

Neue Erkenntnisse zu Wechselwirkungen und Mechanismen bei der Papierleimung mit ASA und AKD

E. Martorana, S. Porkert und S. Kleemann: Hochschule München

Veröffentlicht in: Wochenblatt für Papierfabrikation 138, Nr. 6 (2010)

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Wechselwirkungen von Leimungsmitteln mit Füllstoffen und chemischen Additiven aufzuzeigen, sowie mechanistische Grundlagen zur Leimung zu erarbeiten. Es konnte gezeigt werden, dass der Mechanismus der synthetischen Leimungsmittel (ASA und AKD) nicht, wie oft in der Literatur beschrieben, auf eine Veresterung mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zurückzuführen ist. Vielmehr ist die optimale Wirkung dieser Leimungsmittel sehr stark von deren Verteilung, Mobilität und Orientierung abhängig. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der größte Anteil des Leimungsmittels im Papier in ungebundener (hydrolisierter) Form vorliegt. Trotzdem kann der hydrolisierte Anteil deutlich zur Hydrophobierung des Papiers beitragen, wenn dieser richtig orientiert und fein verteilt ist. Schlecht orientierte Leimungsmittel tragen nicht zur Leimung bei bzw. können diese sogar reduzieren.

Weiterhin wurde gezeigt, dass an Füllstoff adsorbierte und im Papier retendierte Leimungsmittel die Oberflächenhydrophobie erhöhen. Die Penetration (Wasseraufnahme) verändert sich dadurch allerdings nur geringfügig. Stark anionische Produkte, wie Dispergiermittel, beeinflussen aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung die kationisch dispergierten Leimungsmittel. Von den kationischen Additiven zeigen insbesondere Stärke und Aluminiumverbindungen (außer bei AKD) einen sehr positiven Effekt auf die Leimung, welcher häufig unabhängig von der Retention des Leimungsmittels ist. Grenzflächenaktive Substanzen wie Entschäumer und Entlüfter haben keinen Einfluss auf die Leimungsmittelretention, können aber (je nach Art und Struktur) die Leimungswirkung extrem beeinflussen, wenn sie im Papier zurückgehalten werden. Tendenziell haben hydrophobere Entschäumer (z.B. Fettsäureethoxylate) einen deutlich negativeren Einfluss auf die Leimungswirkung als hydrophilere Entlüfter (z.B. Fettalkohole). Die gefundenen Ergebnisse zeigen Möglichkeiten auf, wie in Unternehmen der Papierindustrie Leimungsmittel gezielter dosiert, Produktionsstörungen vermieden und Kosten reduziert werden können.

1 Einleitung und Grundlagen

1.1 Ausgangssituation

Entscheidend bei der Leimung mit ASA und AKD ist, dass das Leimungsmittel mit der Cellulosefaser reagiert. Die konkurrierende Hydrolysereaktion, bei der klebrige Hydrolyseprodukte gebildet werden, beeinträchtigt die Leimungswirkung und die Runnability der Papiermaschine. In diesem Spannungsfeld ist die gesamte Masse- und Ökobilanz der Leimungsmittel zu betrachten. Nicht gebundene Leimungsmittel tragen nicht im gewünschten Maß zum Leimungsergebnis bei sondern gelangen ins Siebwasser bzw. letztendlich ins Abwasser. Dort können sie ungewollte Wechselwirkungen mit anderen chemischen Additiven eingehen oder zu einer Belastung für die Umwelt werden. Bei der Papierleimung sind damit sowohl ökonomische als auch ökologische Faktoren zu betrachten. Allerdings sind die mechanistischen Vorgänge bei der Leimung immer noch nicht ausreichend untersucht und geklärt worden. Einige Effekte, wie beispielsweise die verbesserte Leimungswirkung bei höherer Fein- und Füllstoffretention oder die Leimungswirkung des hydrolysierten ASA und AKD, konnten bisher noch nicht geklärt werden, weil oft nur die Leimungswirkung, nicht aber Art und Menge an retendiertem bzw. wirksamem Leimungsmittel bestimmt werden konnte. Zudem beruhen die Modelle der Wechselwirkungen bei der Leimung in der Regel auf recht einfachen elektrostatischen Wirkungsmodellen. Anhand dieser Modelle können zum Teil die Wechselwirkungen mit kationischen und anionischen Additiven erklärt werden. Sie sind aber nicht ausreichend, um beispielsweise Einflüsse von ungeladenen Störstoffen (Tenside), pH-Wert Verschiebungen, Änderung von Ionenkonzentrationen oder anderen adsorptiven Vorgängen (z.B. an mineralische Füllstoffe) zu erklären. Diese Arbeit soll daher einen Beitrag dazu leisten, Wechselwirkungen von Leimungsmitteln mit Füllstoffen und chemischen Additiven aufzuklären, sowie Mechanismen der Leimung besser zu verstehen. Der Fokus wird in den nachfolgenden Untersuchungen auf das Leimungsmittel ASA gelegt, da es bei diesem Leimungsmittel den größten Forschungsbedarf gibt.

1.2 Grundlagen zu ASA

Für die hohe Reaktivität des ASA ist vor allem der Anhydridring verantwortlich. Eine gängige Modellvorstellung ist, dass er mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagiert und einen Alkenylbernsteinsäurehalbester bildet [1]. Diese Reaktion verläuft im Vergleich zu AKD deutlich schneller ab [2]. Daher ist die Reaktion in der Trockenpartie einer Papiermaschine nahezu vollständig beendet und es ist in der Regel keine weitere Ausreifezeit zur vollständigen Leimungsentwicklung nötig. Durch die erhöhte Reaktivität verläuft allerdings auch die Hydrolyse des ASA [3-8] wesentlich schneller, als beim reaktionsträgeren AKD. Deshalb ist es nicht möglich, das ASA als gebrauchsfertige wässrige Dispersion zu liefern bzw. zu lagern. Es muss kurz vor der Anwendung in eine wässrige Form überführt werden. Dieser Vorgang zur Stabilisierung des ASA wird als Emulgierung bezeichnet und geschieht in der Regel zusammen mit kationischer Stärke oder synthetischen Polymeren [8-12]. Eine umfangreiche Analyse der Einflussgrößen bei der Emulgierung in Bezug auf Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse wurde bereits in [13] veröffentlicht. Die Hydrolyse des ASA lässt sich nicht komplett verhindern, ihre Auswirkung auf den Papierherstellungsprozess bzw. die Geschwindigkeit aber minimieren. Das fängt mit der Aufbereitung des ASA-Leimungsmittels an und setzt sich fort in den Prozessbedingungen an der Papiermaschine wie beispielsweise pH-Wert, Temperatur oder Salzfracht [5, 6, 12, 14, 15].

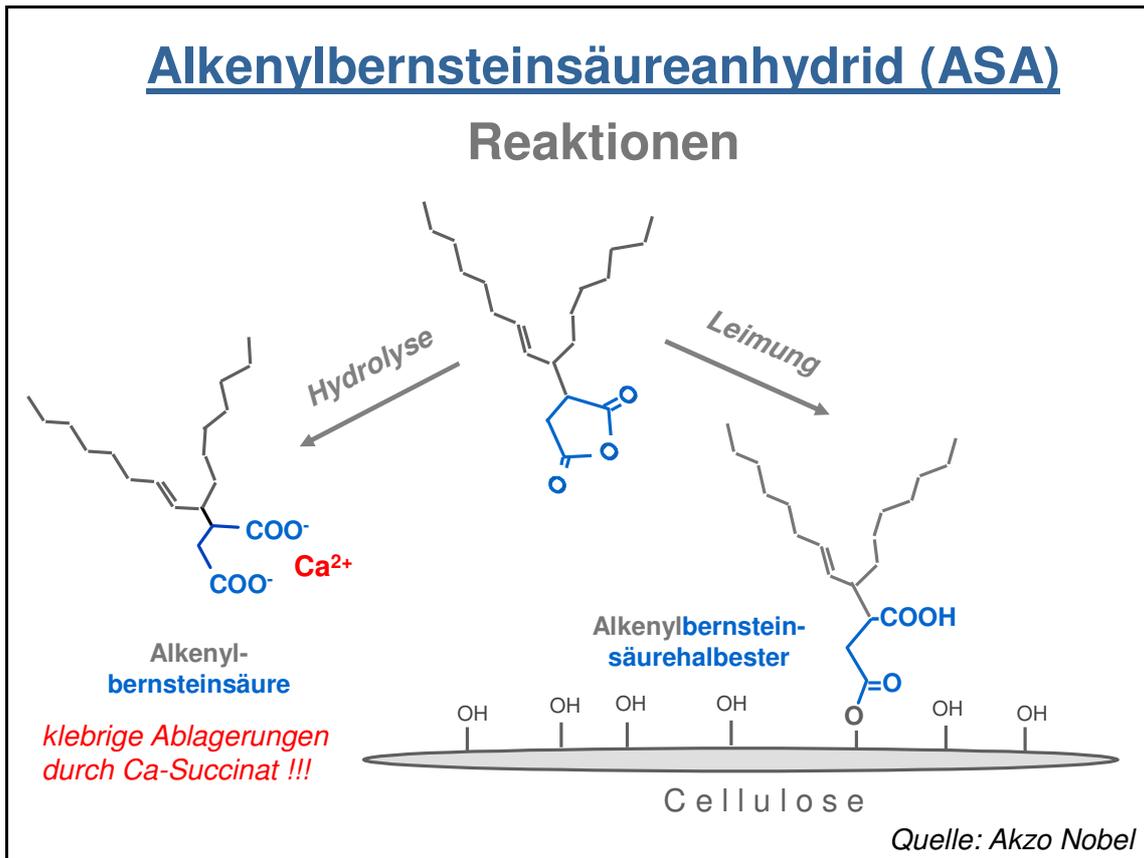


Abbildung 1: Reaktion von ASA mit Cellulose (Veresterung) und Wasser (Hydrolyse)

Zusätzlich zu diesen Maßnahmen wird auch die Verwendung von Aluminiumverbindungen (Aluminiumsulfat, PAC) empfohlen, um die Bildung von Ablagerungen zu reduzieren. Sie unterstützen einerseits die Fixierung des ASA, insbesondere in Kombination mit Stärke. Andererseits maskieren sie die ASA-Hydrolyseprodukte und setzen so ihre Klebrigkeit herab [16-21].

Bei weiteren Studien über den ASA-Mechanismus wurde (ähnlich wie bei AKD [22, 23]) gefunden, dass selbst hydrolysiertes ASA, wie auch dessen Calciumsalz, zur Erhöhung des Leimungsgrades beitragen können, wenn diese (eigentlich unerwünschten) Nebenprodukte im Papier retendiert werden [4, 24]. Weiterhin wurde festgestellt, dass ein Großteil der gefundenen ASA-Menge im Papier nicht kovalent an die Cellulosefaser gebunden ist [25-28].

2 Material und Methoden

2.1 Faserstoff und Füllstoff

Als Faserstoffsystem kam eine Mischung aus 80 % Eukalyptus-Kurzfasierzellstoff (Aracruz) und 20 % Kiefern/Fichte-Langfasierzellstoff (Rosenthal ECF) zum Einsatz. Der Faserstoff wurde mit einem Energieeintrag von 150 kWh/t und einer spezifischen Mahlkantenbelastung von 1 Ws/m auf einen SR-Wert von 32 °SR gemahlen. Als Standard Füllstoff wurde ein präzipitiertes Calciumcarbonat (Omya Syncarb F0474 – GO 52 %) eingesetzt. Der Füllstoff hat eine spezifische Oberfläche von 6,4 m²/g, einen mittleren Partikeldurchmesser von 1,83 µm und eine scalenohedische Teilchenform. Dieses Gesamtstoffmodell entspricht in seiner Zusammensetzung einem typischen System für Kopierpapier.

2.2 ASA und AKD

Als Standard ASA kam das Produkt SA 210 der Firma Eka zum Einsatz. Es handelt sich um ein reines C18-ASA mit einem Aktivgehalt von 100 %. Der Anhydridgehalt beträgt 2,72 meq/g und die Gardner-Farbzahl 10,1.

