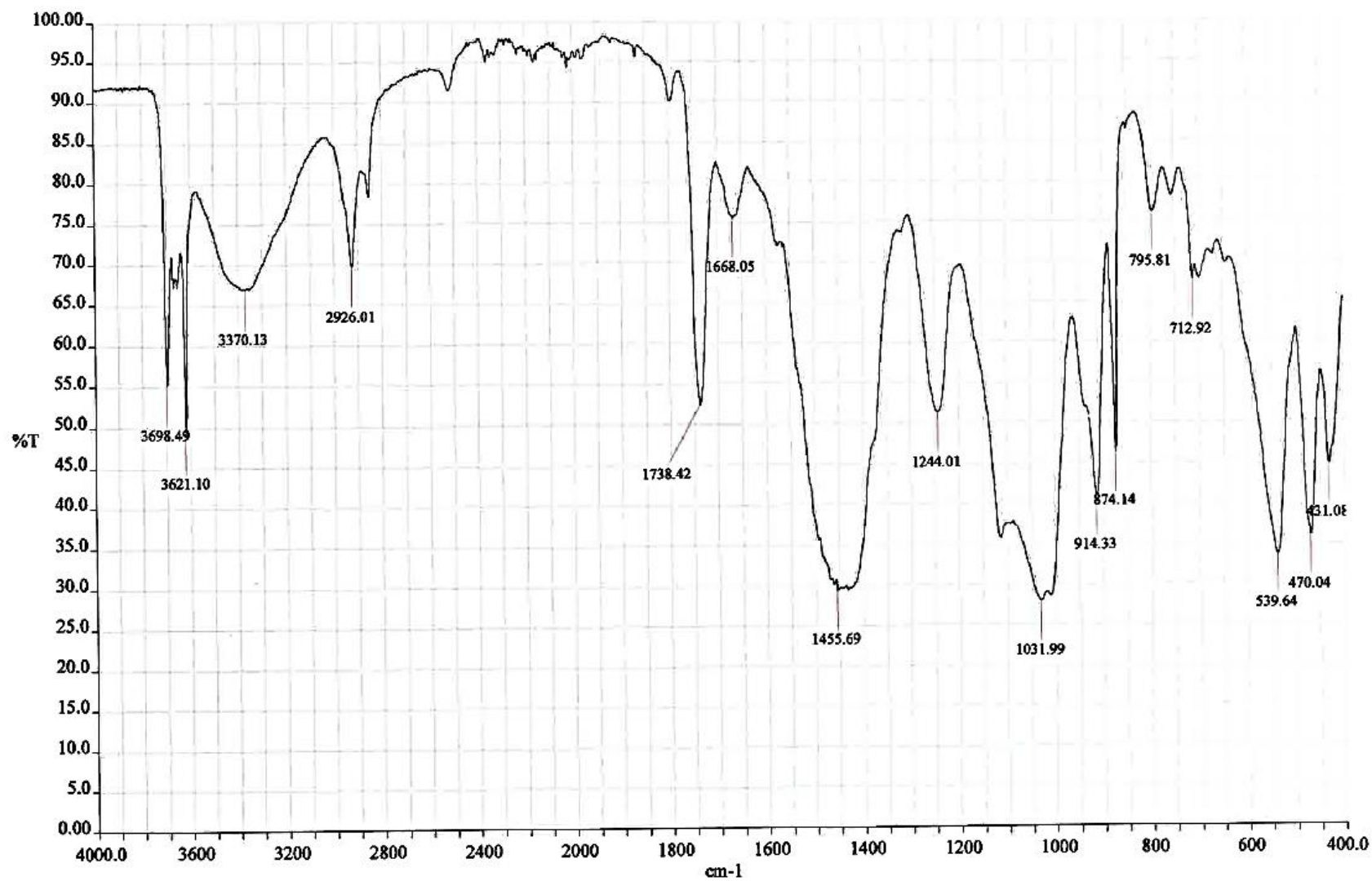


Abbildung 30 Filter Rückstand VA-WM 1 (Vinylacetat Homopolymer mit Benzoat weichgemacht) Diamantzelle

