

M. Weiser, I. Greiffenberg

Steuerung der Produkteigenschaften hochabdeckender Striche für den Inkjetdruck durch den Einsatz und die Dispergierung gefällter Silika mit Unterstützung von Online-Analysemethoden zur Prozesskontrolle (GeSiDisp)

Mai 2023

Papiertechnische Stiftung (PTS)
Pirnaer Str. 37
01809 Heidenau
www.ptspaper.de

Download-Information:
Diese Studie steht auf der Homepage der PTS zum Download bereit:
www.ptspaper.de/forschungsdatenbank

Ansprechpartner:

Ina Greiffenberg
Telefon: 03529 551-715
E-Mail: ina.greiffenberg@ptspaper.de

Marc Weiser
Telefon: 09287-99880-18
E-Mail: m.weiser@skz.de

Papiertechnische Stiftung (PTS)
Pirnaer Str. 37
01809 Heidenau

SKZ-KFE gGmbH
Friedrich-Bergius-Ring 22
97076 Würzburg

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

Das Forschungsvorhaben IGF 21164 BG der AiF-Forschungsvereinigungen PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Industrielle
Gemeinschaftsforschung

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papierhersteller, Papierverarbeiter, Messtechnik sowie Zulieferindustrie für ihre Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
2	Stand Forschung und Entwicklung.....	7
2.1	Prozessentwicklung Dispergierung von Silika	7
2.2	Interpartikuläre Wechselwirkung und deren Überwindung durch mechanische Beanspruchung	8
2.3	Herstellung von Pigmentdispersionen	8
2.4	Formulierung von Pigmentsuspensionen	10
2.5	Erhöhung der Druckgeschwindigkeit.....	11
2.6	Entwicklung Tinte-absorbierender Schichten	12
2.7	Einstellung des Penetrationsverhaltens.....	12
2.8	Theoretische Beschreibung des Penetrationsverhaltens	13
2.9	Druckqualität in Abhängigkeit vom Penetrationsverhalten	13
3	Lösungsweg zum Erreichen der Ziele	15
3.1	Konzept des Forschungsvorhabens	15
3.2	Arbeitshypothesen	15
4	Durchgeführte Arbeiten.....	17
4.1	Auswahl, Beschaffung und Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	17
4.2	Screening und Charakterisierung der Dispergierhilfsmittel.....	18
4.3	Endeigenschaften auf Papier	19
4.4	Dispergierversuche.....	21
4.5	Online-Analysemethoden	22
4.6	Technikumsversuche.....	23
4.7	Curtain Coating.....	23
4.8	Wesentliche angewandte Messmethoden – Oberflächenanalytik	24
4.8.1	Rauheit.....	24
4.8.2	Strichporosität: Quecksilberporosimetrie.....	24
4.8.3	Wasserkontaktwinkel und Oberflächenenergie	25
4.9	Inkjet-Bedruckbarkeit.....	25
4.9.1	Bewertung der Codierbarkeit mittels DoD-Drucker.....	25
4.9.2	4-Farbendruck	27
4.9.3	Bleeding & Wicking.....	27
5	Ergebnisse	29
5.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien.....	29
5.2	Screening und Charakterisierung der Dispergierhilfsmittel.....	31
5.3	Einsatz verschiedener Dispergierprozesse	33

5.4	Online Analysemethoden des Dispergierprozesses	41
5.4.1	Online-Messung mittels gekoppelter DLS und IPAS-Sonde	41
5.4.2	Online-Messung mittels Turbiscan	43
5.5	Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Papiere	44
5.6	Technikumsversuche	48
5.6.1	Dispergierversuche im Technikumsmaßstab	48
5.6.2	Streichversuche mittels Curtain Coater	51
5.7	Herstellung der Silika-Pigmente über Fällungsreaktion	51
5.8	Methodenentwicklung zur Quecksilberporosimetrie	52
5.9	Bewertung der Streichversuche mittels Curtain Coater	59
5.9.1	Bewertung der Oberflächen	59
5.9.2	Rauheit	62
5.9.3	Oberflächenenergie	63
5.9.4	Bewertung der Codierbarkeit mittels DoD-Drucker	64
5.9.5	Ergebnisse des 4-Farbendruck – Farbdichte	65
5.9.6	Bleeding & Wicking	65
5.9.7	Zusammenfassung der Streichversuche mittels Curtain Coater	67
5.10	Ökologische Aspekte	67
6	Schlussfolgerungen	69
7	Anhang	71
8	Literaturverzeichnis	108
9	Abbildungsverzeichnis	111
10	Tabellenverzeichnis	113

Abkürzungsverzeichnis

DLS	dynamische Lichtstreuung
DoD	Drop on Demand
DOMAS	Digital Optical Measurement and Analysis System
Fa.	Firma
HSI	High-Speed-Inkjetdruck
IPAS	Inline Partikel Analyse Systems
IRL	Tinte- absorbierenden Schichten“ (Ink receiving layers)
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
pbA	projektbegleitender Ausschuss
REM	Rasterelektrodenmikroskopie
SDS	Natriumlaurylsulfat oder Natriumdodecylsulfat, auch SLS oder SDS (englisch: sodium lauryl sulfate)
TEOS	Tetraethylorthosilikat

1 Einleitung

Ob als grafische Papiere für Druck- und Schreiberzeugnisse, Verpackungspapiere und -kartone, Hygienepapiere, wie z. B. Toilettenpapier oder Papierhandtücher, oder als technische Spezialpapiere, für z. B. Filter oder Banknoten, haben Papiere eine, in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens und Arbeitens, enorme Bedeutung. Um hochqualitative Papiere für technologische Prozesse und Produkte herzustellen, müssen diese in ihrer Struktur und Oberfläche mit dem sogenannten Papierstrich veredelt werden. Dabei handelt es sich in der Regel um wässrige Suspensionen, in denen vor allem Pigmente und Füllstoffe enthalten sind, aber auch chemische Bindemittel, Hilfsstoffe und funktionelle Additive, welche dem Papier seine speziellen Eigenschaften verleihen. Der Vormarsch des Inkjetdrucks, nicht nur für Kleinserien, sondern auch für Großauflagen von über 5000 Exemplaren, konnte in den letzten Jahren sogar dem klassischen Offsetdruck sowohl im Druckvolumen als auch in der Qualität Konkurrenz machen. Die Einsatzmöglichkeiten liegen dabei bei Zeitschriften, Prospekten, Katalogen, Flyern, Direct Mailings sowie Zeitungen und Büchern. Dank der Digitaltechnologie werden die genannten Anwendungen dahingehend interessant, dass sie durch einen Mehrwert wie Personalisierung, Individualisierung, White Paper Factory, Print on Demand oder Inline Finishing angereichert werden. Der Strich solcher Papiere und Kartone muss besondere Anforderungen hinsichtlich der Partikelstruktur, der Zusammensetzung und der Porosität erfüllen.

Dieses Projekt kombiniert die gezielte Steuerung und Einstellung hochabdeckender Striche für den Inkjetdruck in den Bereichen Grafik, Verpackung und smarte Anwendungen (leitfähige Strukturen auf Papier) mit der Herstellung und Online-Analyse von optimierten Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten auf der Basis von gefällten Silika (z. B. 47 % gegenüber sonst üblichen 25 %) [1]. Diese sind in Bezug auf ihre durch die spezielle Nassmahlung erhaltenen Eigenschaften (hohe relative Oberfläche) den sonst eingesetzten pyrogenen Silika gleichwertig, bieten durch die Dispersionsform in Hinblick auf die Weiterverarbeitung aber entscheidende Vorteile. Sowohl für pyrogene Silika als auch für gefällte Silika ist der Ausgangsstoff kristallines Siliziumdioxid (Sand). Während die pyrogenen Silika unter hohem Energieaufwand durch Flammenpyrolyse hergestellt werden, entstehen die gefällten Silika durch den energetisch günstigeren Fällungsprozess aus silikathaltigen Lösungen.

Durch die geplante Entwicklung hochqualitativer und kostengünstiger Produkte und Zwischenprodukte, auf Basis von gefällten Silikas, profitieren alle Beteiligten der Produkt- und Prozesskette, angefangen von Rohstofflieferanten, über Maschinenhersteller, Streichfarbenhersteller und Papierbeschichter bis hin zu Anbietern von Analysegeräten, sowie Weiterverarbeitern und Endkunden. Damit ergibt sich ein branchenübergreifendes Interesse, welches einerseits durch

die Tätigkeitsfelder der beteiligten PTS (Papiertechnologien) und des SKZ (Formulierung, Dispergierung und Charakterisierung von Suspensionen) und andererseits durch die an der Wertschöpfungskette beteiligten Unternehmen des projektbegleitenden Ausschusses verdeutlicht wird.

2 Stand Forschung und Entwicklung

2.1 Prozessentwicklung Dispergierung von Silika

Im Vorfeld des Projekts wurden grundlegende Untersuchungen hinsichtlich der Dispergierbarkeit gefällter Silika durchgeführt. Dabei wurden an der Forschungsstelle 1 (SKZ) wässrige Suspensionen mit gefällten Silikas hergestellt, welche mit Hilfe von Dispergieraggregaten zerkleinert und dispergiert wurden. Bei den Dispergierprozessen handelte es sich um einen Ultraschallhomogenisator und um eine Kolloidmühle. Die hergestellten Dispersionen wurden mittels Laserbeugung hinsichtlich ihrer Partikelgröße analysiert. Abbildung 1 zeigt sowohl bei der Kolloidmühle als auch beim Ultraschallhomogenisator eine deutliche Abnahme der Partikelgröße mit zunehmendem Energieeintrag.

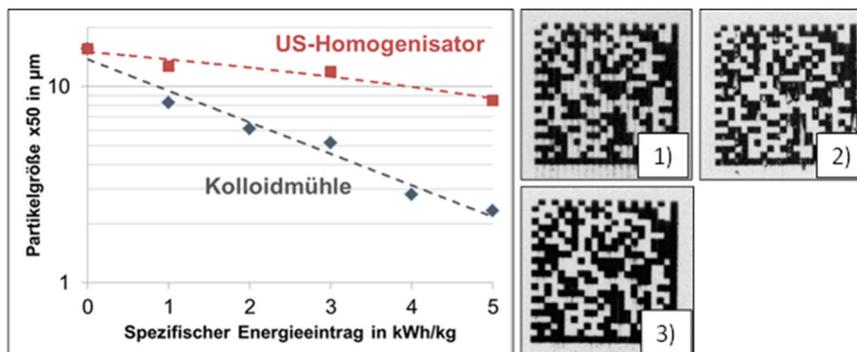


Abbildung 1: links) Darstellung des Dispergierfortschritts in Abhängigkeit von der eingetragenen Energie; rechts) Ergebnisse der Bedruckbarkeitsuntersuchungen: 1) pyrogene Silika, 2) gefällte Silika, 3) dispergierte gefällte Silika.

Ausgehend von diesen ersten vielversprechenden Ergebnissen bestand Entwicklungspotenzial für weitere Untersuchungen, da die Partikelgröße noch weit von der üblichen Feinheit ($< 1 \mu\text{m}$) entfernt ist.

Die hergestellten Dispersionen wurden anschließend an der Forschungsstelle 2 (PTS) auf Papier gestrichen, mit einem High-Speed-Inkjet (HSI)-Druckstand bedruckt und schließlich die Druckqualität untersucht. Die Ergebnisse wurden mit Referenzprodukten (gefällte und pyrogene Silika) verglichen. Wie in Abbildung 1 zu sehen, sind bereits mit dem bloßen Auge erkennbare Qualitätsverbesserungen durch die Dispergierung von gefällter Silika zu erkennen. Diese Qualitätsverbesserung konnte auch mit Hilfe der zur „Präzertifizierung“ angewendeten Data Matrix Codes nach PTS-Methode PTS-DF 103/2022 quantifiziert werden [2]. Dabei wurden auf die einzelnen gestrichenen Substrate mit einer definierten Tintenmenge Data Matrix Codes gedruckt und nach einer festgelegten Zeit gekontert. Je höher die Druckqualität, desto besser ist der Data Matrix Code für das Analysegerät lesbar und umso höhere Bewertungen erhalten die jeweiligen Ausdrücke. Vergleichbare Qualität zu pyrogenen Silika konnte jedoch noch nicht er-

reicht werden. Dies zeigt, dass in diesem Punkt noch deutliches Entwicklungspotenzial vorhanden ist.

Die Vorversuche hinsichtlich der Dispergierbarkeit gefällter Silika haben eine grundlegende Machbarkeit gezeigt und waren sehr erfolgversprechend. Daraus ergab sich ein deutlicher Bedarf für die Entwicklung eines wirtschaftlichen Verfahrens und einer geeigneten Formulierung.

2.2 Interpartikuläre Wechselwirkung und deren Überwindung durch mechanische Beanspruchung

Bei Dispergier- bzw. Zerkleinerungsprozessen ist das Ziel, Partikelgruppen oder Einzelpartikel zu zerteilen. Partikelgruppen lassen sich anhand der Art der Verbindung zwischen den Partikeln in zwei Gruppen einteilen, in Agglomerate und Aggregate. Bei Aggregaten handelt es sich um meist chemisch verbundene Partikelkollektive, deren Verbindung oft nur durch intensive Beanspruchung und hohe Beanspruchungsintensitäten getrennt werden kann. Dagegen sind Agglomerate Partikelkollektive, bei denen die Teilchen über physikalische Kräfte miteinander verbunden sind, wie z. B. bei gefällten Silika. Dabei können sowohl Einzelpartikel als auch Aggregate miteinander wechselwirken und Agglomerate bilden. In der Regel handelt es sich bei diesen Wechselwirkungen um Van-der-Waals-Kräfte. Bei der Erzeugung von Dispersionen ist es zunächst wichtig, die Einzelteilchen (Primärkörner oder Aggregate) räumlich voneinander zu trennen, sodass diese Kräfte nicht mehr wirken können. Anschließend muss verhindert werden, dass sich die Partikel wieder annähern können, sodass diese Kräfte wieder wirken.

Zur Überwindung dieser Wechselwirkungen können unterschiedliche Arten von Beanspruchungen genutzt werden. Diese lassen sich in drei Bereiche unterteilen: Beanspruchung zwischen zwei Werkzeugen, Beanspruchung an einem Werkzeug und Beanspruchung in Scherströmungen. Die häufigsten mechanischen Beanspruchungsarten sind Scherung (z. B. in Rotor-Stator-Dispergierern), Druckbeanspruchung (z. B. in Walzwerken), Prall (z. B. in Rührwerkskugelmühlen), Turbulenz (z. B. in Hochdruckhomogenisatoren) und Kavitation (z. B. durch Ultraschall-Homogenisatoren). Eine klare Trennung der Beanspruchungsarten in den Prozessräumen ist dabei allerdings nicht möglich, da es immer zur Überlagerung verschiedener Beanspruchungsarten kommt.

2.3 Herstellung von Pigmentdispersionen

Der Einsatz der verschiedensten Dispergiermaschinen für die Herstellung von Farben und Pigmentpräparationen ist seit langem bekannt und in zahlreichen Veröffentlichungen umfassend beschrieben [2, 3, 4, 5]. Die in der Industrie am häufigsten und flexibelsten eingesetzten Ma-

schinen sind Dissolver, die disperse und kontinuierliche Phase miteinander in Kontakt bringen und die disperse Phase im kontinuierlichen Medium fein verteilen.

Für eine intensive und effektive Dispergierung werden Maschinen, die nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeiten, eingesetzt (Zahnkranzdispergierer oder Kolloidmühlen). Hier werden in dem engen Beanspruchungsspalt zwischen Rotor und Stator sehr hohe Scherkräfte übertragen. Es existieren bereits erfolgreiche Erfahrungen mit der Verarbeitung von agglomerierten Feststoffen mit nanoskaligen Primärpartikeln, auch bei der Verarbeitung pyrogener Silika [6, 7, 8].

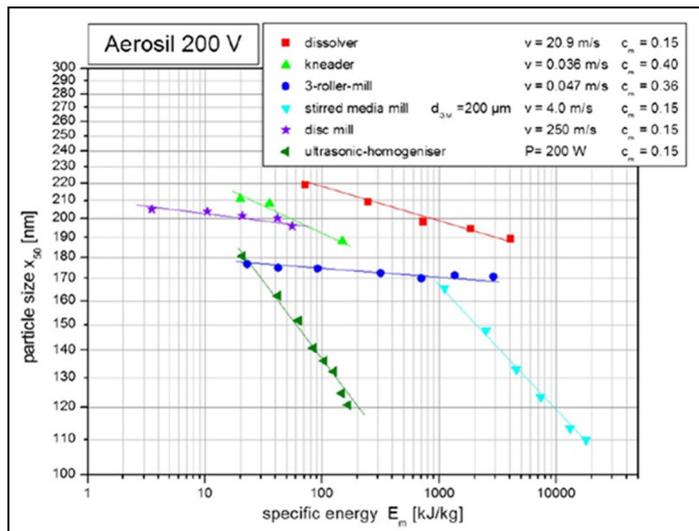


Abbildung 2: Darstellung der Partikelgröße (Median x_{50}) eines pyrogenen Silika-Pigments in Abhängigkeit von Dispergieraggregat und spezifischem Energieeintrag [9]

Bei der Verarbeitung von nanoskaligen Partikelsystemen treten sehr starke interpartikuläre Wechselwirkungen auf, die zu einer sehr großen Agglomeratfestigkeit führen, die durch Scherkräfte oftmals nicht ausreichend überwunden werden können. In diesen Fällen ist es nötig, aktive Zerkleinerungswerkzeuge einzusetzen. In Rührwerkskugelmühlen werden durch die starke Beschleunigung von Mahlkörpern hohe Beanspruchungsenergien übertragen und durch Prall und Scherung die Agglomerate zerteilt. Verschiedene Arbeiten zeigen, dass sich die Rührwerkskugelmühle für die Verarbeitung von pyrogenen Silika, neben dem Ultraschallhomogenisator, sehr gut eignet [10, 9]. Diese Art von Homogenisatoren geben über eine angeschlossene Sonotrode Ultraschallwellen in das umgebende Medium ab. Hierbei können bei Frequenzen der Sonotrodenschwingung von mehr als 20 kHz Leistungseinträge von mehreren Zehntausend Watt erreicht werden. Im Kavitationsfeld unterhalb der Sonotrodenstirfläche erfahren Partikel bzw. Agglomerate zunächst intensive Beanspruchungen durch Scherkräfte und Turbulenz. Jedoch kann es bei leistungsstarken Ultraschallhomogenisatoren auch zur Echtzerkleinerung kommen. Aktuelle Arbeiten berichten von erfolgreichen Versuchen zum Dispergieren pyrogener Silika, wobei ähnliche Ergebnisse erzielt werden wie mit einer Rührwerkskugelmühle [9, 11, 12].

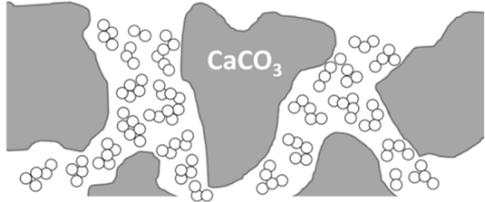
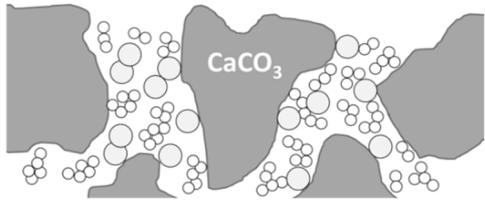
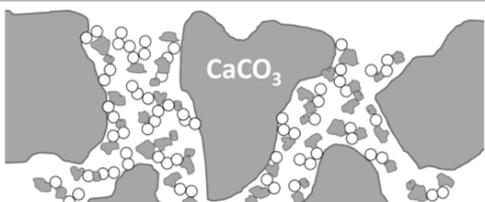
Da eine gezielte Einstellung einer speziellen Partikelgrößenverteilung schwierig ist, ist es notwendig, Online-Analysemethoden einzusetzen. Damit können einerseits die Prozesse sehr gut überwacht und untersucht werden und andererseits können sehr flexibel Optimierungen durchgeführt werden.

2.4 Formulierung von Pigmentsuspensionen

Gefällte Silika weisen im Unterschied zu pyrogenen keine natürliche hohe Porenstruktur auf. Durch die Flammenpyrolyse verschmelzen bereits gebildete Primärteilchen zu Aggregaten, welche sich nachfolgend aufgrund ihrer „Würmchen“-Struktur zu hochporösen Agglomeraten verbinden. Diese natürliche Porosität wird bei der Formulierung von Streichsuspensionen ausgenutzt, um eine gewünschte Porosität des Strichs zu erzeugen. Dabei lagern sich diese hochporösen Strukturen zwischen die Calciumcarbonatpartikel, welche ein Grundbestandteil solcher Streichfarben sind, an.

Gefällte Silika bieten grundlegend betrachtet zunächst die gleiche Ausgangssituation wie pyrogene, hinsichtlich Primärteilchen und chemischer Struktur. Sie liegen allerdings in ihrer Primärstruktur vor und agglomerieren erst beim Trocknen stark zu großen, „haufenartigen“ Agglomeraten. Die Herausforderung hierbei ist nun, die Agglomerate so entsprechend zu dispergieren und zu zerteilen, dass ebenfalls eine mikroporöse Struktur entsteht.

Tabelle 1: Unterschiedliche Möglichkeiten der Porenerzeugung mittels Silika-Partikel

	Mikroporosität durch flockulierte gefällte Silikas
	Einsatz unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen flockulierter gefällter Silikas
	Einsatz von submikronem/nanoskaligem CaCO ₃ zur Erzeugung der Porenstruktur

Allein durch die Dispergierung ist dies schwer zu erreichen, da es zur Reagglomeration kommt. Daher müssen durch Netz- und Dispergierhilfsmittel repulsive und stabilisierende Kräfte erzeugt werden, um einerseits die Reagglomeration und andererseits eine Sedimentation zu verhindern. Dies kann durch sterische, elektrostatische oder elektrosterische Stabilisatoren erreicht werden [13]. Für die Stabilisierung wässriger Silikadispersionen sind sowohl sterische als auch elektrostatische Stabilisatoren bzw. Dispergierhilfsmittel bekannt. Auch kommen organische kationische Polymere, wie z. B. p-DADMAC, als Stabilisator zum Einsatz. [14, 15, 16]. Die Anwendung von Aminosilanen stellt einen einfachen und kostengünstigen Ansatz dar [17]. Für die Stabilisierung von zumeist auf Calciumcarbonat basierenden Papierbeschichtungen werden derzeit überwiegend anionisch geladene Polymerisole eingesetzt. Da diese Art der Stabilisierung erfolgreich industriell angewendet wird, soll der Ansatz auch für dieses Projekt verfolgt werden.

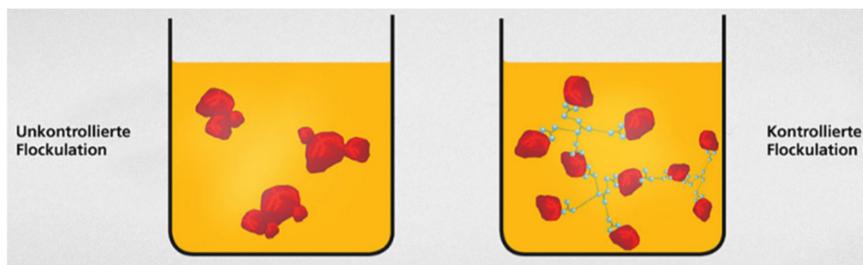


Abbildung 3: Kontrollierte und unkontrollierte Flockulation [18]

Neben den klassischen Netz- und Dispergieradditiven gibt es auch die Gruppe der kontrolliert-flockulierenden Additive. Dabei handelt es sich um niedermolekulare Dispergieradditive mit mindestens zwei bis drei Haftgruppen, die räumlich gut voneinander getrennt sind. Diese können direkt oder über weitere Additivmoleküle Brücken zwischen den Pigmentteilchen ausbilden und auf diese Weise größere flockenähnliche dreidimensionale Netzwerkstrukturen aufbauen. Die Größe und Stabilität solcher „Flockulate“ wird durch die Eigenschaften des Additivs bestimmt, d. h. durch die Wechselwirkungen Additiv-Additiv und Additiv-Pigment (Abbildung 3).

2.5 Erhöhung der Druckgeschwindigkeit

Da Silika hervorragende Eigenschaften aufgrund ihrer inneren Struktur mitbringen, besteht der Bedarf, diese so zu verarbeiten, dass sie für hochwertige Inkjetpapiere eingesetzt werden können. Je nach Pigmenttyp werden zum Teil spezifische Oberflächen von bis zu mehreren Hundert Quadratmetern pro Gramm Feststoff erreicht. Diese spezielle Struktur prädestiniert sie für die Anwendung in der relativ jungen Technologie des Digitaldrucks, insbesondere für den HSI-Druck.

Durch den enormen Fortschritt in der Entwicklung der Druckkopftechnologien für HSI-Drucker ist es möglich geworden, mit sehr hohen Geschwindigkeiten (bis zu 4000 A4-Seiten pro Minute)

zu drucken [19]. Die erreichbaren Druckgeschwindigkeiten werden jedoch von den Eigenschaften des Papiers begrenzt. Da die verwendeten Tinten einen sehr hohen Anteil an niedrigviskosen Lösungsmitteln, wie Wasser oder Glykol, aufweisen, muss das Papier in der Lage sein, das Lösungsmittel mit hoher Geschwindigkeit aufzunehmen. Darüber hinaus muss das Papier auch eine geeignete Kapazität aufweisen, um das Lösungsmittel zu absorbieren. Um die Druckgeschwindigkeit weiter erhöhen zu können und die Qualität nicht zu beeinträchtigen bzw. noch zu verbessern, ist es nötig diese Absorptionseigenschaften [20, 21] zu optimieren.

2.6 Entwicklung Tinte-absorbierender Schichten

Um diese Anforderung erfüllen zu können, wurde in den letzten Jahren die Erforschung von „Tinte- absorbierenden Schichten“ (IRL=Ink receiving layers) intensiviert. Diese IRL können über zwei unterschiedliche Herangehensweisen verwirklicht werden [22]. Zunächst sind hier quellbare Schichten zu nennen, die in der Lage sind, die Lösungsmittel zu absorbieren und darüber hinaus die Tintenpigmente in ihrer Matrix zu fixieren [23]. Zum Einsatz kommen hier z. B. Styrol-Butadien oder Styrol-Acrylat-Latices, Polyvinylalkohole oder Polymere mit ähnlichen Eigenschaften [23]. Ein Nachteil des Einsatzes dieser Polymere ist jedoch die Veränderung der Oberflächenstruktur und der Oberflächenenergie, wodurch auch das Benetzungsverhalten durch die Tinten verändert wird [23].

Der zweite Lösungsweg führt über mikroporöse Schichten, welche vor allem aus amorphen Silika-Pigmenten bestehen, die eine sehr hohe innere Oberfläche aufweisen [23]. Diverse Qualitäten dieser Pigmente werden heutzutage in vielen Industriebereichen eingesetzt. Die bevorzugt eingesetzten pyrogenen Sorten weisen zwar sehr gute Absorptionseigenschaften auf [24, 25], sind jedoch verhältnismäßig teuer, was einer kostengünstigen Anwendung im HSI-Druck entgegensteht. Jedoch ermöglichen es diese nano- bis mikroporösen Materialien, die Kapazität und die Absorptiongeschwindigkeit der IRL zu erhöhen und somit die Tintenpigmente schnell auf der Oberfläche zu fixieren.

2.7 Einstellung des Penetrationsverhaltens

Eine optimale Einstellung der Absorptionskinetik und der Kapazität des IRL ist notwendig, um die bestmögliche Druckqualität erreichen zu können. Dabei wird derzeit erforscht, welche Parameter der Beschichtung sich auf das Penetrationsverhalten auswirken. So gibt es konkurrierende Modelle, wonach entweder die Absorptiongeschwindigkeit steigt, wenn der Porenradius zunimmt, [26] bzw. der Porenradius sinkt [27]. Beide Effekte nebeneinander konnten durch die Erzeugung einer bimodalen Porengrößenverteilung in der Strichschicht beobachtet werden [28]. Feine Poren erlaubten die schnelle Flüssigkeitsaufnahme, größeren Poren waren dagegen für die Kapazität der Beschichtung verantwortlich. Die Anpassung der Porengrößen und deren Ver-

teilung sind jedoch noch nicht ausreichend erforscht. Ebenso erfordert das Erzeugen einer bimodalen Porengrößenverteilung die Zugabe nanoskaliger Pigmente [28, 29, 30, 25]. Zumeist sind diese Pigmente aber sehr aufwändig zu erzeugen, teuer und erlauben nur niedrige Feststoffgehalte beim Erzeugen von Dispersionen. Durch den Einsatz von Zerkleinerungs- und Dispergierprozessen ist es möglich, eine bimodale Partikelgrößenverteilung zu erzeugen, wobei die nanoskaligen Pigmente direkt in der Dispersion generiert werden und neben den mikroskaligen Pigmenten existieren. Außerdem erlauben genau abgestimmte Dispergierprozesse eine Verarbeitung von höheren Feststoffgehalten.

2.8 Theoretische Beschreibung des Penetrationsverhaltens

Die Einstellung der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung ist mit Hilfe der Zerkleinerungs- und Dispergierprozesse möglich. Damit diese Prozesse zur genauen Einstellung der Absorptionskinetik für HSI dienen können, wären jedoch jeweils empirische Versuchsreihen nötig. Um auf diese Experimente verzichten zu können bzw. diese auf ein Minimum zu reduzieren, ist es möglich, die Ergebnisse mit Hilfe theoretischer Beschreibungen vorherzusagen, wodurch sich bereits im Vorfeld zur Entwicklung von Papierstrichen die erfolgversprechendsten Zusammensetzungen auswählen lassen. Dies führt zu einer Verkürzung der Entwicklungszeit bei gleichzeitiger Kosteneinsparung.

Bezüglich der Modellierung des Eindringverhaltens von wasser- und mineralölbasierten Druckfarben liegen in der Forschungsstelle 2 bereits umfangreiche Erfahrungen vor [31, 32, 33]. Modellierungen auf Basis der Finite-Elemente Methode (FEM) und Modelle auf Basis der Bosanquet Gleichung wurden bereits erfolgreich praktisch angewandt, wobei letzterer Ansatz aufgrund seiner relativen Einfachheit schneller akzeptable Vorhersagen liefern kann.

2.9 Druckqualität in Abhängigkeit vom Penetrationsverhalten

Trifft Tinte auf der Oberfläche des Substrats auf, findet eine selektive Absorption der Tintenbestandteile in die Beschichtung statt. Hierbei sollen sich das Lösungsmittel und die Tintenpartikel möglichst voneinander trennen [27, 34]. Dieses Penetrationsverhalten sowie die Kapazität der mikroporösen Sichten sind sehr stark von der Porenstruktur der Oberfläche und des Substrats abhängig [35]. Dabei überwiegen in der ersten Sekunde nach dem Auftreffen der Tinte die kapillaren Kräfte, die das Lösungsmittel in die Beschichtung ziehen. Je nach Geschwindigkeit, mit der diese Absorption erfolgt, bildet sich ein mehr oder weniger dicker „Filterkuchen“ aus Tintenpigmenten auf der Oberfläche aus. Ein Teil der Pigmente gelangt jedoch auch in die mikroporöse Schicht hinein [34]. Ist die Absorptionsgeschwindigkeit zu gering, kommt es zu diversen Fehlerbildern wie „bronzing“, „inter-color-bleeding“, „wicking“, „feathering“ oder nicht zuletzt auch einem Verschmieren des Druckes, da die Tinte sich durch die lange Verweildauer in der

flüssigen Phase unkontrolliert ausbreiten kann [36, 26]. Gleichermaßen kann jedoch eine zu hohe Absorptionsgeschwindigkeit dazu führen, dass keine komplette Farbdeckung zustande kommt, da sich die Tintentropfen zu wenig ausbreiten können („dot-gain“). Zusätzlich kann es zum Durchschlagen der Tinte kommen, wodurch das Druckbild auf der Rückseite des Papiersubstrats zu sehen ist [37].

Die Druckqualität ist also, auch im Hinblick auf die Fehleranfälligkeit der Papiere, maßgeblich von der optimalen Abstimmung der Beschichtung auf die Tinten abhängig.

Es sind in der Literatur keine Studien zu finden, die sich grundlegend mit dem Zusammenhang von Dispersionsqualität und Stricheigenschaften von silikabasierten Papierstrichen beschäftigen. Daher besteht ein umfassender Bedarf, diese Wissenslücke zu schließen.

3 Lösungsweg zum Erreichen der Ziele

3.1 Konzept des Forschungsvorhabens

Das Kernziel des Projektes bestand in der Entwicklung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur gezielten Steuerung der Produkteigenschaften hochabdeckender Striche für den Inkjetdruck. Einerseits sollten Formulierungen dahingehend entwickelt werden, dass durch den Einsatz gefällter Silika die herkömmlichen, teuren pyrogenen Silika ersetzt werden. Andererseits sollte durch spezielle Dispergierverfahren die Struktur des Partikelkollektivs sowohl in der Suspension als auch im endgültigen Strich für den Einsatz in hochwertigen Inkjetprodukten optimiert werden. Der Herstellungsprozess wurde durch den Einsatz und die Anpassung geeigneter Online- bzw. Inline-Analysemethoden überwacht, um die Möglichkeit einer späteren Prozesssteuerung zu schaffen. Die Suspensionseigenschaften wurden dahingehend optimiert und angepasst, um die Verarbeitung mittels Curtain Coating zu ermöglichen.

3.2 Arbeitshypothesen

Basierend auf dem Forschungsziel waren folgende Arbeitshypothesen aufgestellt worden:

1. Durch Dispergierung gefällter Silika in einer wässrigen Streichfarbenformulierung mittels geeigneter Dispergierverfahren lassen sich poröse Papierstriche für hochqualitative Inkjetpapiere herstellen. Im Vorteil zur Trockenvermahlung mittels Strahlmühle (Bsp. Evonik EXP 4115 [38]), findet der gesamte Herstellungsprozess bereits in der wässrigen Phase statt, was den Aufwand reduziert und die Gefahren durch mikro- und nanoskaligen Feinstaub verhindert. Weiterhin steht eine Vielzahl anderer Beanspruchungsarten (Scherung, Turbulenzen, Kavitation, Prall, Druck) zur Verfügung, um die gewünschten Ziele effizient zu erreichen.
2. Neben klassischen Netz- und Dispergieradditiven, die mittels elektrostatischer oder sterischer Abstoßung für eine Stabilität sorgen, werden kontrolliert flockulierende Additive eingesetzt, um durch die Ausbildung einer mehrdimensionalen Netzwerkstruktur mit den Partikeln die benötigte Porenstruktur im Papierstrich zu erzeugen.
3. Die Partikelgrößenverteilung und die Porosität der Silikas steuern die Absorptionskinetik des Striches. Die systematische Variation verschiedener Korngrößen in den Pigmentmischungen verbessert aufgrund der bi- bzw. multimodalen Porengrößenverteilungen die Trocknungszeit (HSI) und führt zu höherer Tintenaufnahme.
4. Das Curtain Coating von Streichfarben mit gefällten, dispergierten Silika erlaubt eine wirtschaftliche Produktion bei der Herstellung von Inkjetpapieren, da durch die gleichmäßige

Verteilung des Strichs eine hohe Abdeckung erreicht wird. Da es keinen direkten Kontakt zum Substrat und zu beweglichen Teilen gibt, gibt es auch keinen Verschleiß.

5. Durch den Einsatz von Online-Analysemethoden können Dispergierprozesse genauer und effizienter überwacht und gesteuert werden, wodurch solche Prozesse grundlegend optimiert werden können.

4 Durchgeführte Arbeiten

4.1 Auswahl, Beschaffung und Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Im Rahmen des AP 1 wurde eine Datenbasis auf der Grundlage von Referenz- und Ausgangsprodukten erfasst. Zunächst wurden verschiedene Produkte ausgewählt und charakterisiert, um die späteren Versuchsergebnisse bewerten und deren Erfolg beurteilen zu können. Dabei handelte es sich zum einen um verschiedene Produkte pyrogener und gefällte Silika, die bei der Papierveredlung typischerweise zum Einsatz kommen, und zum anderen Bindemittel. Zudem wurden zwei Circolit-Produkte eingesetzt. Dabei wird das in Mexiko entdeckte CSH-Mineral Xonotlit ($6 \text{ CaO} \times 6 \text{ SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$) synthetisch nachgestellt. Bei dem Vordispergat handelt es sich um ein unvermahlendes Circolit-Material. Es wurden sowohl der trockene Feststoff als auch verarbeitungsfertige Dispersionen untersucht. Als Unterscheidungsmerkmal dienten die Partikelgrößenverteilung bzw. die spezifische Oberfläche. Weiterhin wurden unterschiedliche Produkte gefällter Silika untersucht. Aus den trockenen gefällten Silika wurden Produkte ausgewählt, mit denen die weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Beschaffung erfolgte in Abstimmung mit, sowie aktiver Unterstützung durch den projektbegleitenden Ausschuss (pbA). Darüber hinaus erfolgten Informationsanfragen zu möglichen Strichzusammensetzungen.