Zur Herstellung der ASA-Emulsion wurde zunächst die Stärke- oder Polymerlösung in der geforderten Konzentration (1 - 10 %ig) hergestellt. Danach wurde das ASA im gewünschten Verhältnis direkt mit der Stärke zusammen in den Behälter des Mixers (Waring Laboratory Blender) gegeben und 1 - 3 Minuten bei der Geschwindigkeitsstufe 2 (18500 U/min) emulgiert. Als Aufsatz wurde ein modifizierter Osterizer Behälter (Mini Jar) verwendet. Das Gesamtvolumen bei jeder Emulgierung betrug stets 200 ml, so dass immer die gleiche Energiedichte erreicht wurde. Für eine Standard ASA-Emulsion wurde eine Flüssigstärke (Vector SC 20157 von Roquette) mit deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von 3 % verdünnt. Danach wurden 185 g der 3 %igen Stärkelösung zusammen mit 15 g ASA für 60 Sekunden emulgiert. Das Stärke zu ASA Verhältnis betrug dabei 0,37 : 1 und die ASA Konzentration 7,5 % bzw. 0,075 g ASA / g Emulsion.

Das verwendete AKD (Eka DR 28 XL) ist eine mit Ligninsulfonat und kationischer Stärke stabilisierte Dispersion mit einem Feststoffgehalt von

23,42 % und einer Ladung von 0,1 meq/g. Die Homologenverteilung der eingesetzten Fettsäuren ist C16 / C18 im Verhältnis 35 / 65. Daraus resultieren die drei Ketendimere C16/C16, C16/C18 und C18/C18 in einem Verhältnis von 12:45:43.

2.3 Dosierung der Additive und Herstellung der Prüfblätter

Die angegebenen Dosiermengen bei den Additiven sind stets auf Wirksubstanz berechnet. Alle Additive wurden in Gewichtsprozent, entweder bezogen auf 2,4 g (ohne Füllstoff) oder 3,0 g (mit Füllstoff), berechnet und dosiert. Die Additive wurden unter ständigem Rühren bei 500 U/min zugegeben. Die Zugabereihenfolge der Additive war (wenn nicht anders angegeben) stets Füllstoff → „Störstoff“ → Leimungsmittel → Retentionsmittel mit einer Einwirkzeit von jeweils 15 Sekunden. Die Prüfblätter wurden mit einem Rapid-Köthen Blattbildner der Firma Ernst Haage (Nr. 96.83.295) nach DIN EN ISO 5269-2 [29] hergestellt. Sie wurden bei 95 °C für 7 min getrocknet und anschließend für 3 min bei 120 °C auf dem Kontaktrockner nachgereift.

2.4 Messung der Leimungswirkung und Leimungsmittelretention

Die Leimungswirkung der Papierproben wurde mit Hilfe des Penetration Dynamic Analyzers (PDA, S-Nr.: 02-6-21) der Fa. Emtec gemessen, welches nach dem Ultraschallverfahren arbeitet. Dabei wurde jeweils eine Mittelwertkurve aus 2 Einzelmessungen gebildet. Der Messflächendurchmesser lag bei 35 mm und die Ultraschallfrequenz bei 2 MHz. In Abbildung 2 sind die Ultraschallkurven von Papieren mit unterschiedlichen Gehalten an Leimungsmittel dargestellt. Als Maß für die Oberflächenhydrophobie (Benetzung) wurde der Maximalwert der Transmissionskurve (Max-Wert) und als Maß für die Wasseraufnahme (Penetration) die Zeit bis zu einem Abfall auf 60 % Transmission (T60-Wert) ausgewertet.

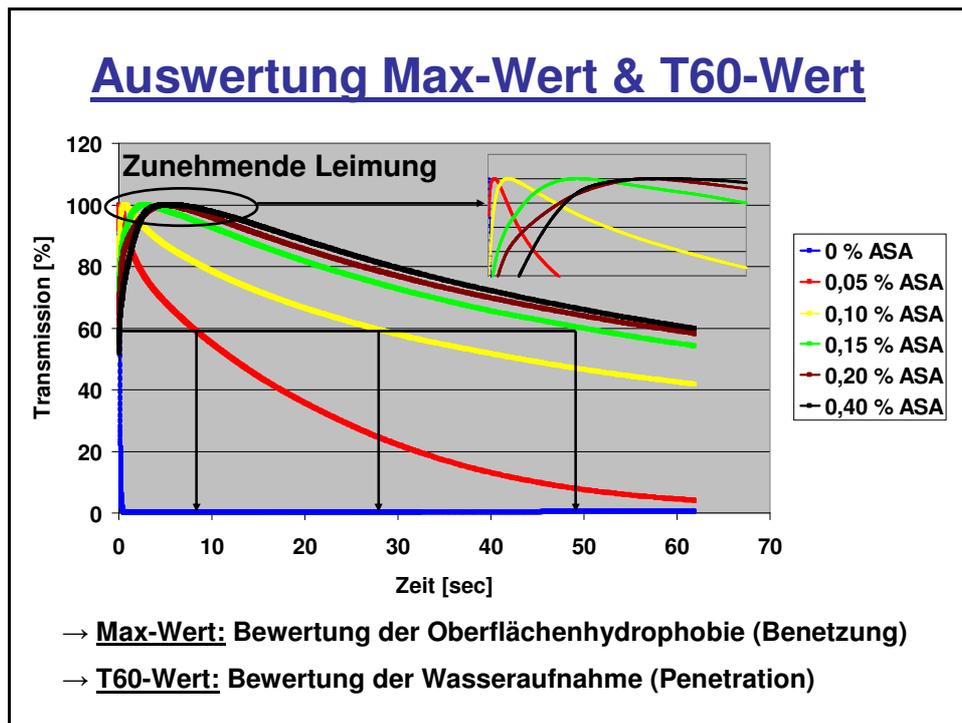


Abbildung 2: Charakterisierung der Leimungswirkung über Ultraschall

Die Leimungsmittelmenge im Papier wurde mit Hilfe der NIR-Spektroskopie bestimmt. Die Entwicklung der NIR-Methoden sowie die anschließende Bestimmung von ASA und AKD wurden bereits ausführlich in einer vorherigen Veröffentlichung beschrieben [30].

2.5 Bestimmung des extrahierbaren Anteils an ASA und AKD

Die Extraktion des ungebundenen Anteils an ASA / AKD wurde mit einem speziellen Serienextraktor (fexIKA vario control 200) durchgeführt, welcher nach dem Wirbelstromverfahren arbeitet. Mit diesem Extraktor ist es möglich, die Extraktionszeit von 3-4 Stunden (Standard Soxhlet) auf 40-45 Minuten zu reduzieren, ohne dabei Abstriche an der Genauigkeit zu machen. Der wesentliche Vorteil ist die Extraktion bei Siedehitze des Lösemittels und die ständige Durchwirbelung der Probe durch nachströmenden Lösemitteldampf. Nach der Extraktion wurde der in der Probe verbliebene Anteil an ASA / AKD wiederum über NIR-Spektroskopie bestimmt. Die Menge an „ungebundenem“ ASA / AKD kann aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge und der Menge an nicht extrahierbarem (gebundenem) ASA

berechnet werden. Die Extraktionsbedingungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Wenn nicht anders angegeben, wurde Methanol als Extraktionsmittel verwendet.

Tabelle 1: Extraktionsbedingungen zur Bestimmung des gebundenen Anteils an ASA

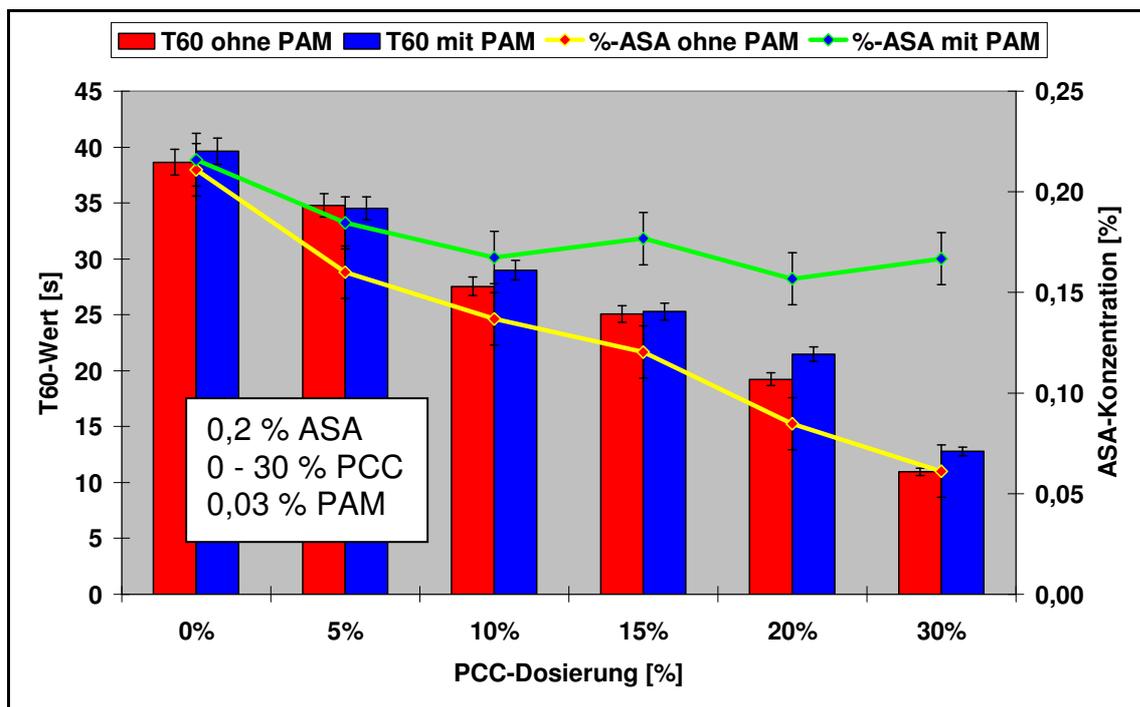
Zahl der Zyklen	4
Filter	Cellulose, 6-12 µm Porenweite
Siededauer	12-15 min
Heiztemperatur	120 -170 °C (je nach Lösemittel) Methanol = 160 °C
Kühltemperatur	70 - 120 °C (je nach Lösemittel) Methanol = 110 °C
Filtrationszeit	1 min

3 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

3.1 Wechselwirkungen mit Füllstoffen

Eine moderne Papierherstellung ist aus Kosten- und Qualitätsgründen ohne Füllstoffe nicht mehr denkbar. Daher wird in diesem Abschnitt untersucht, welchen Einfluss verschiedene Füllstoffe auf die ASA-Leimung haben. In Abbildung 3 ist der Einfluss einer steigenden Füllstoffdosierung (PCC) auf die Leimungswirkung (Balken) und die Leimungsmittelkonzentration im Papier (Linien) dargestellt. Die Versuchsreihen wurden jeweils mit und ohne Zugabe von Retentionsmittel (0,03 % PAM) durchgeführt. Das verwendete Retentionsmittel ist ein schwach kationisch geladenes Polyacrylamid mit vergleichsweise hohem Molekulargewicht (1,7 meq/g, 6×10^6 g/mol). Als Maß für die Leimungswirkung ist der T60-Wert dargestellt. Mit steigender Dosierung von Füllstoff nimmt ohne Retentionsmittel sowohl die Leimungswirkung, als auch die ASA-Konzentration im Papier linear ab. Dies ist dadurch zu erklären, dass ohne Retentionsmittel ein Teil des ASA vom Füllstoff adsorbiert wird, mit ihm durch die Maschen des Siebes fällt und nicht retendiert werden kann. Mit Dosierung von Retentionsmitteln kann allerdings ein großer Teil des Füllstoffs und damit auch des ASA im Papier zurück gehalten werden. In der Probe mit 30 % PCC-Dosierung ist beispielsweise mit Retentionsmittel weit mehr als

doppelt so viel ASA enthalten wie ohne (0,167 % anstatt 0,061 %). Interessant ist aber, dass sich die erhöhte Leimungsmittelmenge im Papier nicht signifikant auf die Leimungswirkung auswirkt. Da beim Einsatz von Füllstoffen aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche ein bedeutsamer Teil des Leimungsmittels vom Füllstoff adsorbiert wird, kann man daraus schließen, dass an Füllstoff adsorbiertes und im Papier retendiertes ASA nur zu einem sehr geringen Teil zu Leimung beiträgt. Die gemessenen Füllstoffgehalte der Papiere sind in einer separaten Tabelle unter der Abbildung aufgelistet. Dort ist zu erkennen, dass ASA selbst bereits als Retentionsmittel wirkt. Dies ist auf die hochkationische Flüssigstärke zurückzuführen, die für die Emulgierung verwendet wurde. Aber speziell bei hohen Füllstoffgehalten ist der Einsatz von kationischen Polymeren zur Retentionsunterstützung unabdingbar, um eine gute Füllstoff- und damit auch ASA-Retention zu erreichen. In den meisten Fällen gibt es eine gute Korrelation zwischen Füllstoffretention und ASA-Retention.