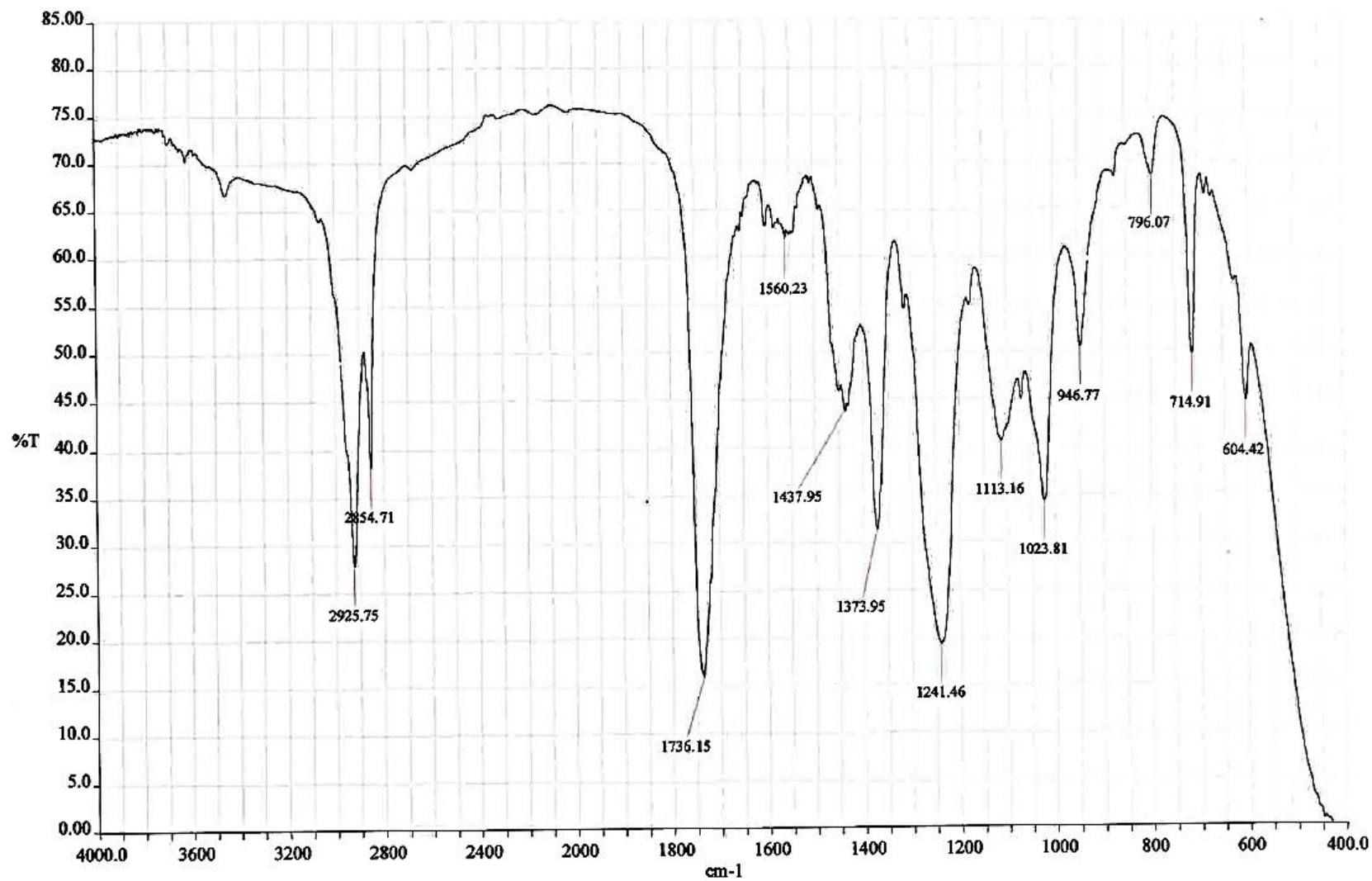


Abbildung 31 Filter Rückstand VA-WM 1 (Vinylacetat Homopolymer mit Benzoat weichgemacht) EE-Extrakt