Die Grundlage für die weiteren Untersuchungen stellte eine Rezeptur dar, die in Abstimmung mit beiden Forschungseinrichtungen festgelegt wurde. Diese eignete sich für die Anwendung als Papierstrich. Neben den Silikas sind noch Calciumcarbonat (CaCO_3), Bindemittel und ein Rheologieadditiv enthalten.

Nach Rücksprache mit verschiedenen Herstellern und pbA-Mitgliedern wurden folgende Produkte für die ersten Voruntersuchungen ausgewählt (siehe Tabelle 2):

Tabelle 2: Eingesetzte und untersuchte Produkte im Projektverlauf

Produkt	Handelsname	Hersteller	Eigenschaften
Calciumcarbonat	Hydrocarbonat 93 (HC 93)	Omya GmbH	Suspension
	Hydrocarbonat 50 (HC 50)		Pulver
Silika	Aerodisp W 7330N	Evonik Operations GmbH	Pyrogenes Silika, Suspension
	Köstropur 020308	Chemiewerk Bad Köst-ritz GmbH	Pulver
	Köstropur		Pulver
	Sipernat 22S	Evonik Operations GmbH	gefälltes Silika, Pulver
	Sipernat 50		gefälltes Silika, Pulver
Calcium-Silikat-Hydrat	Circolit	Cirkel GmbH & Co. KG	Pulver
	Circolit Vordispergat		Pulver
Bindemittel	Litex 5100	Synthomer	Dispersion
Rheologieadditiv	Sterocoll	BASF SE	Dispersion

4.2 Screening und Charakterisierung der Dispergierhilfsmittel

Um die Dispergierung und Zerteilung von Agglomeraten und Aggregaten zu unterstützen (Verbesserung der Benetzbarkeit) und die Reagglomeration der getrennten Partikel zu verhindern, wurde eine In-situ-Stabilisierung angestrebt. Dabei wurden Dispergierhilfsmittel bzw. Stabilisatoren vor bzw. direkt während des Dispergierprozesses eingesetzt. Die Auswahl geeigneter und kommerziell verfügbarer Dispergierhilfsmittel erfolgte in Abstimmung mit möglichen Einflüssen auf die Endeigenschaften des Papiers (Bedruckbarkeit, Druckbild).

Für die Bewertung der Stabilisierung der Dispersionen wurde ein Screening anhand des Zeta-Potentials durchgeführt. Dazu wurden Testdispersionen mittels dual-asymmetrischer Zentrifuge (Speedmixer, Fa. Hausschild) hergestellt und anschließend durch Strömungspotentialmessungen (Stabino, Fa. Particle Metrix) charakterisiert. Die Spannung, welche bei der Strömungspotentialmessung bestimmt wird, ist proportional zum Zeta-Potential der Partikel. Mit Hilfe einer entsprechenden Kalibrierung kann das Messsignal als Strömungspotential bzw. Zeta-Potential umgerechnet werden.

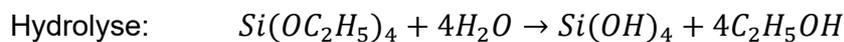
Aus der Literatur ist bekannt, dass durch Zugabe von Natriumlaurylsulfat (auch Natriumdodecylsulfat (SDS)) die Stabilität von wässrigen Silika-Suspensionen beeinflusst werden kann [39]. Dies wurde über eine Messreihe mit den gefällten Silikas getestet. Darüber wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Stabilität der Suspensionen untersucht.

4.3 Endeigenschaften auf Papier

In dem Arbeitspaket wurden Zusammenhänge zwischen den Dispersionseigenschaften und den Endeigenschaften des Papierstrichs hergestellt. Dazu wurden die festgelegten Materialien pyrogenes Silika Aerodisp W 7330N, gefälltes Silika Sipernat 22S und selbsthergestelltes Silikas miteinander verglichen.

Für die Herstellung von gefällten Silikas wurde der Stöber Prozess angewandt. Unter definierten Bedingungen können dabei monodisperse Silika-Partikel hergestellt werden, was einen direkten Einfluss der Partikelgröße der gefällten Silika ohne weitere Dispergierung zulässt. Gemäß Stöberprozess wurden dabei Tetraethylorthosilikat (TEOS), Ammoniak, Wasser und Ethanol benötigt, um durch Hydrolyse und Kondensation die Partikel zu gewinnen. [40]

Die Reaktionen finden wie folgt statt:



Bei den Versuchen wurde die Temperatur variiert, um die Partikelgrößenverteilung zu beeinflussen. In der Theorie können Partikelgrößen zwischen 50 und 900 nm erreicht werden. [40] Umso größer die Temperatur dabei eingesetzt wird, umso kleiner können die Partikel eingestellt werden.

In der Abbildung 4 ist der Herstellungsprozess schematisch aufgezeigt. Ammoniak dient bei diesem Prozess als Katalysator, zudem wurde dadurch der pH-Wert in den alkalischen Bereich verschoben. Das TEOS dient als Siliziumquelle.

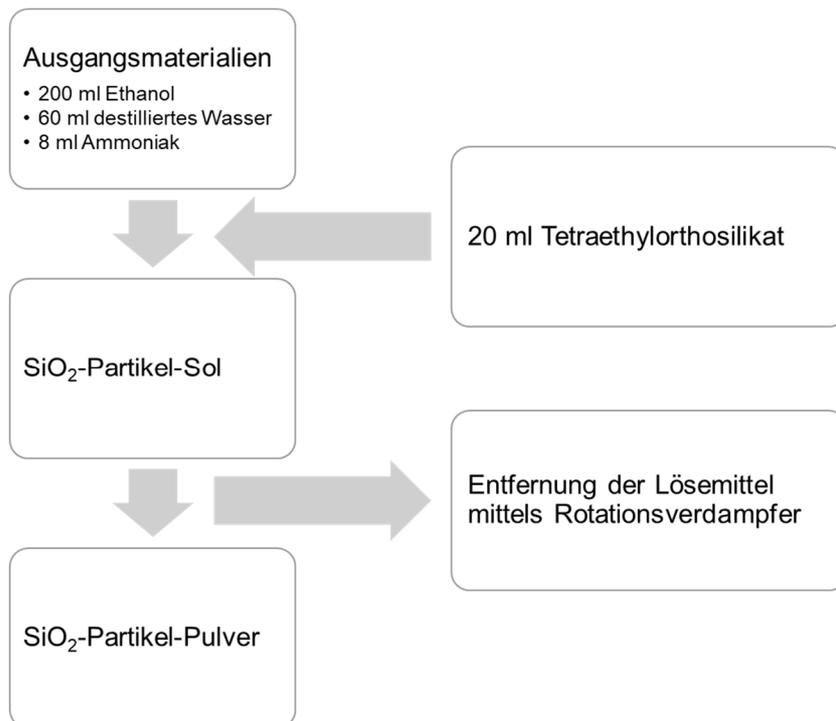


Abbildung 4: Herstellungsprozess der Silika-Partikel mittels Stöber-Prozess [40]

Im ersten Schritt wurden die Ausgangsmaterialien unter Rühren in einem Rundkolben eingebracht und gemischt. Das TEOS wurde auf zwei Mengen aufgeteilt. Nach der ersten Zugabe wurde nochmals nach 30 min zudosiert. Insgesamt wurde das System 60 min gerührt.

In der Abbildung 5 ist beispielhaft die SiO₂-Partikel-Sole während der Herstellung gezeigt. Bereits bei diesem Verarbeitungsschritt ist zu erkennen, dass es sich um zwei unterschiedlich opake Lösungen handelt. Die Probe bei 75 °C zeigt sich noch leicht transparent. Nach den 60 min wurden der Ammoniak und das Ethanol mittels Rotationsverdampfer abgezogen, so dass eine Silika-Wasser-Suspension zurückblieb.

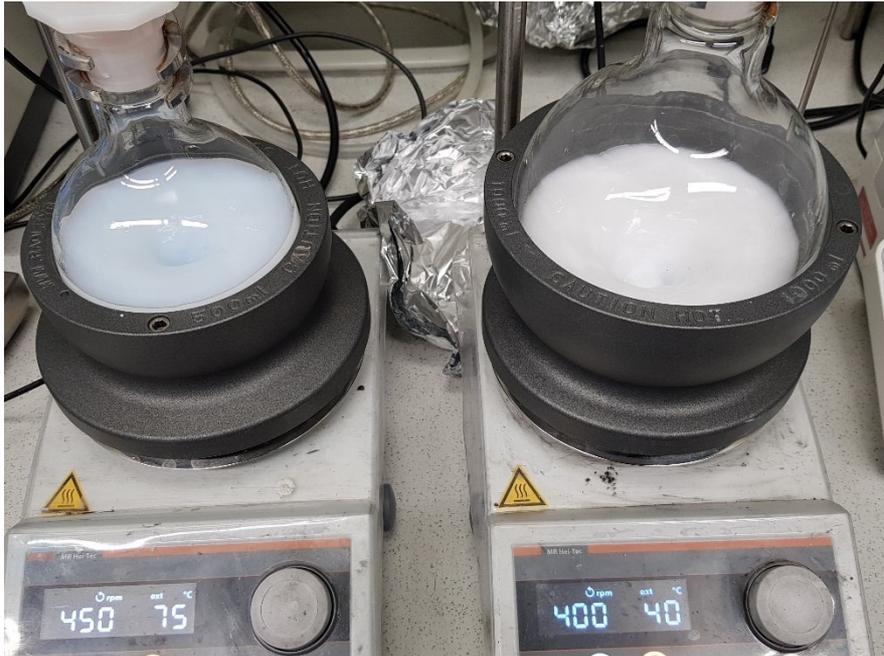


Abbildung 5: SiO₂-Partikel-Sol bei 75 °C (links) und 40 °C (rechts) während des Stöber-Prozesses

4.4 Dispergierversuche

In dem Arbeitspaket wurden die Silikas mit Hilfe unterschiedlicher Dispergiervverfahren und damit Beanspruchungsarten verarbeitet. Es wurden folgende Verfahren eingesetzt: Rotor-Stator-Systeme, Ultraschallhomogenisator, Hochdruckhomogenisator und Rührwerkskugelmühle. Für diese Untersuchungen wurde das kommerzielle Silika Sipernat 22S ausgewählt und mittels Dissolver vordispergiert. Um eine größere Durchmischung im Vorlagebehälter zu gewährleisten, sorgte ein Pumpkreislauf mittels Membranpumpe für eine verbesserte Zirkulation der Flüssigkeit. Für die Stabilisierung der Partikel wurde die Suspension mit Natronlauge (NaOH) auf pH 9 eingestellt.

Dieses Ausgangsprodukt stellt die Basis für die untersuchten Dispergierprozesse im Labormaßstab dar. Als Zielwert für die Silikaverarbeitung wurde eine mittlere-volumengewichtete Partikelgröße (d_{50}) kleiner 100 nm angestrebt, der mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung verdünnt auf 2,5 Gew.% gemessen wurde. Es wurden zu definierten Zeiten bzw. spezifischen Energieschritten Proben entnommen, um eine Korrelation zwischen den Prozessparametern und der Partikelgrößenverteilung zu schaffen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Prozesse untereinander, wurden die Verfahren möglichst nach spezifischem Energieeintrag bewertet. Dies gibt einen Zusammenhang zwischen der prozesseingebrachten Energie und den Produkteigenschaften je nach Charakterisierungsmethode wieder.

4.5 Online-Analysemethoden

Zur Überwachung der Dispergierversuche sind Online-Analysemessmethoden sehr hilfreich. Damit können die Prozesse direkt überwacht und beeinflusst werden. Hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Effizienz von Verarbeitungsprozessen ist dies ein Fortschritt. Diese Methoden stehen aktuell noch nicht als fertige Prozesslösung zur Verfügung. Im Rahmen dieses Projektes wurden dazu zwei Ansätze verfolgt.

Für die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilungen wurde die dynamische Lichtstreuung ((DLS), Nanoflex, Fa. Colloid Metrix) verwendet. Mittels des Inline Partikel Analyse Systems (IPAS) kann diese Messmethode auch Online angewandt werden. In der Abbildung 6 ist der Aufbau der Messtechnik zu sehen. Der Messkopf des IPAS-Moduls wurde in den Vorlagebehälter des Rührwerkskugelmühle eingebracht. Darin kann dann die Messspitze der DLS-Sonde platziert werden. Die IPAS-Sonde sorgt dafür, dass das Probenmaterial in den Messkopf gespült wird. Dieses wird dann in Ruhe gemessen und wieder ausgespült. Wie bereits beschrieben, wurden die Messungen mittels DLS in einer Verdünnung von 2,5 Gew.% durchgeführt.

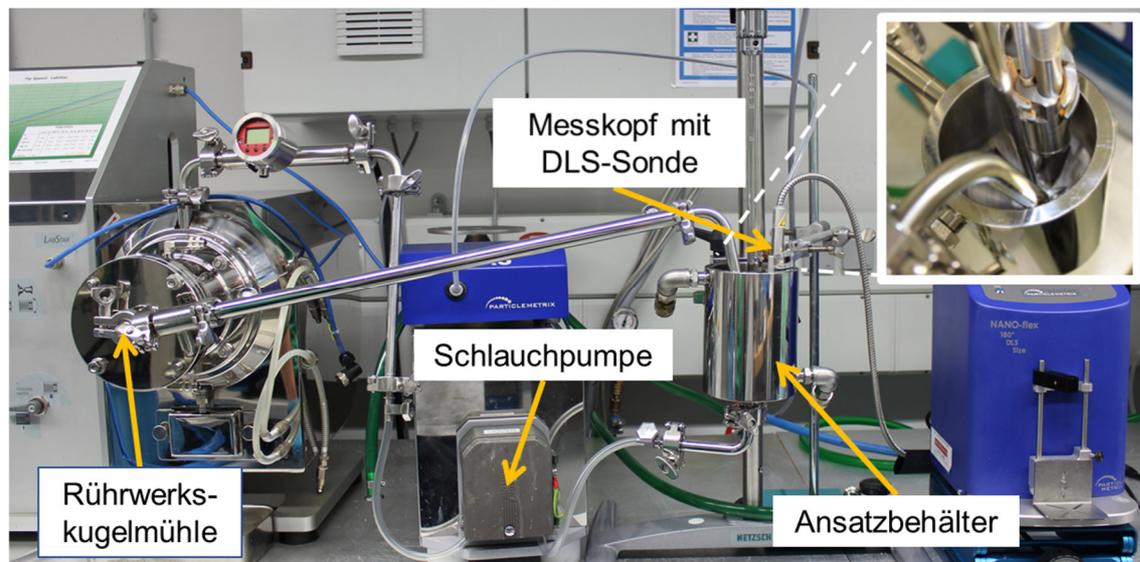


Abbildung 6: Aufbau für Online-Messung mittels IPAS-Sonde und integrierter DLS

Als weitere Messmethode wurde die statische Mehrfachlichtstreuung (Turbiscan, Fa. Formulac-tion) eingesetzt. Über einen Bypass mittels Schlauchpumpe wurde dabei die Silika-Suspension aus dem Ansatzbehälter in ein Durchflussglas gepumpt. Dieses befand sich im Messgerät, so dass die Suspension Online gemessen werden konnte. Aufgrund des Messprinzips der Mehrfachlichtstreuung können so auch hochkonzentrierte Suspensionen charakterisiert werden. Für die 17,65 % Silika-Suspension wurde die Rückstreuung ausgewertet. Bei dieser Methode wird an einer Position im Durchflussglas gemessen. Wird Offline gemessen, wird die gesamte Probe über das bewegliche optische Band gemessen. Bei dieser Online-Messung gibt es keine direkte

Rückinformation über die Partikelgrößenverteilung. Im industriellen Einsatz können jedoch Korrelationen zwischen dem Rückstreusignal und offline-gemessenen Partikelgrößenverteilungen gezogen werden. Mit diesem Wissen können im Weiteren Produktionen überwacht werden.

4.6 Technikumsversuche

Die Laborversuche zeigten eine Reihenuntersuchung verschiedenster Dispergierprozesse. Aus diesen Versuchen wurde eine Methode zur Silikaverarbeitung und weiterführend zur Herstellung der finalen Papierbeschichtung identifiziert. Alle Methoden zur Verarbeitung hatten das Potential, in den Technikumsmaßstab übertragen zu werden. Ziel der Technikumsversuche war die Herstellung ausreichender Mengen für die Versuche am Curtain Coater als industriell angewandte Papierbeschichtung.

4.7 Curtain Coating

Das Prinzip des Curtain Coating, bzw. Vorhangstreichen, ist in der Abbildung 7 links oben dargestellt, während rechts das Streichwerk mit der Curtain-Düse an der PTS abgebildet ist. Die der Curtain-Düse zugeführte Streichfarbe fließt zum Austrittsspalt, wo sie gleichmäßig verteilt wird und dann wie ein Vorhang auf das zu beschichtende Substrat fällt. Damit wird die Beschichtungsmasse völlig berührungslos aufgetragen und es entsteht ein idealer Konturstrich mit gleichmäßiger Strichverteilung, wie er in der Abbildung 7 links unten dargestellt ist. Der Austrittsspalt hat einen Schlitz von 0,3 mm und eine Arbeitsbreite von 170 mm. Die Streichfarbe wird ohne Nachdosierung direkt in der Menge aufgetragen, die auch auf dem Papier verbleiben soll. Man spricht auch von einem Direktauftrag. Der Auftrag erfolgt in Einzelblattweise mit Beschichtungsgeschwindigkeiten von 100 m/min bis 250 m/min.



Abbildung 7: Curtain Coater, links oben: Prinzipskizze, links unten: idealer Konturstrich, rechts: Curtain Coater an der PTS

4.8 Wesentliche angewandte Messmethoden – Oberflächenanalytik

4.8.1 Rauheit

Die topografischen Untersuchungen bzw. die Bestimmung der Rauheit erfolgten mit dem 3D-Profilometer VR-3200, 3000 (Makroskop) der Fa. Keyence, welches hochintensives LED-Licht und einen 4-Megapixel-Monochrom-CMOS verwendet, um One-Shot-Streifenprojektionsbilder zu erhalten. Die VR-3000-Serie verwendet eine Scan-Optik, um das Streifenprojektionslicht durch eingebaute Hochleistungs-LEDs in den Projektionseinheiten zu erzeugen. Das strukturierte Licht (Streifenprojektion) durchdringt das telezentrische Projektionsobjektiv und trifft schräg von oben auf das Objekt.

Bei Höhenunterschieden auf der Objektoberfläche und bei diagonaler Belichtung des Objekts wird das Streifenprojektionsbild verzerrt. Anhand des verzerrten Streifenprojektionsbildes misst die VR-3000-Serie Höhen, Längen, Winkel, Volumina etc. eines Objektes.

4.8.2 Strichporosität: Quecksilberporosimetrie

Für die Untersuchungen zur Porosität wurde das Quecksilberporosimeter PoreMaster 60 GT der Fa. Anton Paar eingesetzt. Eine Kapillare mit der enthaltenen Probe wurde im Gerät evakuiert und mit elementarem Quecksilber beaufschlagt. Dabei werden kleine Hohlräume und Poren durch die hohe Oberflächenspannung des Quecksilbers nicht gefüllt (Kapillardepression). Erst bei Anlegen eines äußeren Drucks füllen sich zunächst große und mit steigendem Druck immer kleinere Poren. Diese Prozedur wird zunächst in einer Niederdruck- und anschließend in einer Hochdruckkammer umgesetzt. Das in die Probe intrudierte Quecksilbervolumen wird kontinuierlich gemessen und man erhält typische Intrusionskurven. Unter der Annahme zylindrischer Poren wird der hydrostatische Druck direkt in einen äquivalenten Porenradius bzw. -durchmesser

umgerechnet. Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die finalen Ergebnisse und Verteilungskurven entsprechen dem Mittelwert von zwei Einzelmessungen, wobei die Bestimmung des Porenvolumens eine Streuung von bis zu 2 ml/m² aufweist.

4.8.3 Wasserkontaktwinkel und Oberflächenenergie

Die Messungen erfolgten mit dem OCA 200 der Fa. Dataphysics. Mit diesem Gerät lassen sich sowohl statische als auch dynamische Kontaktwinkel bestimmen. Die Tropfen der Testflüssigkeiten werden zur Bestimmung der Kontaktwinkel auf die Oberfläche abgesetzt. Parallel hierzu erfolgt die Aufzeichnung eines Videos, wodurch die Auswertung zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgen kann.

Die Messungen des Kontaktwinkels erfolgten mit den Prüfflüssigkeiten Wasser und Formamid. Das Tropfenvolumen betrug jeweils 2,0 µl. Für jedes Muster wurde je Prüfflüssigkeit eine 5-fache Bestimmung des Kontaktwinkels durchgeführt. Zur Auswertung kamen die Kontaktwinkel nach vollständiger Benetzung und Ruhelage des Tropfens zum Zeitpunkt $t = 0$ s nach Ablegen des Tropfens auf der Oberfläche. Die Berechnung der Oberflächenenergie erfolgte entsprechend der Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [41]. Verwendet wurde der Datensatz von Ström.

4.9 Inkjet-Bedruckbarkeit

4.9.1 Bewertung der Codierbarkeit mittels DoD-Drucker

Auf die Muster wurde entsprechend der PTS-Methode PTS-DF 103/2022 mittels Drop on Demand Drucker (DoD), Typ Videojet m610 advanced, REA Jet HR, ein GS1 Data Matrix Code (ECC 200, 26 x 26, Codegröße: 10,9 mm) mit einer Auflösung von 300 dpi vertikal und 300 dpi horizontal ohne Reduktion und einer Druckgeschwindigkeit von 50 m/min aufgedruckt [2]. Der Versuchsstand ist in Abbildung 8 skizziert. Zur Anwendung kam eine Kartusche der Tinte Premium Black (océ, Canon) mit einer Auftragsmenge von 16,74 ml/m² (30 pl Tropfen). Dabei handelt es sich um eine schwarze, wasserbasierte Pigmenttinte für den Inkjetdruck.

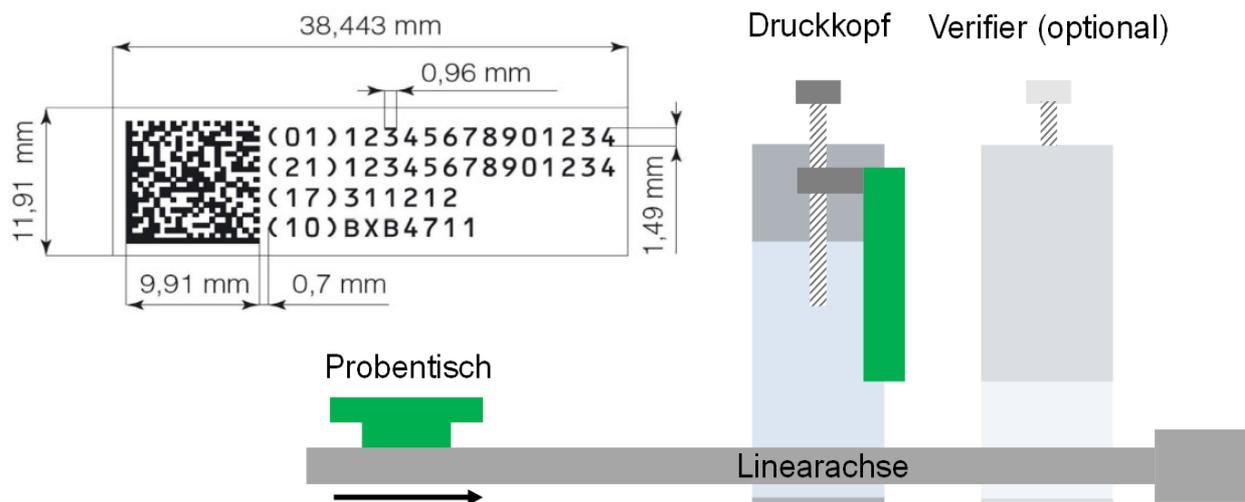


Abbildung 8: Skizze der Vorschubeinrichtung und Spezifikation des Data Matrix Codes [42].

Nach dem Drucken des Codes auf einen Prüfstreifen erfolgte die Bewertung mittels eines Verifiers der Fa. REA Verifier (Typ VeriCube, V.1.2.0.1/16025; Linse: 16 mm, Auflösung 26,9 µm) nach ISO/IEC 15415. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

Nach ISO/IEC 15415 und der PTS Methode PTS-DF 103/2021 müssen Data Matrix Codes mindestens ein Grading von 2 (C) bei 300 dpi Auflösung erreichen, um eine ausreichende Bewertung zu erhalten.

Die Dekodierung, der Kontrast, die axiale Ungleichheit, das Raster und die Modulation können ausgewertet werden. Jede einzelne Bewertung kann einen Wert von 0 bis 4 oder A und F annehmen, wobei 4 (A) der beste Wert ist (Abbildung 9). [42]

					Güteklasse	
					4(A)	sehr gut
Dekodierung	Kontrast	Axiale Ungleichheit	Raster	Modulation	3(B)	gut
					2(C)	Mindestgrading
					1(D)	schlecht
					0(F)	sehr schlecht

Abbildung 9: Data Matrix Code Auswertungsmodule

Je höher die Druckqualität, desto besser kann der Data Matrix Code vom Analysegerät gelesen werden und umso höher ist die Bewertung für den entsprechenden Ausdruck. Alle Versuchsergebnisse wurden verifiziert und die Ergebnisse dokumentiert. Abschließend wurden die Ergebnisse mit Referenzprodukten verglichen, bei denen es sich um pyrogene Silika handelt.

4.9.2 4-Farbendruck

Da die Inkjet-Bedruckbarkeit mittels Prüfung und Bewertung der Codierung ausschließlich mit einer schwarzen, wässrigen Tinte erfolgte, wurden ergänzend 4-Farbendrucke von den Mustern angefertigt und bewertet.

Die Druckversuche erfolgten im Thermal Inkjet-Verfahren am PTS-DJM Druckversuchsstand mit einem HP C250 Modul (Druckkopf: HP TIJ4, Fa. Hewlett Packard) mit einer Auflösung von 300 x 600 dpi bei einer Geschwindigkeit von 500 mm/s im Normklima. Die Versuchsreihen bzw. Erfassung der Messwerte wurden in Doppelbestimmung durchgeführt. Auf die Muster wurde eine eigens für das Forschungsvorhaben entwickelte CMYK-Druckvorlage gedruckt (Abbildung 10), wobei die theoretisch aufgetragene Tintenmenge geringer war als bei der Codierung (Cyan 1,67 ml/m² und für Schwarz 2,51 ml/m² bei Tropfenvolumina von 6 pl bzw. 9 pl).



Abbildung 10: PTS-DJM-Druckvorlage für 4-Farbendruck

Nach dem Druck wurden die Muster vom Probenstisch entfernt und für 24 h im Normklima belassen. Anschließend wurden der Farbort sowie das Bleeding & Wicking durch bildanalytische Auswertung mithilfe Densitometer und DOMAS durchgeführt. DOMAS (Digital Optical Measurement and Analysis System) ist eine Entwicklung der PTS, die seit über 25 Jahren weltweit im Einsatz ist. Inzwischen wurden weit über 100 Systeme mit verschiedenen Modulen verkauft. Die Bildaufnahme erfolgt meist mit einem Scanner (aktuell EPSON Perfection V850 Pro), der mittels einer Farbkalibration zu einem Messgerät ertüchtigt wird. Die Bildaufnahme und -auswertung wird durch eine Software gesteuert, die an der PTS implementiert wurde.

4.9.3 Bleeding & Wicking

Mit dem Modul Bleeding & Wicking des Bildanalyse-Systems DOMAS der PTS ist eine betrachterunabhängige, objektive Bewertung von Inkjetdrucken möglich. Die Abbildung 11 enthält ne-

ben den Definitionen für Bleeding & Wicking auch die grafischen Darstellungen dieser beim Inkjetdruck auftretenden Effekte.

Bleeding/Spreading (Ausbluten)	Ineinanderlaufen der noch feuchten Tinte beim quasi gleichzeitigen Druck von verschiedenen Tinten	
Wicking (Dochten)	Auslaufen der Tinte entlang von Fasern	

Abbildung 11: Definition für Bleeding & Wicking [43].

Die Papierproben wurden mit einer Druckform wie in Abbildung 10 durch den Inkjetdrucker HP C250 (Fa. Hewlett Packard) bedruckt. In diesen gedruckten Proben sind Druckobjekte in verschiedenen Farbkombinationen mit den theoretischen Auftragsmengen: Farbe 1,67 ml/m² und Schwarz 2,51 ml/m² zusammengesetzt. Diese Farbkombinationen sind: Schwarz auf Weiß, Schwarz auf Cyan und Cyan auf Schwarz.

Die gedruckten Proben wurden in hoher Qualität mit einer Auflösung von 1200 dpi gescannt, mit einer an der PTS entwickelten Software vermessen und dann mit dem Standard-Druckbild, der „Sollfläche“ des Drucks, in der PTS-Software verglichen. Bei jeder gedruckten Probe wird die Messung für drei Farbkombinationen bei 100K (100 % Schwarz) durchgeführt. Zur Berechnung der Effizienz der Inkjet-Ausdrucke werden folgende Formeln verwendet:

Wickingrelation
$$W_{ref} = \frac{A - A_{gegl}}{A_{ref}} \text{ in } \%$$

Spreadingrelation
$$S = \frac{A_{gegl} - A_{ref}}{A_{ref}} \text{ in } \%$$

Unschärferelation (= Wicking + Spreading)
$$U = \frac{A - A_{gegl}}{A_{ref}} \text{ in } \%$$

A ermittelte Fläche des ausgedruckten und wiedereingescannten Bildes (Istfläche)

A_{ref} vermessene Referenzfläche (Sollfläche)

A_{gegl} geglättete Fläche (von Wickingeffekten bereinigte Istfläche)

Die geglättete Fläche A_{gegl} wird aus dem Druckbild berechnet. Ein repräsentativer Wert für die Güte eines Druckes ist die Fläche (mm²).

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Die bereitgestellten Materialien wurden zunächst grundlegend charakterisiert. Zur Beurteilung des Agglomerationszustands und der Struktur der Partikel wurden REM-Aufnahmen erstellt. In der Tabelle 13 im Anhang sind die Aufnahmen der unterschiedlichen Materialien gezeigt. Bei den beiden Circulit-Produkten sind stäbchenförmige Partikel als Agglomerate zu erkennen. Die Sipernat-Silika sind als poröse Strukturen wahrzunehmen. Ähnlich verhält es sich mit dem Köstropur 20308, welches in den REM-Aufnahmen nicht vom Sipernat 22S zu unterscheiden ist. Das Köstropur 210120 dagegen bildet glatte Strukturen aus. Beim Calciumcarbonat wurde das pulverförmige HC 50 untersucht, es weist ebenso poröse Agglomerate auf.

Es wurden Untersuchungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Materialien mittels BET-Analyse in Doppelbestimmung durchgeführt (siehe Abbildung 12). Neben den Ausgangsmaterialien wurde auch das vermahlene Silika Sipernat 22S charakterisiert. Dazu war eine Trocknung mittels Gefriergranulation und anschließender Gefriertrocknung notwendig. Somit konnte die Suspension wieder in den pulverförmigen Zustand überführt werden. Die Oberfläche des Sipernat 22S konnte durch die Vermahlung nicht vergrößert werden. Ein Einfluss der Trocknung kann nicht ausgeschlossen werden.

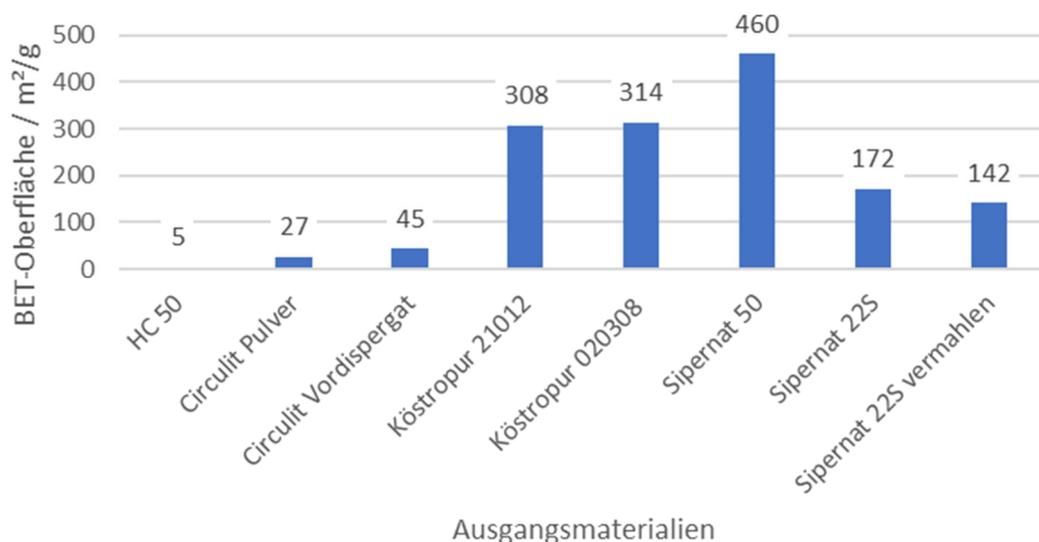


Abbildung 12: Spezifische Oberflächen der Ausgangsmaterialien mittels BET-Analyse

Zur Bewertung der Partikelgröße der Produkte wurden diese zunächst mittels Laserbeugungsanalyse vermessen. Es wurde Wasser als Verdünnungsmittel gewählt, da die spätere Papierbeschichtung auch auf Wasserbasis hergestellt wird. Der pH-Wert wurde bei dieser Charakterisierung nicht berücksichtigt. Vorab wurden die Pulver mittels dualsymmetrischer Zentrifuge in Wasser unter gleichen Bedingungen dispergiert. Hierbei stand vor allem die Benetzung im Vor-

dergrund und keine energieintensive Dispergierung. In der Abbildung 13 sind die Messergebnisse der Partikelgrößenverteilung gezeigt. Diese dienen als erste partikelgrößenspezifische Orientierung und Einordnung der Materialien.