PCC [%]	Füllstoffgehalte [%]					
	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %	30 %
ohne PAM	0,8	4,3	7,3	10,5	13,1	16,1
mit PAM	0,8	4,8	9,8	14,5	18,2	25,4

Abbildung 3: Einfluss der PCC-Dosierung auf T60-Wert und Retention mit 0,2 % ASA

Schaut man sich allerdings den Einfluss auf die Oberflächenhydrophobie (Max-Wert) in Abbildung 4 an, zeigt sich ein etwas anderes Bild, da der Max-Wert signifikant bei der Verwendung von Retentionsmitteln ansteigt (von 0,4 auf 1,2 Sekunden bei 30 % PCC). Dies bedeutet, dass an Füllstoffe adsorbierte Leimungsmittel zwar nicht die Wasseraufnahme (Penetration) verringern, aber durchaus einen positiven Einfluss auf die Oberflächenhydrophobie (Benetzung) haben können. Der höhere Max-Wert kann durch eine Anreicherung des Füllstoffs an der Papieroberfläche (infolge der Blattbildung) erklärt werden. Einerseits befindet sich dadurch mehr Füllstoff und damit ASA an der Papieroberfläche und andererseits entsteht durch den höheren Füllstoffgehalt eine etwas geschlosseneren Papieroberfläche. Der Versuch zeigt auch, dass klassische Leimungstestmethoden wie Cobb oder Tintenpenetration nicht ausreichend sind, um das Penetrationsverhalten von Flüssigkeiten ins Papier zu bewerten, da mit diesen Methoden keinerlei Rückschlüsse auf die Benetzungsphase in den ersten Millisekunden gezogen werden können.

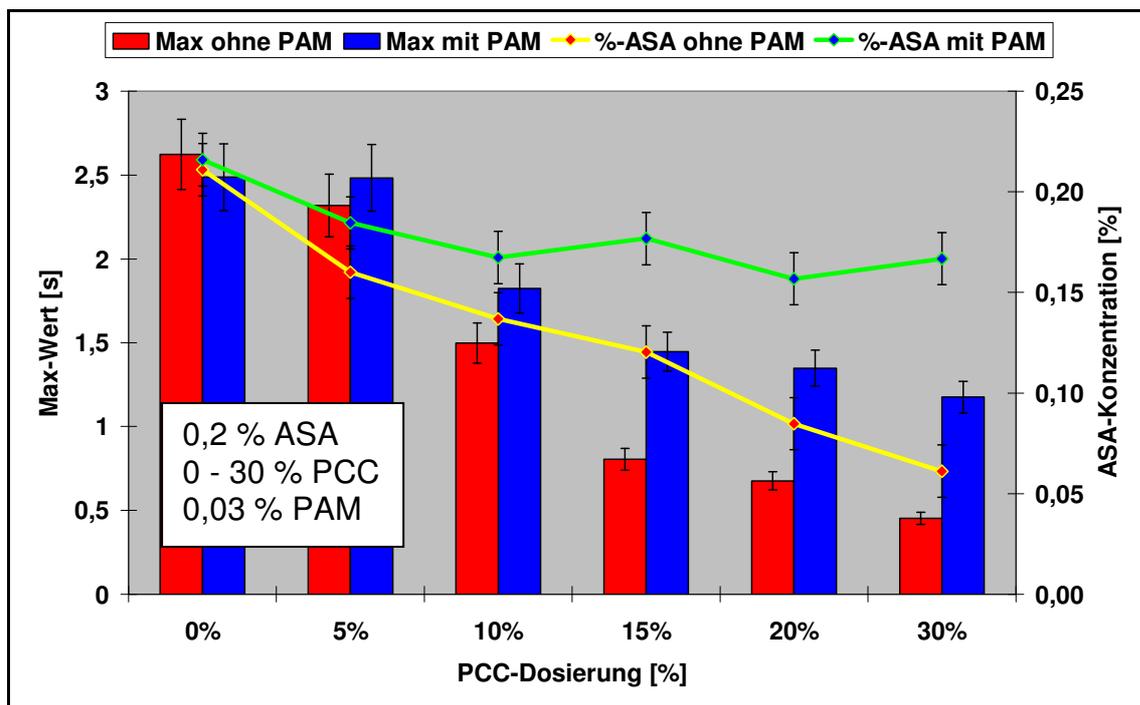
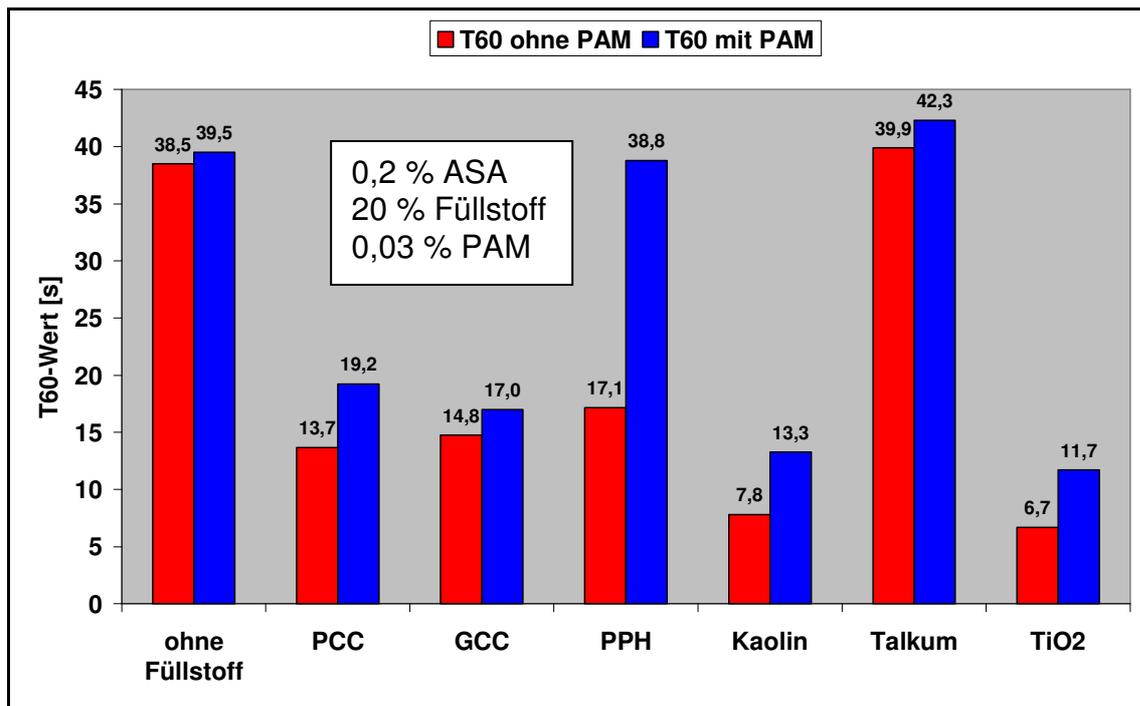


Abbildung 4: Einfluss der PCC-Dosierung auf Max-Wert und Retention mit 0,2 % ASA

Neben Calciumcarbonaten werden in der Papierindustrie weitere Füllstoffe eingesetzt. Dazu zählen vor allem Kaolin, Talkum und für Spezialanwendungen auch

Titandioxid. Weiterhin wurde ein neues, modifiziertes Calciumcarbonat (PPH = Polymer Pigment Hybrid) mit in die Untersuchungen aufgenommen. In Abbildung 5 ist dargestellt, welchen Einfluss die verschiedenen Füllstoffe auf die ASA-Leimung haben. Da die NIR-Methoden vorerst nur für PCC als Füllstoff kalibriert sind, konnten in diesem Versuch die ASA-Konzentrationen im Papier nicht ausgewertet werden. Allerdings sind die Füllstoffgehalte der Papiere gemessen worden, die einen Hinweis auf die Retention der Füllstoffe und somit auch des ASA geben. Ohne Einsatz von Retentionsmittel ist es, mit Ausnahme von Talkum, nicht möglich, eine ausreichende Füllstoffretention zu erreichen. Die hohe Eigenretention des Talkums lässt sich mit seinem, im Vergleich zu den anderen Füllstoffen, großen Partikeldurchmesser von ca. 5,5 μm erklären. Auch die Leimung bricht ohne Retentionsmittel bei allen Füllstoffen bis auf Talkum deutlich ein. Aufgrund der hydrophoben Eigenschaften des Talkums ist diese sogar auf dem gleichen Niveau wie ohne Füllstoff. Beim Einsatz von Retentionsmittel kann zwar ein deutlich größerer Anteil des Füllstoffs (und damit auch des ASA) im Papier zurückgehalten werden, dies hat aber, wie bei den vorherigen Untersuchungen gezeigt, keine extreme Steigerung der Leimung zur Folge. Lediglich das PPH fällt aus dieser Reihe heraus, da hier durch den Einsatz von PAM die Leimung deutlich gesteigert werden kann. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei diesem Hybrid ein Polymer auf Latexbasis verwendet wird, welches selbst hydrophobe Eigenschaften besitzt. Die schlechteste Leimung wurde beim Titandioxid gemessen, welches durch seine kleine Partikelgröße und damit hohe spezifische Oberfläche einen großen Teil des ASA adsorbiert und so unwirksam macht.



Typ	Füllstoffgehalte [%]					
	PCC	GCC	PPH	Kaolin	Talkum	TiO ₂
ohne PAM	7,6	10,0	4,5	11,6	16,4	14,7
mit PAM	18,8	18,8	11,7	15,7	18,2	19,2

Abbildung 5: Einfluss des Füllstofftyps auf Leimung und Retention mit 0,2 % ASA

3.2 Wechselwirkungen mit anionischen Additiven

Neben den Füllstoffen wurde der Einfluss eines klassischen Vertreters aus dem Bereich der anionischen „Störstoffe“ untersucht. Hier kam ein stark anionisches Dispergiermittel (-6.8 meq/g, 800.000 g/mol) auf Basis Polyacrylat zum Einsatz. Es ist zu erkennen, dass selbst sehr geringe Zusatzmengen an Dispergiermittel von 0,05 % sowohl die Leimungswirkung als auch die Leimungsmittelretention deutlich reduzieren. Es ist bekannt, dass aufgrund der entgegengesetzten Ladung, anionische Produkte wie optische Aufheller oder Dispergiermittel elektrostatisch mit kationischen Additiven wie beispielsweise Leimungsmitteln wechselwirken können. Diese Substanzen beeinflussen sich gegenseitig in ihrer Wirkung und bilden eine Art neutralen Komplex, welcher deutlich schwerer im Papier retendiert werden kann. Sehr interessant ist aber die Tatsache, dass durch Zugabe von Retentionsmitteln (siehe Abbildung 6) ein großer Teil der Leimungswirkung „reaktiviert“ werden kann. Zwar nimmt die Konzentration des Leimungsmittels mit steigenden Dosiermengen an Dispergiermittel leicht ab, aber die Leimungswirkung bleibt durch Zugabe von

Retentionsmittel zum größten Teil erhalten. Daraus lässt sich schließen, dass im Gegensatz zur Adsorption an Füllstoffe, Leimungsmittel die an anionische Polymere adsorbiert sind, noch zu großen Teilen zur Hydrophobierung (auch T60-Wert) beitragen können, wenn sie im Papier zurückgehalten werden. Zusätzlich wird deutlich, dass kationische Polymere, neben dem reinen Retentionseffekt auch eine Art unterstützende Wirkung (Promotion) der Leimung zeigen. Dieser Versuch zeigt, wie wichtig ein optimales Retentionssystem, insbesondere bei Papiermaschinenkreisläufen mit einer hohen Fracht an anionischen Störstoffen, für die Leimung ist.