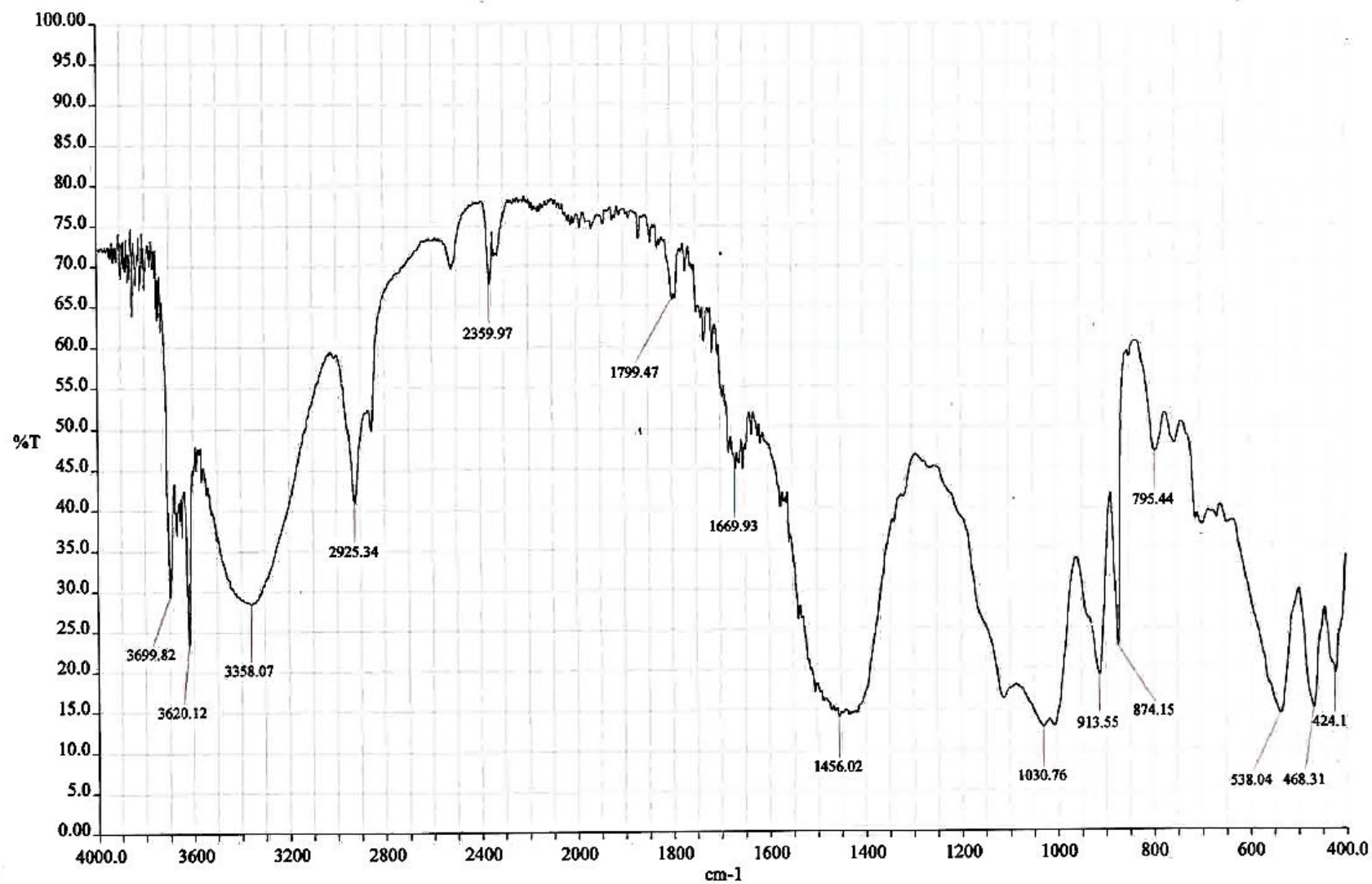


Abbildung 32 Filter Rückstand AC 1 (Polyacrylat) Diamantzelle