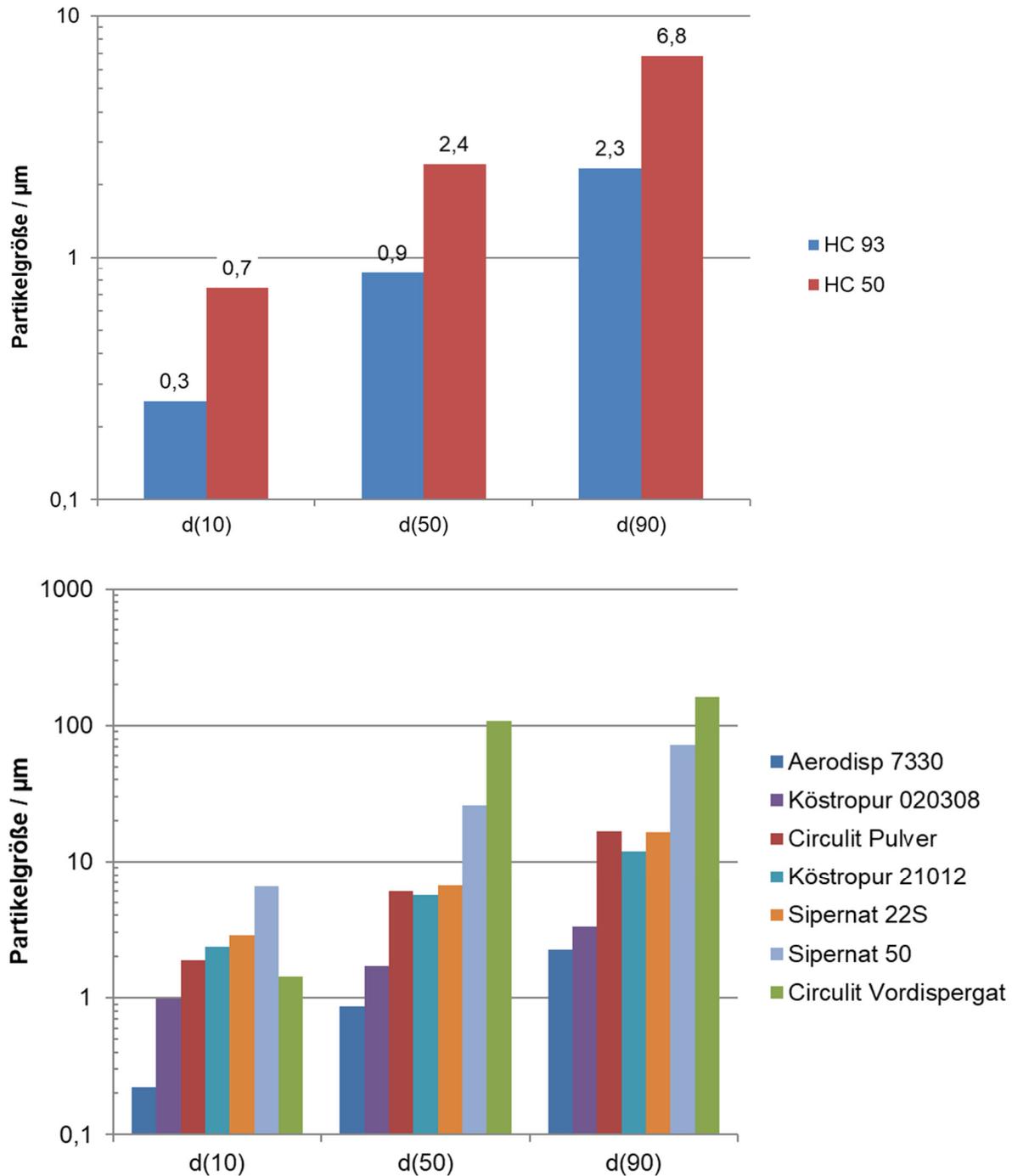


Abbildung 13: Partikelgrößenverteilung der Materialien mittels Laserbeugungsanalyse (oben: CaCO₃; unten: SiO₂)

Die pyrogene Kieselsäure Aerodisp 7330, Köstropur 020308 sowie die beiden reinen CaCO₃ HC93 und HC50 sind mit einer mittleren Partikelgröße (d₅₀) von 1 µm bis 2 µm die feinsten Produkte im undispergierten Zustand. Alle anderen untersuchten Produkte weisen einen d₅₀ >

7 μm auf. Das Sipernat 50 und Circulit Vordispergat sind mit ca. 30 μm und ca. 100 μm deutlich gröber als die anderen Produkte. Die visuelle Betrachtung der Suspensionen zeigte, dass die Produkte ohne einen spezifischen Dispergierprozess und/oder durch den Einsatz von Additiven in Wasser nicht stabil sind und sich innerhalb kürzester Zeit absetzen.

Eine Erkenntnis dieser ersten Versuchsreihe ist, dass die Produkte ohne einen spezifischen Dispergierprozess oder durch den Einsatz von Additiven in Wasser nicht stabil sind. Innerhalb kürzester Zeit setzen sich die Silikas ab und bilden einen Bodensatz. Eine weitere Charakterisierung der Stabilität mittels beschleunigter Sedimentationsanalyse (Lumisizer, Fa. LUM) ist in diesem Zustand noch nicht zielführend.

5.2 Screening und Charakterisierung der Dispergierhilfsmittel

Voruntersuchungen mittels Zeta-Potential Messungen haben gezeigt, dass der Einfluss von SDS auf die Stabilität der Silika-Suspensionen gering ist. Somit wurde diese Form der Stabilisierung nicht weiterverfolgt.

Ein weiterer Ansatz war die Stabilisierung mittels pH-Wert-Verschiebung. Der unbehandelte pH-Wert der Suspensionen wurde jeweils durch eine Titration von HCl bzw. NaOH verschoben. Als Messgerät wurde das Stabino der Fa. Colloid Metrix eingesetzt. In der Abbildung 14 sind die jeweiligen Messkurven der reinen Suspensionen und Abmischungen der Silika-Suspensionen mit CaCO_3 (HC93) dargestellt. Dazu wurde die Konzentration der später eingesetzten Rezeptur, ohne vorheriger Zugabe von NaOH, Binder und Rheologieadditiv verwendet (siehe Tabelle 3).

Bei den beiden CaCO_3 Produkten kann der pH-Wert nur effektiv in den alkalischen Bereich verschoben werden. Dabei nimmt das negative Zeta-Potential weiter zu. In den sauren Bereich war keine Titration möglich, da die Salzsäure das CaCO_3 löste.

Die pH-Werte der Silikas können dagegen in beide Bereiche titriert werden. Die Kurven zeigen, dass der negative Wert des Zeta-Potentials im basischen Bereich am größten ist und mit steigendem pH-Wert zunimmt. Wird vom natürlichen pH-Wert in den sauren Bereich titriert, so nähert sich das Zeta-Potential dem Wert Null. Lediglich die pyrogene Referenzsuspension Aero-disp 7330 hat ein positives Zeta-Potential. Zu diesem Produkt (ein handelsübliches Produkt im Bereich der Papierindustrie) gibt es allerdings keine Informationen des Herstellers bzgl. der Stabilisierung und Pufferung des Systems. Im unteren Diagramm der Abbildung 14 sind die Abmischungen mit SiO_2 und CaCO_3 gezeigt. Auch hier zeigt sich das bereits bei den reinen Silika-Suspensionen beobachtete Verhalten: mit Zunahme des pH-Wertes im alkalischen Bereich nimmt der Betrag des Zeta-Potentials zu und die Suspension ist stabil.

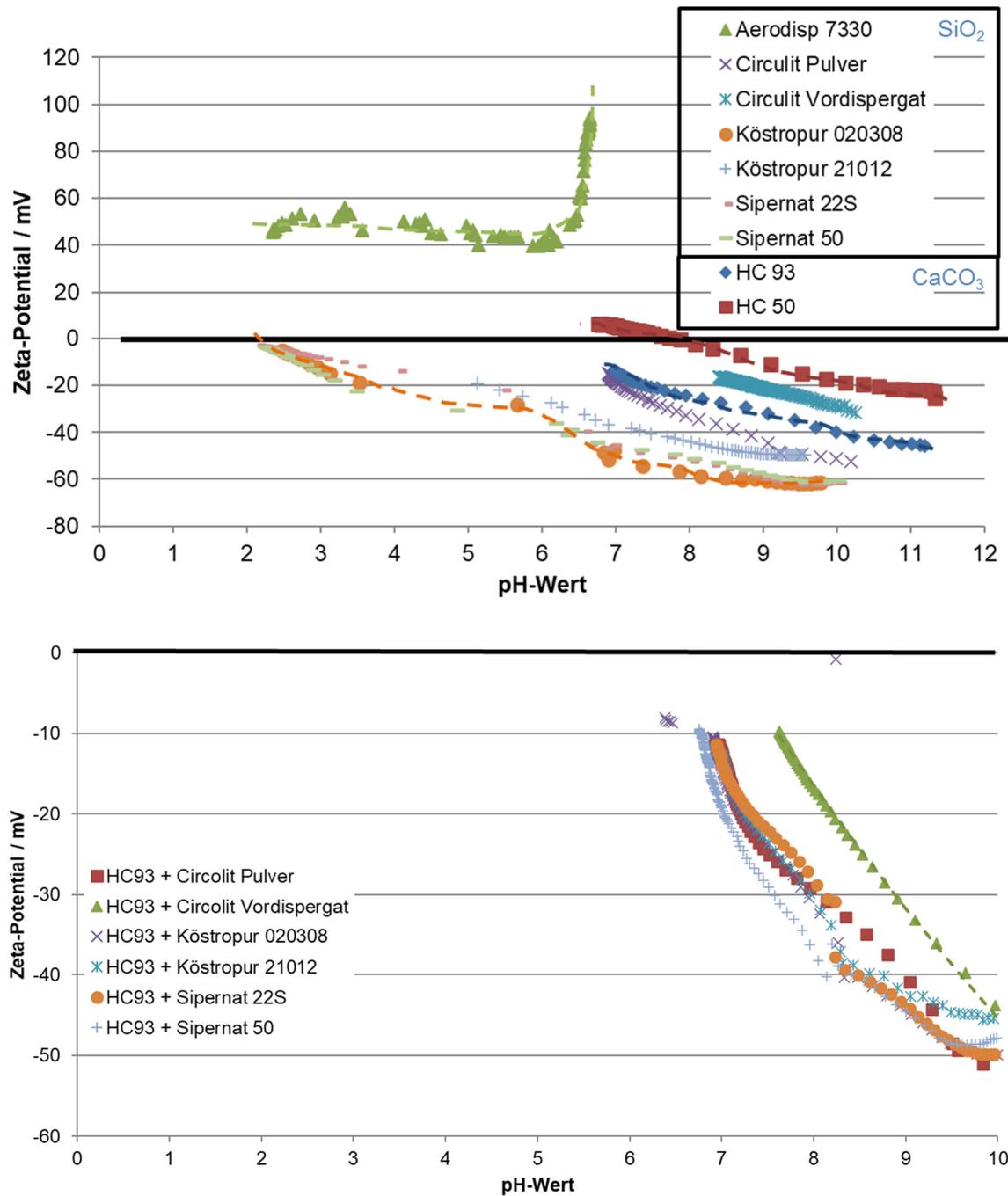


Abbildung 14: Einfluss des pH-Wertes auf das Zeta-Potential; pH-Titration mit HCl bzw. NaOH (oben: reine Silika-Suspension; unten: CaCO₃ + SiO₂); gemessen mittels Stabino

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass der Betrag des Zeta-Potentials und somit die Stabilität der Suspensionen im alkalischen Bereich mit steigendem pH-Wert zunimmt. Dieses Erkenntnis wurde für die weiteren Versuche berücksichtigt, so dass bei den folgenden Dispergierversuchen die Suspensionen mit NaOH in einem Bereich von pH 9 stabilisiert wurden.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die weiteren Rezepturbestandteile der Papierbeschichtung ausgewählt. Die Gesamtformulierung ist in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Rezepturbestandteile der Papierbeschichtung

Pigmenttyp	Feststoffgehalt (in %)	Teile
Hydrocarb 93 (CaCO ₃)	78,00 %	70
Sipernat 22 S (SiO ₂)	17,65 %	30
Summe Pigment		100
Hilfsmittel	Feststoffgehalt (in %)	Teile
Litex 5100 (Bindemittel)	50,00 %	15
Sterocoll SL (Rheologieadditiv)	40,00 %	Zur Viskositätsanpassung für den Papierstrich
NaOH (für pH 9)	nach Bedarf	

Als CaCO₃ wurde das Produkt Hydrocarb 93 (HC 93) der Fa. Omya ausgewählt. HC 93 wird als Suspension im Bereich der Papierbeschichtung ohne weitere Verarbeitung eingesetzt. Vorteilhaft ist, dass der pH-Wert 10 der Suspension bereits im alkalischen Bereich liegt und so beim Ansetzen der finalen Rezeptur keine Destabilisierung aufgrund einer zustarken pH-Änderung (pH-Schock) zu erwarten ist.

Für die weiteren Versuche wurde das SIPERNAT 22 S als gefälltes SiO₂ ausgewählt. Für die Einstellung des pH-Wertes wurde 1 M NaOH eingesetzt. Diese Silika ließen sich sehr gut verarbeiten.

Für die spätere Haftung auf dem Papier ist ein Bindemittel erforderlich. Dafür wurde das Litex 5100 (Fa Synthomer) ausgewählt. Es handelt sich dabei um eine wässrige, anionische carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymer-Dispersion, welche u. a. als Bindemittel für Streichfarben in der Papierindustrie bereits eingesetzt wird. Der pH-Wert des Bindemittels liegt bei 6,7.

Um die Viskosität für den Papierstrich einzustellen, wurde das Rheologie-Additiv Sterocoll® SL (Fa. BASF) ausgewählt. Es ist ein wässriges, anionisches Copolymer, welches frei von Weichmachern und Lösemitteln ist. Der pH-Wert liegt bei 8,5.

5.3 Einsatz verschiedener Dispergierprozesse

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen des Dispergierprozesses anhand von 17,65 % Sipernat 22S in pH 9 Wasser vorgestellt. Als erstes Verfahren wurde der kreislaufbetriebene Rotor-Stator-Prozess eingesetzt. Dabei wird die Energie genutzt, die im Scherspalt zwischen Rotor und Stator entsteht. Die durchströmenden Partikel erfahren im Spalt Scherung und turbulente Strömungen, was für eine Dispergierung genutzt werden kann. Es wurde ein zweistufiger Rotor eingesetzt und die Umfangsgeschwindigkeit mit 31,4 m/s gewählt. Um die entstehende Temperatur zu begrenzen, wurde die Dispergierzone mit einem externen Wasser-

kreislauf kontinuierlich gekühlt. Abbildung 15 zeigt die mittlere Partikelgröße (d_{50}) über den massenspezifischen Energieeintrag. Es wird deutlich, dass bereits nach 0,05 kWh/kg kein weiterer Dispergierfortschritt zu verzeichnen ist. Damit ist die Grenze der Dispergierbarkeit für den eingesetzten Rotor-Stator erreicht. Die gewünschte Partikelgrößenverteilung von 100 nm (siehe Kapitel 4.4) konnte mit diesem Verfahren nicht erreicht werden.

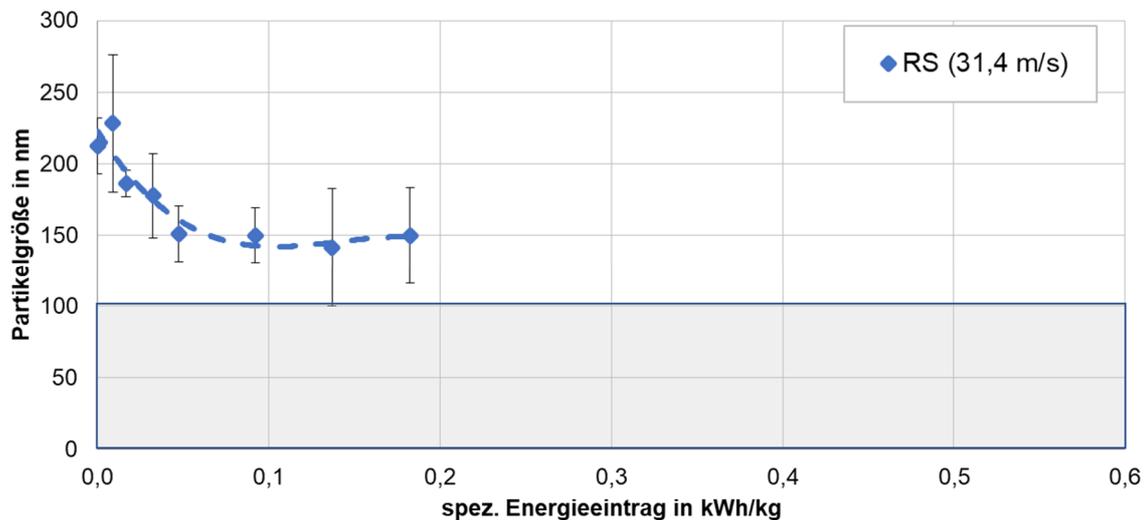


Abbildung 15: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d_{50}) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Rotor Stator in Kreislauffahrweise; gemessen mittels DLS

Als zweites Verfahren wurde der Hochdruckhomogenisator ausgewählt. Es wurden jeweils zehn Passagen mit 1000 bar und 2000 bar verarbeitet. Der Prozessdruck, der für die Dispergierwirkung notwendig ist, wird dabei durch eine Querschnittsverengung bzw. Düse aufgebaut. Danach kann das Produkt in einem freien Volumen unter Umgebungsdruck wieder expandieren. Diese Entspannung sorgt aufgrund von Turbulenzen und Prall für die Dispergierwirkung. Der Energieeintrag findet unmittelbar und schlagartig im Prozess statt, so dass eine effektive Produktkühlung im laufenden Prozess nicht realisierbar ist, das Produkt musste im Anschluss an die Passage im gerührten Vorlagebehälter abgekühlt werden. Mit 2000 bar konnte die angestrebte Partikelgröße d_{50} von ≤ 100 nm erreicht werden (siehe Abbildung 16).

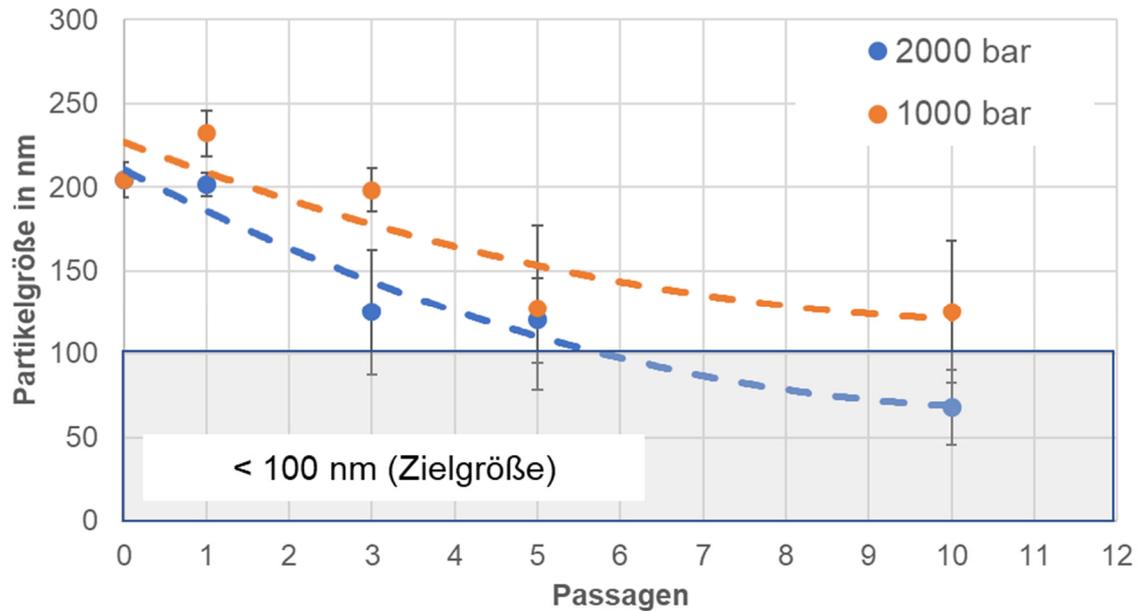


Abbildung 16: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d50) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Hochdruckhomogenisator in Passagenfahrweise mit 1.000 bar und 2.000 bar; gemessen mittels DLS

Als drittes Verfahren wurde der Ultraschallhomogenisator ausgewählt. Dabei wurde ein Kreislaufprozess aufgebaut, so dass das Produkt in eine Durchflusszelle zur Sonotrode gepumpt wurde. Die Sonotrode wurde mittels Ultraschallfrequenz angeregt, was sich auf das Produkt überträgt und für eine Dispergierung sorgt. Durch Anpassung der Amplitude wird Einfluss auf die Intensität des Energieeintrages genommen. Es wurden drei verschiedene Amplituden: 50 %, 70 % und 90 % untersucht. Um diesen Effekt zu verstärken, wurde zusätzlich noch Druck in der Durchflusszelle aufgebaut, was den Kavitationeffekt und damit den Energieeintrag erhöht. Somit konnten unterschiedliche Energieeinträge und deren Einfluss auf die Silika-Suspension bewertet werden. Die Zielgröße wurde, wie in der Abbildung 17 dargestellt, mit keinem der untersuchten Versuchsparameter erreicht werden. Bei den hohen Intensitäten ist mit metallischem Abrieb zu rechnen. Dies hätte einen Grauschleier in der späteren Papierbeschichtung zur Folge. Daher wurden die Versuche auch nach maximal zwei Stunden abgebrochen.

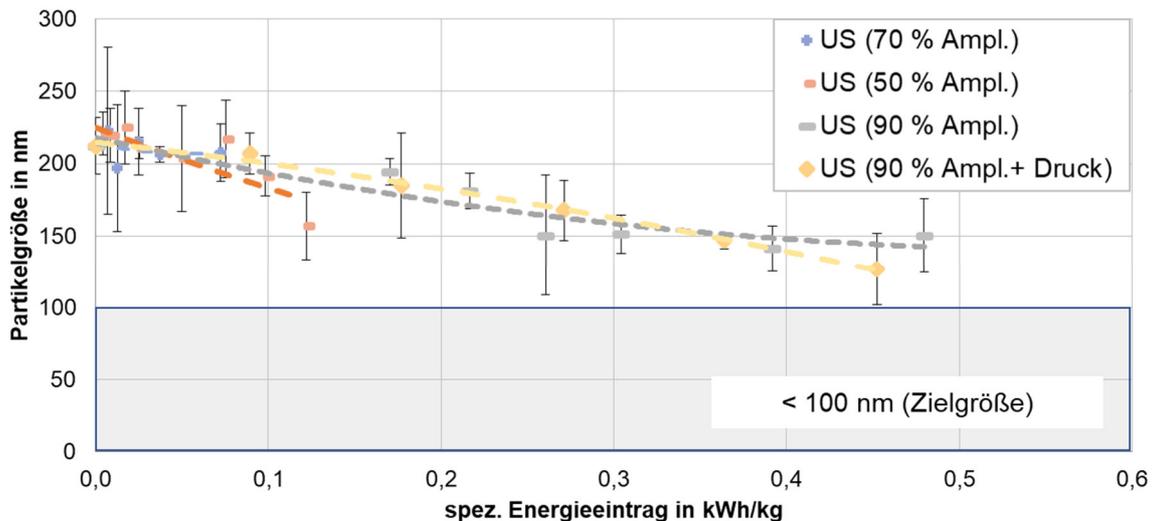


Abbildung 17: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d_{50}) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Ultraschalls in Kreislaufverfahren; gemessen mittels DLS

Die Magnetfeldmühle stellt den vierten Dispergierprozess dar. Bei dem elektromechanischen Wirkprinzip werden kunststoffummantelnde metallische Mahlkörper mit Hilfe eines Magnetfeldes angeregt und innerhalb eines Mahlraumes in Bewegung versetzt. Die Mahlkörper sorgen für eine Desagglomeration bzw. Zerkleinerung des Partikelsystems durch Scherung zwischen und Prall mit diesen. Die Mahlintensität kann durch die Änderung der Stärke und Frequenz des Magnetfeldes beeinflusst werden. Bei den Versuchen wurden die Silikas in einem Kreislaufprozess verarbeitet. Es wurden Mahlkörper mit einer Größe von 1,5 mm bis 1,6 mm eingesetzt. Es wurden dazu zwei Versuche mit unterschiedlicher Stromstärke bzw. Mahlintensität gefahren. Die angestrebte Zielgröße wurde bei der niedrigeren Mahlintensität erreicht, wie in der Abbildung 18 gezeigt.

Das Verfahren der Magnetfeldmühle ist ein neues innovatives Verfahren auf dem Gebiet der Dispergierung. Für die Optimierung sind weitere Untersuchungen notwendig, welche nicht im Rahmen des Projektes geplant waren.

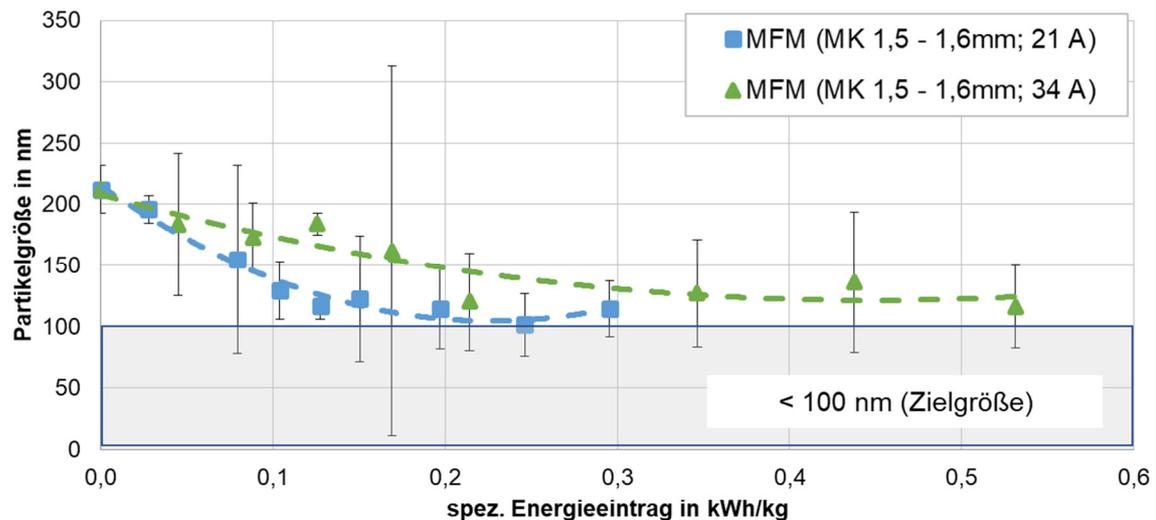


Abbildung 18: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d_{50}) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Magnetfeldmühle in Kreislauffahrweise; gemessen mittels DLS

Mit der Rührwerkskugelmühle wurden die Silikas mit dem fünften Dispergiervorgang untersucht. Es wurden dazu verschiedene Versuchsparameter, wie die Umfangsgeschwindigkeit innerhalb der Mühle und der Volumenstrom, die Mahlkörpergröße und die Prozessfahrweise, variiert. Zunächst wurde ein Versuchsaufbau für eine Kreislauffahrweise gewählt. Mit der Veränderung der Mahlkörpergröße und der Umfangsgeschwindigkeit der Mühle wurden, entsprechend der Literatur Parameter zur Beeinflussung der Beanspruchungsenergie des Mahlprozesses untersucht. [44] In der Tabelle 4 ist die Versuchsmatrix aufgezeigt.

Tabelle 4: Versuchsparameter der Versuche mittels Rührwerkskugelmühle im Kreislaufbetrieb

Versuch	Mahlkörper aus Zirkonoxid [mm]	Umfangsgeschwindigkeit Mühle [m/s]
R1	0,2 - 0,3 mm	6 m/s
R2	0,2 - 0,3 mm	8 m/s
R3	0,2 - 0,3 mm	4,8 m/s
R4	0,4 - 0,6 mm	6 m/s
R5	0,4 - 0,6 mm	4,8 m/s

In der Abbildung 19 ist der Verlauf des d_{50} für die oben gezeigten Versuche dargestellt. Mit dem Versuch R3, d. h. bei kleinen Mahlkörpern und niedriger Umfangsgeschwindigkeit, konnte die Zielfeinheit energieeffizient erreicht werden.

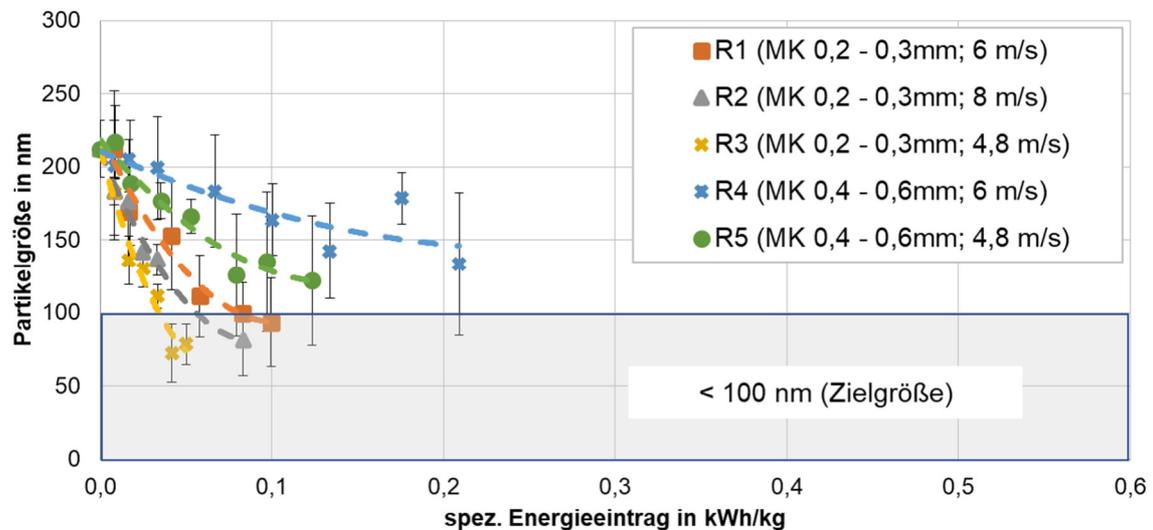


Abbildung 19: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d_{50}) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Rührwerkskugelmühle in Kreislauffahrweise; gemessen mittels DLS

Um den Dispergierfortschritt genauer aufzulösen und den Einfluss einer Rückvermischung im Ansatzbehälter zu vermeiden, wurden Versuche in Passagenfahrweise durchgeführt. Die dafür angewandten Versuchsparameter sind in der Tabelle 5 gezeigt. Es wurden bis zu 30 Passagen je Versuch gefahren.

Tabelle 5: Versuchsparameter der Versuche mittels Rührwerkskugelmühle im Kreislaufbetrieb

Versuch	Mahlkörper aus Zirkonoxid [mm]	Umfangsgeschwindigkeit Mühle [m/s]	Pumpendurchsatz [kg/h]	Passagen
R7P60	0,2 - 0,3 mm	6 m/s	21 kg/h	9
R7P90	0,2 - 0,3 mm	6 m/s	32 kg/h	9
R8P60	0,2 - 0,3 mm	8 m/s	21 kg/h	5
R8P90	0,2 - 0,3 mm	8 m/s	32 kg/h	5
R9P60	0,2 - 0,3 mm	4,8 m/s	21 kg/h	30

In der Abbildung 20 sind die Ergebnisse der Partikelgrößen d_{50} volumengewichtet für die jeweiligen Passagen aufgezeigt. Auch hier zeigt sich, dass die Umfangsgeschwindigkeit der Mühle einen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße der Silikaverarbeitung nimmt: eine möglichst niedrige Umfangsgeschwindigkeit der Rührwelle begünstigt eine energieeffiziente Dispergierung. Die Umfangsgeschwindigkeit beeinflusst allerdings die Prozesssicherheit. So ist es nicht möglich, einen hohen Pumpendurchsatz bei gleichzeitiger niedrigeren Mühlendrehzahl zu fahren. Bei dieser Kombination fehlt die Energie aus der Rotation der Rührerwelle im Mahlraum zum Freischleudern des Siebes, was einen Mahlkörperstau beim Sieb am Austritt zur Folge hat und somit ein Verstopfen des Systems bewirkt.

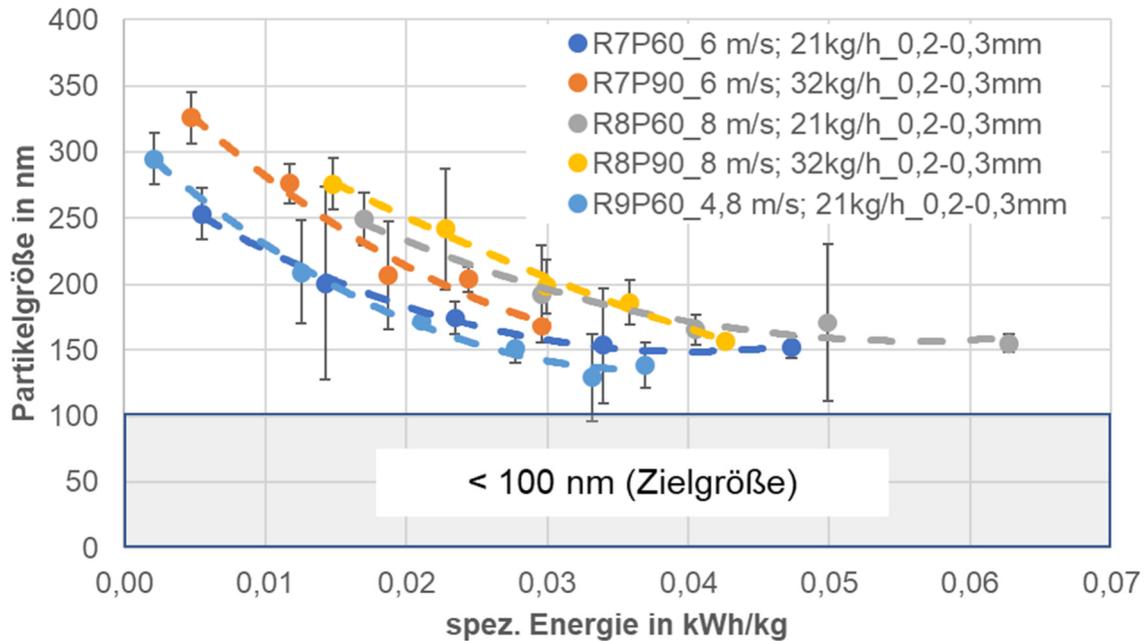


Abbildung 20: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d_{50}) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Rührwerkskugelmühle in Passagenfahrweise; gemessen mittels DLS

Die Änderung der Partikelgröße über den Verlauf der Vermahlung wurde zudem mit Hilfe der Sedimentationsanalyse untersucht. Dabei gilt: je kleiner die Partikel sind, desto langsamer ist das beobachtete Sedimentationsverhalten. In Abbildung 21 ist die mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit über die spezifische Vermahlungsenergie aufgetragen. Der Trendverlauf aller Kurven ist erwartungsgemäß: je größer der Vermahlungsfortschritt, desto kleiner ist die mittlere Partikelgröße und somit auch die Sedimentationsgeschwindigkeit. Es zeigt sich ebenso bei dieser Messmethode, dass sich die Silikas mit einer niedrigen Umfangsgeschwindigkeit effektiver zerkleinern bzw. desagglomerieren lassen. Dazu ist weniger Energie notwendig. Wie auch bei der Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung flachen die Kurven im Verlauf der Vermahlung ab. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass der Versuch R9P60 die effektivsten Prozessparameter darstellt.

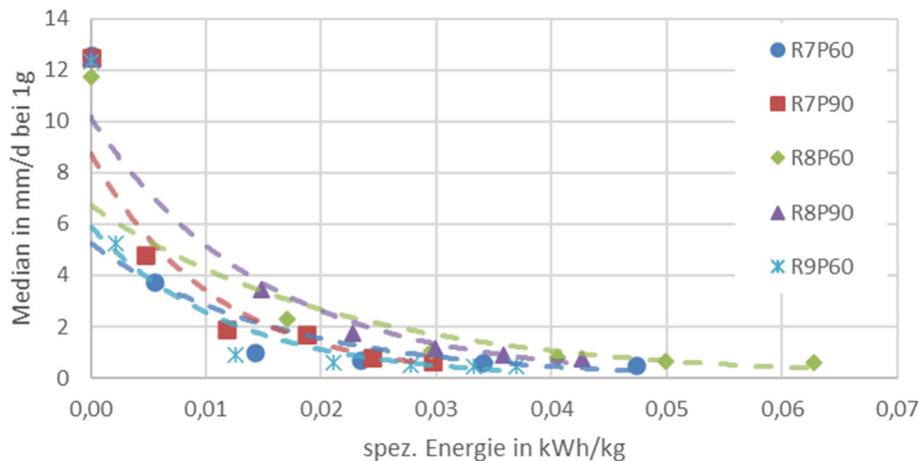


Abbildung 21: Sedimentationsgeschwindigkeit der Versuche mittels Rührwerkskugelmühle in Passagenfahrweise; gemessen mittels Lumisizer

Aus den Versuchen mit der Rührwerkskugelmühle ist ebenso zu entnehmen, dass es sich hierbei um eine Dispergierung bzw. Desagglomeration und nicht um eine Echtzerkleinerung handelt. Weiteres Potential zur Prozessoptimierung liegt im Einsatz von Glasmahlkörper bzw. durch feinere Mahlkörperfraktionen. Dies war aufgrund der Zeit und Kosten nicht Gegenstand des Forschungsvorhabens. Speziell bei noch feineren Mahlkörpern ist eine dynamische Siebabtrennung notwendig, was höhere Investitionskosten bedeutet.