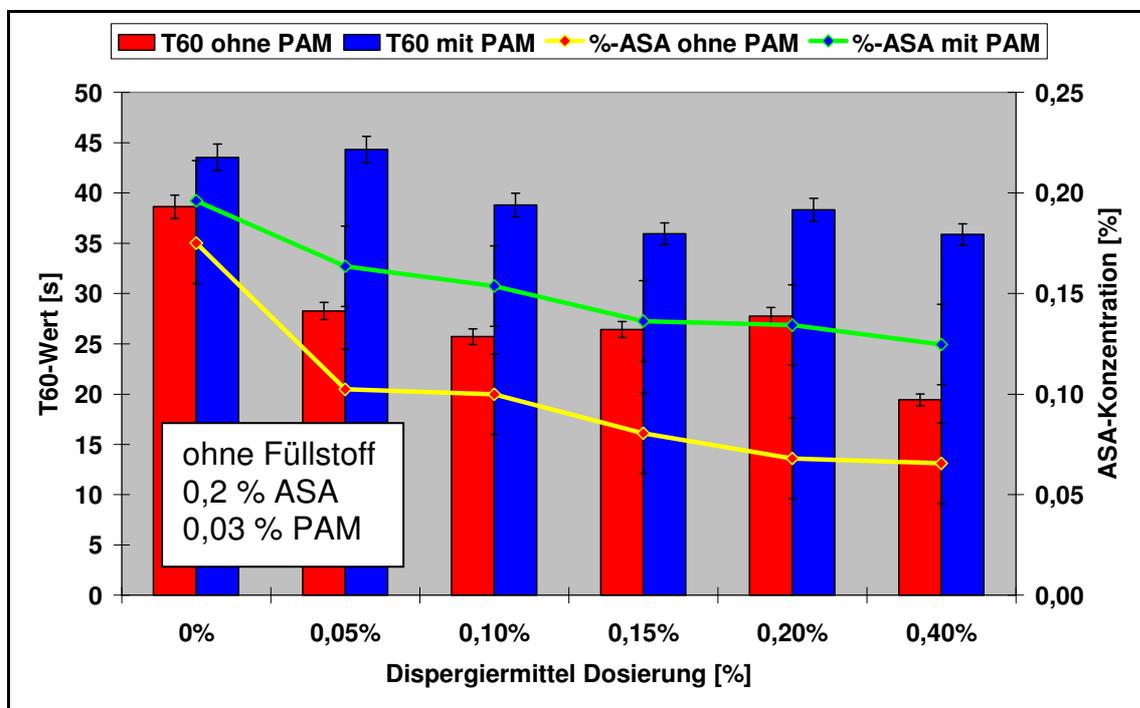


Abbildung 6: Einfluss von Dispergiertmittel auf Leimung und Retention mit 0,2 % ASA

3.3 Wechselwirkungen mit kationischen Additiven

Neben dem bereits angesprochenen unterstützenden Effekt von kationischen Polymeren, gibt es in der Papierindustrie weitere Additive, die kationische Ladungen tragen. Hierzu zählen im Hinblick auf die Leimungsunterstützung vor allem Aluminiumverbindungen und kationische Stärken. Abbildung 7 zeigt den Einfluss von kationischer Stärke auf die Leimungswirkung und Leimungsmittelretention. Die Versuche wurden jeweils mit und ohne PCC durchgeführt. Aufgrund des großen

Einfluss des PCC musste in diesem Versuch mit unterschiedlichen ASA-Mengen gearbeitet werden, da sonst die Leimungswerte entweder zu hoch waren (Vollleimung) oder das Papier überhaupt nicht geleimt war. Es ist zu erkennen, dass die kationische Stärke (Kartoffel, DS 0,06) einen sehr positiven Effekt auf die Leimungswirkung hat. Ohne PCC steigt der Max-Wert deutlich von 0,4 auf 1,4 Sekunden beim Einsatz von 1 % Stärke an. Die Leimungsmittelretention steigt dabei nur vergleichsweise moderat an, da die Eigenretention des ASA in einem füllstofffreien System bereits sehr hoch ist. Dies zeigt aber auch, dass die Stärke unabhängig von der Leimungsmittelretention einen unterstützenden Effekt auf die ASA-Leimung hat. Mit PCC ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, was darauf zurückzuführen ist, dass ein größerer Teil des Leimungsmittels auf der Füllstoffoberfläche sitzt und damit weniger leimungsaktiv ist.

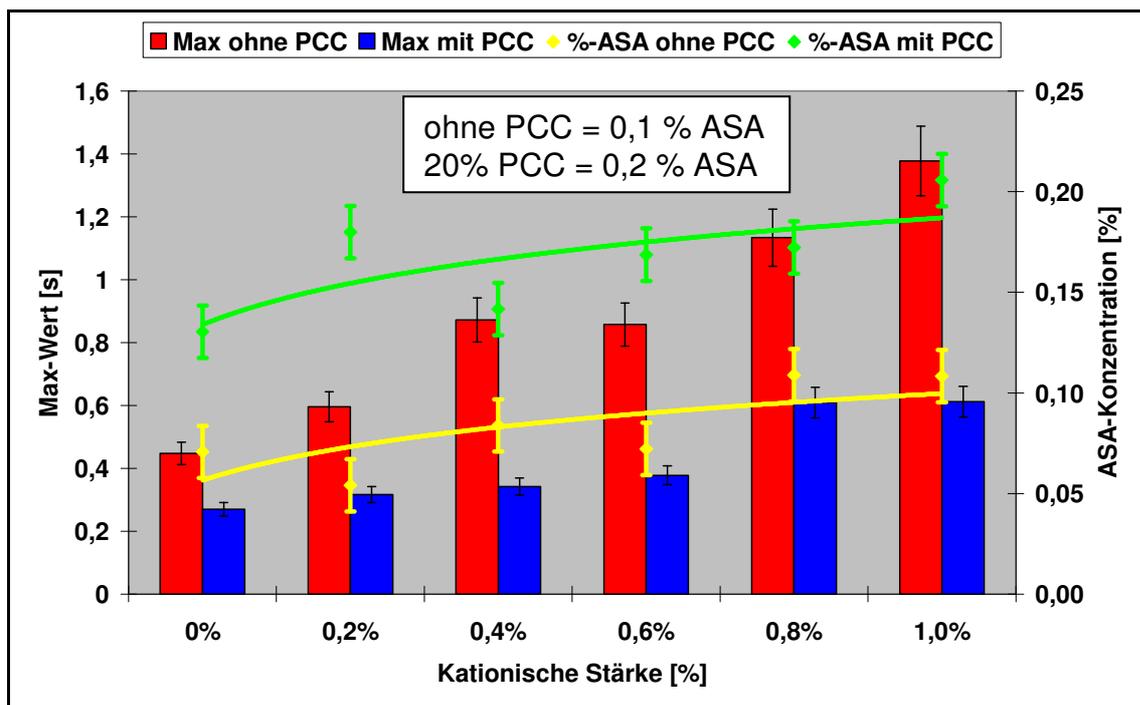


Abbildung 7: Einfluss von kationischer Stärke auf Leimung und Retention

Der Einfluss von PAC ist in Abbildung 8 dargestellt. Vor allem ohne PCC (rote Balken und gelbe Linie) wird deutlich, dass der Effekt der Leimungsunterstützung vollkommen von dem der Leimungsmittelretention entkoppelt ist. Eine mögliche Erklärung für diesen Einfluss könnte sein, dass das PAC einen positiven Einfluss auf

die Verankerung und Ausrichtung des ASA hat. Dieser Effekt wird intensiv im Kapitel 3.6 zum Leimungsmechanismus diskutiert. Ein weiterer Vorteil beim Einsatz von Aluminiumverbindungen ist, dass sie die Hydrolyseprodukte des ASA maskieren und so ihre Ablagerungsneigung herabsetzen. Zwar ist eine ASA-Leimung (im Vergleich zur Harzleimung) auch ohne den Einsatz von Aluminium möglich, trotzdem scheinen diese Produkte einen so positiven Effekt bei der Leimung mit ASA zu haben, dass deren Einsatz stets eine wichtige Rolle spielen sollte. Bei einer zu hohen Dosierung von PAC stagniert die Leimungswirkung allerdings bzw. fällt bei Überdosierung sogar wieder ab. Die optimale Einsatzmenge für die Unterstützung der ASA-Leimung würde in diesem Versuch bei ca. 0,2 % PAC liegen.

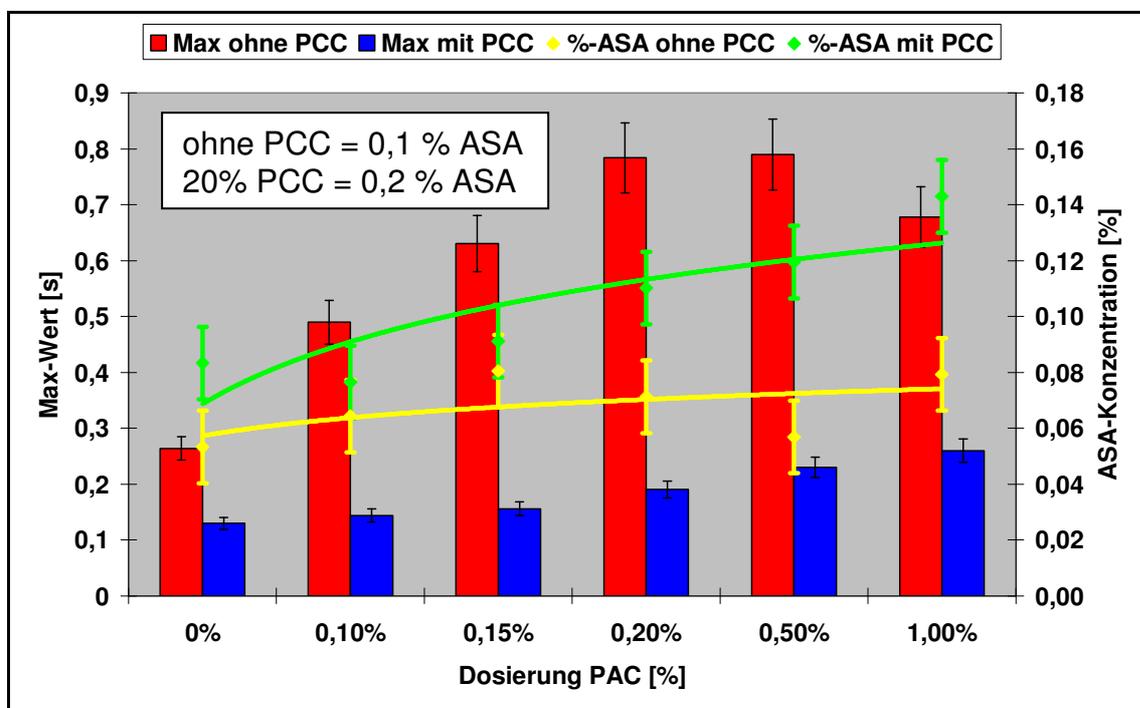


Abbildung 8: Einfluss von PAC auf Leimung und Retention

3.4 Wechselwirkungen mit grenzflächenaktiven Substanzen

Es ist bekannt, dass grenzflächenaktive Substanzen einen großen Einfluss auf die Wirksamkeit von Leimungsmitteln haben können. Allerdings sind noch wenig Kenntnisse darüber vorhanden, welche grenzflächenaktiven Substanzen speziell bei der ASA-Leimung störend wirken können. Weiterhin ist auch der Mechanismus der Leimungsschädigung nur unzureichend beschrieben. Es ist nicht bekannt, ob diese

Substanzen nur die Hydrophobierung des Papiers herabsetzen oder auch einen Einfluss auf die Retention des Leimungsmittels haben. Grenzflächenaktive Substanzen werden in der Papierindustrie insbesondere zur Entschäumung und Entlüftung eingesetzt. Daher wurden für diesen Versuch vier Entschäumer (Konzentrate) und drei Entlüfter (Dispersionen) verwendet, die chemisch gesehen die Hauptvertreter der eingesetzten Produkte darstellen.