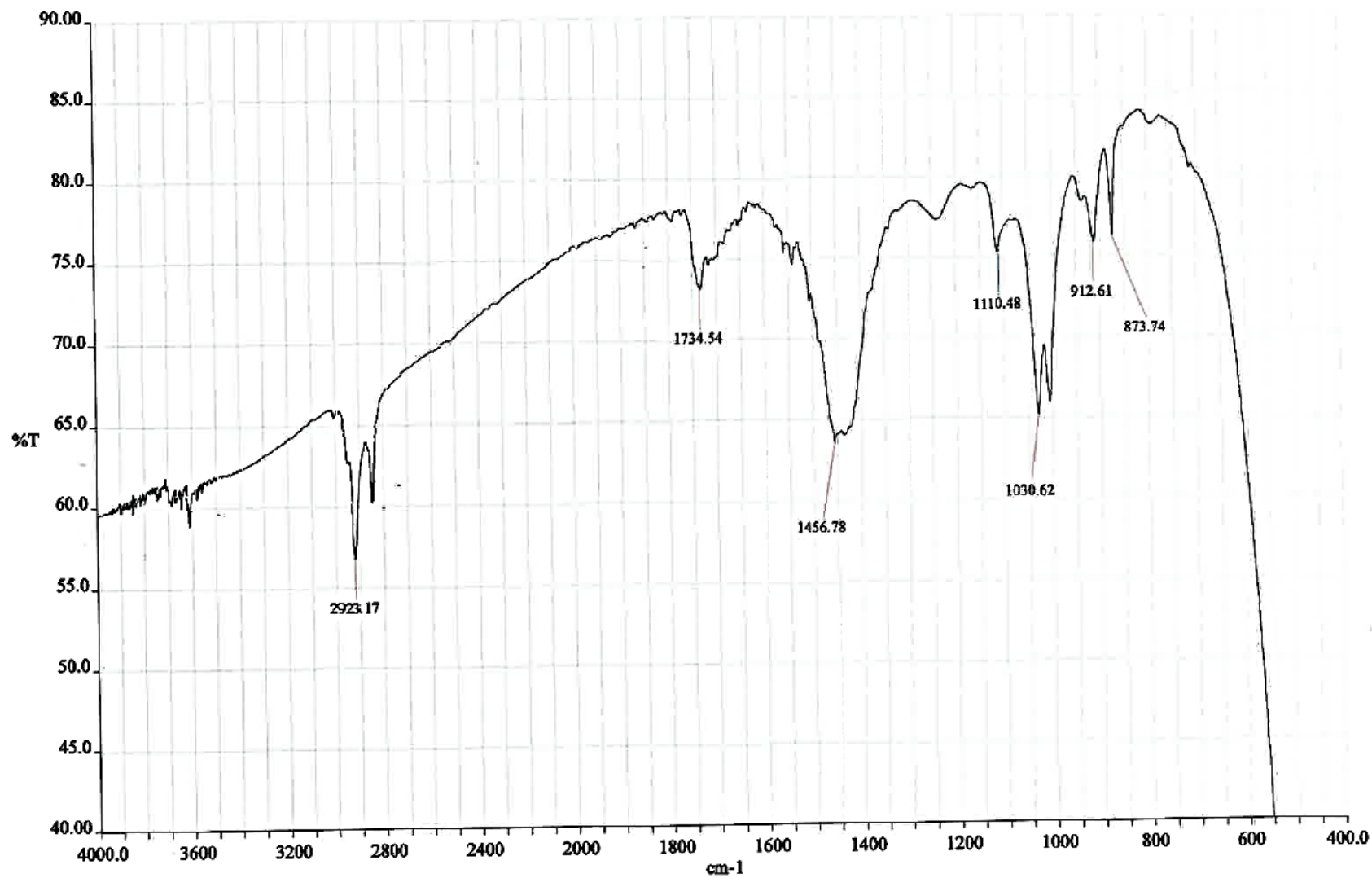


Abbildung 33 Filter Rückstand AC 1 (Polyacrylat)EE-Extrakt