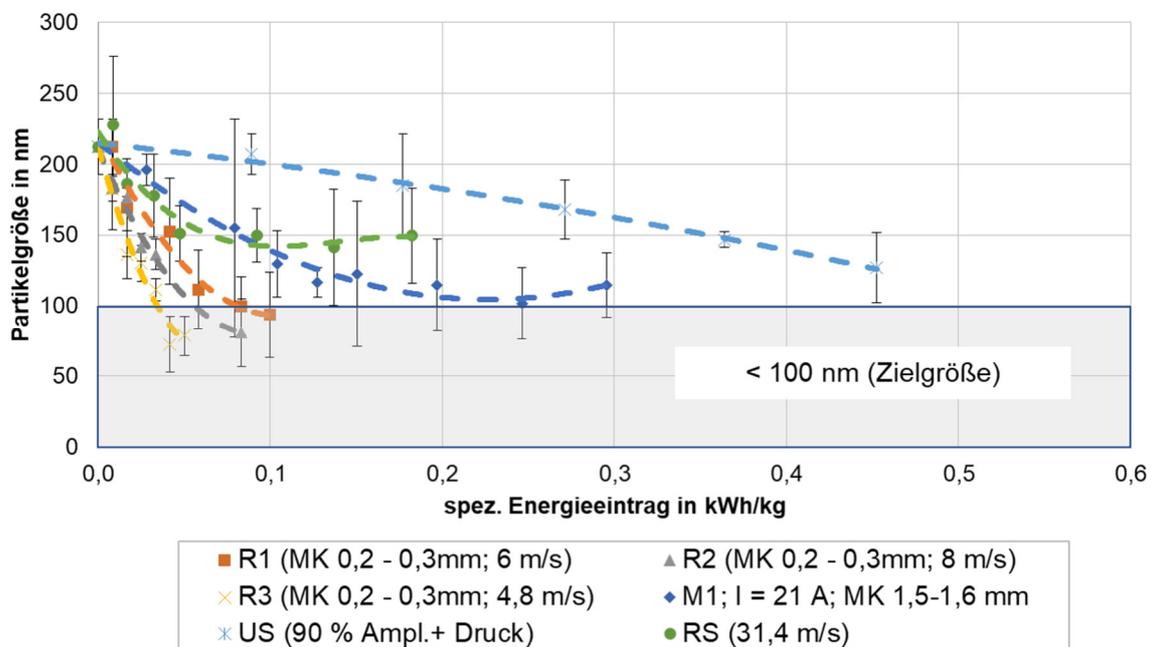


Abbildung 22: Vergleich der unterschiedlichen Dispergierprozesse anhand des Verlaufes der mittleren volumengewichteten Partikelgröße d_{50} über den spezifischen Energieeintrag bei jeweils den effizientesten Prozessparametern; gemessen mittels DLS

In Abbildung 22 sind die verschiedenen untersuchten Dispergierprozesse zusammengefasst, dabei wurden jeweils die Prozesse beachtet, welche die vorgegebene mittlere Partikelgröße von 100 nm nahezu bzw. erreicht haben. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass es möglich ist, mit unterschiedlichen Dispergierprozessen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung der Silika zu nehmen und die gewünschte Größe zu erreichen. Für die Verarbeitung der Suspensionen im Technikumsmaßstab wurde die Rührwerkskugelmühle ausgewählt. Mit dieser konnte mit Bezug auf den spezifischen Energieeintrag der wirtschaftlichste Prozess ermittelt werden, der mittels Scale-Up auch großtechnisch angewendet werden kann. Es konnte hier mit dem geringsten spezifischen Energieeintrag die Zielpartikelgröße erreicht bzw. teilweise unterschritten werden. Ein weiterer Vorteil für die Verarbeitung der Silika mit der Rührwerkskugelmühle ist, dass die Dispergierzone bei diesem Verfahren in keramischer Ausführung möglich ist. Dies liefert zwei entscheidende Vorteile. Zum einen ist dies schonend für die Maschine, da der Verschleiß durch die abrasiven Silikapartikel niedrig gehalten werden kann und zum anderen wird dabei wenig Abrieb erzeugt, der für eine Farbänderung sorgen kann. Dies gilt es, bei Papierbeschichtungen möglichst zu vermeiden. Somit ist es gelungen, einen maßgeschneiderten Prozess zur Verarbeitung der Silika zu finden, der zudem Potential für eine großtechnische Verarbeitung liefert.

Nach der jeweiligen Verarbeitung der Silika wurden die weiteren Rezepturbestandteile mittels Dissolver eingearbeitet. Diese Muster wurden der PTS für die Untersuchung des Papierstriches zur Verfügung gestellt.

5.4 Online Analysemethoden des Dispergierprozesses

Für eine Echtzeit-Überwachung der Dispergierversuche wurden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt und hinsichtlich ihrer Eignung bewertet. Zum einen wurde die Bestimmung der mittleren Partikelgröße anhand der DLS in Kombination mit der IPAS-Sonde untersucht und zum anderen wurde das Prinzip der Mehrfachlichtstreuung für die Bewertung genutzt.

5.4.1 Online-Messung mittels gekoppelter DLS und IPAS-Sonde

Die weit verbreitete Labormessmethode DLS, welche auch hier im Projekt standardmäßig zur Bestimmung der Partikelgröße eingesetzt wurde, wurde für die Online-Messung mit der IPAS-Sonde kombiniert. Die IPAS-Sonde wurde innerhalb eines ZIM-Projektes zwischen den Firmen Particle Metrix, Licel – Lodar Computing und Electronics und dem SKZ entwickelt (Förderkennzeichen 16KN048522). Da in der Originalkonzentration keine reproduzierbaren Messungen mit der DLS aufgrund von Mehrfachstreuung möglich sind, musste das Produkt in verdünnter Konzentration von 2,5 Gew.% vermahlen werden. Es konnten Messungen im Abstand von 1 min 35 s durchgeführt werden. In Abbildung 23 sind beispielhaft zwei Vermahlungen gezeigt. Oben

ist der Versuch R10 mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 6 m/s dargestellt. Blau dargestellt sind Messpunkte der DLS mit IPAS-Sonde, orange ist der Trendverlauf der Messung nachvollzogen. Energiegewichtet betrachtet nimmt der d_{50} über die Vermahlung ab. Gegen Ende des Dispergierprozesses flacht die Kurve ab und der Prozess geht in einen stationären Verlauf über. Dies deutet auf die Grenze der eingesetzten Mahlkörper hin. Abb. 23 unten zeigt den Verlauf der Online-Messung bei der Vermahlung R11 mit 8 m/s. Der Verlauf der Kurven ist vergleichbar mit dem von R10. Parallel zu dieser Messung wurden Proben zu definierten Energieeinträgen entnommen und anschließend offline mit der DLS gemessen. Die offline-Messungen zeigen einen vergleichbaren Verlauf.

Allgemein kann gesagt werden, dass die IPAS-Sonde mit der gekoppelten DLS für eine Online-Messung der verdünnten Silika-Suspension geeignet ist. Diese kann als Prozessüberwachung für wiederkehrende Versuche angewandt werden. Dies spart Zeit bei der Bewertung des Vermahlungsfortschrittes und ermöglicht die genaue Bestimmung Endpunktes des Prozesses.

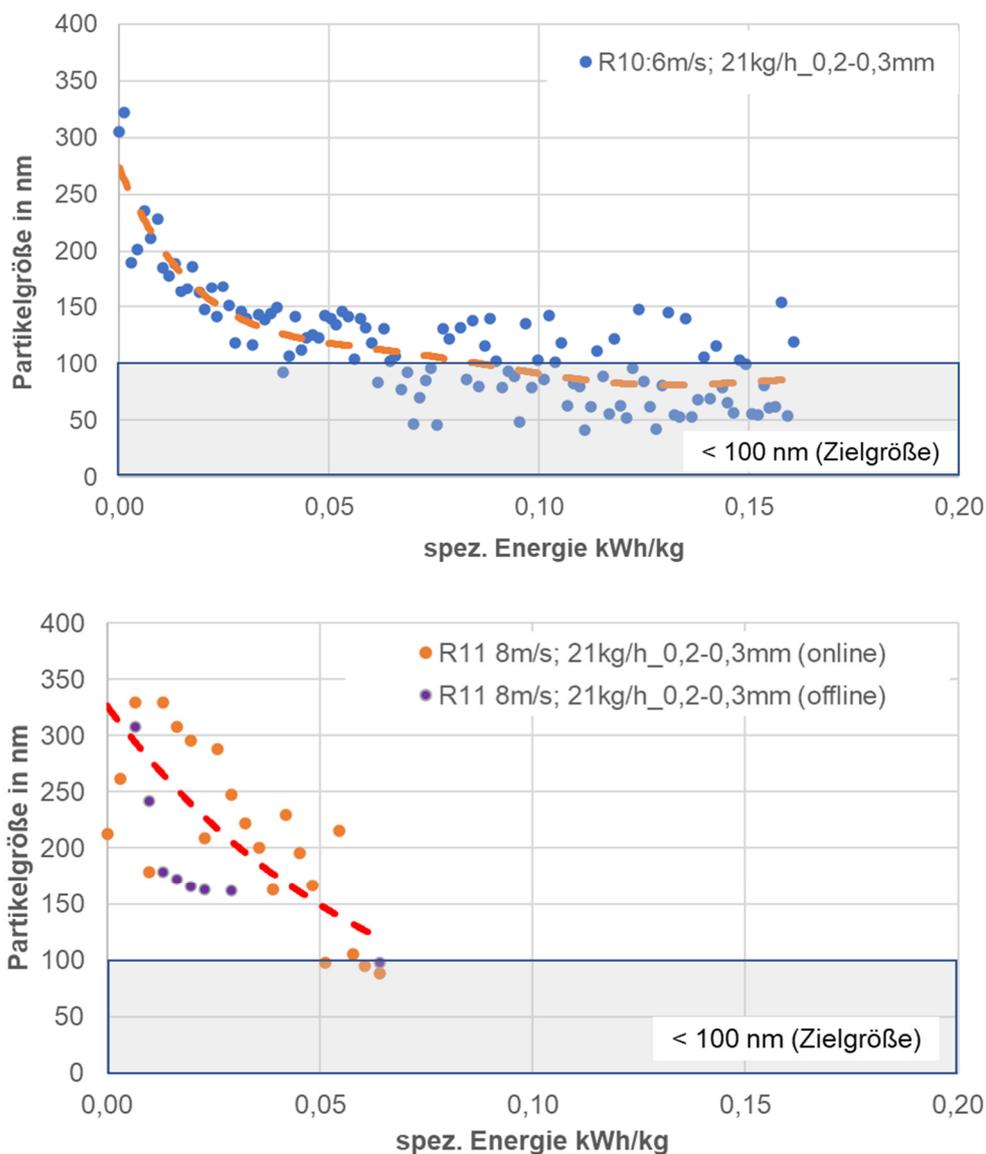


Abbildung 23: Online-Messung einer Vermahlung mittels IPAS-Sonde und integrierter DLS; oben: Versuch R10 (online gemessen); unten Versuch R11 (online und offline gemessen)

5.4.2 Online-Messung mittels Turbiscan

Um den Vermahlungsprozess in der angewandten Konzentration von 17,65 Gew.% bewerten zu können, wurde eine Online-Analyse mittels Mehrfachstreuung in Transmission und Rückstreuung mittels Turbiscan (Fa. Formulacion) durchgeführt. Dazu wurde aus dem Ansatzbehälter mittels Schlauchpumpe kontinuierlich Material in ein Durchflusszelle gepumpt und charakterisiert. Zur Bewertung von Proben mit hohen Konzentrationen, wie in diesem Projekt, eignet sich besonders die Rückstreuung. Da die Temperatur einen Einfluss auf die Messung und somit die Streulichtberechnung nimmt, wurde die Temperatur des Vermahlungsprozesses zum einen möglichst konstant gehalten und zum anderen mit aufgezeichnet. Die Kurven zur Rückstreuung und Temperatur wurden jeweils zeitlich synchronisiert und sind für eine typische Dispergierung

von Silika in der Rührwerkskugelmühle in Abbildung 24 dargestellt. Bei dem aufgezeigten Versuch korreliert die Partikelgröße der Offlinemessung mit dem Rückstreuungssignal. Dies spricht für eine gelungene Prozessüberwachung.

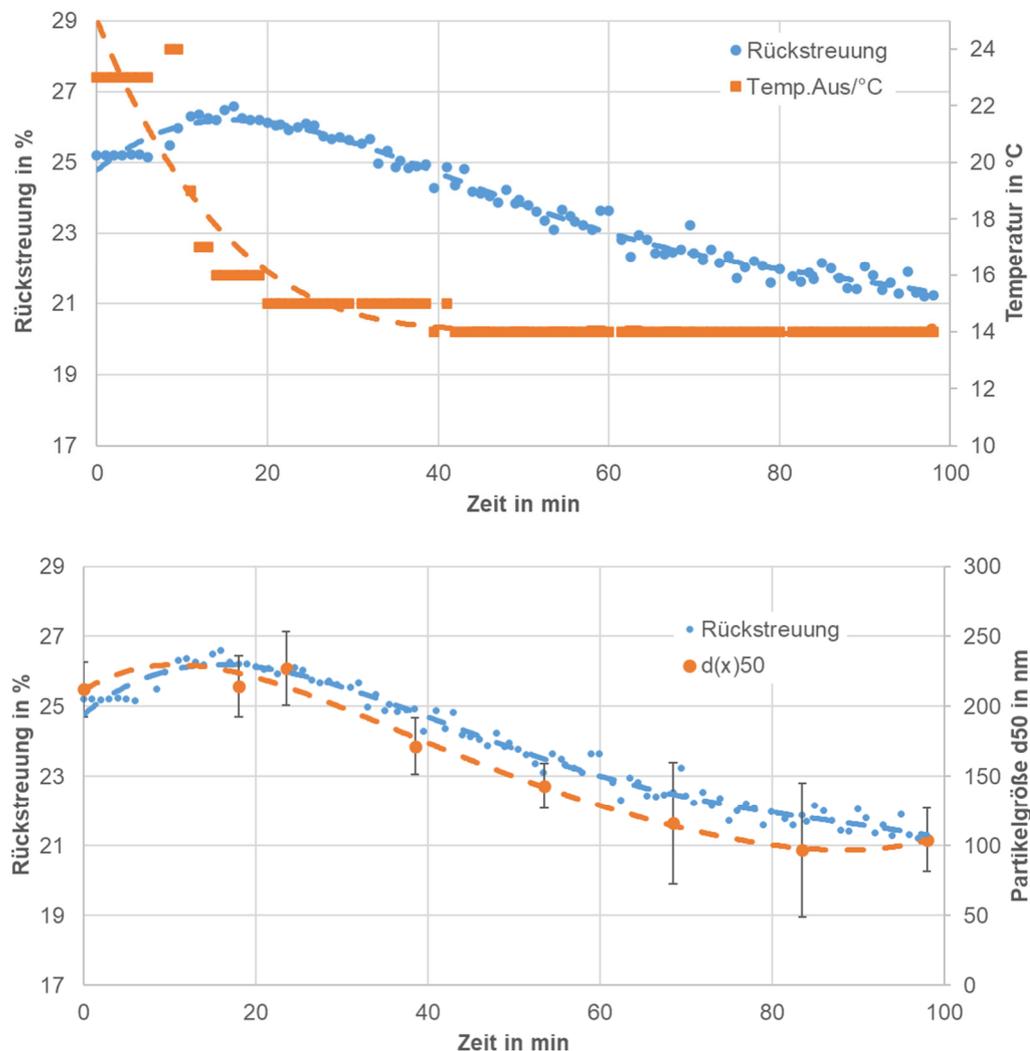


Abbildung 24: Online-Analyse mittels Turbiscan im zeitlichen Verlauf; (oben: Rückstreuung im Temperaturverlauf; unten: Rückstreuung und Verlauf der Partikelgröße)

5.5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Papiere

Ziel war die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen den Dispersionseigenschaften (mittlere Partikelgröße) und den Endeigenschaften des Papierstriches. Hierbei wurden Zusammenhänge für die ausgewählten Referenzmaterialien der pyrogenen und gefällten Silika hergestellt. Es fanden grundlegende Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße gefällter Silika auf die Endeigenschaften des Papierstriches statt. Dadurch lässt sich unabhängig von kommerziellen Produkten ausschließlich der Einfluss der Partikelgröße untersuchen, ohne Berücksichtigung möglicher Modifikationen. Mit den gewonnenen Silika-Pigmenten wurden formulierte Dispersio-

nen zur Verarbeitung im Labormaßstab hergestellt. Tabelle 6 enthält einen Überblick über die Streichfarben, deren Silka mittels Rührwerkskugelmühle hergestellt wurden. In

Tabelle 7 sind die Streichfarben mittels Ultraschalls, Rotor-Stator und Hochdruckhomogenisator aufgeführt. Die Streichfarben wurden mit einem Handraketengerät der Firma Erichsen auf ein Inkjet-Rohpapier appliziert. Der Auftrag betrug 12 bis 14 g/m². Alle gestrichenen Oberflächen sahen sowohl im Nass- als auch Trockenfilm vergleichbar aus und waren durchgängig geschlossen. Vereinzelt waren minimale Rakelstreifen sichtbar und es kam zu punktuellen Benetzungstörungen im Nassfilm (evtl. Luftblase, Agglomerat, Oberflächenspannung), die aber nicht ins Gewicht fielen.

Tabelle 6: Proben mittels Rührwerkskugelmühle

Versuch	Mahlkörpergröße [mm]	Drehzahl-Mühle [rpm]	Pumpe [%]	Passagen	Zeitpunkt [min]	Hilfsmittel	PTS-Bezeichnung	
R1	0,2 – 0,3	1.500			30		M01	
						1,5 % Add.	M02	
					45		M03	
						1,5 % Add.	M04	
R2	0,2 – 0,3	2.000			15		M05	
						1,5 % Add.	M06	
					45		M07	
						1,5 % Add.	M08	
R3	0,2 – 0,3	1.200			105		M09	
						1,5 % Add.	M10	
R4	0,4 – 0,6	1.500			45		M11	
						1,5 % Add.	M12	
					90		M13	
						1,5 % Add.	M14	
R5	0,4 – 0,6	1.200			45		M15	
						1,5 % Add.	M16	
					90		M17	
						1,5 % Add.	M18	
Referenz							M19	
						1,5 % Add.	M20	
R7	0,2 – 0,3	1.500	60					M21
								M22
								M23
								M24
								M25
								M26
			90					M27
								M28
								M29
								M30

Versuch	Mahlkörpergröße [mm]	Drehzahl-Mühle [rpm]	Pumpe [%]	Passagen	Zeitpunkt [min]	Hilfsmittel	PTS-Bezeichnung	
R8	0,2 – 0,3	2.000	60	1			M31	
				2			M32	
				3			M33	
				4			M34	
				5			M35	
			90	1			M36	
				2			M37	
				3			M38	
				4			M39	
				5			M40	
R9	0,2 – 0,3	1.200	60	1			M41	
				7			M42	
				13			M43	
				19			M44	
				25			M45	
				30			15 T Binder	M46
				30			5 T Binder	M47
				30			10 T Binder	M48
				R12			0,2 – 0,3	1.500
5 min	M50							
10 min	M51							
20 min	M52							
30 min	M53							
60 min	M54							

Tabelle 7: Proben mittels Ultraschalls, Rotor-Stator und Hochdruckhomogenisator

	Versuch	Amplitude [%]	Drehzahl [rpm]	Druck [bar]	Additiv	PTS Bezeichnung
Ultraschall	U1	70	20		ohne 1,5 %	N01 N02
	U2	50	20		ohne 1,5 %	N03 N04
	U3	90	20		ohne 1,5 %	N05 N06
	U4	90	20	2,5	ohne 1,5 %	N07 N08
Rotor-Stator	S1		20000 60 min		ohne 1,5 %	P01 P02
Hochdruck-homogenisator	SU_3			2.000	ohne 1,5 %	Q01 Q02
	SU_4			1.000	ohne 1,5 %	Q03 Q04

Neben Grundeigenschaften wie Strichauftrag, Dicke und Rauheit wurden die mittels Handrakel gestrichenen Muster bezüglich Benetzung der Papieroberfläche mit Flüssigkeiten und Porosität untersucht. Eine weitere Charakterisierung erfolgte durch den Inkjetdruck und die Bewertung Codierbarkeit mit Data Matrix Code sowie Bleeding & Wicking und Farbdichte.

Die gewonnenen Daten wurden mit der Datenanalysesoftware Cornerstone in Bezug auf eine Regressionsanalyse untersucht. Dabei wurden die Ergebnisse auf Zusammenhänge (Regression) hin geprüft und die Abweichungen von der Regressionsgeraden in Form von den kleinsten Fehlerquadraten und Standardabweichungen bewertet. Es erfolgte eine Anpassung der Daten an die mathematische Funktion zur Verkleinerung der Fehlerquadrate. So war bei der Vielzahl der Daten und Untersuchungen eine einfache und schnelle Korrelationserkennung möglich.

Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke. enthält beispielhaft die Daten der Versuche mit der Rührwerkskugelmühle. Die in der Tabelle grün markierten Werte haben einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des Materials. Eine Veränderung der Bindemittelmenge oder der Partikelgrößen der Pigmente führt somit zu einschneidenden Eigenschaftsänderungen. Bei den gelb markierten Werten ist eine geringfügige Abhängigkeit vorhanden. Blau markierte Werte besitzen keinen Einfluss.

Tabelle 8: Fehlerquadrate der Regressionsanalyse der Versuche mit Rührwerkskugelmühle

	Strichgewicht [g/m ²]: reciprocal	Dicke [µm]: Squared	Rauheit [µm]: reciprocal sqrt	OCA [mN/m]: Squared	Porenvolumen [mL/m ²]: Log	Porosität [%]: Square root	Unschärfe 100K Schwarz-Weiß [%]	Unschärfe 100K Schwarz-Cyan [%]	Unschärfe 100K Cyan-Schwarz [%]
Mahlkörpergröße [mm]	0,919	0,310	0,287	0,021	0,015	0,822	0,249	0,239	2,00E-04
Drehzahl [rpm]	0,013	0,411	0,642	0,713	0,325	0,004	0,769	0,798	0,140
Bindemittel [Teile]	0,006	0,443	0,483	0,000	0,262	0,751	5,00E-05	0,145	0,011
Additiv [%]	0,071	0,828	0,007	5,00E-06	0,042	0,652	0,312	0,907	0,118
Energiegew.Partikelgröße	0,948	0,366	0,648	0,379	0,250	0,854	0,354	0,643	0,584
Partikelgröße Vol d50 [nm]	0,638	1,00E-07	0,006	0,266	0,045	0,431	2,00E-07	4,00E-05	5,00E-10
Partikelgröße Anz d50 [nm]	0,002	0,676	0,957	0,345	0,077	2,00E-05	0,244	0,034	0,124
R-Square	0,47	0,557	0,437	0,953	0,616	0,486	0,639	0,607	0,767

5.6 Technikumsversuche

5.6.1 Dispergierversuche im Technikumsmaßstab

Die Dispergierversuche im Labormaßstab (siehe Abschnitt 5.3) zeigten, dass beim Einsatz von kleinen Mahlkörpern (0,2 mm bis 0,3 mm) und einer niedrigen Umfangsgeschwindigkeit von 4,8 m/s mit der Rührwerkskugelmühle die Zielpartikelgröße erreicht werden kann. Die Zielfeinheit, welche mittels Partikelgrößenmessung verifiziert wurde, benötigte einen spezifischen Energieeintrag von 0,07 kWh/kg. Mit der eingetragenen spezifischen Energie, den Parametern Drehzahl, Rührwelle und Pumpe wurde der Versuch im Technikumsmaßstab übertragen.

Um die Messwerte der DLS durch ein weiteres Messverfahren zu validieren, wurden die Proben ebenso mittels analytischer Photozentrifuge (LumiSizer der Fa. LUM) bewertet. In Abbildung 25 sind die Verläufe der x50-Werte des Laborversuchs R3 und des Technikumsversuchs R31 dargestellt. Der Versuch R31 wurde mit beiden Messmethoden (DLS und analytische Photozentrifuge) bewertet. Bei der Analyse mittels analytischer Photozentrifuge wurden die Proben auf 1 Gew.% verdünnt (im Gegensatz zur DLS mit 2,5 Gew.%). Die Trends der drei volumengewichteten Partikelgrößenverläufe sind vergleichbar und zeigen mit zunehmendem Energieeintrag eine abnehmende Partikelgröße. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen und optischen Merkmale, welche den jeweiligen Messmethoden zugrunde liegen, können mit der analytischen Photozentrifuge die Anteile der groben Partikel besser abgebildet werden. Diese werden bei der Nullmessung mittels DLS nicht erfasst, da diese zu schnell sedimentieren und somit aus dem Beobachtungsraum austreten.

Die angestrebte Zielfeinheit x50 kleiner 100 nm konnte bei den Technikumsversuchen mit einer leichten Verschiebung des Energieeintrags von ungefähr 0,02 kWh/kg (R31: 0,07 kWh/kg im Vergleich zu R3: 0,05 kWh/kg) erreicht werden. Die relativ große prozentuale Abweichung ist aufgrund der geringen absoluten Energiewerten zu erwarten, da kleinere Änderungen in der Leerlaufleistung einen großen Einfluss nehmen.

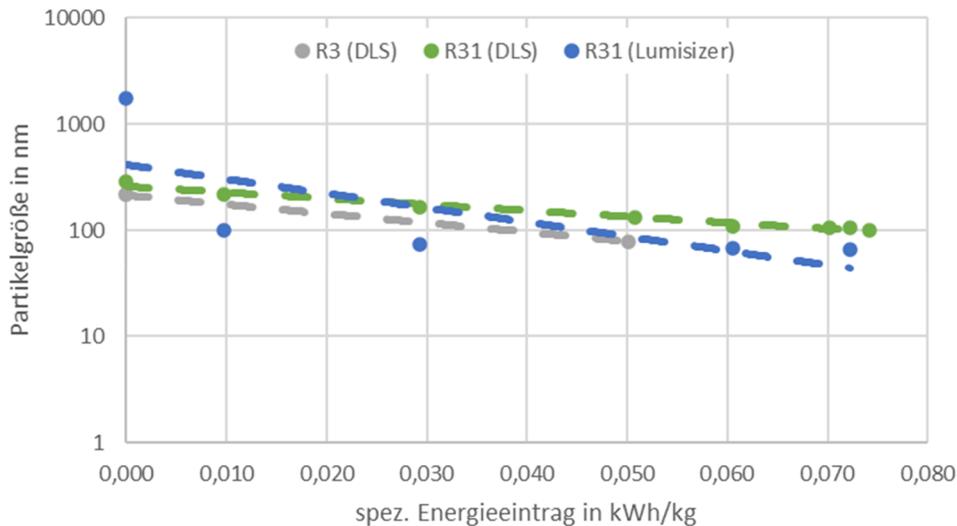


Abbildung 25: Vergleich des Laborversuchs R3 mit dem Versuch R31 im Technikumsmaßstabs anhand des Verlaufes der mittleren Partikelgröße (volumengew.) $\times 50$ über den spezifischen Energieeintrag; bestimmt mittels DLS und analytischer Photozentrifuge (LumiSizer)

Die Proben aus dem Versuch R31 wurden zudem mit Hilfe eines Streulichtpartikelzählers (LumiSpoc, Fa. LUM, als vAW-Leistung) analysiert. In Abbildung 26, oben ist die Häufigkeitsverteilung der Partikelanzahl über die einzelnen Partikelklassen dargestellt. Die Proben 0 bis 4 sind aufsteigend in ihrem spezifischen Energieeintrag (entsprechend der Messpunkte vom LumiSizer in Abbildung 25). Es ist zu erkennen, dass sich im Verlauf der Vermahlung das Maximum der gemessenen Partikel je Größenklasse in den feineren Bereich verschiebt und somit auch die (theoretische) mittlere Partikelgröße abnimmt. Die Messmethode hat bei diesem Partikelsystem (SiO_2) eine untere Detektionsgrenze von ungefähr 140 nm, darunter ist das Signal-Rausch-Verhältnis zu klein und die Partikel können nicht mehr bewertet werden. Bei Probe 0 und 1 nimmt die Partikelanzahl in der niedrigsten Klasse wieder ab. Dagegen ist ein (weiterer) Anstieg der Trendkurve bei den Proben 2, 3 und 4 zu beobachten hin zur niedrigsten Partikelklasse und wahrscheinlich darunter. Nochmal deutlicher wird dies im unteren Diagramm von Abbildung 26. Dort sind die maximalen Werte der Partikelkonzentrationen der Proben gezeigt.

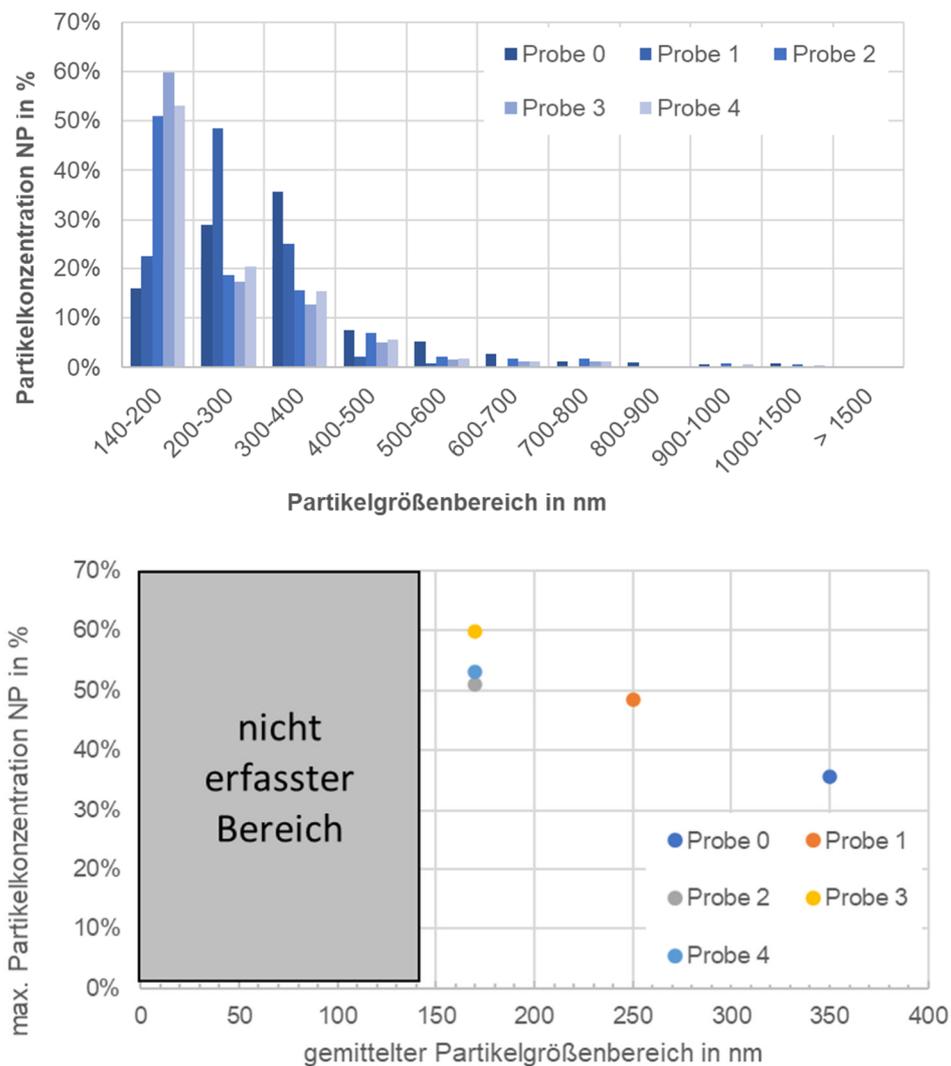


Abbildung 26: Ergebnisse aus den Untersuchungen mit dem Streulichtpartikelzähler LUMiSpoc; Oben: prozentuale Partikelkonzentration über den Partikelgrößenbereich; unten: maximale Partikelkonzentration über die gemittelten Partikelgrößenbereiche

Wie anhand der oben gezeigten Ergebnisse gezeigt, konnte der Dispergierprozess erfolgreich auf den Technikumsmaßstab übertragen werden. Darüber hinaus konnte anhand von unterschiedlichen Messmethoden sowohl online als auch offline die Dispergierung messtechnisch verfolgt und bewertet werden. Die ermittelte spezifische Energie zum Erreichen der geforderten Partikelgrößenverteilung liefert auch für den größeren Ansatz den Anhaltspunkt für das Prozessende. Es konnten somit innerhalb des Projektes jeweils Mengen von 6 l und mehr für die Papierbeschichtung mittels Curtain Coater hergestellt werden. Als Referenz dienten dabei weitere Großansätze, die rein mittels Dissolver hergestellt wurden. Somit ist eine Unterscheidung zwischen unverarbeiteten und einer verarbeiteten Silikas gegeben.

5.6.2 Streichversuche mittels Curtain Coater

Für die Streichversuche mittels Curtain Coater wurden vier Ansätze mit der in Tabelle 3 genannten Rezeptur mit je 6 Liter von der Forschungsstelle 1 (SKZ) zur Verfügung gestellt. Die Rezepturen unterschieden sich in den eingesetzten Silika-Pigmenten (unvermahlene Silika, gemahle Silika, pyrogene Referenz).

Bei den Versuchen mit unvermahlener Silika handelte es sich um Voruntersuchungen/Machbarkeitsstudien, um die Curtainfähigkeit der Streichfarbe zu testen und entsprechende Einstellungen vorzunehmen – sowohl streichfarben- als auch gerätetechnisch. Für die Streichfarbe mit gemahlener Silika wurden zwei Ansätze mit unterschiedlichen Feststoffgehalten hergestellt, um das Auftragsgewicht zu variieren. In der folgenden Tabelle 9 sind die Ansätze für die Streichversuche mit ihren Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 9: Eigenschaften der eingesetzten Silika-Suspensionen für die Streichversuche mittels Curtain Coater

Versuch	Feststoffgehalt	Viskosität bei 100 rpm
unvermahlene Silika	35 %	540 mPa s
gemahle Silika	35 %	450 mPa s
gemahle Silika	23 %	470 mPa s
pyrogene Referenz	22 %	470 mPa s

Die Beschichtung erfolgte im Einzelblattmodus auf ein durch Projektbegleiter bereitgestelltes Inkjet-Rohpapier. Durch die Variationsmöglichkeiten Pumpendurchfluss und Beschichtungsgeschwindigkeit gelang es, das Auftragsgewicht der Beschichtungen zu variieren. So wurde mit der Streichfarbe, die unvermahlene Silika enthält, ein Auftrag von ca. 10 g/m² appliziert. Für die Streichfarbe mit gemahlener Silika wurden Aufträge von 5 g/m², 7,5 g/m² und 10 g/m² erreicht. Bei der Streichfarbe mit der pyrogenen Referenz wurden Aufträge von 3 g/m², 5 g/m², 7,5 g/m² und 10 g/m² erzielt. Diese Streichfarbe erwies sich auch mit geringeren Pumpendurchflüssen als sehr stabil und bildete einen guten Vorhang, weshalb es möglich war, hier den geringen Auftrag von 3 g/m² zu erzielen.

5.7 Herstellung der Silika-Pigmente über Fällungsreaktion

Es wurden Silika-Partikel über eine Fällungsreaktion selbst hergestellt, um den Einfluss der Primärpartikelgröße zu untersuchen. Über die Temperatur konnte dabei die Partikelgrößenverteilung beeinflusst werden.

In Abbildung 27 sind die Partikelgrößenverteilungen, gemessen mittels DLS, der beiden hergestellten Fällungssilikas und des kommerziellen Produkts Sipernat 22S gegenübergestellt. Es ist

zu erkennen, dass die Partikelgrößenverteilung deutlich enger als beim Sipernat 22S ist. Die Partikel sind umso feiner, desto höher die Temperatur bei der Fällungsreaktion gewählt wird. Der pH-Wert der Silika-Suspension wurde mit pH 8,5 direkt nach der Herstellung gemessen. Der Feststoffgehalt wurde mit 20,9 % bestimmt.

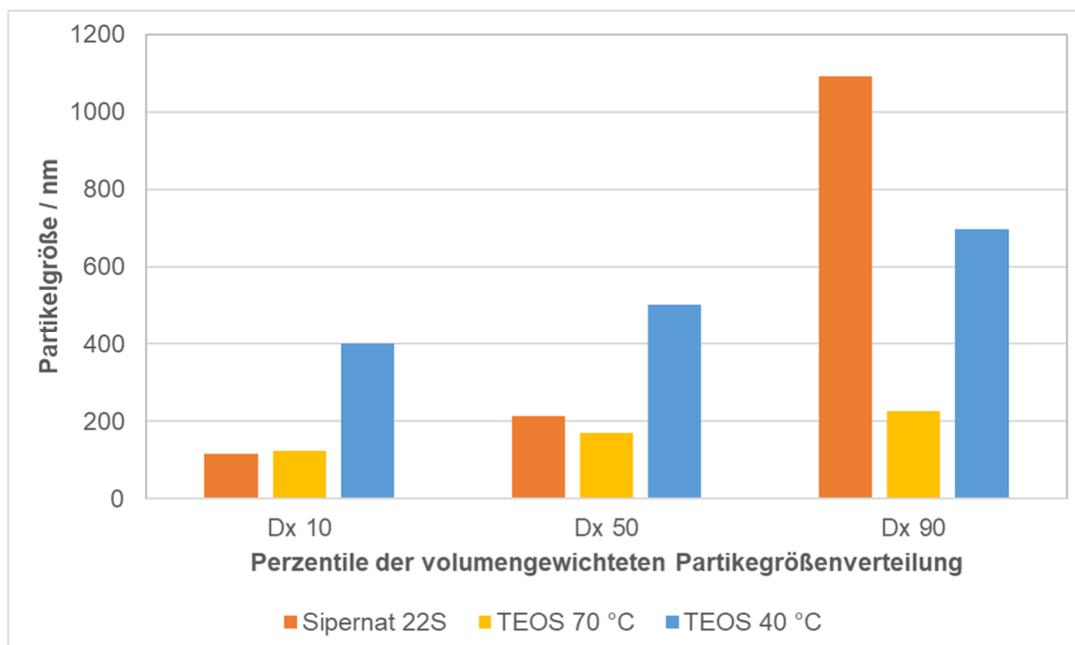


Abbildung 27: volumengewichtete Partikelgröße des gefällten Sipernat 22S und der beiden Produkte aus der Fällungsreaktion

Die hergestellten Partikel wurden mit gleicher Konzentration und gleicher Rezeptur wie die Suspensionen für den Papierstrich weiterverarbeitet.