In Abbildung 9 ist der Einfluss von verschiedenen grenzflächenaktiven Substanzen auf die Leimung und Leimungsmittelretention dargestellt. Die beiden Fettalkohole sowie der Fettsäureester zeigen nur einen sehr geringen Einfluss auf die Leimungswirkung, während bei der Silikondispersion und dem Stearylamid bereits ein deutlicher Leimungsrückgang erkennbar ist. Einen sehr negativen Effekt haben die beiden Produkte Fettsäureethoxylat und Fettsäurepolyether. Dies lässt sich dadurch erklären, dass diese beiden Substanzen einen deutlich hydrophoberen Charakter als die Entlüfter (Fettalkohole und Silikondispersion) haben. Dadurch lagern sie sich bevorzugt an das hydrophobe Leimungsmittel an und erzeugen Fehlstellen mit verminderter Hydrophobie. Weiterhin fällt auf, dass alle grenzflächenaktiven Substanzen keinerlei Einfluss auf die Retention des ASA haben. Somit ist der Effekt der Leimungsschädigung von grenzflächenaktiven Substanzen vorwiegend ein Problem am fertigen Papier (nach der Trocknung) als bereits bei der Blattbildung (Retention).

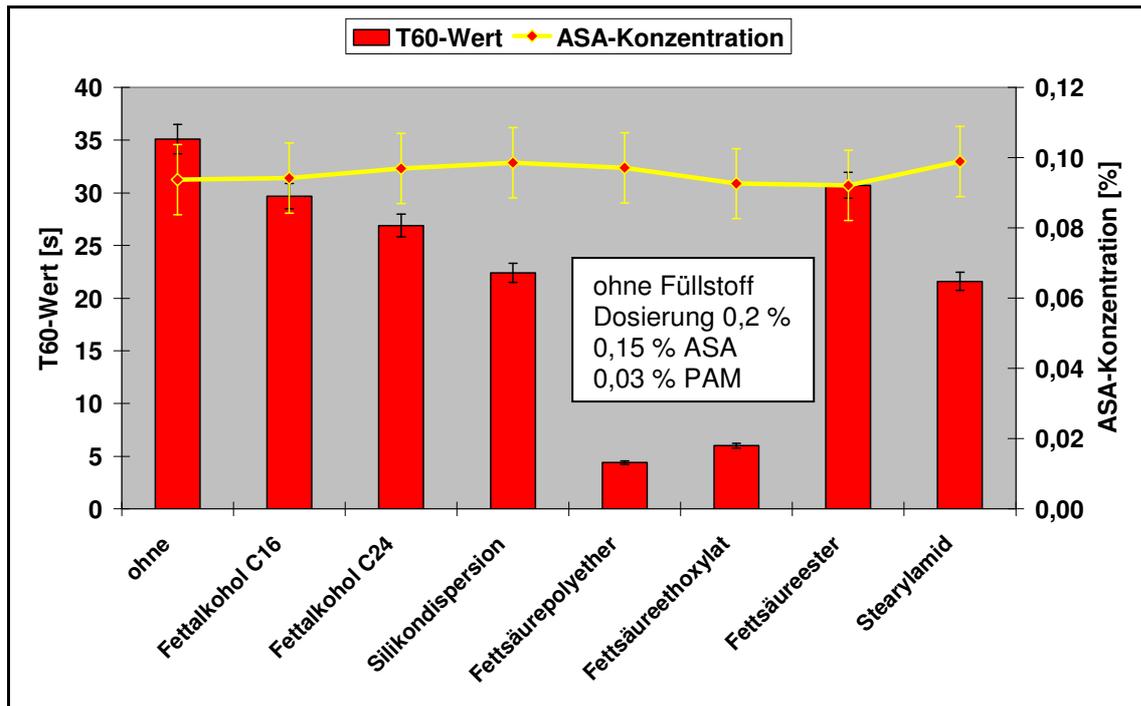
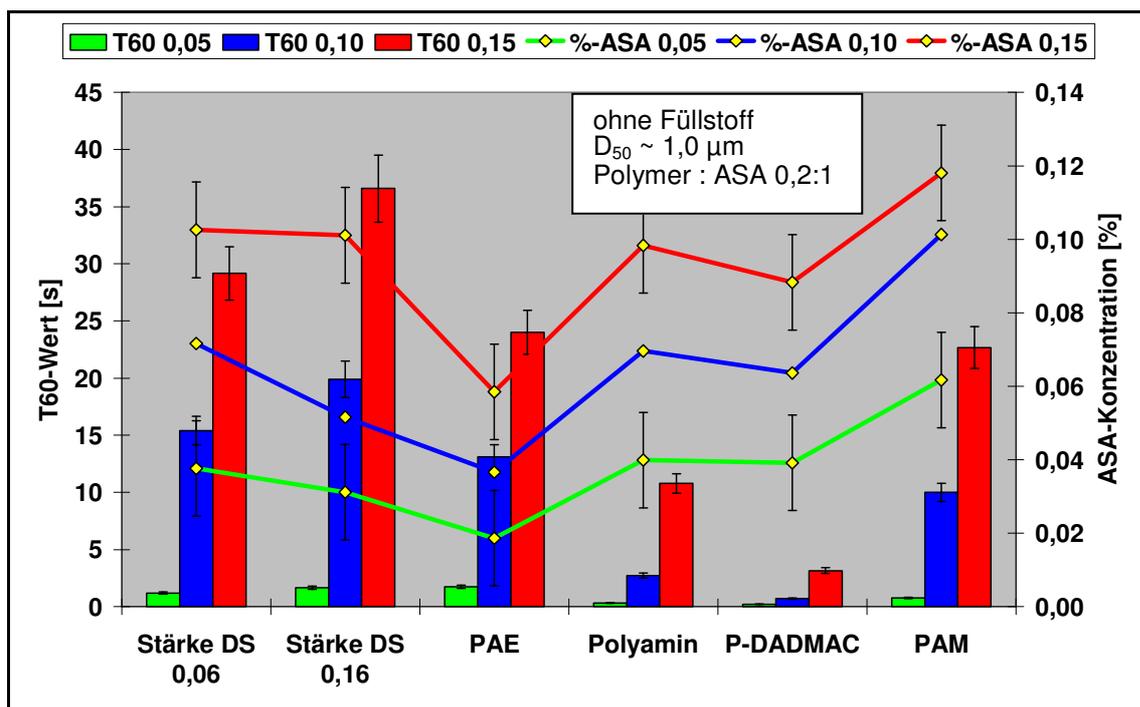


Abbildung 9: Einfluss von Entschäumern und Entlüftern auf Leimung und Retention

3.5 Einflüsse unterschiedlicher Schutzkolloide

Wie bei vorherigen Untersuchungen [13] gezeigt werden konnte, hat die Art des Schutzkolloides einen entscheidenden Einfluss auf die Emulgierung und Stabilität des ASA. Bisher wurde aber noch nicht untersucht, welchen Einfluss das verwendete Schutzkolloid auf die letztendliche Leimungswirkung hat. Dazu wurde das ASA mit sechs unterschiedlichen Schutzkolloiden emulgiert und anschließend ohne weitere Retentionsadditive für die Blattbildung verwendet. Da die Partikelgröße einen signifikanten Einfluss auf die Leimungswirkung hat, betrug der mittlere Partikeldurchmesser bei allen Emulsionen ca. 1 μm und wurde durch unterschiedliche Emulgierzeiten eingestellt. Weil in diesem Vergleich durch die unterschiedlichen Schutzkolloide starke Unterschiede in der Leimungswirkung auftreten können, wurde der Versuch mit drei verschiedenen ASA-Dosierungen (0,05, 0,10 und 0,15 %) durchgeführt. In Abbildung 10 ist zu sehen, dass die Leimungswirkung sehr stark vom verwendeten Schutzkolloid abhängt. Die besten Leimungswerte können durch die beiden Stärken erreicht werden (T60-Werte von 30 - 35 s). Auch das PAE und das PAM zeigen noch vergleichsweise gute Leimungsergebnisse mit T60-Werten um 25 s bei einer ASA-Dosierung von 0,15 %.

Beim Polyamin und insbesondere beim P-DADMAC ist selbst durch eine hohe Zugabemenge von 0,15 % ASA nur eine sehr schwache Hydrophobierung zu erzielen, obwohl die Retention des Leimungsmittels in einem ähnlichen Bereich wie bei den beiden Stärken liegt. Dies bedeutet, dass unabhängig von der Retention des ASA, durch die Stärken eine deutlich bessere Unterstützung der Leimungswirkung erreicht werden kann. Die beste Retention kann durch PAM als Schutzkolloid erreicht werden, was auf das hohe Molekulargewicht dieses Polymers zurückzuführen ist. Obwohl die ASA-Konzentration im Papier beim PAM am größten ist, wird aber trotzdem nicht die Leimungswirkung der Stärken erreicht. Erstaunlich ist, dass mit PAE als Schutzkolloid noch vergleichsweise gute Leimungsergebnisse erreicht werden, obwohl die Retention am niedrigsten ist. Dies lässt auf eine sehr starke Promoterwirkung des PAE schließen, die von Isogai [31] auch für AKD festgestellt wurde.



Art	Menge an ASA nach Extraktion mit Methanol [mg/g]					
	Stärke I	Stärke II	PAE	Polyamin	P-DADMAC	PAM
0,05 % ASA	0,08	0,01	0,18	0,15	0,16	0,08
0,10 % ASA	0,12	0,16	0,28	0,14	0,23	0,04
0,15 % ASA	0,29	0,33	0,58	0,27	0,29	0,28

Abbildung 10: Einfluss des Schutzkolloides auf Leimung und Retention

Bestätigt wird die starke Promoterwirkung des PAE-Harzes durch den höchsten Anteil an nicht extrahierbarem ASA in der Tabelle unter der Abbildung. Dieser liegt (bei einer Einsatzmenge von 0,15 % ASA) mit ca. 0,06 % deutlich höher als bei allen anderen Schutzkolloiden, wo er nur ca. 0,03 % beträgt.

3.6 Untersuchungen zum Mechanismus der ASA / AKD-Leimung

Wie im theoretischen Teil dargestellt, besteht in der Literatur immer noch Unklarheit darüber, ob die sog. reaktiven Leimungsmittel wie ASA und AKD wirklich eine Bindung mit der Cellulose eingehen und wie groß dieser Anteil ist. Fest steht, dass es diese Bindung prinzipiell gibt [23, 32-34], aber es ist noch unklar, ob sie bei den Bedingungen der Papierherstellung wirklich in relevanten Mengen Zustande kommt. Zudem gibt es oft widersprüchliche Aussagen darüber, ob der nicht kovalent an die Cellulose gebundene und damit hydrolysierte Anteil des Leimungsmittels zur Hydrophobierung des Papiers beiträgt oder nicht.

Zwar ist es durch die NIR-Spektroskopie nicht direkt möglich, zwischen gebundenem und ungebundenem ASA zu unterscheiden, aber durch eine Extraktion und erneute Bestimmung des verbliebenen Anteils an ASA, kann man diesen Anteil indirekt bestimmen. Alle existierenden Methoden bewerten den nicht extrahierbaren (gebundenen) Anteil des Leimungsmittels durch Bestimmung der Menge an Leimungsmittel im Extrakt. Dies kann mitunter sehr zeitaufwendig sein, da oft Schritte wie Eindampfung, Hydrolyse oder Derivatisierung nötig sind (für HPLC oder GC/MS). Durch die NIR-Spektroskopie ist es möglich, den Anteil des gebundenen ASA direkt am Papier zu bestimmen, indem die NIR-Bestimmung vor und nach der Extraktion durchgeführt wird.

In Abbildung 11 ist der extrahierbare Anteil an ASA (besser ASA*) in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels dargestellt. Es ist erkennbar, dass es nicht möglich ist, ASA mit unpolaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Hexan zu extrahieren. Die besten Extraktionsausbeuten werden mit polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Methanol erzielt. Allerdings ist das Hauptproblem bei der ASA-Extraktion im Vergleich zu AKD, dass die Ca-Salze des ASA (Ca-Succinate) sehr schwierig zu extrahieren sind. Dies wird deutlich, wenn man die Proben mit zusätzlichem

Calciumcarbonat (20 % PCC) betrachtet. Hier wird bei allen Lösungsmitteln stets weniger extrahiert, als ohne Füllstoff. Die Calciumsalze des ASA können nur im sauren pH-Bereich extrahiert werden. Die saure Extraktion wurde in Anlehnung an [35] mit saurem Aceton durchgeführt. Allerdings war die verdünnte Salzsäure (0,5 ml 10 M HCl in 100 ml Aceton) trotzdem noch relativ aggressiv und verursachte eine Veränderung der Papiermatrix, die eine gewisse Unsicherheit bei der NIR-Bestimmung entstehen lässt. Dies könnte auch erklären, warum bei saurem Aceton die Werte für das extrahierte ASA leicht über 100 % liegen. Hier könnten noch Optimierungen bezüglich einer schonenden sauren Extraktion vorgenommen werden. Aber bereits diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Anteil an tatsächlich kovalent gebundenem ASA vergleichsweise gering ist, da keines der verwendeten Lösungsmittel in der Lage ist, Esterbindungen aufzubrechen. Nur bei saurem Aceton lässt sich nicht ganz ausschließen, dass hier durch Hydrolyse bereits Esterbindungen gespalten werden könnten. In einer aktuellen Dissertation zum Thema Extraktion von Leimungsmitteln, wurde allerdings ebenfalls Aceton + HCl als bestes Extraktionsmittel für ungebundenes ASA dargestellt ohne dabei Esterbindungen zu spalten [36]. Weiterhin sollte angemerkt werden, dass auch die Proben ohne Füllstoff Ca-Salze des hydrolisierten ASA enthalten. Dies ist durch das für die Blattbildung verwendete Trinkwasser begründet, welches gelöste Calciumionen ($\sim 100 \text{ ppm Ca}^{2+}$ oder 15 °dH) enthält. Somit ist beispielsweise bei Methanol ohne Füllstoff von einem noch höheren extrahierbaren Anteil als 76 % auszugehen, da hier voraussichtlich noch Ca-Salze der ASA-Säure vorhanden sind.

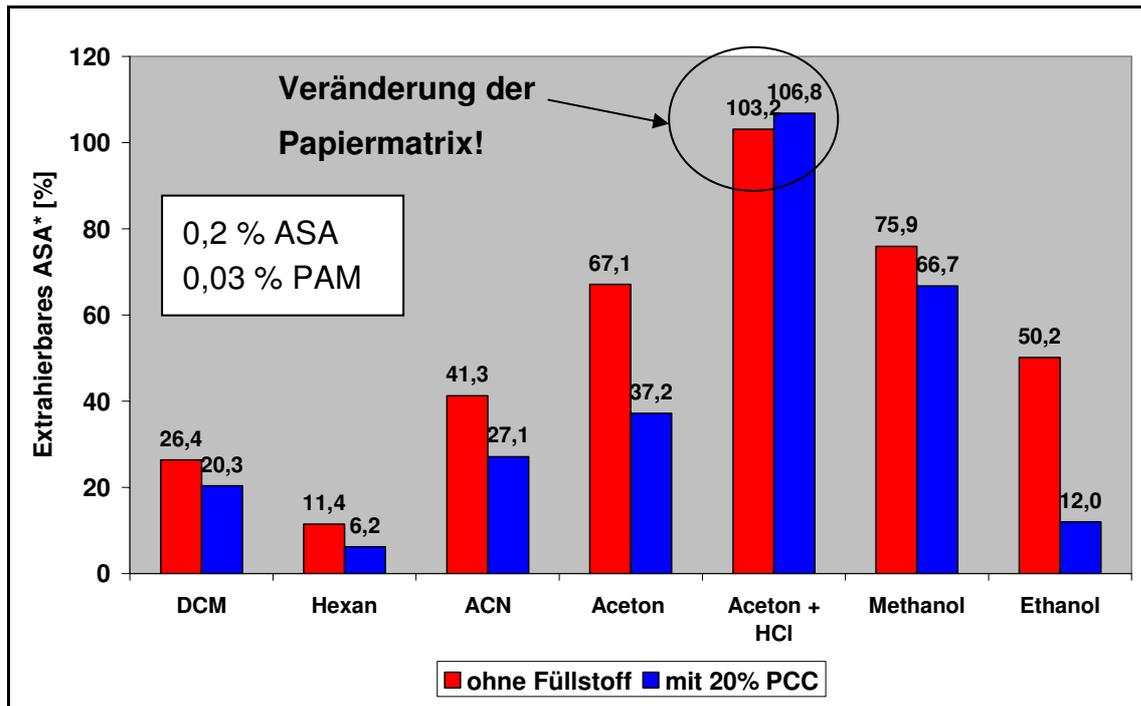


Abbildung 11: Anteil des extrahierbaren ASA in Abhängigkeit vom Lösemittel

Für AKD sind die Ergebnisse der Extraktion eindeutiger. Die Rangfolge der Lösemittel, die für die Extraktion von AKD geeignet sind, ist ähnlich wie bei ASA. Allerdings kann hier in Anwesenheit von Calciumcarbonat mehr AKD extrahiert werden, als ohne Füllstoff. Dies lässt darauf schließen, dass die Hydrolyseprodukte des AKD (Ketone) keine schwerlöslichen Ca-Salze bilden. Mit reinem Methanol lassen sich hier bereits nahezu 100 % des AKD extrahieren, wenn Calciumcarbonat vorhanden ist. Dies würde bedeuten, dass in diesem Fall keine Esterbindungen zwischen der Cellulose und dem Leimungsmittel vorhanden sind. Zurückzuführen ist dies auf das PCC, welches durch seine hohe spezifische Oberfläche einen großen Teil der eingesetzten AKD-Menge adsorbiert bzw. dessen Hydrolyse zum Keton beschleunigt. Dieser Mechanismus wurde 1994 durch Bottorff [32] beschrieben. Ohne PCC verbleibt allerdings bei Methanol ein Anteil von ca. 15 % der nicht extrahierbar ist, was bedeuten würde, dass in diesem Fall ca. 0,03 % der eingesetzten AKD-Menge von 0,2 % kovalent an die Cellulose gebunden ist. Dieser Wert deckt sich mit den Untersuchungen von Odberg et al. [34].

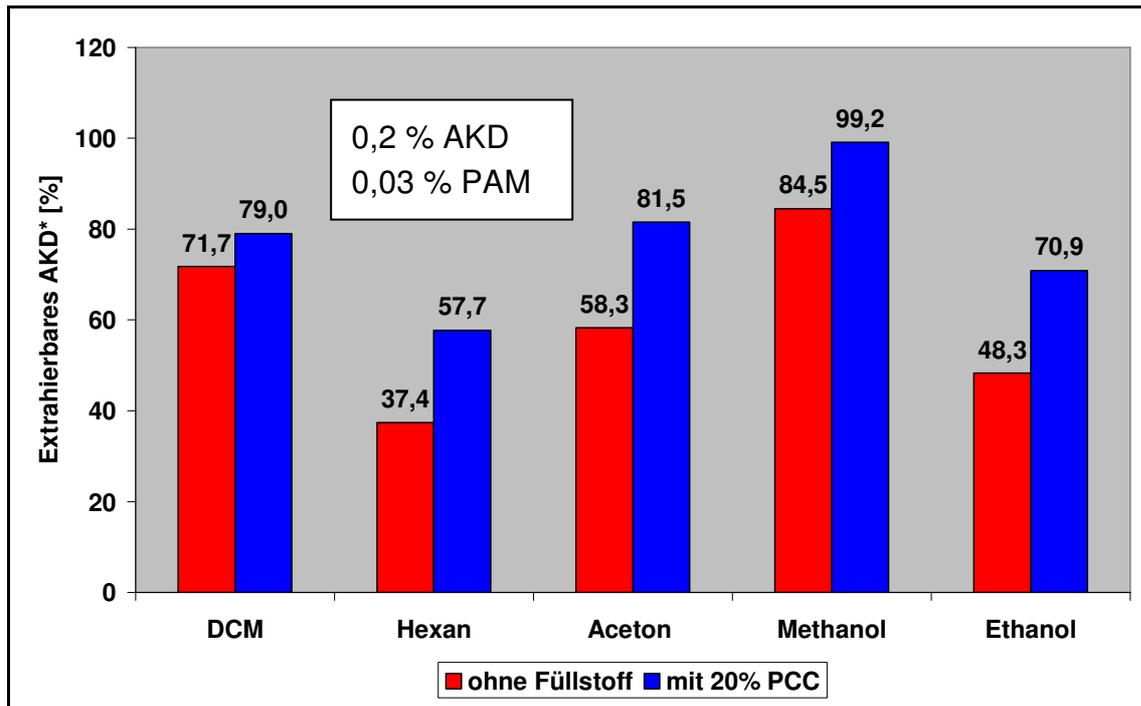


Abbildung 12: Anteil des extrahierbaren AKD in Abhängigkeit vom Lösemittel [37]

Weiterhin geben die Ergebnisse einen Hinweis darauf, dass auch ungebundene Leimungsmittel zur Hydrophobierung der Papiere beitragen, da alle Papiere gute Leimungswerte (Max-Wert von 2,5 – 3 Sekunden) vor der Extraktion gezeigt haben. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde nach der Extraktion mit den verschiedenen Lösemitteln noch einmal die Leimungswirkung der Papierproben bestimmt und gegen den Anteil an extrahiertem ASA aufgetragen (Abbildung 13). Es ist zu erkennen, dass es eine gute Korrelation zwischen der Leimungswirkung und dem extrahierten ASA-Anteil gibt. Das bedeutet, dass ungebundenes bzw. hydrolysiertes ASA deutlich zur Hydrophobierung des Papiers beiträgt und dass die Ausbildung einer kovalenten Bindung nicht die einzige Möglichkeit darstellt, um eine gute Leimung zu erhalten. Ähnliche Korrelationen wurden auch für AKD gefunden. Von den verwendeten Lösemitteln ist nur das BF_3 -Methanol durch Umesterung zum löslichen Methylester in der Lage, signifikant Esterbindungen zu spalten. Daher könnte nur ein vergleichsweise kleiner Unterschied in der Leimungswirkung (verglichen mit saurem Aceton) durch die Extraktion von kovalent gebundenem ASA erklärt werden.

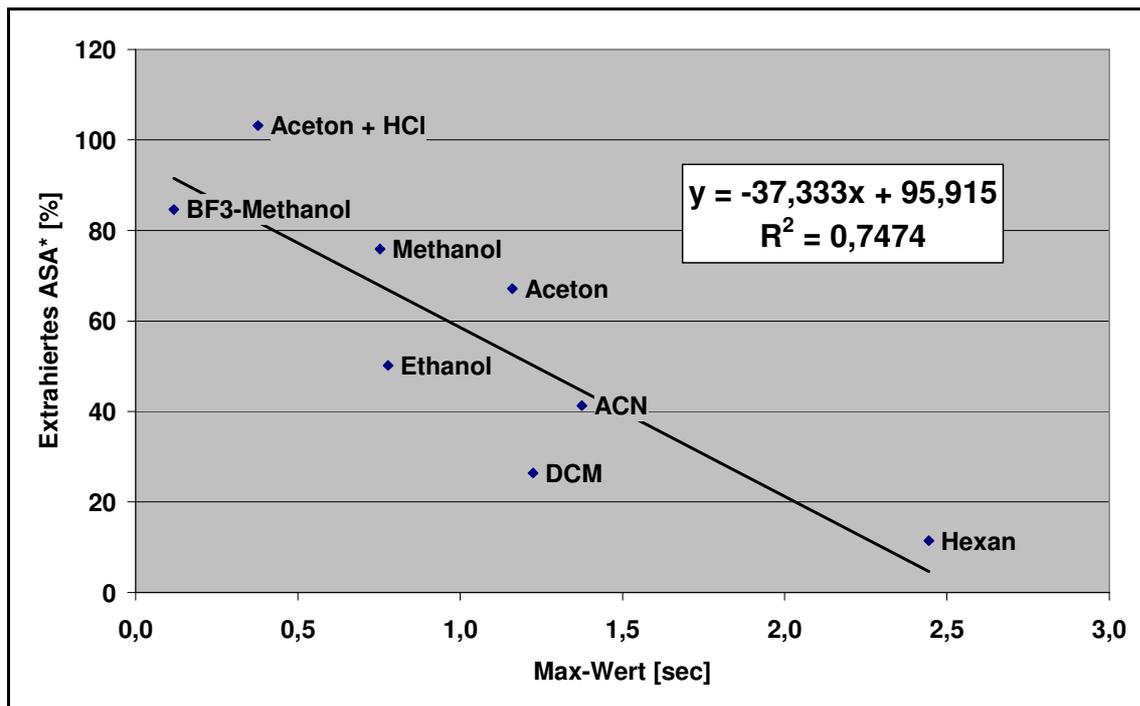


Abbildung 13: Zusammenhang zwischen Max-Wert und extrahiertem ASA ohne Füllstoff

In einem weiteren Versuch wurde untersucht, welchen Einfluss das ASA hat, wenn es bereits bei der Blattbildung in hydrolisierter Form vorliegt. Dazu wurden Papiere mit unterschiedlichen Anteilen an hydrolisiertem ASA hergestellt. In Abbildung 14 ist zu sehen, dass die Leimungswirkung deutlich mit einem höheren Anteil an hydrolisiertem ASA abnimmt und in diesem Fall das hydrolisierte ASA nicht zur Hydrophobierung beiträgt. Dieser negative Einfluss ist unabhängig von der Retention des ASA, da bei allen Papieren die ASA-Konzentration auf einem nahezu identischen Niveau von ca. 0,15 % liegt.