5.8 Methodenentwicklung zur Quecksilberporosimetrie

Die innere Struktur von Papier hat einen großen Einfluss auf die Qualität eines Druckbildes. Dies gilt insbesondere für die Porosität, die das Wegschlagverhalten von in der Druckfarbe emulgiertem Wasser sowie der Mineralöle in das Papiergefüge mitbestimmt.

Im Rahmen dieses Projektes wurden sowohl die verwendeten Rohpapiere als auch die mit gefällten Silika-Pigmenten beschichteten Papiere mittels Quecksilberporosimetrie untersucht, um Aussagen zur Änderung der Gesamtporosität, der Strichporosität und der Form der Poren in Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße der Silika-Pigmente zu erhalten und damit in der Lage zu sein, Vorhersagen zu deren Bedruckbarkeit zu treffen.

Die Hg-Intrusionsporosimetrie liefert Informationen zum Gesamtporenvolumen und zu Porengrößenverteilungen. Die herkömmliche und auf der Washburn-Gleichung basierende Analyse von Quecksilber-Porosimetriedaten geht von einer zylindrischen Porenkonfiguration aus, welche in der Regel nicht auf Papiere und Strichschichten zutrifft.

Die im Rahmen dieses Projektes generierten Porosimetrie-Daten wurden analog zum aus der Literatur bekannten Modell der Intrusions-Extrusions-Hysterese von Shively [44] ausgewertet. Das Volumen an Quecksilber, das in eine Pore bestimmter Form intrudiert wird, ist proportional zum Porenradius hoch a :

$$V_i(r) = Ar^a$$

Wobei der Exponent a in Beziehung zu vorhandenen Porenformen steht. Ein Wert von $a = 3$ legt eine kugelförmige Porengeometrie nahe, $a = 2$ eine zylindrische und $a = 1$ eine Porengeometrie analog paralleler Platten. Liegt a zwischen 2 Werten (z. B. 1,5) ist auch eine Kombination verschiedener Porenformen denkbar. Für Exponenten von $a < 1$ (auch negative Werte) werden verbundene Poren sowie Poreninstabilitäten in der Literatur diskutiert.

Die Methode nach Shively erfordert keine geometrischen Annahmen und stellt ein Mittel bereit, um zwischen verschiedenen Porengeometrien graphisch abzugrenzen. Das Analyseverfahren kann Daten für das Vorhandensein von Poren unterschiedlicher Formen innerhalb ein und derselben Probe liefern [45].

Shively leitet in seiner Arbeit aus Gleichung (1) eine lineare Beziehung (Gl. (2) zwischen Druck und Volumen ab, mittels der es möglich ist, den Exponenten a (Gl. (1) aus dem grafisch ermittelten Anstieg m des doppellogarithmischen Diagramms mit der Basis e zu berechnen. [45].

$$\ln[V(\infty) - V(P)] = \ln[V(\infty) - V(P_c) - m [\ln(P) - \ln(P_c)]]$$

$V(\infty)$ ist das Volumen des eingedrungenen Quecksilbers bei maximalem Eindringdruck und P_c ist der kritische bzw. Durchbruchdruck, der erforderlich ist, um in die größte Pore einzudringen [45].

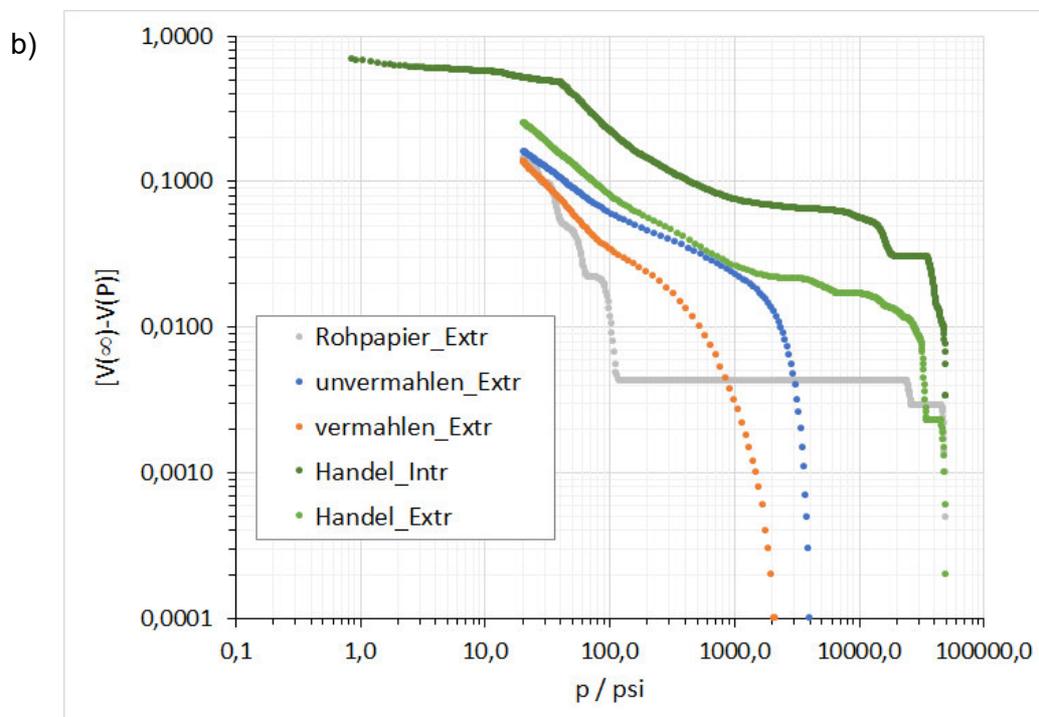
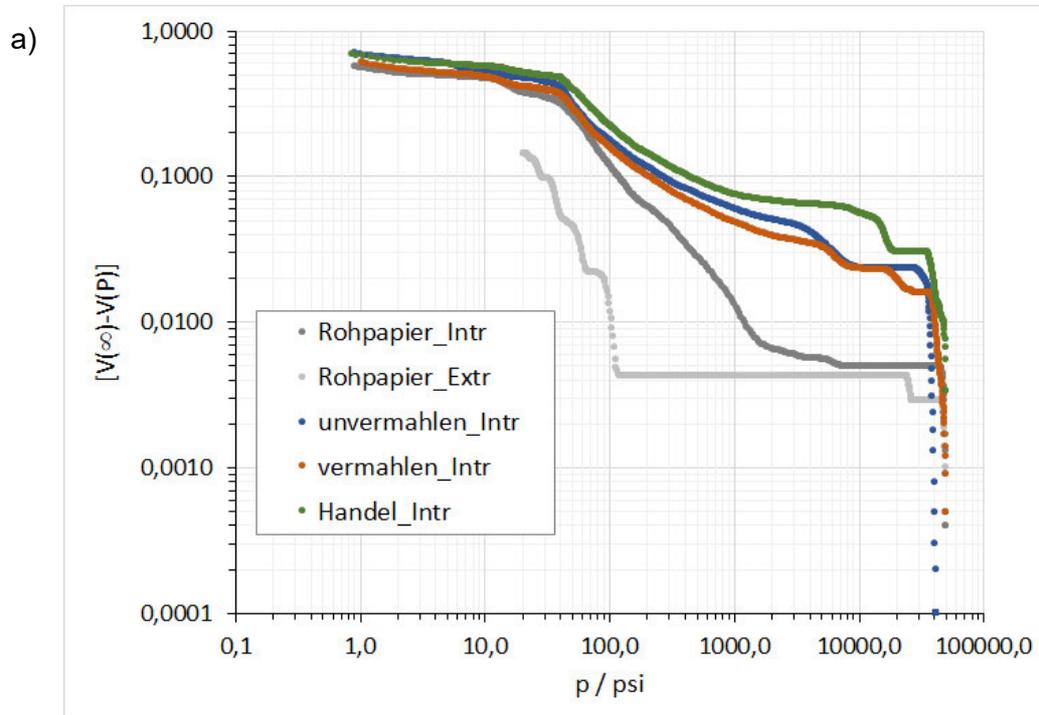
Über die Bestimmung des Anstieges m aus der graphischen Darstellung nach Gleichung (2) kann der Exponent a berechnet werden:

$$m = 2a + 1$$

Im Falle der von Shively untersuchten Materialien (Schwefel und Silicagel G) wird bei Erreichen bzw. Überschreiten des kritischen Druckes P_c eine deutliche Abnahme der Intrusionssteigung in den logarithmischen Volumendiagrammen beobachtet. Beide untersuchten Materialien zeigen zwei derartige Bereiche, d. h. für beide Materialien werden zwei Porenverteilungen beobachtet mit jeweils unterschiedlichen Anstiegen.

Entsprechend der Methode von Shively zeigt Abbildung 28 die grafischen Darstellungen von Intrusions- und Extrusionskurven ausgewählter Papierproben. Es handelt sich um ein ungestrichenes Papier (Rohpapier) und das gleiche Papier jeweils einseitig beschichtet mit einem pyro-

genen Silika-Strich (handelsübliches Papier; Bezeichnung: Handel), mit einem Silika-Strich unvermahlener Partikel und einem Silika-Strich gemahlener Partikel. Die zwei zuletzt genannten Striche wurden an der Forschungsstelle 2 (PTS) aufgebracht.



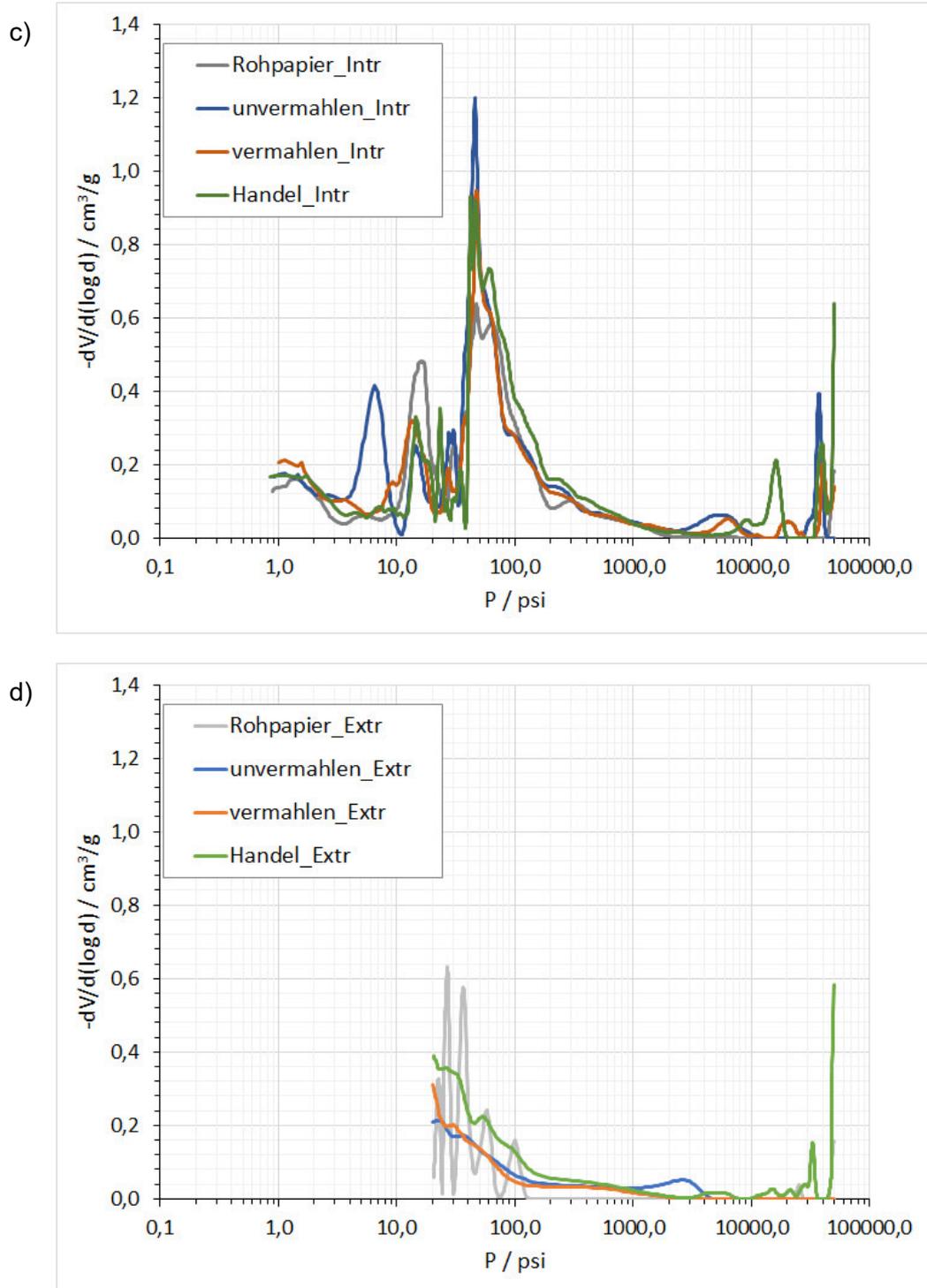


Abbildung 28: a) Intrusions- und b) Extrusionskurven von Quecksilber der untersuchten Papiere. Zusätzlich, zur besseren Orientierung, sind die Extrusionskurve des Rohpapiers in a) und die Intrusionskurve des handelsüblichen Papiers in b) dargestellt. Zur besseren Verdeutlichung der Änderungen der Anstiege in Intrusions- und Extrusionskurven sind in c) die ersten Ableitungen der Intrusions- und in d) die ersten Ableitungen der Extrusionskurven dargestellt.

Aus den grafischen Darstellungen (Abbildung 28) lassen sich bezogen auf Papier folgende Beobachtungen entnehmen:

- (i) Alle untersuchten Papiermuster zeigen eine offene Intrusions-Extrusions-Hysterese. Zusätzlich ist der Verlauf von Intrusions- und Extrusionskurven signifikant verschieden bezogen auf ein und dieselbe Probe. Die Extrusionskurve folgt nur für das handelsübliche beschichtete Papier annähernd dem Verlauf der Intrusionskurve, allerdings mit der erwähnten Hysterese.
- (ii) Eine deutliche, scharfe Abnahme der Intrusionssteigung bei Erreichen eines / des kritischen Drucks ist nur teilweise und in der Regel bei höherem Druck zu beobachten. Vielmehr ändert sich die Steigung der Intrusionskurven, mit Ausnahmen, nur moderat über größere Druckbereiche, was auf sehr breite und sich überlappende Verteilungen der Porengrößen deutet.
- (iii) Nur im Falle des Rohpapiers und des handelsüblichen beschichteten Papiers beginnt die Extrusion des Quecksilbers beim höchsten Intrusionswert (höchsten Druck). Die Extrusion von intrudiertem Quecksilber, der an der PTS einseitig beschichteten Papiere, beginnt erst bei deutlich verringertem Druck.

Bezogen auf die Quecksilber-Intrusionskurve des Rohpapiers können Änderungen in der Steigung der Intrusionskurven der gestrichenen Papiere im Druckbereich bis ca. 4.000 psi (entspricht einem Porendurchmesser von ca. 54 nm) im Wesentlichen den Porengrößen im Substrat zugeordnet werden. Die beobachteten Änderungen der Steigungen der Intrusionskurven der gestrichenen Papiere in einem Druckbereich > 7.000 psi (entspricht einem Porendurchmesser von ca. 30 nm) können im Wesentlichen den Poren im Strich zugeordnet werden. Im Druckbereich 4.000 psi bis 7.000 psi ist die Zuordnung unsicher.

In Tabelle 10 sind die berechneten Exponenten a zusammengefasst, welche einen Hinweis auf die Porenformen der jeweiligen Porengrößenverteilungen geben. Die Exponenten a wurden über die, aus Ln-Ln-Diagrammen, grafisch ermittelten Anstiege der Intrusions- und Extrusionskurven gemäß Gl. (3) berechnet.

Aus den Intrusionskurven werden im Druckbereich < 4.000 psi für alle untersuchten Muster Exponenten $a < 1$ gefunden. Wie schon erwähnt, werden für Werte $a < 1$ u. a. verbundene Poren diskutiert, was im Falle der inneren Struktur von Papier (Fasernetzwerk) durchaus zu erwarten ist.

Tabelle 10: Exponenten a, grafisch ermittelt aus Anstiegen der Intrusion- und Extrusionskurven in Ln-Ln-Diagrammen

Muster	a			
	$P_{\text{Bereich}} / \text{psi}$	< 4000	4000 - 7000	> 7000
gemahlen	Intrusion	-0,36 / 0,05 / -0,13	-0,11	- 0,04 / 3,73
	Extrusion	-0,05 / 3,19		
unvermahlen	Intrusion	-0,35 / -0,14	-0,10	0,14 / 3,96
	Extrusion	-0,17 / -0,29 / 3,38		
Rohpapier	Intrusion	-0,27 / 0,10 / -0,03 / 0,21	-0,34	
	Extrusion	0,52 / 1,40 / 1,36 / 2,91		2,05
Handel	Intrusion	-0,42 / -0,10		-0,35 / 0,66 / 2,09
	Extrusion	-0,14 / -0,26	-0,30	-0,14 / -0,10 / 0,40 / 7,72 / 3,42

Im Vergleich zu den Intrusionskurven zeigen alle Extrusionskurven im Druckbereich $p < 7.000$ psi, mit Ausnahme des handelsüblichen Papierses, einen deutlich anderen Verlauf. Vor allem für das Rohpapier, aber auch die Muster „gemahlen“ und „unvermahlen“, werden mehrere deutliche Änderungen im Anstieg der Extrusionskurve gefunden, aus denen sich a-Werte von 1–2 und nahe 3 ergeben (siehe Tabelle 10). Zusätzlich zeigt die Extrusionskurve des Rohpapierses auch im Druckbereich $p > 7.000$ psi eine Porengrößenverteilung mit einem a-Wert von etwa 2, welche der Intrusionskurve nicht zu entnehmen ist. Die Vermutung liegt nahe, dass dies ein Hinweis auf Instabilität der zuvor mit Hg unter (hohem) Druck intrudierten Poren im Substrat ist, was auf Grund der Flexibilität der Papierfasern im Fasernetzwerk möglich erscheint.

Damit sind keine eindeutigen Aussagen zu evtl. möglichen weiteren Ursachen der Intrusions-Extrusions-Hysterese möglich, die in der Literatur diskutiert werden. Dies sind vor allem Volumen hysterese, wie „tintenflaschenförmige Poren“; [46] und Kontaktwinkelhysterese [47], bei denen Oberflächenrauigkeit und chemische Heterogenität der Oberfläche eine gewisse Rolle spielen [48].

Alle Intrusionskurven der gestrichenen Papiere zeigen im Druckbereich $p > 7.000$ psi mehrere Porengrößenverteilungen, welche auf Grund des Nicht-Vorhandenseins in der Intrusionskurve des Rohpapierses der Beschichtung bzw. dem Strich zugeordnet werden können. Es werden sowohl a-Exponenten < 1 als auch Exponenten von ca. 2 (handelsübliches Papier) und > 3 (Papier mit unvermahlenem und gemahlenem Silika-Strich) gefunden. Die a-Exponenten < 1 lassen vermuten, dass die untersuchten Beschichtungen die Poren des Rohsubstrates entweder nicht vollständig verschließen und/oder die Partikel im Strich (evtl. auch Partikelaggregate) zumindest teilweise nicht „dicht gepackt“ sind, wodurch auch hier verbundene Poren zu finden sind. Exponenten $a > 1$ weisen darauf hin, dass ein Teil der Silika-Partikel, vermutlich die klei-

neren und damit feiner verteilten, im Strich dichter gepackt sind und aus diesem Grund kleinere Poren (Porendurchmesser) vorhanden sind, deren Form eher zylindrisch und kugelförmig ist.

Die Extrusionskurven der an der PTS gestrichenen Papiermuster zeigen einen deutlich anderen Verlauf als die dazugehörigen Intrusionskurven. Im Druckbereich, der dem Strich zugeordnet wird, scheint keine Extrusion stattzufinden. Die Extrusion des Quecksilbers beginnt bei Drücken von ≤ 4.000 psi („unvermahlen“) bzw. ≤ 2.000 psi („gemahlen“), die den Poren des Substrates zugeordnet werden. Im Vergleich zur Extrusionskurve des Rohpapiers werden hier keine abrupten Änderungen im Anstieg der Extrusionskurven beobachtet.

Nur im Falle des handelsüblichen Papiers zeigt die Extrusionskurve einen annähernd ähnlichen Verlauf wie die zugehörige Intrusionskurve. Im Druckbereich, der dem Strich zugeordnet wird ($p > 7.000$ psi), ist der Verlauf von Intrusions- und Extrusionskurve trotzdem nicht exakt gleich. In der Extrusionskurve werden mehrere kleinere Anstiegsänderungen und damit kleinere Poren/Porengrößenverteilungen beobachtet im Vergleich zur Intrusionskurve, wo weniger Anstiegsänderungen weitaus deutlicher ausfallen. Die Vermutung liegt nahe, dass die Poren (Porenformen), welche dem Strich zugeordnet werden, ebenfalls nicht stabil sind. Die berechneten a-Werte deuten sowohl auf verbundene Poren als auch zylindrische Poren (Intrusion, $a = 2,09$) hin, die ihre Form zu eher kugelförmigen Poren (Extrusion, $a = 3,42$) ändern. Es wird auch ein a-Wert von deutlich über 3 bestimmt ($a = 7,72$).

Im Druckbereich $p < 4.000$ psi, der dem Substrat zugeordnet wird, folgt die Extrusionskurve des handelsüblichen Papiers parallel der Intrusionskurve, ähnlich wie im Fall des Musters „unvermahlen“. Für das Muster „gemahlen“ wird dies erst für $p < 300$ psi beobachtet.

Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden:

- Durch den Vergleich von Hg-Intrusions- und Extrusionskurven des Rohpapiers und der beschichteten Papiere kann bzgl. Porengrößen/Porengrößenverteilungen gut zwischen Substrat und Strich unterschieden werden.
- Auf Grund der spezifischen Materialeigenschaften von Papier (flexibles Fasernetzwerk) können vernünftige Aussagen zu vorhandenen Porenformen in der Regel nur den Intrusionskurven entnommen werden, da die Poren/Porenform(en) nicht stabil sind.
- Um eindeutige Aussagen/Vorhersagen zur Bedruckbarkeit von Papieren treffen zu können, müssen weitere Daten gesammelt werden.

5.9 Bewertung der Streichversuche mittels Curtain Coater

5.9.1 Bewertung der Oberflächen

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-6510 der Fa. JEOL wurden Oberflächen-aufnahmen der Muster angefertigt. Dafür wurden die Muster mit Gold besputtert, um eine optimale Tiefenschärfe zu erhalten. Für die Aufnahmen wurden verschiedene Vergrößerungen gewählt.

In der Abbildung 29 sind zunächst die Bilder des Rohpapiers und der gestrichenen Papiere (unvermahlen, gemahlen und Referenz) mit einem Auftrag von $10 \text{ g/m}^2 \pm 2,5 \text{ g/m}^2$ gezeigt. Deutlich erkennbar sind die Agglomerate der unvermahlenden Silika. Bei der gemahlenden Silika und der pyrogenen Referenz sind sogenannte Cracks bzw. Risse erkennbar. Aufgrund der kleinen Teilchen handelt es sich um sehr kompakte Striche, die an der Oberfläche „aufreißen“. In Auswertung dieser Versuche wurde daher festgelegt, das Strichgewicht von 10 g/m^2 zu reduzieren.

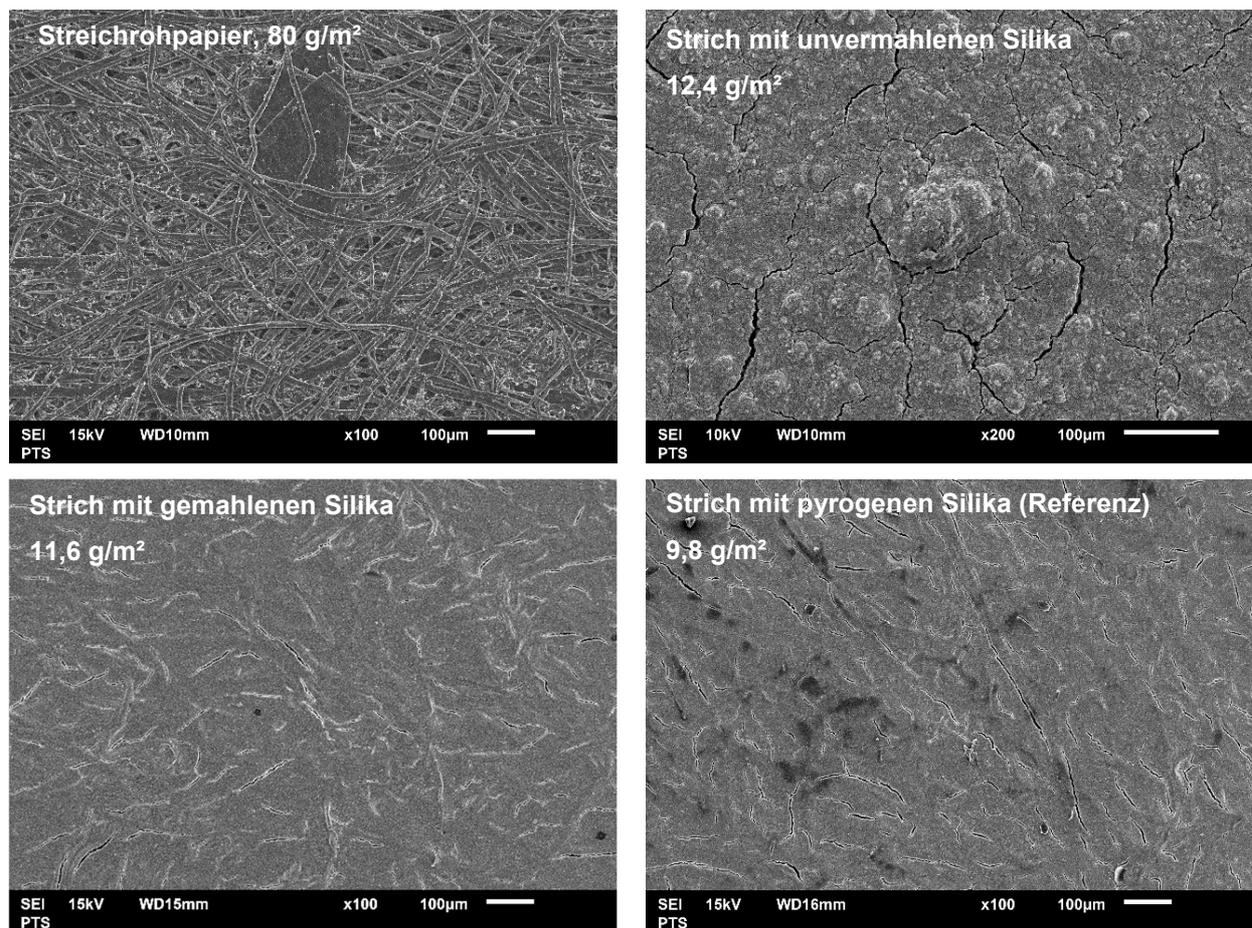


Abbildung 29: REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit unvermahlenden, gemahlenden und pyrogenen Silika im Vergleich zum Rohpapier

Abbildung 30 zeigt die Striche mit der pyrogenen Silika bei Strichaufträgen von ca. 3 g/m², 5 g/m², 7,5 g/m² und 10 g/m². Bei den unteren Aufträgen ist deutlich die Faserstruktur des Rohpapiers zu erkennen. Die Abdeckung durch den Strich erfolgte nicht vollumfänglich. Es wird gleichzeitig deutlich, dass mit steigendem Strichauftrag die Cracks zunehmen.

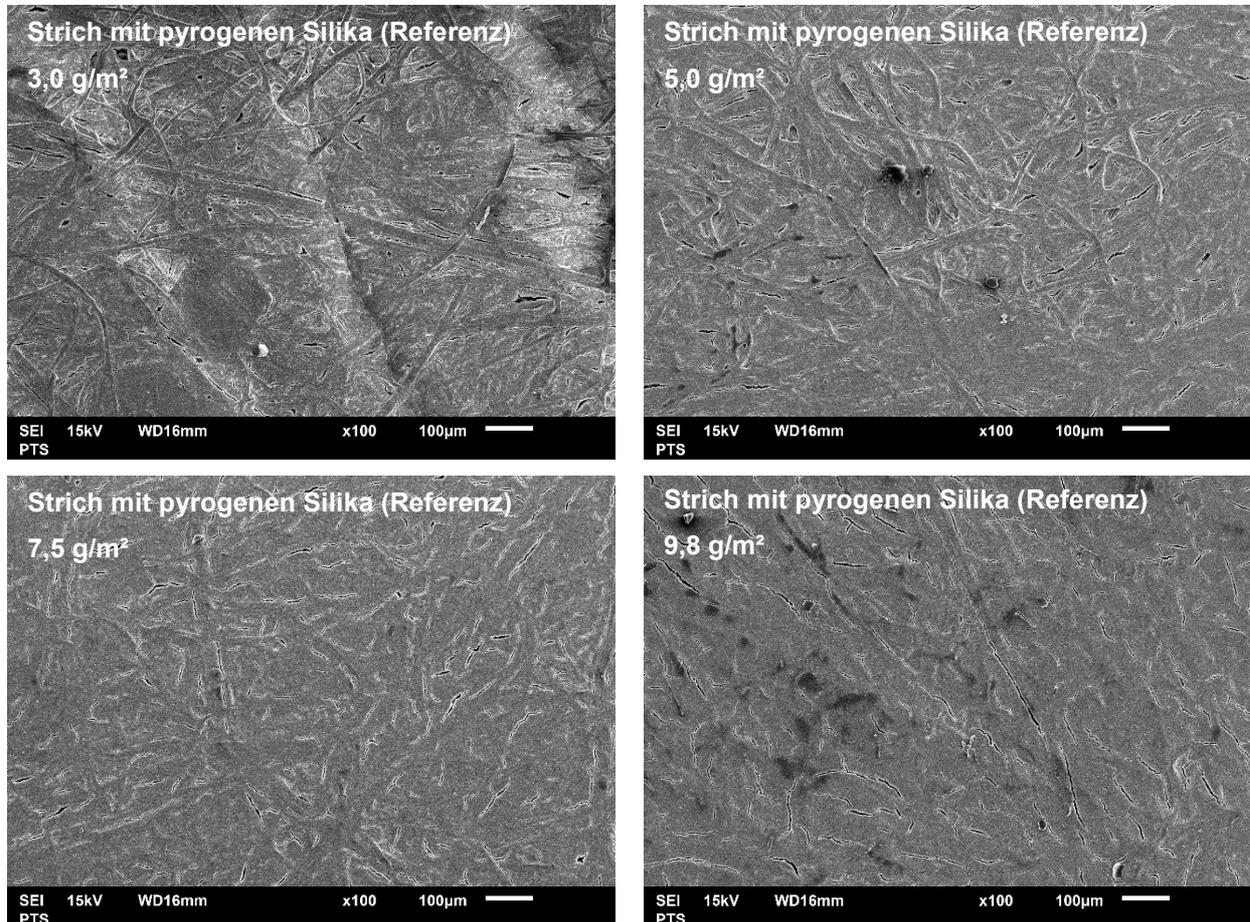


Abbildung 30: REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit pyrogenen Silika unterschiedlicher Strichaufträge

Ähnlich wie für die Rezeptur mit pyrogenen wurden die Strichaufträge auch bei den gemahlten Silika reduziert. In Abbildung 31 sind die REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit gemahlten Silika bei Strichaufträgen von ca. 5 g/m², 7,5 g/m² und 10 g/m² gezeigt. Auch hier wird deutlich, dass ein Auftrag von 5 g/m² nicht ausreichend ist, um die Fasern des Rohpapiers abzudecken und dass mit steigendem Strichauftrag die Cracks zunehmen.

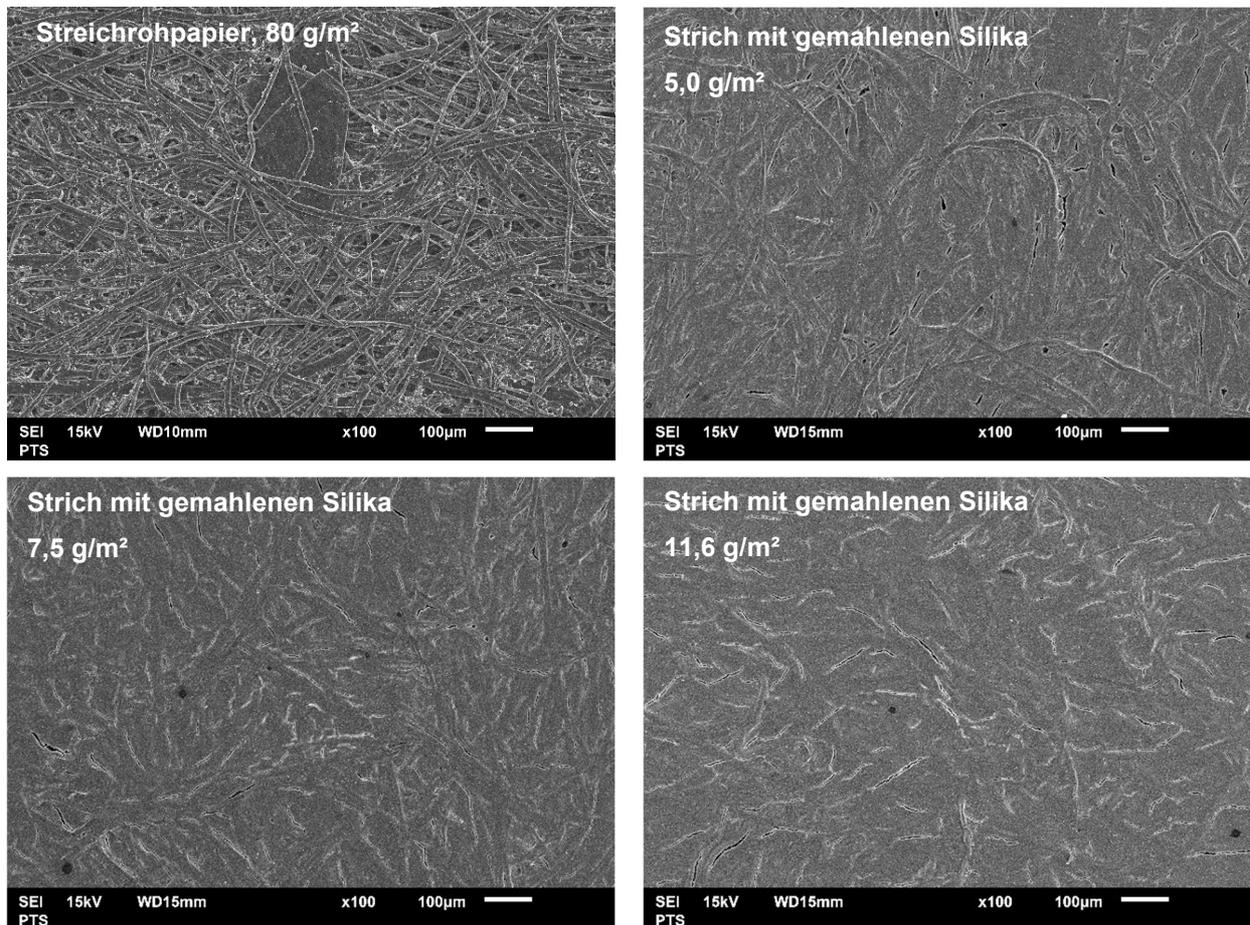


Abbildung 31: REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit gemahlten Silika unterschiedlicher Strichaufträge

In Abbildung 32 sind die Cracks noch einmal durch unterschiedliche Vergrößerung der REM-Aufnahmen verdeutlicht. Im Projekt wurde sich für eine einfache Rezeptur mit nur wenigen Bestandteilen entschieden, die in Tabelle 3 dargestellt ist. Damit sollte der Einfluss der Silika-Pigmente auf den Strich herausgearbeitet werden. Eine Erhöhung des Bindemittelanteils könnte dahingehend eine Rissbildung verhindern. Dies war nicht Bestandteil des Projektes und wurde nicht näher untersucht. Um die Rezeptur zu optimieren, sind außerdem weitere Bestandteile wie Kationisierungsmittel und Vernetzer erforderlich. Zudem legen sich die Pigmente beim Curtain Coating anders auf der Oberfläche ab als bei anderen Auftragsverfahren im Überschuss mit anschließender Dosierung. Zur Verhinderung der Rissbildung wäre auch ein 2-facher Strichauftrag denkbar.

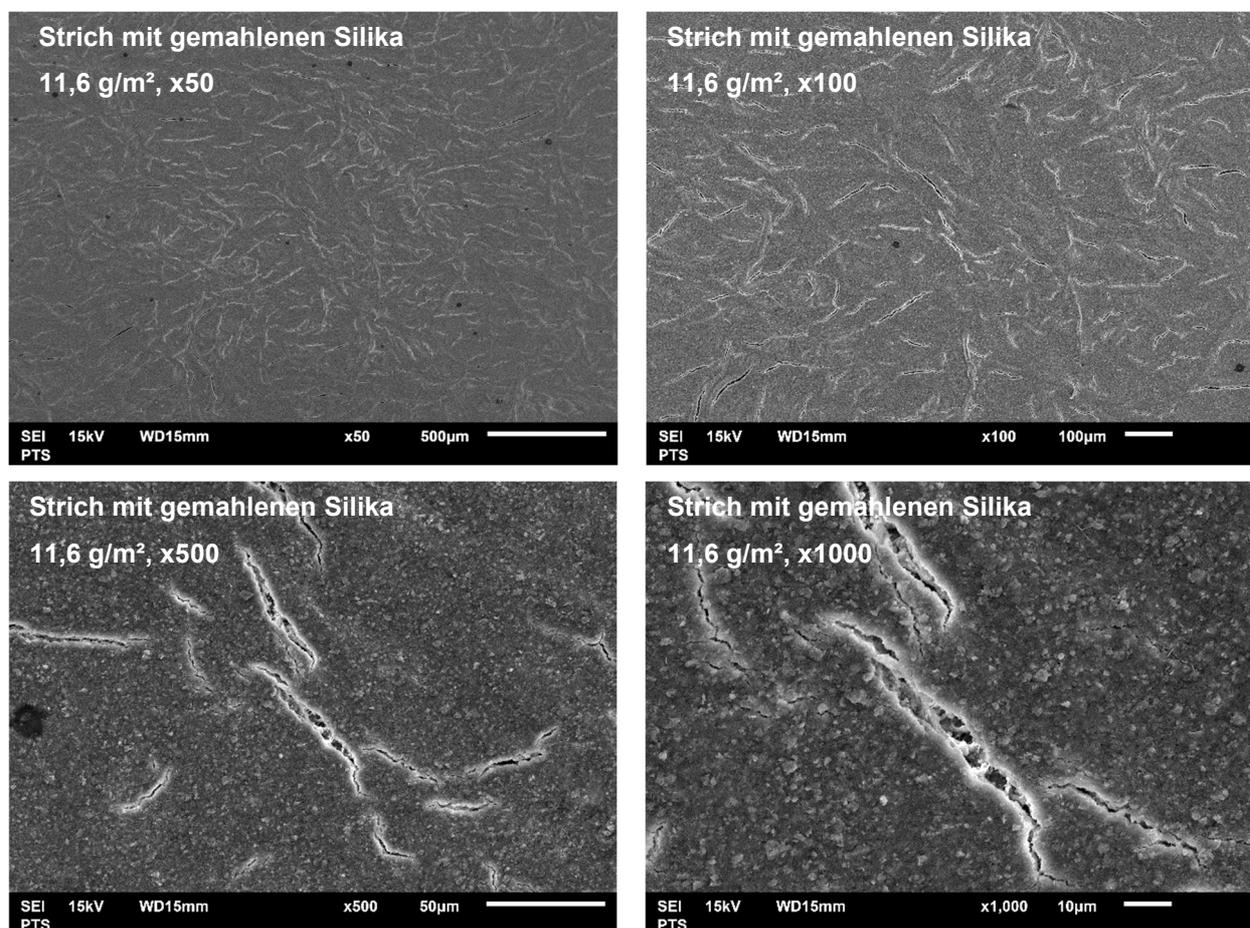


Abbildung 32: REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit gemahlener Silika unterschiedlicher Vergrößerungen

5.9.2 Rauheit

Wie aus Abbildung 33 hervorgeht, hat das handelsübliche Inkjetpapier mit $1,7 \mu\text{m}$ eine geringere Rauheit als die im Technikumsmaßstab am Curtain Coater hergestellten Papiere. Einerseits wurden die Papiere nach dem Strichauftrag nicht kalandriert, um die Oberfläche zu glätten. Andererseits könnten die Cracks bzw. Risse zu erhöhten Rauheitswerten führen. Pyrogene Silika

mit 10 g/m² weist eine deutlich höhere Rauigkeit mit 4,2 µm als alle anderen hergestellten Papiere (2,5 µm – 3,2 µm) auf.

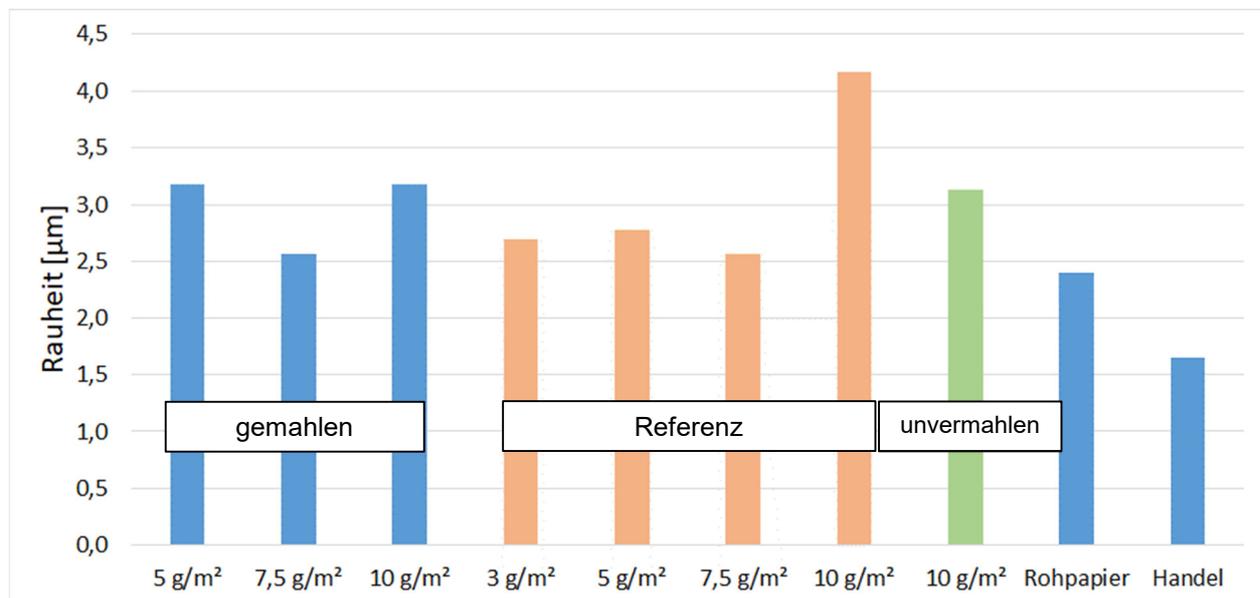


Abbildung 33: Rauheit der erzeugten Inkjetpapiere im Vergleich zum Rohpapier und handelsüblichen Papier

5.9.3 Oberflächenenergie

Der Zusammenhalt von Atomen und Molekülen, der die Oberflächenenergie (OFE) einer Substanz bedingt, ist auf unterschiedliche Arten von Wechselwirkungen (dispers und polar) zurückzuführen. Die Wechselwirkungen aufgrund von zeitlichen Fluktuationen der Ladungsverteilung der Atome/Moleküle werden als disperse Wechselwirkungen bezeichnet (van-der-Waals-Wechselwirkungen, London-Kräfte). Unter polaren Wechselwirkungen werden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen und zwischen permanenten und induzierten Dipolen zusammengefasst (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen).

In der nachfolgenden Abbildung 34 sind die Ergebnisse der errechneten Oberflächenenergien dargestellt. Bei den gemahlene Silika beträgt der polare Anteil der Oberflächenenergie – wie bei dem handelsüblichen Inkjetpapier ca. 6 mN/m des Gesamtanteils. Bei Referenz, unvermahlene Silika und Rohpapier beträgt dieser Anteil vergleichsweise nur ca. 2 mN/m. Auch die gesamte Oberflächenenergie liegt mit 40 mN/m bis 43 mN/m in der gleichen Größenordnung. Die Oberflächenenergie mit Referenz-Silika liegt (mit Ausnahme vom 3 g/m² Strich) deutlich höher und die der unvermahlene Silika niedriger.

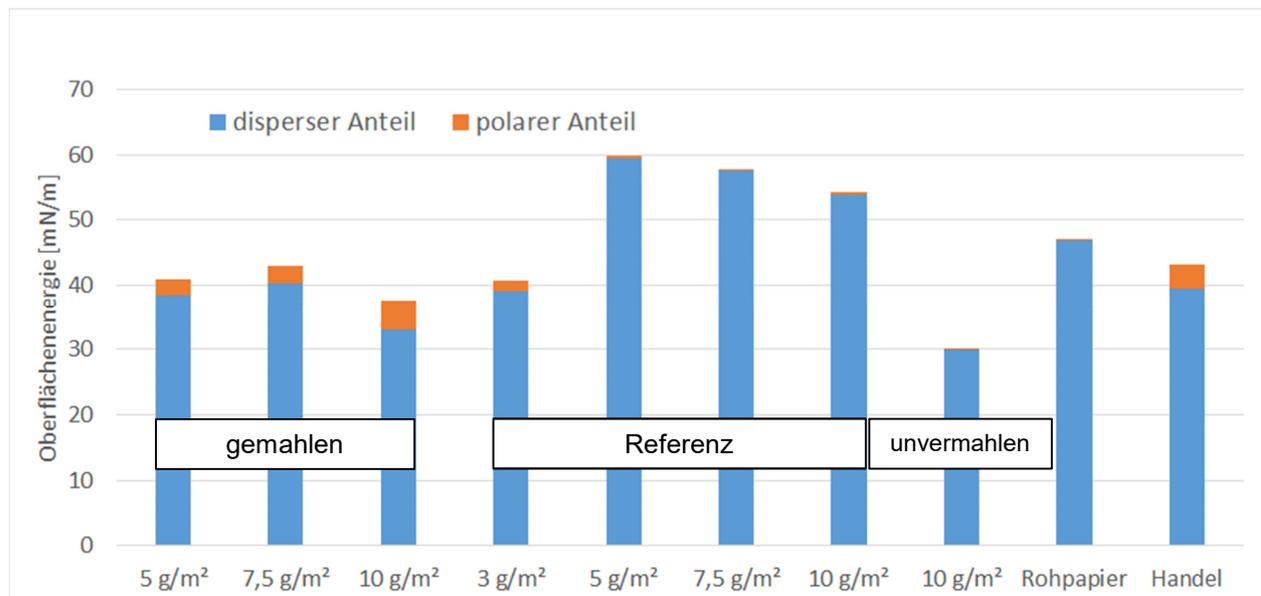


Abbildung 34: Oberflächenenergie der erzeugten Inkjetpapiere im Vergleich zum Rohpapier und handelsüblichen Papier

5.9.4 Bewertung der Codierbarkeit mittels DoD-Drucker

Die Bewertung der Codierbarkeit mittels DoD-Drucker erfolgte für alle gedruckten Codes mit einem Gesamt-Grade von 3(B). Tabelle 11 enthält einen Überblick über die Ergebnisse.

Tabelle 11: Bewertung der Codierbarkeit mittels DoD-Drucker

Muster	Strichauftrag	Gesamt-Grade	Schlüssel-Grade
gemahlen	5 g/m ²	3(B)	Kontrast Grade
	7,5 g/m ²	3(B)	Kontrast Grade
	10 g/m ²	3(B)	Kontrast Grade
Referenz	3 g/m ²	3(B)	Kontrast Grade, Modulation
	5 g/m ²	3(B)	Kontrast Grade, Modulation
	7,5 g/m ²	3(B)	Kontrast Grade
	10 g/m ²	3(B)	Kontrast Grade
Rohpapier		3(B)	Modulation
Handel		3(B)	Kontrast Grade

Bis auf das Rohpapier war bei allen Mustern der Kontrast der limitierende Grade für ein Erreichen des höheren Grades. Bei den Mustern, die mit der Referenz hergestellt wurden, kam teilweise die Modulation als limitierender Grade hinzu.

5.9.5 Ergebnisse des 4-Farbendruck – Farbdichte

Abbildung 35 enthält die Ergebnisse der Messungen zur Farbdichte. Wie man den Werten der Farbdichte aus dem Diagramm entnehmen kann, sind die Farbdichten für das unvermahlene Muster und das Rohpapier am niedrigsten. Und, bis auf Schwarz, ist die Bedruckbarkeit mit gemahlener Silika für die drei Farben Cyan, Magenta und Yellow am besten bzw. ähnlich zum Strich des Referenzmusters und des handelsüblichen Musters.

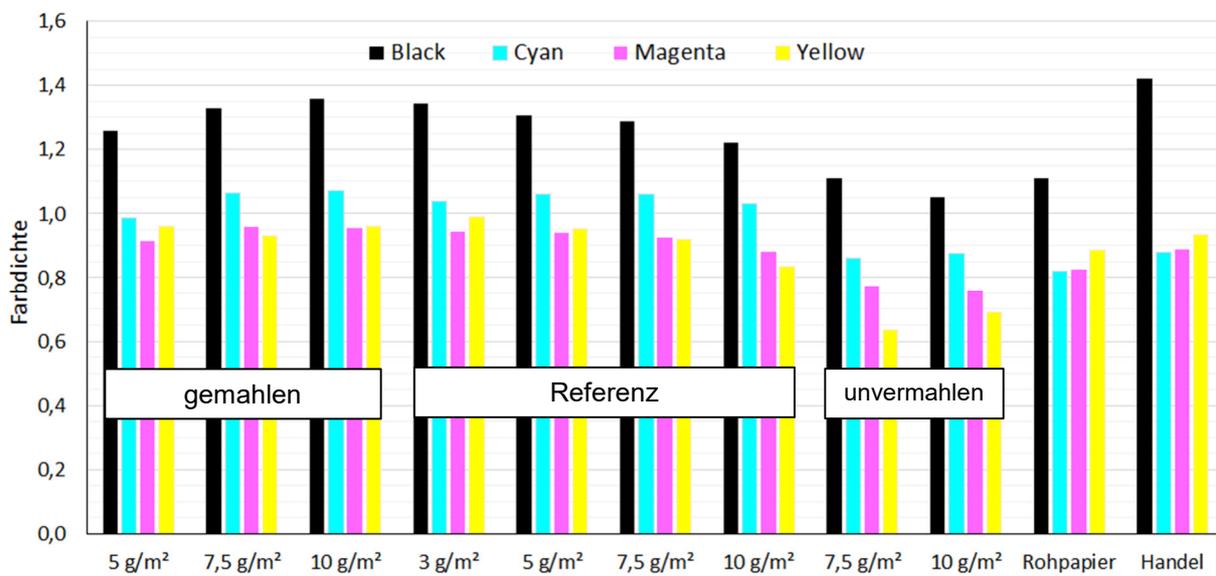
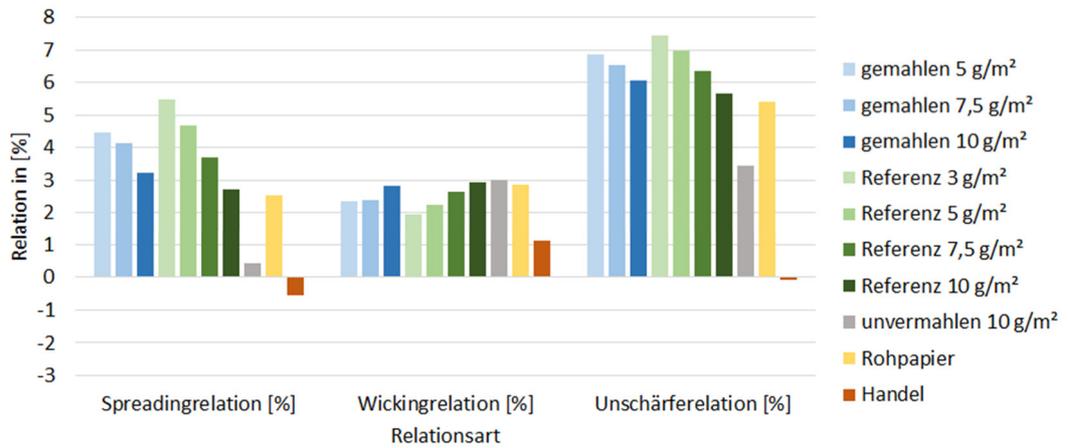


Abbildung 35: Farbdichte der erzeugten Inkjetpapiere im Vergleich zum Rohpapier und handelsüblichen Papier

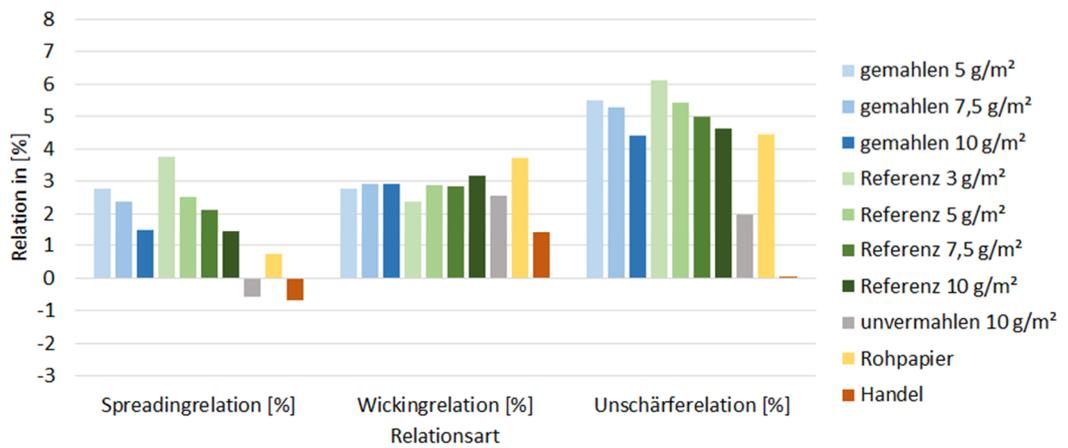
5.9.6 Bleeding & Wicking

In Abbildung 36 sind die Spreadingrelation (Bleedingrelation), die Wickingrelation und die Unschärferelation für den Schwarzdruck auf Weiß, den Schwarzdruck auf Cyan sowie den Cyan-Druck auf Schwarz aufgezeigt. Es wird deutlich, dass die Papiere differenzierte Verhalten aufweisen, wobei die Unterschiede in der Spreadingrelation wesentlich größer sind als in der Wickingrelation. Während die gemahlene Silika und die Referenz ein ähnliches Spreadingverhalten aufweisen, weicht das handelsübliche Papier davon ab. Beim Druck der Cyan-Elemente auf einer schwarzen Vollfläche kommt die Bedeutung der Spreadingrelation besonders zum Tragen, denn es wird quantifiziert, wie die Cyan-Elemente vom schwarzen Umfeld in ihrer Fläche reduziert werden. In diesem Fall sind die vermahlene Silika und das untersuchte Referenz-Produkt aus pyrogener Silika besser als das handelsübliche Papier.

a)



b)



c)

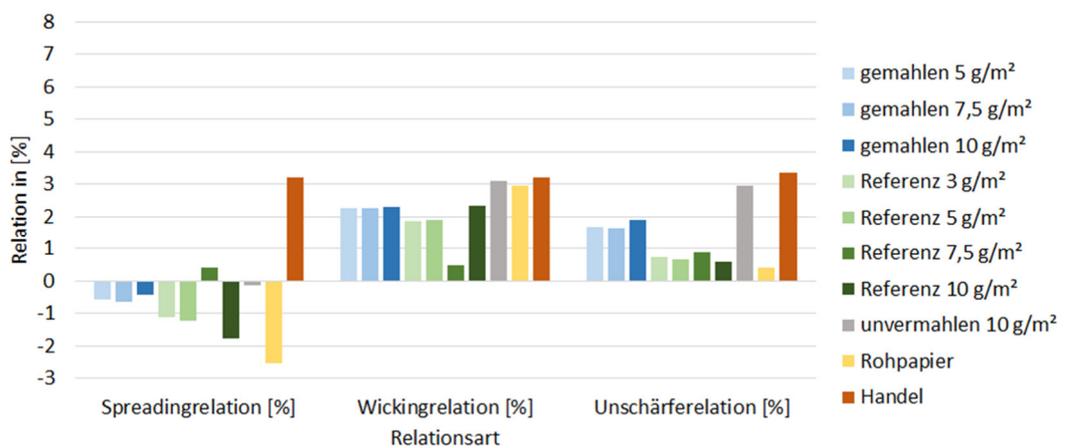


Abbildung 36: Bleeding & Wicking der erzeugten Inkjetpapiere im Vergleich zum Rohpapier und handelsüblichen Papier; a) Schwarzdruck auf Weiß, b) Schwarzdruck auf Cyan, c) Cyandruck auf Schwarz

5.9.7 Zusammenfassung der Streichversuche mittels Curtain Coater

Die Curtainfähigkeit der im Technikumsmaßstab hergestellten Streichfarben konnte demonstriert werden und es wurden Strichaufträge mit unterschiedlichen Auftragsgewichten hergestellt. In Abhängigkeit vom Auftragsgewicht gelang die vollständige Abdeckung des Rohpapiers.

Aus der Bewertung der Druckversuche der mittels Curtain Coater hergestellten Muster lassen sich positive Schlussfolgerungen für den Einsatz gemahlener Silika in der Streichfarbe ziehen. Viel Potential steckt in der Anpassung und Optimierung der Rezeptur (z. B. Vermeidung von Cracks). Dies war nicht Bestandteil des Projektes, da sich in diesem Fall auf die wesentlichen Rezeptur-Bestandteile konzentriert wurde, um den Einfluss der Silika bestmöglich herauszuarbeiten.

5.10 Ökologische Aspekte

Im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft ist die Recyclingfähigkeit von Produkten von entscheidender Bedeutung. Von Seiten der Papierindustrie besteht die Anforderung, dass die Altpapierstoffe in einer den anerkannten Regeln der Technik entsprechenden Altpapieraufbereitungsanlage aufbereitet werden können und der Altpapierstoff eine störungsfreie Herstellung eines qualitativ akzeptablen, altpapierhaltigen Neupapiers erlaubt. Die Wiederaufbereitung des Produkts soll nicht zu einer übermäßigen Erhöhung der Abfallmengen oder der Belastung der Kreislauf- und Abwässer führen.

Die Rezyklierbarkeit der mittels Curtain Coating erzeugten Muster wurden nach der Cepi Recyclability Test Method Version 2 (Standard Mill) untersucht und gemäß dem von 4evergreen entwickelten Recyclability Evaluation Protocol Beta Release bewertet und mit einem handelsüblichen Papier verglichen.

Das Probenmaterial wird unter definierten Bedingungen mit einem Laboraufschlussgerät (Bauart: Standardaufschlussgerät, DIN EN ISO 5263- 1:2004-12) aufgeschlossen. Die Aufschlusszeit ist mit 10 Minuten festgelegt. Auf der Grundlage der Cepi Recycling Labortestmethode werden die Ausschussmengen mit einem Somerville-Fraktionator und zwei verschiedenen Siebstufen (Loch 5 mm und Schlitz 150 µm) bestimmt. Die Bewertung der Rezyklierbarkeit bezieht sich nicht nur auf die Stoff- und Ausschussmenge, sondern auch auf die Rezyklatqualität. Daher wird die Feinsortierung für die Erstellung von Laborblättern verwendet. Diese werden auf klebrige und visuelle Verunreinigungen untersucht.

Tabelle 12 enthält einen Überblick über die Rezyklierbarkeit der Muster, die mit Streichfarbe mit unvermahlener Silika, Streichfarbe mit gemahlener Silika und Streichfarbe mit pyrogenen Silika hergestellt wurden sowie zum Vergleich das handelsübliche Inkjetpapier.

Tabelle 12: Bewertung der Rezyklierbarkeit nach Cepi Recyclability Test Method Version 2

	Muster 1	Muster 2	Muster 3	Muster 4
	Streichfarbe mit unvermahlener Silika	Streichfarbe mit gemahlener Silika	Streichfarbe mit pyrogenen Silika	Handelsübliches Inkjetpapier
5 mm Loch Rejekt	0,0 %	0,0 %	0,1 % (Stippen)	0,0 %
150 µm Schlitz Rejekt	0,0 %	0,0 %	3,1 % (Stippen)	0,0 %
aufgelöste und kolloidale Substanzen	36,4 mg/g Fasersuspension	47,4 mg/g Fasersuspension	62,1 mg/g Fasersuspension	22,1 mg/g Fasersuspension
Erste visuelle Beurteilung (Accept <u>G</u>robsortierung)				
klebende Verunreinigungen	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend
visuelle Verunreinigungen	Level 1	Level 1 (weiße Schmutzpunkte)	Level 1 (Faserstippen)	Level 1
Zweite visuelle Beurteilung (Accept <u>F</u>einsortierung)				
klebende Verunreinigungen	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend
visuelle Verunreinigungen	Level 1	Level 1 (weiße Schmutzpunkte)	Level 1 (Faserstippen)	Level 1

Die Muster zeigten bis auf die Streichfarbe mit pyrogenen Silika eine vollständige Zerfaserbarkeit. Bei den pyrogenen Silika blieb bei der 5 mm Lochplatte (Grobsortierung) ein Rückstand von 0,1 % Stippen und bei der 150 µm Schlitzplatte (Feinsortierung) ein Rückstand von 3,1 % Stippen. Die aufgelösten und kolloidalen Substanzen befanden sich in einem Bereich von 22 mg/g bis 63 mg/g Fasersuspension.

Die Prüfblätter der Grobsortierung und der Feinsortierung zeigten bei allen Mustern keine klebenden Verunreinigungen. In Bezug auf optische Inhomogenitäten wurden bei den Mustern mit gemahlener Silika und der pyrogenen Referenz visuelle Verunreinigungen des Level 1 sowohl bei den Prüfblättern der Grobsortierung als auch bei den Prüfblättern der Feinsortierung festgestellt.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen und entsprechend den Kriterien der CEPI-Rezyklierbarkeitsprüfmethode – Standard Papierfabrik, 4Evergreen Version wurden die untersuchten Muster als rezyklierbar eingestuft.

6 Schlussfolgerungen

Zunächst wurden die Ausgangsmaterialien hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und Partikelgrößenverteilung charakterisiert. Zwischen den verschiedenen am Markt zugänglichen Produkten gefällter Silika im Bereich der Papierverarbeitung gibt es deutliche Unterschiede, welche aufgezeigt werden konnten.

Um den Einfluss der Dispergierprozesse deutlich herausarbeiten zu können, musste die Silika-Suspension ausreichend stabilisiert werden. Dazu wurde Versuchsreihen mittels Zeta-Potential-Messungen durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass der pH-Wert einen hohen Einfluss auf die Stabilität der Suspension hat, so dass dieser auf pH 9 eingestellt wurde. Damit wurde der Einfluss auf die spätere Papierbeschichtung geringgehalten, da keine weiteren Additive eingesetzt werden mussten. Aus diesem Zusammenhang heraus konnte die Gesamt Rezeptur für die Papierbeschichtung festgelegt werden (Tabelle 3). Für die weiterführenden Versuche wurde das gefällte Silika Sipernat 22S von der Fa. Evonik ausgewählt.

Es erfolgte ein Screening verschiedenster Dispergierverfahren. Als Unterscheidungsmerkmal diente zum einen die Veränderung der Partikelgrößenverteilung und zum anderen wurde der dafür notwendige spezifische Energieeintrag für die Verarbeitung bewertet. Die Untersuchungen zeigten, dass die Rührwerkskugelmühle beide Kriterien (möglichst kleine Partikel mit wenig Energieaufwand) sehr gut erfüllte. Es konnte die angestrebte mittlere Partikelgröße d_{50} unter 100 nm, mit sehr geringem Energieaufwand (ca. 0,05 kWh/kg), erreicht werden. Der Prozess, niedrige Umfangsgeschwindigkeiten (4,8 m/s) der Rührwelle in Kombinationen feine Mahlkörper (0,2 – 0,3 mm), wurde im Technikumsmaßstab erfolgreich überführt. Dies liefert die Grundlage, dass so auch Silika im großtechnischen Maßstab günstig verarbeitet werden können.

Zudem konnten zwei verschiedene Online-Messmethoden prozessbegleitend eingesetzt und bewertet werden. Gerade die Messung mittels Mehrfachlichtstreuung hat das Potential in der angewandten Verarbeitungskonzentration eingesetzt zu werden. Auch diese Erkenntnis kann für die großtechnische Verarbeitung der Silika von Nutzen sein.

Mittels Curtain Coater war es möglich, einen Papierbeschichtungsprozess im Technikumsmaßstab zu realisieren. Um den Einfluss der gefällten Silika herauszuarbeiten, wurden zudem pyrogene Silika und unvermahlene Silika nach gleicher Rezeptur eingesetzt. Die Curtainfähigkeit der im Technikumsmaßstab hergestellten Streichfarben konnte demonstriert werden.

Aus den REM-Aufnahmen der gestrichenen Papiere wird deutlich, dass bei den unvermahlenden Silika Agglomerate sichtbar sind. Bei den vermahlenden Silika und dem pyrogenen Referenzsystem sind Cracks ersichtlich. Diese nehmen mit zunehmender Schichtstärke zu. Bei deutli-

cher Reduzierung des Strichgewichts, ist die Abdeckung des Rohpapiers unzureichend und es treten Fasern hervor. Die Rissbildung kann durch eine Anpassung der Formulierung oder durch einen Mehrfachstrich verhindert werden. Im Vergleich zum handelsüblichen Papier haben die im Technikumsmaßstab hergestellten Papiere eine größere Rauheit. Das ist darin begründet, dass die Papiere nach der Beschichtung nicht kalandriert wurden, um die Oberfläche zu glätten. Außerdem könnten die Cracks zu erhöhten Rauheitswerten führen. Hinsichtlich der Oberflächenenergie konnten mit den vermahlenden Silika ähnliche Werte wie bei dem handelsüblichen Inkjetpapier bestimmt werden.

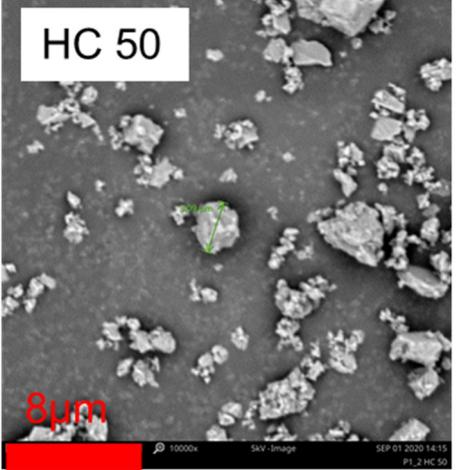
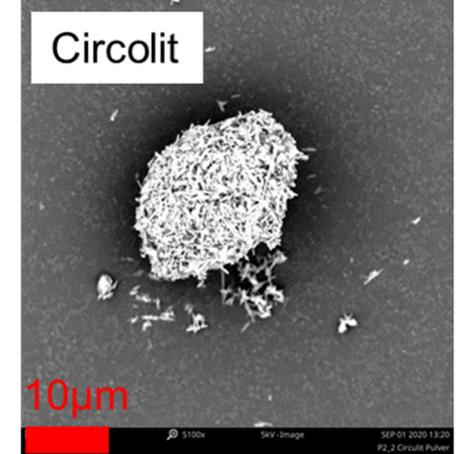
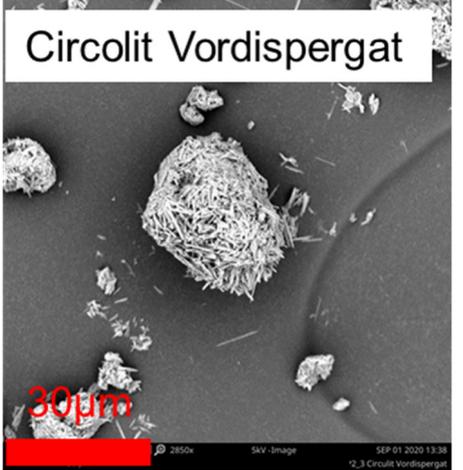
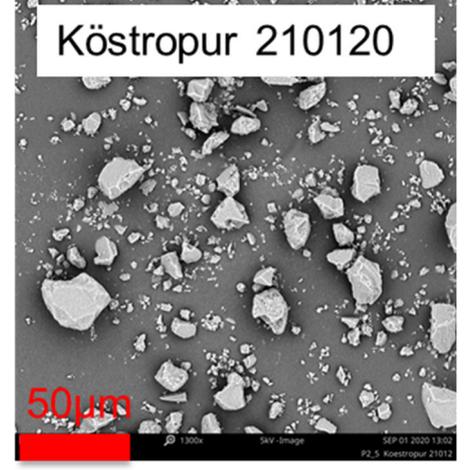
Die Bewertung der Inkjet-Bedruckbarkeit erfolgte zum einen mittels Prüfung und Bewertung der Codierung mit einer schwarzen, wässrigen Tinte und zum anderen mit 4-Farbendruckern.

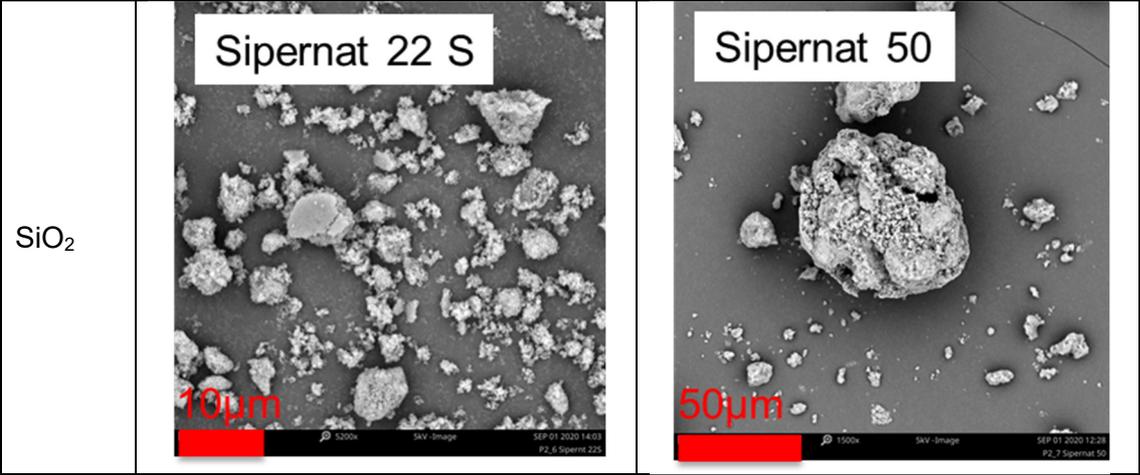
Die Bewertung der Codierbarkeit mittels DoD-Drucker zeigte für alle gedruckten Codes den gleichen Gesamt-Grade. Alle Muster erhielten eine ausreichende Bewertung. Die Auswertung der Farbdichten ergab, dass die Bedruckbarkeit mit gemahlenden Silika für die drei Farben Cyan, Magenta und Yellow am besten bzw. ähnlich zum Strich des Referenzmusters und des handelsüblichen Musters ist. Lediglich bei Schwarz sticht das handelsübliche Papier positiv hervor. Auch aus der Bewertung Bleeding & Wicking der Druckversuche lassen sich positive Schlussfolgerungen für den Einsatz gemahlener Silika in der Streichfarbe ziehen.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen und entsprechend den Kriterien der Cepi Recyclability Test Method Version 2 (Standard Mill) wurden alle Muster als rezyklierbar eingestuft.