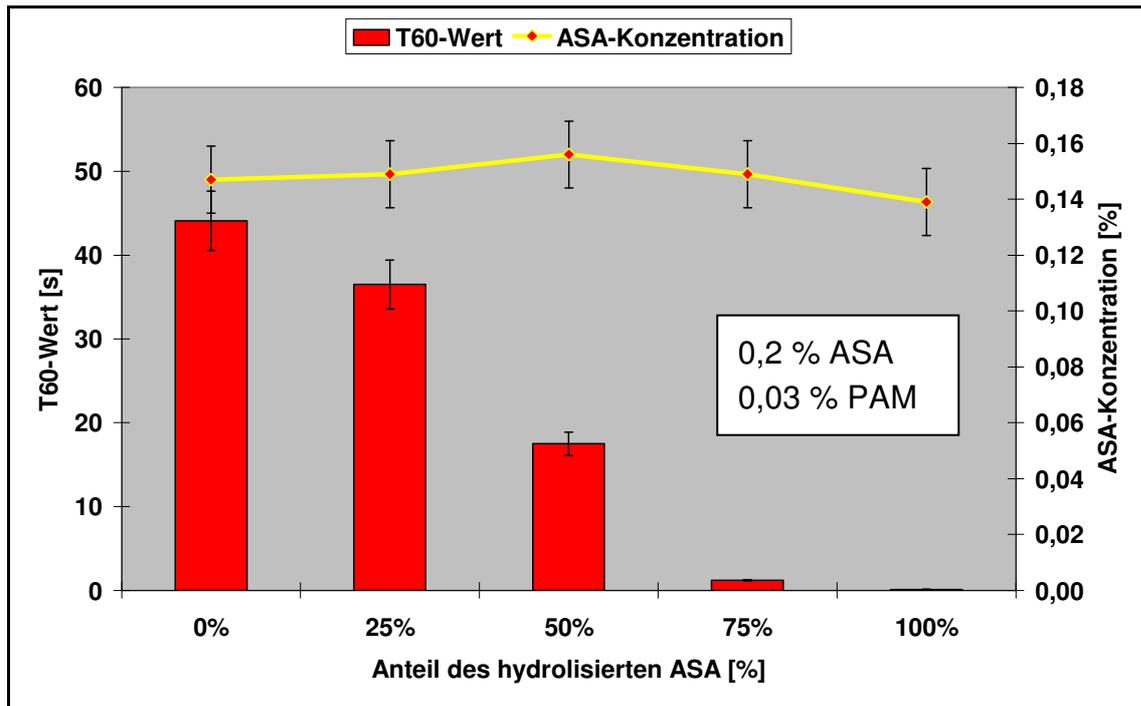


Abbildung 14: Einfluss von hydrolysiertem ASA bei der Blattbildung

Der Grund der abnehmenden Leimungswirkung liegt vielmehr in der spezifischen Oberfläche der hydrolysierten ASA-Teilchen. Diese neigen dazu, sehr stark zu agglomerieren, was eindeutig in Abbildung 15 zu sehen ist. Bei der nicht hydrolysierten ASA-Emulsion ist eine enge Partikelgrößenverteilung mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ca. 1 μm zu erkennen. Bei der vollständig hydrolysierten ASA-Emulsion sind weitere Peaks bei 70 – 80 μm und sogar 400 – 500 μm zu sehen, was auf eine sehr starke Agglomeration der hydrolysierten ASA-Teilchen schließen lässt. Mit so großen ASA-Partikeln ist es nicht mehr möglich, eine Hydrophobierung zu erzielen.

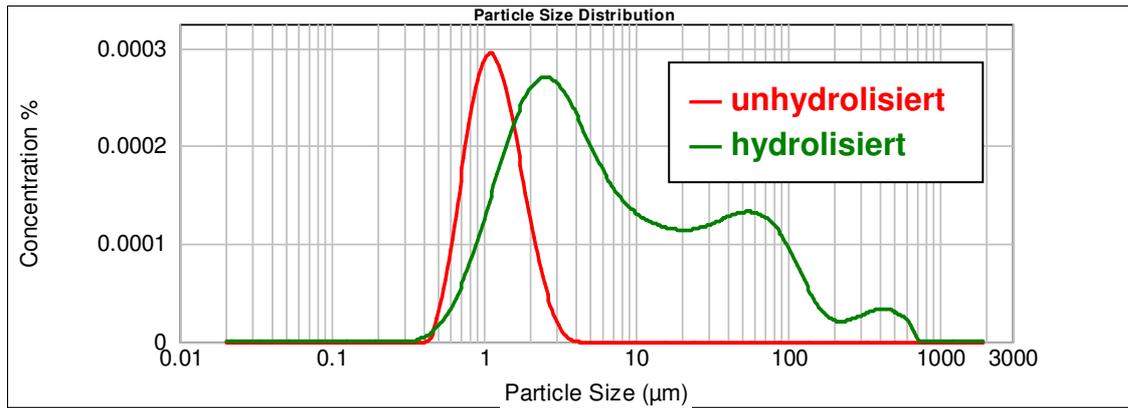


Abbildung 15: Partikelgrößenverteilungen von ASA und hydrolysiertem ASA

Da jedoch im vorherigen Versuch gezeigt wurde, dass hydrolysiertes ASA (im Papier) zur Hydrophobierung beitragen kann, würde dies bedeuten, dass es für die Leimungswirkung entscheidend ist, dass das ASA bis zu einem kritischen Punkt, der voraussichtlich in der Endphase der Trocknung liegt, in seiner aktiven, unhydrolysierten Form vorliegen sollte.

In einem letzten Versuch zu dieser Thematik wurde AKD erst extrahiert und anschließend dem Papier wieder zur Blattbildung dazugegeben. Vor der Extraktion ist das Papier sehr stark geleimt (T60-Wert von 100 s) und hat einen AKD-Gehalt von ca. 0,31 %. Durch die Extraktion mit Methanol wurde ca. 85 % des AKD extrahiert. Trotz der geringen Menge an AKD im extrahierten Papier (0,05 %) ist noch eine sehr gute Hydrophobie mit einem T60-Wert von ca. 60 Sekunden vorhanden, was bedeutet, dass es möglich ist, durch extrem geringen Mengen an Leimungsmittel eine ausreichende Hydrophobierung zu erzielen. Wird aber der extrahierte Anteil an AKD wiederum zur Blattbildung verwendet, kann damit keinerlei Leimungswirkung erzielt werden. Es ist zu sehen, dass die Massebilanz des AKD sehr gut aufgeht. Die Summe der AKD-Menge nach der Extraktion und des Blattes „mit Extrakt geleimt“, entspricht relativ genau der Menge an AKD vor der Extraktion. Eine Korrelation zur Leimungswirkung gibt es aber überhaupt nicht.

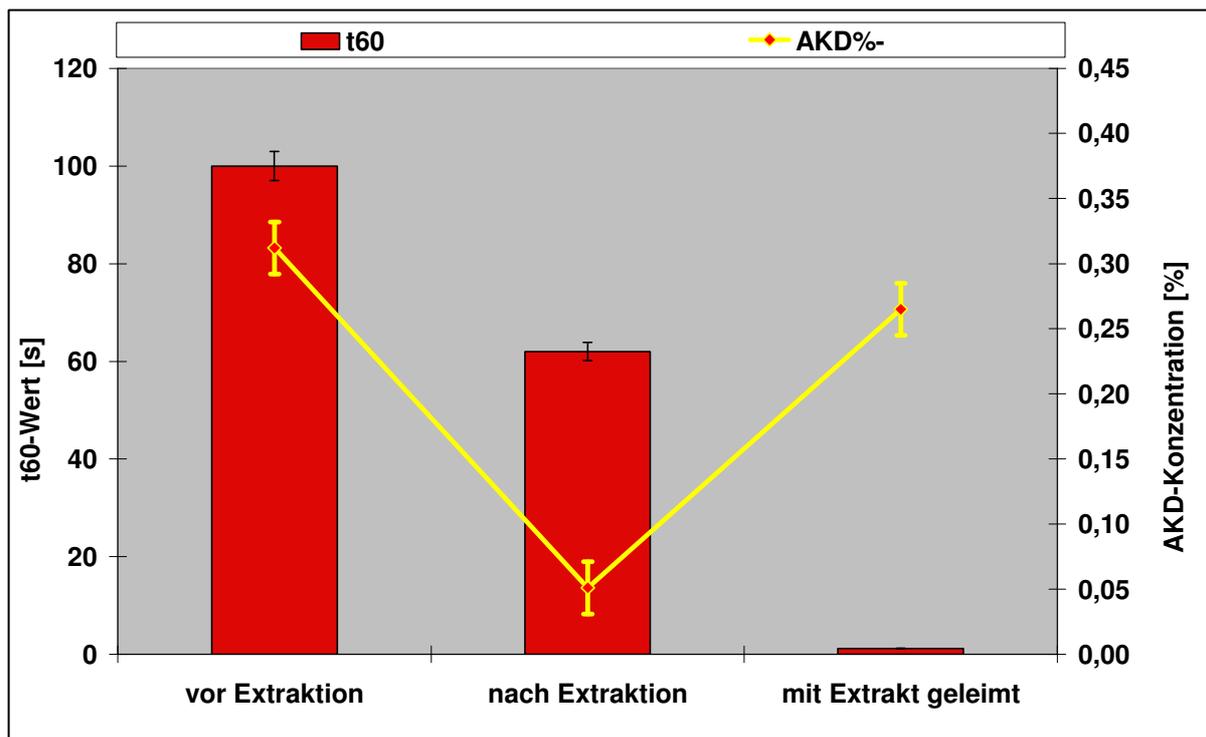


Abbildung 16: Einfluss von extrahiertem AKD [37]

Dies bedeutet, dass die zuvor gestellte Frage zur Leimungswirkung des hydrolysierten ASA / AKD nur sehr schwierig mit „Ja“ oder „Nein“ beantwortet werden kann. Es scheint von der Beschaffenheit des Leimungsmittels bei der Blattbildung und Trocknung abhängig zu sein, ob ungebundene bzw. hydrolysierte Leimungsmittel zur Leimung beitragen oder nicht. Fest steht, dass die Leimungswirkung vorwiegend durch hydrolysiertes ASA / AKD Zustände kommt. Andererseits sollte es bei der Papierherstellung solange wie möglich in seiner aktiven Form vorliegen, um eine optimale Verteilung zu erreichen und eine Agglomeration der Leimpartikel zu verhindern. Die Faktoren, die für eine starke Agglomeration der ASA-Partikel verantwortlich sind, wurden bereits ausführlich in einer vorherigen Veröffentlichung dargestellt [13].

Eine weitere, neue und durchaus plausible Erklärung für dieses „Phänomen“ könnte zudem in der Ausrichtung des Leimungsmittels liegen. Hat das hydrolysierte ASA oder AKD im Papier eine gute Verankerung und Orientierung der hydrophoben Enden nach außen, so kann unabhängig von einer kovalenten Bindung zur Cellulose eine gute Leimungswirkung erzeugt werden. Orientiert sich das Leimungsmittel jedoch mit dem hydrophilen Ende nach außen, so kann es deutlich besser von

wässrigen Flüssigkeiten benetzt werden und die Leimungswirkung geht verloren. In Abbildung 17 wird ein Modell zur Rolle des hydrolysierten ASA vorgeschlagen, welches genauso auch für AKD gelten könnte.