7 Anhang

Tabelle 13: REM-Aufnahmen der Ausgangsmaterialien; Gerät: Phenom Pro X; Firma: LOT

<p>CaCO₃</p>		
<p>SiO₂</p>		
		



Externer Bericht von Dr. Lerche KG zur Partikelgrößenanalyse vom Versuch R31



Report SiO₂-Dispersionen aus Vermahlungsversuchen

für

**EZD – Europäische Zentrum für
Dispersionstechnologien**

2022-11-02

The NEXT **STEP** in Dispersion Analysis & Materials Testing



Analyse von SiO₂-Dispersionen aus Vermahlungsversuchen

Inhalt

1	Allgemeine Informationen	2
2	Durchführung	3
2.1	Materialien	3
2.2	Probenvorbereitung	4
2.2.1	SiO ₂ -Dispersionen aus Vermahlungsversuchen	4
2.2.2	Verdünnungsmedien	4
2.2.3	Probenvorbereitung LUMiSizer	4
2.2.4	Probenvorbereitung LUMiSpoc	4
2.3	Messparameter	6
2.3.1	Messparameter LUMiSizer	6
2.3.2	Messparameter LUMiSpoc	6
3	Ergebnisse	8
3.1	Zusammenfassung	8
3.2	Auswertung Probe 0	13
3.2.1	LUMiSizer - volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der Probe 0	13
3.2.2	LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 0	14
3.3	Auswertung Probe 1	16
3.3.1	LUMiSizer - volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Probe 1	16
3.3.2	LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 1	17
3.4	Auswertung Probe 2	19
3.4.1	LUMiSizer - volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der Probe 2	19
3.4.2	LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 2	20
3.5	Auswertung Probe 3	22
3.5.1	LUMiSizer - volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der Probe 3	22
3.5.2	LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 3	23
3.6	Auswertung Probe 4	25
3.6.1	LUMiSizer - volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der Probe 4	25
3.6.2	LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 4	26
4	Anhang	28
4.1	Vergleichsmessungen verschiedener SediTest-Dispersionen (SiO ₂)	28
4.1.1	SediTest – monomodal 170	28
4.1.2	SediTest – monomodal 250	30
4.1.3	SediTest – monomodal 500	31
4.2	Untersuchung der Verdünnungsmedien	33

Dr. Lerche KG
Justus-von-Liebig-Straße 3
12489 Berlin, Germany
Tel: 0049 - (0)30 - 6780-6050
Fax: 0049 - (0)30 - 6780-6056
Email: office@lerche-biotec.com
www.lerche-biotec.com



1 Allgemeine Informationen

Prüflabor: Dr. Lerche KG, Justus-von-Liebig-Straße 3, 12489 Berlin, Germany

Kunde: EZD – Europäisches Zentrum für Dispersionstechnologien

Auftragsnummer/Datum: A220801/2022-08-19

Probeneingang: 2022-08-19

Probenbeschreibung: SiO₂-Dispersionen aus Vermahlungsversuchen, 5 x 10 ml (1 wt% SiO₂ Probe 0-4)
Verdünnungsmedium Wasser pH=9

Prüfverfahren: Optisches Messprinzip "SLPS - Technologie (Hausverfahren)

Messzeitraum: 2022-10-07 – 2022-10-28

Prüfer: M. Sc. Wollik



2 Durchführung

2.1 Materialien

15 ml Zentrifugenröhrchen aus Kunststoff

50 ml Zentrifugenröhrchen aus Kunststoff

2 mm Polycarbonat-Küvette (LUM GmbH)

10 mm Polycarbonat-Küvette (LUM-GmbH)

Ultraschallbad

Analysenwaage

Eppendorf-Pipetten und Einwegspitzen

1 l-Messkolben

Einmal-Wägeschiffchen

Feststofftrichter

Erlenmeyerkolben

Magnetrührkern und Magnetprüher MS 2000 (LUM GmbH)

pH/LF-Meter inolab Multi 9310 IDS

250 µl Spritze

LUMiSpoc® 3241-112

Software SEPView® 7.5.0

LUMiSizer® 6512-18

Software SEPView® 6.4

Reinstwasser

5 SiO₂-Dispersionen aus Vermahlungsversuchen ($X_{50,3} = 105 \text{ nm} - 283 \text{ nm}$; vom Kunden bereitgestellt)

2 wässrige Verdünnungsmedien pH=9 (vom Kunden bereitgestellt)

Natriumhydroxid

Polystyrol 738 nm (NIST-zertifizierter Partikelgrößenstandard)

SediTest – monomodal 170 (SiO₂ $X_{50} = 167 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$; Dr. Lerche KG)

SediTest – monomodal 250 (SiO₂ $X_{50} = 251 \text{ nm} \pm 12 \text{ nm}$; Dr. Lerche KG)

SediTest – monomodal 500 (SiO₂ $X_{50} = 509 \text{ nm} \pm 22 \text{ nm}$; Dr. Lerche KG)



2.2 Probenvorbereitung

2.2.1 SiO₂-Dispersionen aus Vermahlungsversuchen

Die Proben wurden nach Erhalt bis zum Beginn der Messungen bei Raumtemperatur (21 ± 4) °C trocken und lichtgeschützt gelagert. Die Proben sind bereits auf eine Konzentration von 1 ma.% verdünnt und pH 9 stabilisiert.

Tabelle 1: Median des volumengewichteten Partikeldurchmessers $X_{50,3}$ der unbehandelten Ausgangsprobe und der 4 SiO₂-Dispersionen aus Vermahlungsversuchen unter verschiedenen Energieeinträgen.

Probenname	Eingetragene spez. Energie zur Vermahlung P [kWh/kg _{Susp.}]	Median des volumenbasierten Partikeldurchmessers $X_{50,3}$ [nm]
Probe 0	-	283
Probe 1	0,01	216
Probe 2	0,03	165
Probe 3	0,06	109
Probe 4	0,07	105

Die Probe 0 war vollständig sedimentiert und musste mit vergleichsweise hohem Aufwand durch Invertierung homogenisiert werden.

Die Probe 1 war zwar nicht zu 100% sedimentiert, wies jedoch Agglomerate auf. Die Überprüfung des pH-Werts ergab 9.

2.2.2 Verdünnungsmedien

Da davon ausgegangen werden konnte, dass das mitgelieferte Verdünnungsvolumen von 2 x 30 ml nicht ausreicht, wurde eigens Wasser mit einem pH-Wert von 9 hergestellt.

Zu diesem Zweck wurden 0,1864 g festes NaOH in 1000 ml Reinstwasser (filtriert über 50 nm) aufgelöst. Diese NaOH-Lösung diente als Stammlösung. Für die eigentliche Verdünnung der Proben wurde die NaOH-Lösung im Verhältnis 1:100 verwendet, was einem pH-Wert von 9,0 ± 0,2 entsprach.

2.2.3 Probenvorbereitung LUMiSizer

Für die Messung mit dem LUMiSizer war es möglich, die Proben unverdünnt zu messen. Sie wurden unmittelbar vor der Probenentnahme homogenisiert.

2.2.4 Probenvorbereitung LUMiSpoc

Die zu vermessenden Dispersionen wurden gravimetrisch in geeigneten Konzentrationen aus den gelieferten den Stamm-Proben hergestellt. Da die verschiedenen Proben im Durchschnitt



einen abnehmenden Median des Partikeldurchmessers aufwiesen (vgl. Tabelle 1), wurden diese im unterschiedlichen Maße verdünnt. Die Proben 0 und 1 ließen sich in einem einzelnen Schritt herstellen. Für Probe 2-4 waren zwei Verdünnungsschritte notwendig.

Grundsätzlich wurden zunächst eine 1:100-Verdünnung der basischen NaOH-Lösung in einem 15 ml oder 50 ml-Zentrifugalröhrchen angesetzt, um einen pH-Wert von $9,0 \pm 0,2$ aus Stabilitätsgründen zu gewährleisten.

Anschließend wurde die jeweilige Probe hinzugegeben. Die gelieferten milchigen Stamm-Proben sowie die resultierende(n) Verdünnung(en) waren zur Homogenisierung zu invertieren. Aufgrund der auftretenden Agglomeration wurden die Proben 0 und 1 je 30 min mit Ultraschall behandelt.

Die exakten Verdünnungsschritte und Einwaagen sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen:

Tabelle 2: Gravimetrischer Ansatz des 1. Verdünnungsschrittes der Stamm-Proben 1 ma.% in Wasser pH=9

Probenname	Stamm-dispersion m_{Probe} [g]	NaOH-Lösung $m_{NaOH-Lösung}$ [g]	Reinstwasser m_{H_2O} [g]	Massenanteil der Stammdispersion in der 1. Verdünnung W_1 Verdünnung
Probe 0	0,0495	0,1067	9,6977	0,5078%
Probe 1	0,0097	0,0983	9,9734	0,0972%
Probe 2	0,5088	47,1174	0,0307	0,0651%
Probe 3	0,5105	47,7302	0,0298	0,0624%
Probe 4	0,5076	49,0026	0,031	0,0632%

Tabelle 3: Gravimetrischer Ansatz des 2. Verdünnungsschrittes der 1. Verdünnung in Wasser pH=9

Probenname	1. Verdünnung $m_{1. Verdünnung}$ [g]	NaOH-Lösung $m_{NaOH-Lösung}$ [g]	Reinstwasser m_{H_2O} [g]	Massenanteil der Stammdispersion in der 2. Verdünnung W_2 Verdünnung
Probe 0	-	-	-	-
Probe 1	-	-	-	-
Probe 2	0,0947	0,1072	9,8402	0,0006%
Probe 3	0,0948	0,1060	9,3358	0,0006%
Probe 4	0,0982	0,1041	9,1532	0,0007%



2.3 Messparameter

2.3.1 Messparameter LUMiSizer

Im Sinne einer Voruntersuchung wurden die unverdünnten Proben mit dem LUMiSizer® 6512-18 bei einer Wellenlänge von 470 nm untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Mediane des volumengewichteten Partikeldurchmessers konnten die Proben nicht unter gleichen Bedingungen vermessen werden.

Die Proben 2-4 wurden unter firmengängigen Standardbedingungen vermessen. Bei den Proben 0 und 1 wurde eine Drehzahlrampe gefahren, um auch schnell sedimentierende Partikel zu erfassen.

Zum Abschluss wurden die Proben 0 und 1, aufgrund der Beobachtung von Agglomeration und schneller Sedimentation, zusätzlich mit Ultraschall behandelt (30 min) und erneut untersucht.

Tabelle 4: LUMiSizer-SOP zur Durchführung der Messungen für die unbehandelten und ultraschall-behandelten Proben 0 und 1

Messtemperatur:	25°C
Messwellenlängen:	470 nm
Lichtfaktor:	1,0
Drehzahl, Profilzahl und Intervallzeit:	500 RPM x 300 x 1 s 1000 RPM x 100 x 10 s 2000 RPM x 100 x 10 s 3000 RPM x 100 x 10 s 4000 RPM x 1000 x 10 s

Tabelle 5: LUMiSizer-SOP zur Durchführung der Messungen für die unbehandelten Proben 2-4

Messtemperatur:	25°C
Messwellenlängen:	470 nm
Drehzahl	4000
Lichtfaktor:	1,0
Profilzahl und Intervallzeit:	2000 x 10 s

2.3.2 Messparameter LUMiSpoc

Die Analyse der verdünnten Dispersionen aller Proben wurde mit dem Einzelpartikel-Streulichtphotometer LUMiSpoc® 3241-112 bei einer Wellenlänge von 405 nm durchgeführt.



Vor Beginn der Probenmessungen wurde eine Blindwertmessung mit der kontinuierlichen Phase (Wasser pH=9,0 ± 0,2 in einem sauberen 15 ml oder 50 ml-Zentrifugenröhrchen) unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Anschließend erfolgte eine Referenzmessung (zertifizierter Partikelgrößenstandard: Polystyrol 738 nm), um die anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung mittels Mie-Theorie berechnen zu können.

Die entsprechend verdünnten Proben wurden mit einer 250 µl-Hamilton-Spritze injiziert und 6-mal hintereinander gemessen. Diese Schritte wurden 3-mal wiederholt (3x6=18 Messungen). Danach wurde das System gespült und die Messungen mit der nächsten Probe fortgesetzt.

Nachfolgend sind die definierten Messparameter der angewendeten SOP zusammengefasst.

Tabelle 6: SOP zur Durchführung der Messungen unter definierten Messparametern

Program Control	
Measurement Type	Measurement Series
Number of Samples	3
Measurement Control	Time Controlled
Measurement Time/ s	120
Number of Repetitions (Auto)	6
Signal Control	
Laser Current/ mW	120
PMT Voltage (Sideward)/ V	500
PMT Voltage (Forward)/ V	500
Trigger Direction	Sideward
Trigger Threshold/ bin – Probe 0-1*	750
Trigger Threshold/ bin – Probe 2-4*	250
Fluidic Control	
Sheath Flow/ µl/min	1100
Sample Flow/ nl/min	500
Pre-Run Time / s	30

* Da die Untersuchungen mit dem LUMiSizer zeigten, dass die Menge an kleinen Partikeln (< 150 nm) verhältnismäßig hoch waren, wurden die Schwellenwerte (Trigger Threshold) nach oben angepasst, um auch eine Beurteilung größerer Partikel bei der verwendeten Verdünnung zu ermöglichen.



3 Ergebnisse

3.1 Zusammenfassung

Die SiO₂-Dispersionen aus Vermahlungsversuchen wurden zuerst mit dem LUMiSizer unverdünnt vermessen, um einen ersten Eindruck bezüglich der Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Im Gegensatz zur anzahlgewichteten Erfassung des LUMiSpoc wird hier die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung betrachtet, wie es auch der Hersteller in den mitgelieferten Dokumenten vorgestellt hat.

Die Ergebnisse zeigten, dass die vermahlenden Proben einen volumenbasierten Median $X_{50,3}$ unterhalb von ~100 nm aufwiesen. Einzig die Ausgangsprobe besaß zusätzlich schnell sedimentierende Anteile an Partikeln die von ~1 µm bis ~8 µm reichten.

Des Weiteren wurden Probe 0 und Probe 1 je 30 min mit Ultraschall behandelt, um gebildete Agglomerate aufzulösen und so eine Verzerrung der Ergebnisse zu verhindern. Jedoch ergaben sich beim Vergleich mit den Ergebnissen der unbehandelten Proben keine qualitativen Unterschiede.

Für eine detaillierte Beurteilung sind die nachfolgenden Kapitel zu betrachten.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Ergebnisse des LUMiSizers zur Ermittlung der volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der verschiedenen unverdünnten Proben unter Anwendung einer Doppelbestimmung.

Probenname	Ergebnisse					
	Median [nm]	10% ≤ [nm]	16% ≤ [nm]	50% ≤ [nm]	84% ≤ [nm]	90% ≤ [nm]
Sample 0_K01	1704	120,3	177,9	1704	4004	4833
Sample 0_K02	1734	119,4	166,0	1734	4312	5320
Sample 1_K01	96,63	67,24	70,54	96,63	155,1	179,9
Sample 1_K02	103,2	73,95	77,25	103,2	164,1	192,6
Sample 2_K01	73,65	52,08	55,08	74,02	108,5	121,2
Sample 2_K02	73,61	52,25	55,00	73,98	108,1	120,9
Sample 3_K01	67,88	50,30	52,61	67,43	93,46	103,3
Sample 3_K02	67,14	50,56	52,94	67,79	93,16	102,9
Sample 4_K01	66,44	50,72	52,56	66,44	91,11	100,7
Sample 4_K02	67,00	51,26	53,30	67,00	91,43	101,3

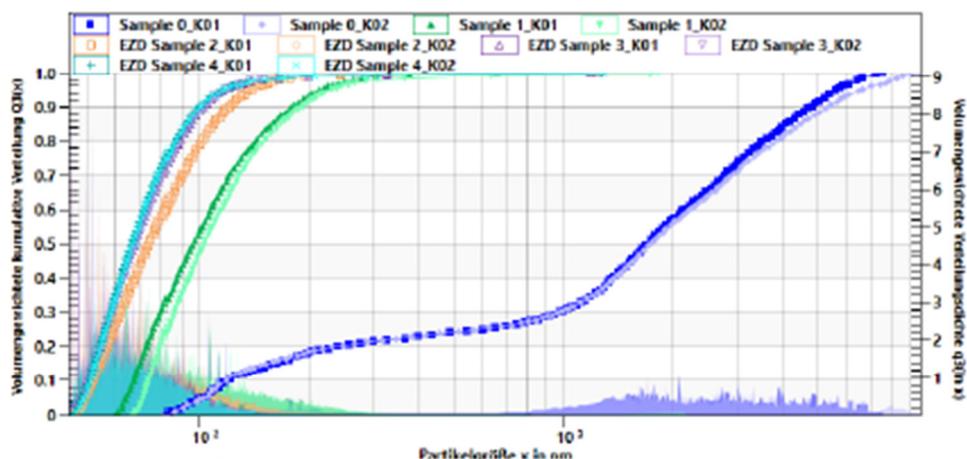


Abbildung 1: Zusammenfassung der Ergebnisse des LUMiSizers zur Ermittlung der volumengewichteten kumulativen Partikelverteilung und Verteilungsdichte der verschiedenen unverdünnten Proben (Probe 0 – blau, Probe 1 – grün, Probe 2 – orange, Probe 3 – violett, Probe 4 – türkis) unter Anwendung einer Doppelbestimmung.

Der LUMiSpoc dient zur Ermittlung der anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilungsdichte und entsprechender Konzentration in Partikel pro ml. Die Proben wurden verdünnt vermessen. Die Proben 2-4 wurden im gleichen Maße verdünnt als im Vergleich zu der Probe 0 und 1.

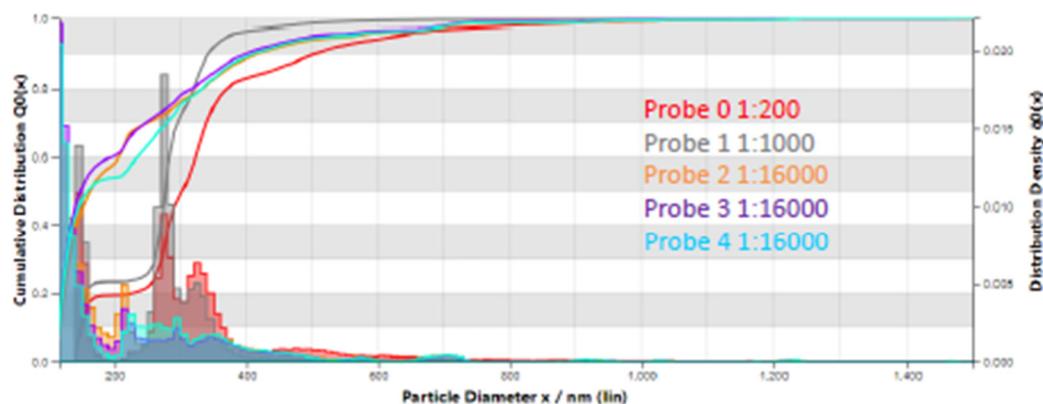


Abbildung 2: Zusammenfassende Darstellung der anzahlgewichteten kumulativen Partikelverteilung und Verteilungsdichte in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für die jeweiligen Verdünnungen der ultraschallbehandelten Proben (Probe 0 – rot, Probe 1 – grau) und unbehandelten Proben (Probe 2 – orange, Probe 3 – violett, Probe 4 – türkis) unter Annahme von SiO_2 als Probenmaterial ($n_{425\text{nm}}=1,448$) und Wasser als kontinuierlicher Phase ($n_{425\text{nm}}=1,339$).

Für die Probe 0 und 1 wurde ein größerer Schwellenwert (Trigger-Threshold) verwendet als für die Proben 2-4.

Für die anschließende Auswertung ist zu erwähnen, dass für alle Proben aus vergleichsgründen der Größenbereich von 140 nm und aufwärts betrachtet wurde. Hier zeigen die getesteten Proben die größten Unterschiede. Darüber hinaus kommt man für SiO_2 -Partikel deutlich unter 100 nm in die Nähe des Erfassungslimits.

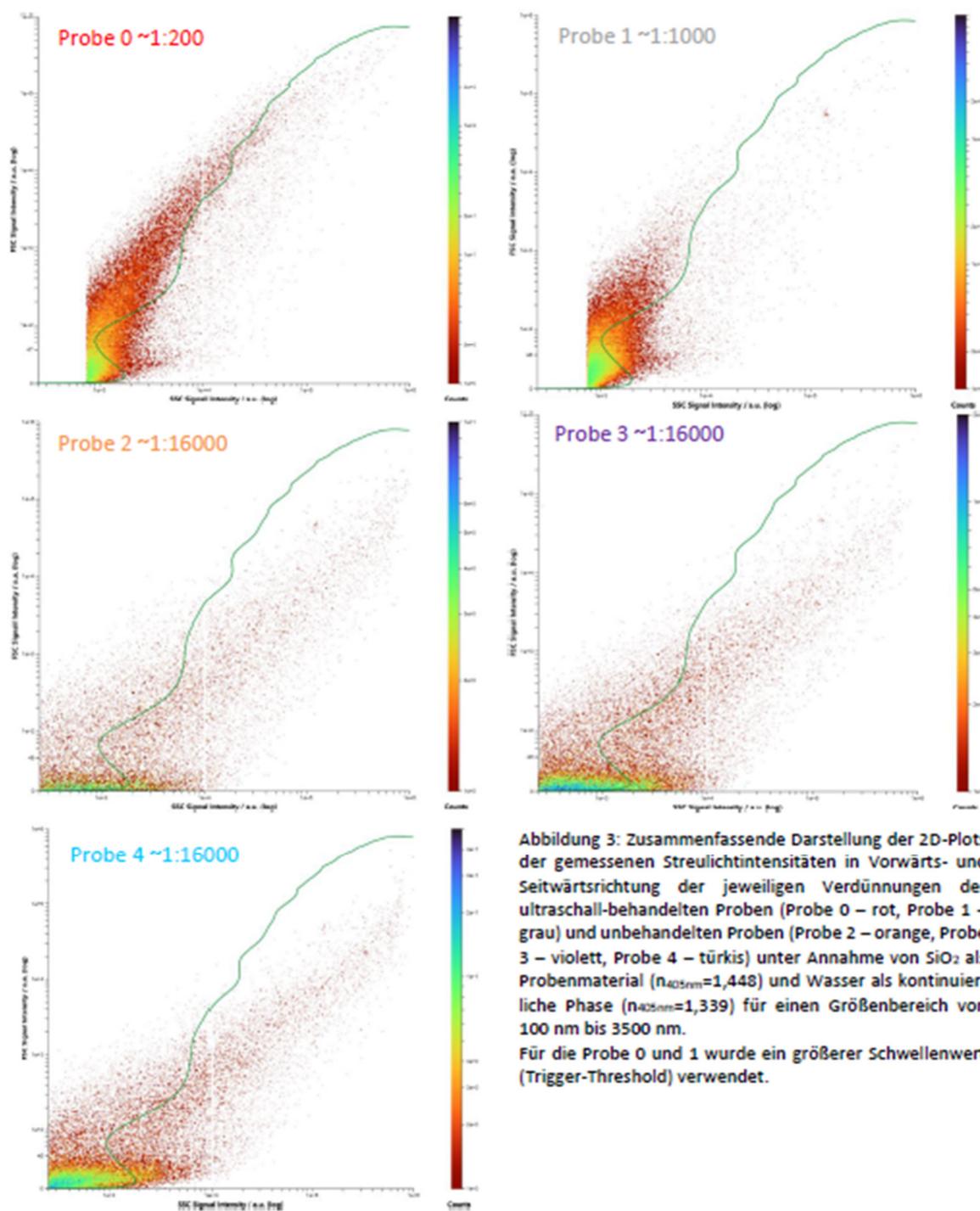




Tabelle 8: Zusammenfassung der gemittelten Partikelkonzentrationen in definierten Partikelgrößenbereichen bzgl. der anzahlgewichteten Partikelverteilungsdichte der verschiedenen Proben 0-4 zurückgerechnet auf ihre Ausgangskonzentrationen der Stamm-Proben.

Proben-name	Größenbereich [nm]												TOTAL
	140-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	1000-1500	>1500		
Probe 0	\overline{N}_P [Partikel/ml]	4,24·10 ⁹	7,65·10 ⁹	9,42·10 ⁹	1,99·10 ⁹	1,36·10 ⁹	7,34·10 ⁸	3,32·10 ⁸	2,49·10 ⁸	1,54·10 ⁸	2,32·10 ⁸	4,15·10 ⁷	2,64·10 ⁹
	s [Partikel/ml]	2,15·10 ⁸	2,14·10 ⁸	1,14·10 ⁸	7,17·10 ⁷	4,50·10 ⁷	3,28·10 ⁷	2,44·10 ⁷	2,10·10 ⁷	1,14·10 ⁷	1,81·10 ⁷	1,12·10 ⁷	4,90·10 ⁸
	CV %	5,06	2,80	1,21	3,60	3,30	4,47	7,33	8,43	7,39	7,81	26,93	1,86
	\overline{N}_P %	16,04	28,98	35,68	7,55	5,15	2,79	1,27	0,94	0,58	0,88	0,11	100,00
Probe 1	\overline{N}_P [Partikel/ml]	3,27·10 ¹⁰	7,00·10 ¹⁰	3,63·10 ¹⁰	3,14·10 ⁹	1,18·10 ⁹	4,07·10 ⁸	1,96·10 ⁸	8,09·10 ⁷	9,58·10 ⁷	1,64·10 ⁸	3,34·10 ⁷	1,44·10 ¹¹
	s [Partikel/ml]	1,77·10 ⁹	3,80·10 ⁹	1,20·10 ⁹	1,60·10 ⁸	7,14·10 ⁷	4,31·10 ⁷	2,18·10 ⁷	1,49·10 ⁷	1,67·10 ⁷	3,28·10 ⁷	1,60·10 ⁶	4,80·10 ⁹
	CV %	5,40	5,42	3,30	5,10	6,06	10,59	11,08	18,42	17,45	19,98	47,78	3,33
	\overline{N}_P %	22,67	48,50	25,16	2,19	0,81	0,29	0,12	0,06	0,09	0,11	0,00	100,00
Probe 2	\overline{N}_P [Partikel/ml]	5,08·10 ¹²	1,85·10 ¹²	1,56·10 ¹²	6,97·10 ¹¹	2,27·10 ¹¹	1,77·10 ¹¹	1,72·10 ¹¹	7,67·10 ⁹	9,31·10 ¹⁰	7,14·10 ¹⁰	2,41·10 ¹⁰	9,96·10 ¹²
	s [Partikel/ml]	2,38·10 ¹¹	7,05·10 ¹⁰	1,06·10 ¹¹	5,13·10 ¹⁰	1,93·10 ¹⁰	1,60·10 ¹⁰	1,91·10 ¹⁰	2,06·10 ¹⁰	8,54·10 ⁹	8,49·10 ⁹	7,01·10 ⁹	3,91·10 ¹¹
	CV %	4,69	3,81	6,76	7,36	8,47	9,03	11,12	26,80	9,17	11,90	29,03	3,92
	\overline{N}_P %	51,00	18,58	15,67	7,01	2,29	1,79	1,72	0,09	0,93	0,72	0,22	100,00



Probe 3	\overline{N}_P [Partikel/ml]	9,76·10 ¹²	2,84·10 ¹²	2,06·10 ¹²	8,28·10 ¹¹	2,57·10 ¹¹	1,94·10 ¹¹	1,89·10 ¹¹	6,60·10 ⁹	9,22·10 ¹⁰	6,59·10 ¹⁰	1,80·10 ¹⁰	1,63·10 ¹³
	s [Partikel/ml]	1,92·10 ¹¹	1,20·10 ¹¹	9,13·10 ¹⁰	5,99·10 ¹⁰	2,42·10 ¹⁰	1,93·10 ¹⁰	2,37·10 ⁹	2,07·10 ⁹	1,35·10 ¹⁰	9,57·10 ⁹	5,48·10 ⁹	4,28·10 ¹²
	CV %	1,97	4,23	4,44	7,23	9,41	9,97%	12,50	31,41	17,45	19,98	30,45	2,63
	\overline{N}_P %	59,88	17,39	12,62	5,07	1,57	1,17	1,16	0,02	0,09	0,11	0,08	100,00
Probe 4	\overline{N}_P [Partikel/ml]	7,12·10 ¹²	2,74·10 ¹²	2,09·10 ¹²	7,59·10 ¹¹	2,32·10 ¹¹	1,68·10 ¹¹	1,64·10 ¹¹	4,79·10 ⁹	8,89·10 ¹⁰	7,11·10 ¹⁰	1,37·10 ¹⁰	1,35·10 ¹³
	s [Partikel/ml]	2,40·10 ¹¹	7,84·10 ¹¹	8,30·10 ¹⁰	2,34·10 ¹⁰	1,13·10 ¹⁰	1,16·10 ¹⁰	1,05·10 ¹⁰	1,25·10 ⁹	6,84·10 ⁹	7,30·10 ⁹	1,99·10 ⁹	4,28·10 ¹¹
	CV %	3,35	2,73	3,98	3,08	4,90	6,94	6,40	25,52	7,69	10,27	14,56	3,17
	\overline{N}_P %	53,07	20,31	15,45	5,63	1,71	1,24	1,21	0,00	0,67	0,53	0,18	100,00

Die Proben 0 und 1 verhalten sich im Vergleich, wie zu erwarten. Die Anteile an größeren Partikeln nehmen ab und die Anteile an kleineren nehmen zu, was auch im jeweiligen 2D-Plot gut zu erkennen ist. Der Großteil an Partikeln erstreckt sich bis 400 nm.

Die Proben 2-4 zeigen quantitativ höhere Anteile an kleinen Partikeln bis 400 nm, die sich untereinander gleichen. Jedoch sind in den 2D-Plots zahlreiche größere Partikel zu sehen, was sich auch in größeren Anzahlen widerspiegelt, als in der Ausgangsprobe zu finden sind. Diese Partikel decken sich nicht mit der theoretischen Mie-Kurve, was darauf schließen lässt, dass für diese Partikel, unter Annahme es handle sich ausschließlich um SiO₂, keine Kugelförmigkeit gegeben ist.



3.2 Auswertung Probe 0

Bei dieser Probe handelte es sich um die unbehandelte Ausgangsprobe mit einem, laut Herstellerangaben, $X_{50,3}=283$ nm.

3.2.1 LUMiSizer - volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der Probe 0

Anhand der nachfolgenden Ergebnisse der volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen zeigte sich, dass sich die Ausgangsprobe sowohl aus feinen kleinen Partikeln mit einem Partikeldurchmesser ≤ 300 nm und einen erheblichen Teil an größeren Partikeln in einem Bereich von 1000 nm bis 8 000 nm zusammensetzt.

Dabei ist es qualitativ unabhängig, ob die Probe 0 ultraschall-behandelt wurde.

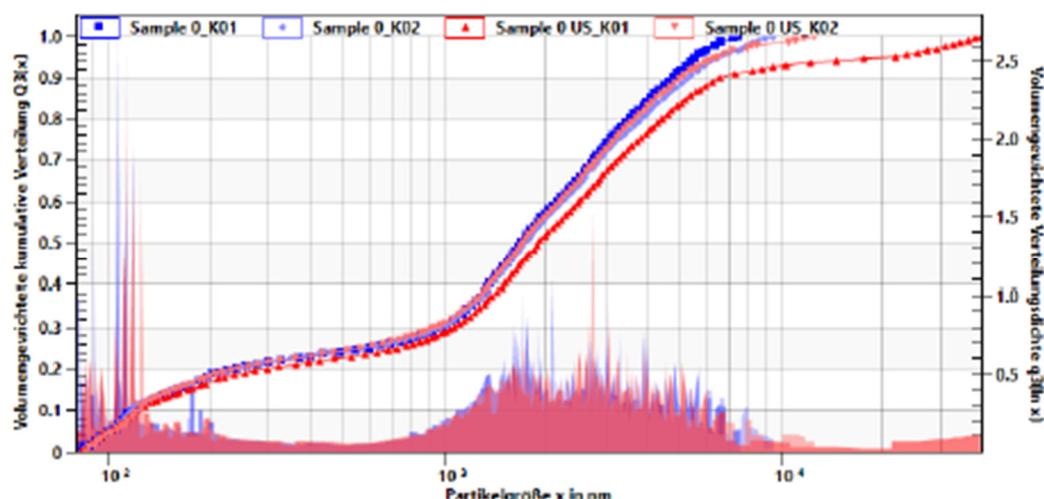


Abbildung 4: Darstellung der volumengewichteten kumulativen Verteilung und Verteilungsdichte in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für die 1. Verdünnung der unbehandelten Probe 0 (Sample 0_K01 und Sample 0_K02) und der ultraschall-behandelten Probe 0 (Sample 0_US_K01 und Sample 0_US_K02) unter Annahme von SiO₂ als Probenmaterial ($n_{470nm}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470nm}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Tabelle 9: Zusammenfassung der jeweiligen Anteile der volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen für die unbehandelte (Sample 0_K01 und Sample 0_K02) und ultraschall-behandelte Probe 0 (Sample 0_US_K01 und Sample 0_US_K02) unter Annahme von SiO₂ als Probenmaterial ($n_{470nm}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470nm}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Probenname	Ergebnisse					
	Median [nm]	10% ≤ [nm]	16% ≤ [nm]	50% ≤ [nm]	84% ≤ [nm]	90% ≤ [nm]
Sample 0_K01	1704	120,3	177,9	1704	4004	4833
Sample 0_K02	1734	119,4	166,0	1734	4312	5320
Sample 0_US_K01	1904	120,7	187,2	1904	5129	6591
Sample 0_US_K02	1717	122,8	171,0	1717	4164	5106



3.2.2 LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 0

Obwohl die Ultraschall-Behandlung für die Probe 0, laut LUMiSizer-Ergebnissen, qualitativ keinen Einfluss hatte, wurde die Probe vor dem Ansatz entsprechend behandelt.

Der Schwellenwert (Trigger-Threshold) der Seitwärtsrichtung wurde von 250 auf 750 erhöht, da die verwendete Verdünnung einen sehr hohen Anteil an feinen Partikeln aufwies, die die Erfassungsrate von 10 kHz überstiegen hätte. Die Empfindlichkeit für kleinste Partikel wurde somit abgesenkt. Es wurde hier mit der geringsten Verdünnung gearbeitet, um den Anteil größere Partikel als Messfokus quantitativ zu erfassen.

Der nachfolgende 2D-Plot zeigt, dass die Partikel nicht zu 100% auf der berechneten Mie-Kurve liegen. Die Mie-Theorie nimmt kugelförmige Teilchen für die Berechnung an. Daher kann darauf geschlossen werden, dass die Partikel nicht vollständig kugelförmig sind. Dennoch liegen die aufgezeichneten Ereignisse (Partikel) im Bereich der Kurve.

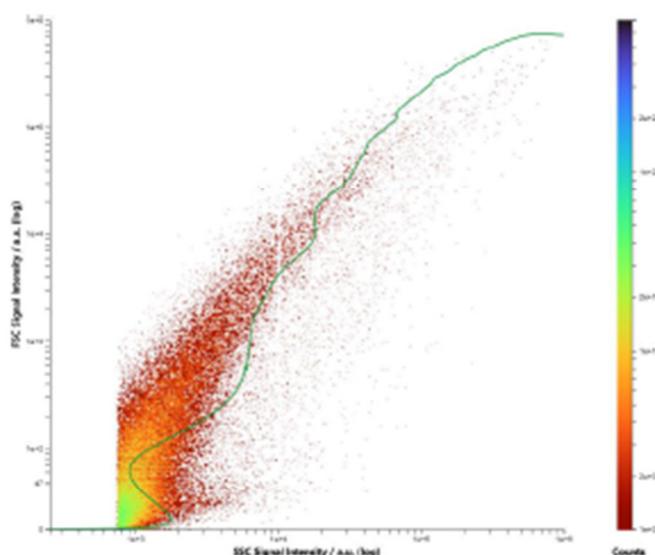


Abbildung 5: Repräsentatives 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung der 1. Verdünnung der Probe 0 und der berechneten Mie-Kurve (grün) mit $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser bzgl. eines Größenbereichs bis 3500 nm (Messung 2.4). Der Schwellenwert liegt bei 750 hinsichtlich der Seitwärtsrichtung.