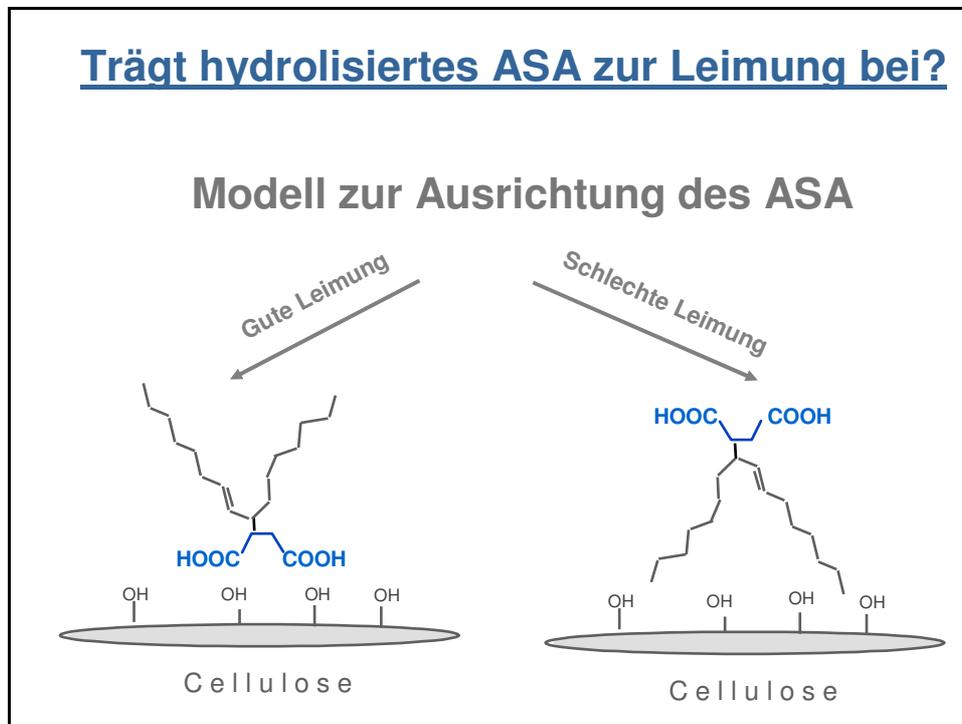


Abbildung 17: Modell zur Rolle des hydrolysierten ASA bei der Leimung (Orientierung)

Zudem wäre es denkbar, dass die hydrolysierten ASA- oder AKD-Moleküle untereinander reagieren bzw. agglomerieren. Die Leimungsmittel agglomerieren unter Zusammenführung der hydrophoben Enden, so dass ebenfalls die hydrophilen Gruppen nach außen ragen und die Benetzbarkeit erhöhen. Daher scheint es prinzipiell von Vorteil zu sein, wenn sich eine kovalente Bindung ausbildet, da so sichergestellt ist, dass das Leimungsmittel die richtige Ausrichtung hat. Zusätzlich könnte das gebundene ASA / AKD als eine Art „Orientierungshilfe“ für ungebundenes Leimungsmittel fungieren.

Mit dem Modell der Orientierung könnten sich zudem weitere Einflüsse auf die Wirksamkeit von Leimungsmitteln erklären lassen. Ein Beispiel wäre die verbesserte Leimungswirkung beim Einsatz von Aluminiumverbindungen oder kationischer Stärke (siehe 3.3). Dieser Effekt ist oft unabhängig von der Retention des Leimungsmittels

und könnte dadurch erklärt werden, dass das Leimungsmittel bzw. dessen Hydrolyseprodukt über Al-Brücken an die Faser fixiert und dadurch richtig ausgerichtet wird. Ein ähnlicher Effekt könnte für Calcium möglich sein, was die Leimungswirkung von hydrolisiertem ASA bei ausreichender Anwesenheit von gelösten Ca-Ionen in den Untersuchungen von Wasser et al. [4] erklären würde.

3.7 Schlussbetrachtung und Danksagung

Die Versuche zum Mechanismus der Leimung haben deutlich gemacht, dass es möglich ist, eine Hydrophobierung durch sehr geringe Mengen an ASA oder AKD zu erreichen, wenn optimale Bedingungen vorliegen. Andererseits bedeuten große Mengen an Leimungsmittel im Papier nicht zwingend, dass eine gute Hydrophobierung erreicht werden muss. Einen Zusammenhang zwischen Leimungsmittelgehalt und Leimungswirkung kann, aber muss es somit nicht immer geben. Dies bedeutet auch, dass es im Bereich der Papierleimung sehr viel Potenzial für weitergehende Forschung und Optimierung gibt, um weitere Faktoren zu untersuchen, die für eine optimale Wirkung von Leimungsmitteln verantwortlich sind.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsprojektes „Quantitative Bestimmung von ASA“ mit dem Förderkennzeichen 1756X07 aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) durchgeführt. Dafür sei an dieser Stelle gedankt. Ein Dank für die Unterstützung der Arbeiten gilt außerdem den im Projekt beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie, bei denen insbesondere Akzo Nobel Chemicals, Stora Enso Research Mönchengladbach und das Institut für Verfahrenstechnik Papier (IVP) zu nennen sind.

4 Literaturverzeichnis

- [1] McCarthy, W.R. und Stratton, R.A.: *Effects of drying on ASA esterification and sizing*. Tappi Journal 70 (12), 1987, S. 117-121.
- [2] Ono, H. und Miyanishi, T.: *Comparative study on the sizing efficiency and kinetics between ASA und AKD sizing*. Japan Tappi Journal 54 (6), 2000, S. 812-819.
- [3] Roberts, J.C.; Jaycock, M.J. und Meredew, C.J.: *Factors affecting the hydrolytic stability of alkenyl succinic anhydride (ASA) sizes*. EUCEPA Symposium, Chemistry in Papermaking, 1998, Florence.
- [4] Wasser, R.B. und Brinen, J.S.: *Effect of hydrolyzed ASA on sizing in calcium carbonate-filled paper*. Tappi Journal 81 (7), 1998, S. 139-144.
- [5] Wasser, R.B.: *The reactivity of Alkenyl Succinic Anhydride*. Journal of Pulp and Paper Science 13 (1), 1987, S. J29-J32.
- [6] Savolainen, R.: *The effects of temperature, pH and alkalinity on ASA sizing in alkaline papermaking*. Tappi Papermakers Conference, 1996.
- [7] Gess, C.M.: *Carboxylic acids (including hydrolyzed ASA) in neutral/alkaline papermaking and the potential for deposits*. Tappi Papermakers Conference, 1994.
- [8] Penniman, J.G., Reichlin, M.S.: *Eine neue alkalische Leimung mit Alkenyl-Bernsteinsäure-Anhydrid*. Wochenblatt für Papierfabrikation 116 (16), 1988, S. 665-666.
- [9] Patton, P.A.: *Starches for ASA sizing*. TAPPI Papermakers Conference, 1992.
- [10] Chen, G.C.I. und Woodward, T.W.: *Optimizing the emulsification and sizing of alkenyl succinic anhydride*. Tappi Journal 69 (8), 1986, S. 95-97.
- [11] Gliese, T.: *Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) als Leimungsmittel*. Internationale Papierwirtschaft 9/2003, 2003, S. 42-46.
- [12] Gess, J.M. und Rende, D.S.: *Alkenyl Succinic Anhydride (ASA)*. Tappi Journal 4 (9), 2005, S. 25-30.
- [13] Martorana, E.; Fischer, S. und Kleemann, S.: *Einflüsse auf die Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse von ASA-Emulsionen*. Wochenblatt für Papierfabrikation 136 (8), 2008, S. 392-401.
- [14] Bähr, E.: *Leimung mit System – ASA*. Wochenblatt für Papierfabrikation 129 (17), 2001, S. 1112-1116.

- [15] Fernandes, S. und Duarte, A.P.: *Influence of wet-end variables on the sizing efficiency of ASA on fine papers produced with Eucalyptus globulus kraft pulps*. Tappi Journal 5 (12), 2006, S. 17-23.
- [16] Farley, C.E.: *Use of alum to improve ASA sizing efficiency in alkaline paper*. TAPPI Papermakers Conference 1991.
- [17] Hoffmann, J.: *Reaktivleimungssysteme Teil 2 – Alkenylbernsteinsäureanhydrid*. Münchner Papierseminar Leimung, 2005, München, Prof. Dr. Stephan Kleemann.
- [18] Isogai, A.: *Retention behavior of alkenyl succinic anhydride size on handsheets*. Sen i Gakkaishi 56 (7), 2000, S. 328-333.
- [19] Isogai, A.; Nishiyama, M. und Onabe, F.: *Mechanism of retention of alkenyl succinic anhydride (ASA) on pulp fibers at wet-end of papermaking*. Sen i Gakkaishi 52 (4), 1996, S. 195-201.
- [20] Jaycock, M.J.; Meredew, C.J. und Roberts, J.C.: *Paper sizing composition containing alkenyl succinic anhydride with long storage life and good workability*. Patent WO 2000020686, 2000, UK, Raisio Chemicals.
- [21] Tsunekawa, K.; Kasuga, K.; Tadaki, K. und Numoto, H.: *The development of new ASA sizing agent and that systematized*. Japan Tappi Journal 61 (2), 2007, S. 43-47.
- [22] Isogai, A.: *Mechanism of paper sizing by alkylketene dimers*. Journal of Pulp and Paper Science 25 (7), 1999, S. 251-256.
- [23] Seo, W.-S. und Cho, N.-S.: *Effect of water content on cellulose/AKD reaction*. Appita Journal 58 (2), 2005, S. 122-126.
- [24] Isogai, A.: *Special feature: Trends in studies of new chemicals for papermaking and in developing new products - Technological and research trends in paper sizing*. Japanese Journal of Paper Technology 45 (7), 2002, S. 1-7.
- [25] Isogai, A.: *The reason why the reactive chemical structure of alkenyl succinic anhydride is necessary for efficient paper sizing*. Sen i Gakkaishi 56 (7), 2000, S. 334-339.
- [26] Nishiyama, M.; Isogai, A. und Onabe, F.: *Structures of alkenyl succinic anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheets*. Sen i Gakkaishi 52 (4), 1996, S. 180-188.
- [27] Nishiyama, M.; Isogai, A. und Onabe, F.: *Roles of reactive alkenyl succinic anhydride (ASA) in paper sizing*. Sen i Gakkaishi 52 (4), 1996, S. 189-194.
- [28] Wang, D.-Q.; Hu, K.-T. und Song, S.-Y.: *Chemical change of ASA in sizing process*. China Pulp and Paper 25 (1), 2006, S. 12-16.

- [29] DIN EN ISO 5269-2: *Faserstoffe - Laborblattbildung für physikalische Prüfungen - Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren, 2004.*
- [30] Martorana, E.; Fischer, S. und Kleemann, S.: *Quantitative analysis of synthetic sizing agents (ASA / AKD) using NIR spectroscopy.* Nordic Pulp and Paper Research Journal 24 (3), 2009, S. 335-341.
- [31] Isogai, A.: *Effect of Cationic Polymer Addition on Retention of Alkylketene Dimer.* Journal of Pulp and Paper Science 23 (6), 1997, S. 276-281.
- [32] Böttorff, K.: *AKD sizing mechanism: a more definitive description.* Tappi Journal 77 (4), 1994, S. 105-116.
- [33] Isogai, A.: *On the mechanisms of AKD retention and sizing.* Appita Journal 52 (1), 1998, S. 71-76.
- [34] Odberg, L.; Lindström, T.; Liedberg, B. und Gustavsson, J.: *Evidence for beta-ketoester formation during the sizing of paper with alkylketene dimers.* Tappi Journal 70 (4), 1987, S. 135-139.
- [35] Sundberg, K.; Holmbom, B., et al.: *Determination of ASA in pulp and paper samples by gas chromatography.* Scientific and technical advances in the internal and surface sizing of paper and board. Pira international conference, 1999, Florence.
- [36] Laitinen, R.: *Development of LC-MS and Extraction Methods for the analyses of AKD, ASA, and Rosin Sizes in Paper Products.* Diss. Lappeenranta University of Technology, ISBN 952-214-328-6, 2006.
- [37] Porkert, S.; Martorana, E. und Kleemann, S.: *Untersuchungen zu Wechselwirkungen bei der AKD-Leimung,* Diplomarbeit Hochschule München, Verfahrenstechnik Papier und Verpackung, Papiertechnik, 2009.