In der nachfolgenden Abbildung ist die anzahlgewichtete Partikelverteilung und anzahlgewichtete kumulative Partikelgrößenverteilungsdichte dargestellt. Die Überlagerungen der ermittelten kumulativen Verteilungsdichten (für $n=3 \times 6$ Messungen) sind zu fast zu 100% deckungsgleich, was die sehr hohe Reproduzierbarkeit des LUMiSpoc belegt. Dementsprechend ergibt sich im Mittel ein Median von $X_{50,0}=315,0\text{ nm} \pm 1,0\text{ nm}$ für die anzahlgewichtete Partikelverteilungsdichte.

Es sei hier betont, dass eine Reduzierung des Schwellenwerts (Trigger Threshold) die Empfindlichkeit für kleinere Partikel (z.B. <140 nm) erhöht (sofern das Medium hinreichend



sauber ist). So können Partikel bis zur Erfassungsgrenze ermittelt werden. Dadurch kann sich der Median in der Realität hin zu kleineren Werten verschieben.

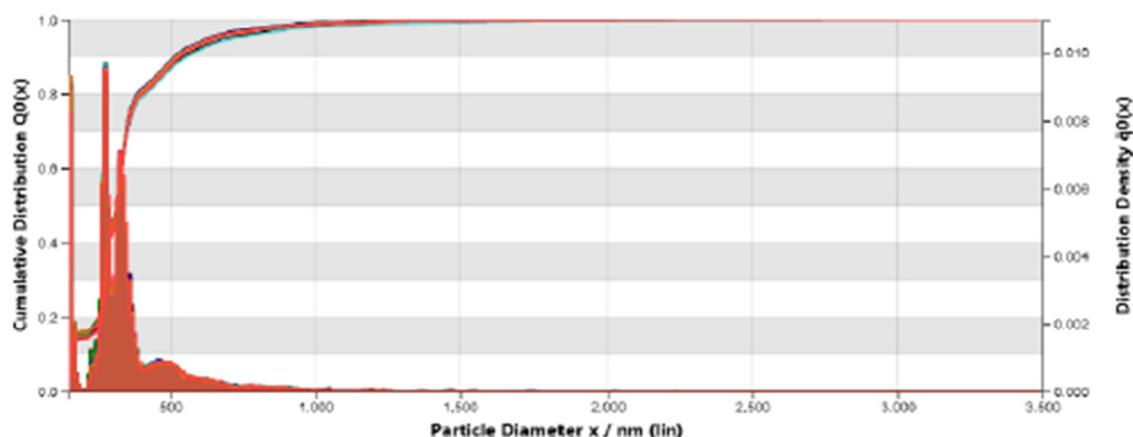


Abbildung 6: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung X_{SiO_2} für die 1. Verdünnung der Probe 0 ($n=3 \times 6$ Messungen) unter Berücksichtigung eines $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 140 nm bis 3500 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung dargestellt.

Tabelle 10: Zusammenfassung der gemittelten Partikelkonzentrationen in definierten Partikelgrößenbereichen bzgl. der anzahlgewichteten Partikelverteilungsdichte (vgl. Abbildung 6) der Stamm-Probe 0 unter Berücksichtigung der Verdünnung.

	Größenbereich [nm]							
	140-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900
\overline{N}_P [Partikel/ml]	$4,24 \cdot 10^9$	$7,65 \cdot 10^9$	$9,42 \cdot 10^9$	$1,99 \cdot 10^9$	$1,36 \cdot 10^9$	$7,34 \cdot 10^8$	$3,32 \cdot 10^8$	$2,49 \cdot 10^8$
s [Partikel/ml]	$2,15 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^8$	$1,14 \cdot 10^8$	$7,17 \cdot 10^7$	$4,50 \cdot 10^7$	$3,28 \cdot 10^7$	$2,44 \cdot 10^7$	$2,10 \cdot 10^7$
CV %	5,06	2,80	1,21	3,60	3,30	4,47	7,33	8,43
\overline{N}_P %	16,04	28,98	35,68	7,55	5,15	2,79	1,27	0,94
	900-1000	1000-1500	1500-2000	2000-2500	2500-3000	3000-3500	>3500	TOTAL
\overline{N}_P [Partikel/ml]	$1,54 \cdot 10^8$	$2,32 \cdot 10^8$	$2,56 \cdot 10^7$	$1,09 \cdot 10^7$	$3,77 \cdot 10^6$	$1,32 \cdot 10^6$	0,00	$2,64 \cdot 10^9$
s [Partikel/ml]	$1,14 \cdot 10^7$	$1,81 \cdot 10^7$	$6,61 \cdot 10^6$	$2,52 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^6$	$8,12 \cdot 10^5$	0,00	$4,90 \cdot 10^8$
CV %	7,39	7,81	25,84	23,16	33,14	61,64	0,00	1,86
\overline{N}_P %	0,58	0,88	0,11	0,01	0,00	0,00	0,00	100,00



3.3 Auswertung Probe 1

Bei dieser Probe handelte es sich um die vermahlene Probe 1 (eingetragene spez. Energie 0,01 kWh/kg_{Susp.}), laut Herstellerangaben mit einem $X_{50,3}=216$ nm.

3.3.1 LUMiSizer - volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Probe 1

Die Probe 1 zeigt einen Hauptanteil an feinen Partikeln die von 50 nm bis 300 nm reichen. Grobe Partikel sind nach dem Vermahlungsprozess nicht zu erkennen.

Dabei ist es unabhängig, ob die Probe 1 ultraschall-behandelt wurde. Jedoch wurden die Agglomerate durch die Behandlung vollständig aufgelöst, weshalb für anschließende Messungen mit dem LUMiSpor eine Ultraschallbehandlung für die Probe 0 und 1 festgelegt wurde.

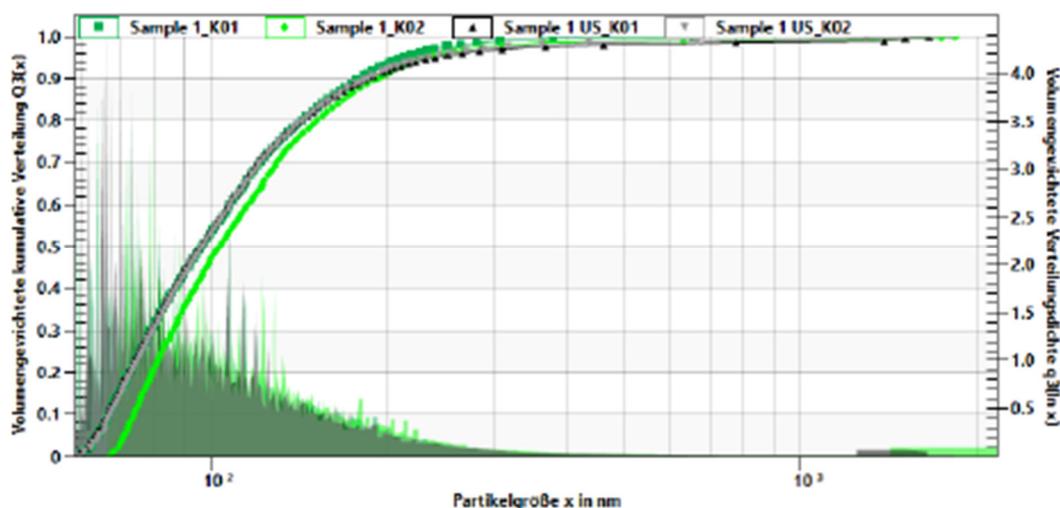


Abbildung 7: Darstellung der volumengewichteten kumulativen Verteilung und Verteilungsdichte in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für die unbehandelte Probe 1 (Sample 1_K01 und Sample 1_K02) und die ultraschall-behandelte Probe 1 (Sample 1_US_K01 und Sample 1_US_K02) unter Annahme von SiO₂ als Probenmaterial ($n_{470nm}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470nm}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Tabelle 11: Zusammenfassung der jeweiligen Anteile der volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen für die unbehandelte (Sample 1_K01 und Sample 1_K02) und ultraschall-behandelte Probe 1 (Sample 1_US_K01 und Sample 1_US_K02) unter Annahme von SiO₂ als Probenmaterial ($n_{470nm}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470nm}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Probenname	Ergebnisse					
	Median [nm]	10% ≤ [nm]	16% ≤ [nm]	50% ≤ [nm]	84% ≤ [nm]	90% ≤ [nm]
Sample 1_K01	96,63	67,24	70,54	96,63	155,1	179,9
Sample 1_K02	103,2	73,95	77,25	103,2	164,1	192,6
Sample 1_US_K01	95,76	66,54	69,90	95,76	155,1	184,7
Sample 1_US_K02	96,60	67,55	70,82	96,60	156,4	184,9



3.3.2 LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 1

Um Agglomerate aufzulösen wurde die Probe 1 vor dem eigentlichen Ansatz entsprechend behandelt.

Der Schwellenwert (Trigger-Threshold) der Seitwärtsrichtung wurde von 250 auf 750 erhöht, da die verwendete Verdünnung einen sehr hohen Anteil an feinen Partikeln aufwies, die die Erfassungsrate von 10 kHz überstiegen hätte.

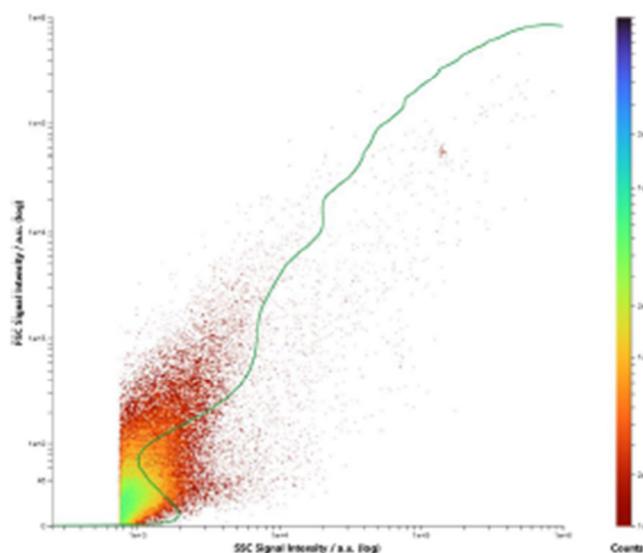


Abbildung 8: Repräsentatives 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung der 1. Verdünnung der Probe 1 und der berechneten Mie-Kurve (grün) für $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser bzgl. eines Größenbereichs bis 3500 nm (Messung 2.4). Der Schwellenwert liegt bei 750 hinsichtlich der Seitwärtsrichtung.

In der nachfolgenden Abbildung ist die anzahlgewichtete Partikelverteilung und anzahlgewichtete kumulative Partikelgrößenverteilungsdichte dargestellt. Die Überlagerungen der ermittelten kumulativen Verteilungsdichten (für $n=3 \times 6$ Messungen) sind zu fast zu 100% deckungsgleich, was eine sehr hohe Reproduzierbarkeit bedeutet. Dementsprechend ergibt sich im Mittel ein Median von $X_{50,0}=277,5\text{ nm} \pm 0,7\text{ nm}$ für die anzahlbasierte Partikelverteilungsdichte.

Es sei hier betont, dass eine Reduzierung des Schwellenwerts (Trigger Threshold) die Empfindlichkeit für kleinere Partikel (z.B. <140 nm) erhöht (sofern das Medium hinreichend sauber ist). So können Partikel bis zur Erfassungsgrenze ermittelt werden. Dadurch kann sich der Median in der Realität hin zu kleineren Werten verschieben.

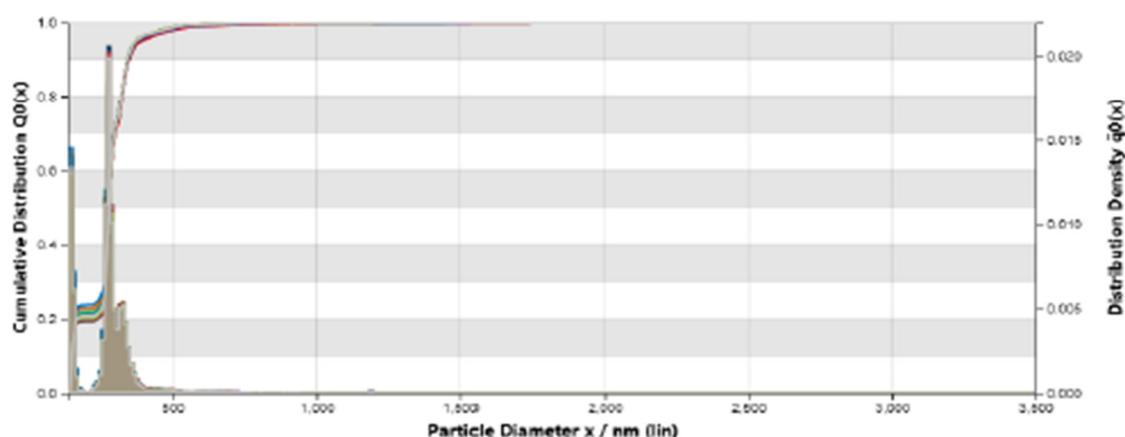


Abbildung 9: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung $X_{50,0}$ für die 1. Verdünnung der Probe 1 ($n=3 \times 6$ Messungen) unter Berücksichtigung eines $n_{425 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{425 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 140 nm bis 3500 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung dargestellt.

Tabelle 12: Zusammenfassung der gemittelten Partikelkonzentrationen in definierten Partikelgrößenbereichen bzgl. der anzahlgewichteten Partikelverteilungsdichte (vgl. Abbildung 9) der Stamm-Probe 1 unter Berücksichtigung der Verdünnung.

	Größenbereich [nm]							
	140-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900
\overline{N}_p [Partikel/ml]	$3,27 \cdot 10^{10}$	$7,00 \cdot 10^{10}$	$3,63 \cdot 10^{10}$	$3,14 \cdot 10^9$	$1,18 \cdot 10^9$	$4,07 \cdot 10^8$	$1,96 \cdot 10^8$	$8,09 \cdot 10^7$
s [Partikel/ml]	$1,77 \cdot 10^9$	$3,80 \cdot 10^9$	$1,20 \cdot 10^9$	$1,60 \cdot 10^8$	$7,14 \cdot 10^7$	$4,31 \cdot 10^7$	$2,18 \cdot 10^7$	$1,49 \cdot 10^7$
CV %	5,40	5,42	3,30	5,10	6,06	10,59	11,08	18,42
\overline{N}_p %	22,67	48,50	25,16	2,19	0,81	0,29	0,12	0,06
	900-1000	1000-1500	1500-2000	2000-2500	2500-3000	3000-3500	>3500	TOTAL
\overline{N}_p [Partikel/ml]	$9,58 \cdot 10^7$	$1,64 \cdot 10^8$	$1,71 \cdot 10^7$	$1,10 \cdot 10^7$	$3,03 \cdot 10^6$	$2,34 \cdot 10^6$	0,00	$1,44 \cdot 10^{11}$
s [Partikel/ml]	$1,67 \cdot 10^7$	$3,28 \cdot 10^7$	$5,61 \cdot 10^6$	$5,31 \cdot 10^6$	$2,24 \cdot 10^6$	$2,81 \cdot 10^6$	0,00	$4,80 \cdot 10^9$
CV %	17,45	19,98	32,90	48,25	74,13	119,98	0,00	3,33
\overline{N}_p %	0,09	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00



3.4 Auswertung Probe 2

Bei dieser Probe handelte es sich um die vermahlene Probe 2 (eingetragene spez. Energie 0,03 kWh/kg_{susp.}), laut Herstellerangaben mit einem $X_{50,3}=165$ nm.

3.4.1 LUMiSizer - volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der Probe 2

Die Probe 2 zeigt einen Hauptanteil an feinen Partikeln, die von ~40 nm bis ~200 nm reichen. Grobe Partikel sind nach dem Vermahlungsprozess nicht zu erkennen.

Im Gegensatz zu den Proben 0 und 1 wurde hier kein Ultraschall angewendet.

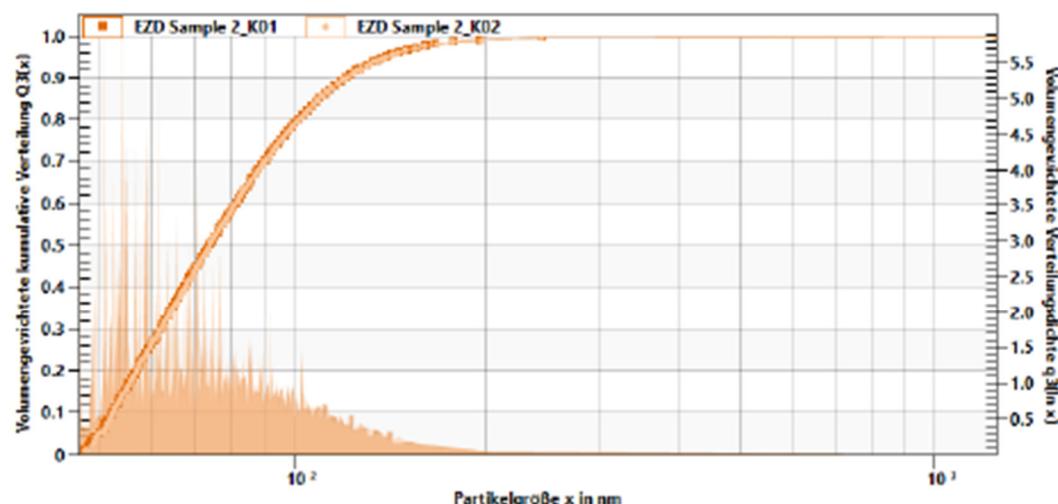


Abbildung 10: Darstellung der volumengewichteten kumulativen Verteilung und Verteilungsdichte in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für die unbehandelte Probe 2 (Sample 2_K01 und Sample 2_K02) unter Annahme von SiO₂ als Probenmaterial ($n_{470nm}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470nm}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Tabelle 13: Zusammenfassung der jeweiligen Anteile der volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen für die unbehandelte Probe 2 (Sample 2_K01 und Sample 2_K02) unter Annahme von SiO₂ als Probenmaterial ($n_{470nm}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470nm}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Probenname	Ergebnisse					
	Median [nm]	10% ≤ [nm]	16% ≤ [nm]	50% ≤ [nm]	84% ≤ [nm]	90% ≤ [nm]
Sample 2_K01	74,02	52,08	55,08	74,02	108,5	121,2
Sample 2_K02	73,98	52,25	55,00	73,98	108,1	120,9



3.4.2 LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 2

Die Ergebnisse aus 3.4.1 zeigen, dass 90% der Partikel unterhalb von ~ 120 nm liegen. Das Messsignal liegt daher bereits in der Nähe der Auflösungsgrenze des LUMiSpoc für SiO_2 . Eine Differenzierung der Proben wird daher zunehmend anspruchsvoller. Erfahrungsgemäß ist die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Mie-Theorie für SiO_2 Partikel bis 140 nm unproblematisch, sodass bzgl. der anzahlbasierten Partikelverteilungsdichte quantitative und qualitative Aussagen gut getroffen werden können. Die Einstellungen wurden hier so gewählt, dass größere Partikel erfasst wurden.

Im Gegensatz zu den Proben 0 und 1 wurde stärker verdünnt und es zeigt sich im 2D-Plot ein gewisser Anteil an Partikeln, die nicht entlang der theoretischen Mie-Kurve verlaufen. Hier können sich durch den Vermahlungsprozess und erhöhten Energieaufwand auch Agglomerate gebildet haben, die in ihrer Form stark von einer Kugel abweichen und dementsprechend breit verteilt vorliegen und daher mit den verwendeten Materialparametern und Annahmen beschrieben werden. Diese Probe wurde nicht mit Ultraschall behandelt.

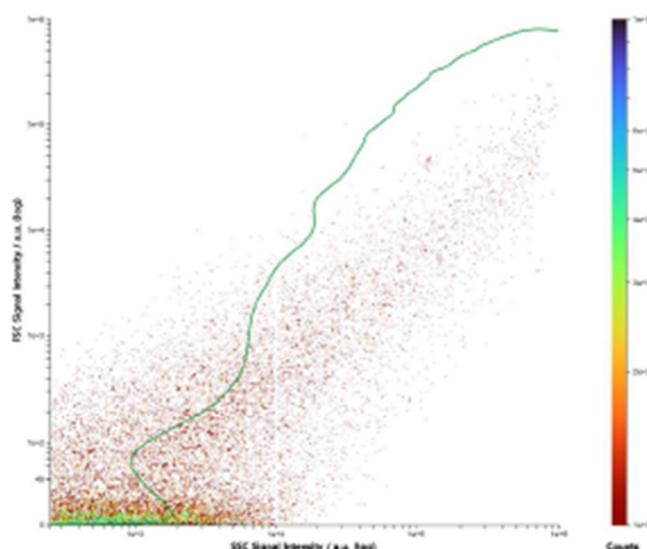


Abbildung 11: Repräsentativer 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung der 2. Verdünnung der Probe 2 und der berechneten Mie-Kurve (grün) für $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser bzgl. eines Größenbereichs bis 3500 nm (Messung 15.4). Der Schwellenwert liegt bei 250 hinsichtlich der Seitwärtsrichtung.

In der nachfolgenden Abbildung ist die anzahlgewichtete Partikelverteilung und anzahlgewichtete kumulative Partikelgrößenverteilungsdichte dargestellt. Die Überlagerungen der ermittelten kumulativen Verteilungsdichten (für $n=3 \times 6$ Messungen) sind zu fast zu 100% deckungsgleich, was die sehr hohe Reproduzierbarkeit belegt. Dementsprechend ergibt sich im Mittel ein Median von $X_{50,0}=196,9 \text{ nm} \pm 10,8 \text{ nm}$ für die anzahlgewichtete Partikelverteilungsdichte.



Es sei hier betont, dass eine Reduzierung des Schwellenwerts (Trigger Threshold) die Empfindlichkeit für kleinere Partikel (z.B. <140 nm) erhöht (sofern das Medium hinreichend sauber ist). So können Partikel bis zur Erfassungsgrenze ermittelt werden. Dadurch kann sich der Median in der Realität hin zu kleineren Werten verschieben.

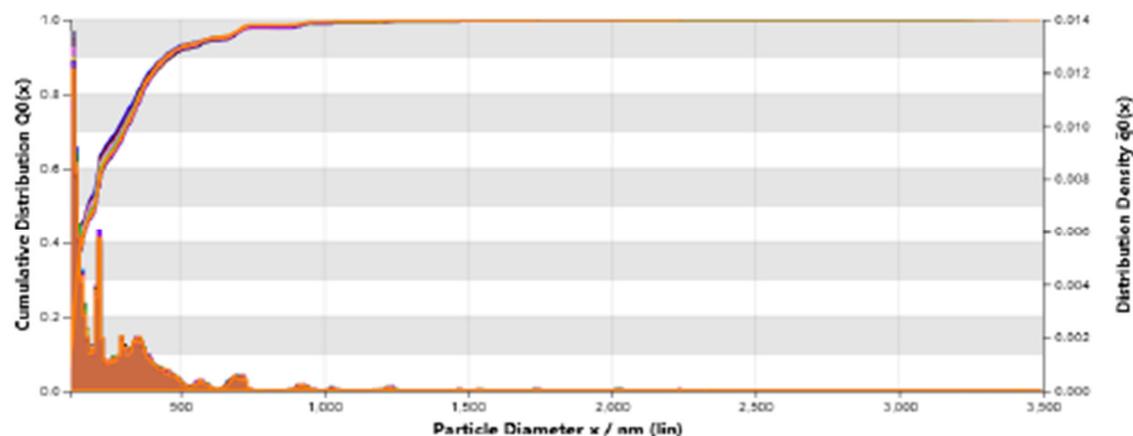


Abbildung 12: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung $X_{50,0}$ für die 2. Verdünnung der Probe 2 ($n=3 \times 6$ Messungen) unter Berücksichtigung eines $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 140 nm bis 3500 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung dargestellt.

Tabelle 14: Zusammenfassung der gemittelten Partikelkonzentrationen in definierten Partikelgrößenbereichen bzgl. der anzahlgewichteten Partikelverteilungsdichte (vgl. Abbildung 12) der Stamm-Probe 2 unter Berücksichtigung der Verdünnung.

	Größenbereich [nm]							
	140-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900
\overline{N}_P [Partikel/ml]	$5,08 \cdot 10^{12}$	$1,85 \cdot 10^{12}$	$1,56 \cdot 10^{12}$	$6,97 \cdot 10^{11}$	$2,27 \cdot 10^{11}$	$1,77 \cdot 10^{11}$	$1,72 \cdot 10^{11}$	$7,67 \cdot 10^9$
s [Partikel/ml]	$2,38 \cdot 10^{11}$	$7,05 \cdot 10^{10}$	$1,06 \cdot 10^{11}$	$5,13 \cdot 10^{10}$	$1,93 \cdot 10^{10}$	$1,60 \cdot 10^{10}$	$1,91 \cdot 10^{10}$	$2,06 \cdot 10^{10}$
CV %	4,69	3,81	6,76	7,36	8,47	9,03	11,12	26,80
\overline{N}_P %	51,00	18,58	15,67	7,01	2,29	1,79	1,72	0,09
	900-1000	1000-1500	1500-2000	2000-2500	2500-3000	3000-3500	>3500	TOTAL
\overline{N}_P [Partikel/ml]	$9,31 \cdot 10^{10}$	$7,14 \cdot 10^{10}$	$1,26 \cdot 10^{10}$	$7,62 \cdot 10^9$	$5,57 \cdot 10^8$	$3,41 \cdot 10^9$	0,00	$9,96 \cdot 10^{12}$
s [Partikel/ml]	$8,54 \cdot 10^9$	$8,49 \cdot 10^9$	$2,29 \cdot 10^9$	$2,48 \cdot 10^9$	$2,36 \cdot 10^8$	$2,00 \cdot 10^9$	0,00	$3,91 \cdot 10^{11}$
CV %	9,17	11,90	18,25	32,58	42,43	58,59	0,00	3,92
\overline{N}_P %	0,93	0,72	0,11	0,10	0,00	0,02	0,00	100,00



3.5 Auswertung Probe 3

Bei dieser Probe handelte es sich um die vermahlene Probe 3 (eingetragene spez. Energie 0,06 kWh/kg_{Susp.}) mit einem, laut Herstellerangaben, $X_{50,3}=109$ nm.

3.5.1 LUMiSizer - volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der Probe 3

Die Probe 3 zeigt einen Hauptanteil an feinen Partikeln die von ~40 nm bis ~200 nm reichen. Grobe Partikel sind nach dem Vermahlungsprozess nicht zu erkennen.

Im Gegensatz zu den Proben 0 und 1 wurde hier kein Ultraschall angewendet.

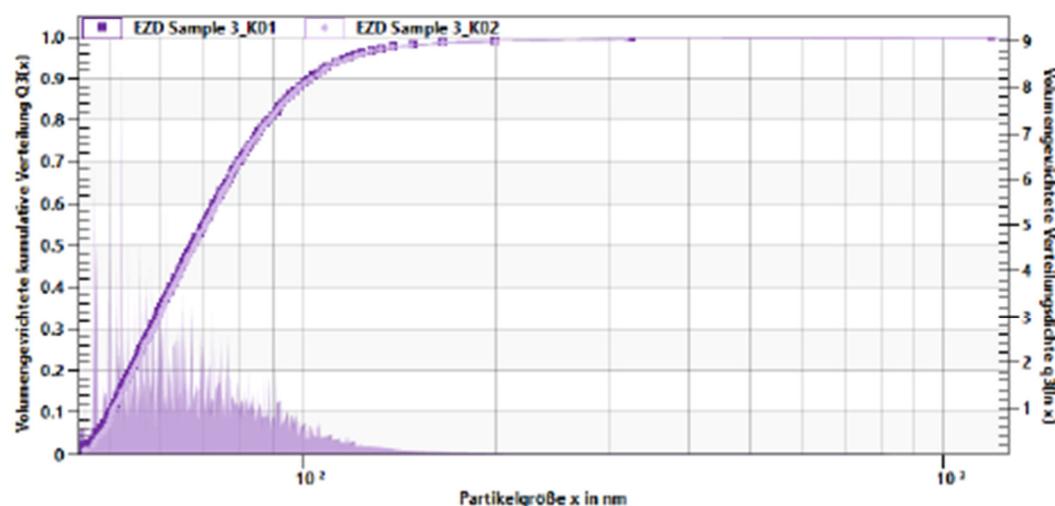


Abbildung 13: Darstellung der volumengewichteten kumulativen Verteilung und Verteilungsdichte in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für die unbehandelte Probe 3 (Sample 3_K01 und Sample 3_K02) unter Annahme von SiO_2 als Probenmaterial ($n_{470\text{nm}}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470\text{nm}}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Tabelle 15: Zusammenfassung der jeweiligen Anteile der volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen für die unbehandelte Probe 3 (Sample 3_K01 und Sample 3_K02) unter Annahme von SiO_2 als Probenmaterial ($n_{470\text{nm}}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470\text{nm}}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Probenname	Ergebnisse					
	Median [nm]	10% ≤ [nm]	16% ≤ [nm]	50% ≤ [nm]	84% ≤ [nm]	90% ≤ [nm]
Sample 3_K01	67,88	50,30	52,61	67,43	93,46	103,3
Sample 3_K02	67,14	50,56	52,94	67,79	93,16	102,9



3.5.2 LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 3

Die Ergebnisse aus 3.5.1 zeigen, dass 90% der Partikel unterhalb von ~ 100 nm liegen. Das Messsignal liegt daher bereits in der Nähe der Auflösungsgrenze des LUMiSpoc für SiO_2 . Eine Differenzierung der Proben wird daher zunehmend anspruchsvoller. Erfahrungsgemäß ist die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Mie-Theorie für SiO_2 Partikel bis 140 nm unproblematisch, sodass bzgl. der anzahlbasierten Partikelverteilungsdichte quantitative und qualitative Aussagen gut getroffen werden können. Die Einstellung wurden hier so gewählt, dass größere Partikel erfasst wurden.

Die Einstellung wurden so gewählt, dass größere Partikel erfasst wurden. Im Gegensatz zu den Proben 0 und 1 wurde stärker verdünnt und es zeigt sich im 2D-Plot ein gewisser Anteil an Partikeln, die nicht entlang der theoretischen Mie-Kurve verlaufen. Hier können sich durch den Vermahlungsprozess und erhöhten Energieaufwand auch Agglomerate gebildet haben, die in ihrer Form stark von einer Kugel abweichen und dementsprechend breit verteilt vorliegen und daher mit den verwendeten Materialparametern und Annahmen beschrieben werden. Diese Probe wurde nicht mit Ultraschall behandelt.

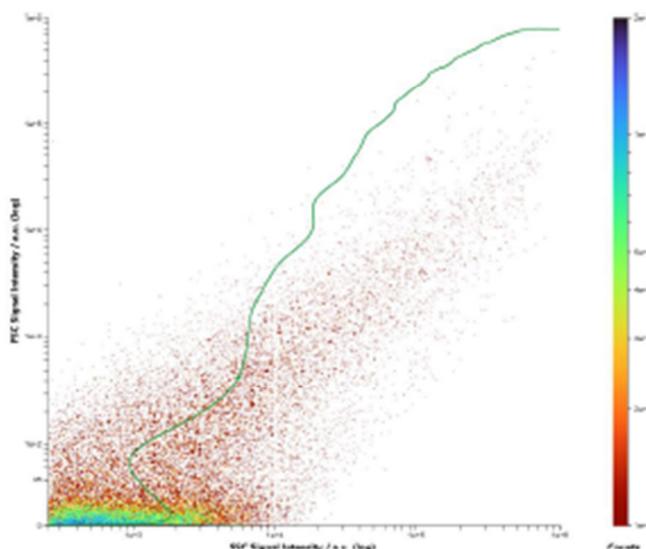


Abbildung 14: Repräsentatives 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung der 2. Verdünnung der Probe 3 und der berechneten Mie-Kurve (grün) für $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser bzgl. eines Größenbereichs bis 3500 nm (Messung 9.4). Der Schwellenwert liegt bei 250 hinsichtlich der Seitwärtsrichtung.

In der nachfolgenden Abbildung ist die anzahlgewichtete Partikelverteilung und anzahlgewichtete kumulative Partikelgrößenverteilungsdichte dargestellt. Die Überlagerungen der ermittelten kumulativen Verteilungsdichten (für $n=3 \times 6$ Messungen) sind zu fast zu 100% deckungsgleich, was die sehr hohe Reproduzierbarkeit belegt. Es ergibt sich im Mittel ein Median von $X_{50,0}=156,4 \text{ nm} \pm 2,2 \text{ nm}$ für die anzahlbasierte Partikelverteilungsdichte.



Es sei hier betont, dass eine Reduzierung des Schwellenwerts (Trigger Threshold) die Empfindlichkeit für kleinere Partikel (z.B. <140 nm) erhöht (sofern das Medium hinreichend sauber ist). So können Partikel bis zur Erfassungsgrenze ermittelt werden. Dadurch kann sich der Median in der Realität hin zu kleineren Werten verschieben.

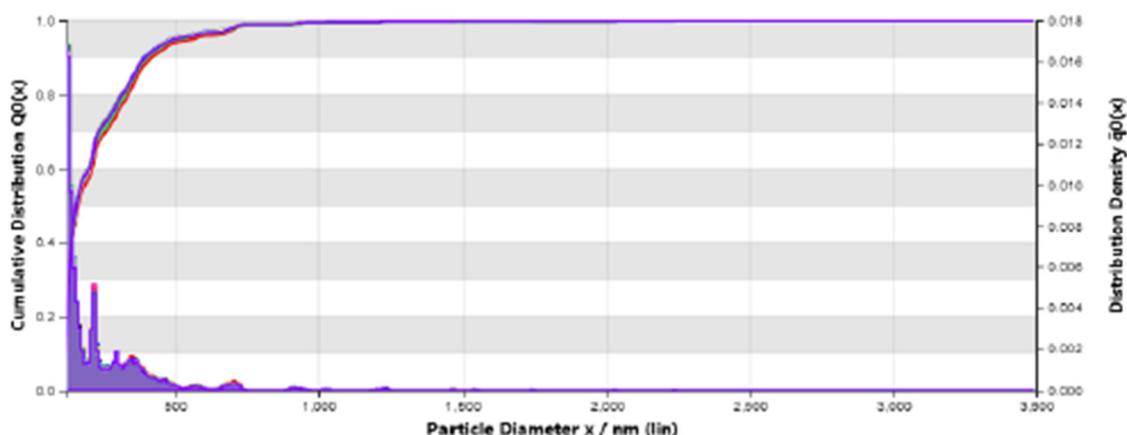


Abbildung 15: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung $X_{50,0}$ für die 2. Verdünnung der Probe 3 ($n=3 \times 6$ Messungen) unter Berücksichtigung eines $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 140 nm bis 3500 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung dargestellt.

Tabelle 16: Zusammenfassung der gemittelten Partikelkonzentrationen in definierten Partikelgrößenbereichen bzgl. der anzahlgewichteten Partikelverteilungsdichte (vgl. Abbildung 15) der Stamm-Probe 3 unter Berücksichtigung der Verdünnung.

	Größenbereich [nm]							
	140-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900
\overline{N}_p [Partikel/ml]	$9,76 \cdot 10^{12}$	$2,84 \cdot 10^{12}$	$2,06 \cdot 10^{12}$	$8,28 \cdot 10^{11}$	$2,57 \cdot 10^{11}$	$1,94 \cdot 10^{11}$	$1,89 \cdot 10^{11}$	$6,60 \cdot 10^9$
s [Partikel/ml]	$1,92 \cdot 10^{11}$	$1,20 \cdot 10^{11}$	$9,13 \cdot 10^{10}$	$5,99 \cdot 10^{10}$	$2,42 \cdot 10^{10}$	$1,93 \cdot 10^{10}$	$2,37 \cdot 10^9$	$2,07 \cdot 10^9$
CV %	1,97	4,23	4,44	7,23	9,41	9,97%	12,50	31,41
\overline{N}_p %	59,88	17,39	12,62	5,07	1,57	1,17	1,16	0,02
	900-1000	1000-1500	1500-2000	2000-2500	2500-3000	3000-3500	>3500	TOTAL
\overline{N}_p [Partikel/ml]	$9,22 \cdot 10^{10}$	$6,59 \cdot 10^{10}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	$5,43 \cdot 10^9$	$5,87 \cdot 10^8$	$1,97 \cdot 10^9$	0,00	$1,63 \cdot 10^{13}$
s [Partikel/ml]	$1,35 \cdot 10^{10}$	$9,57 \cdot 10^9$	$2,46 \cdot 10^9$	$1,71 \cdot 10^9$	$3,07 \cdot 10^8$	$1,01 \cdot 10^9$	0,00	$4,28 \cdot 10^{12}$
CV %	17,45	19,98	32,90	48,25	74,13	119,98	0,00	2,63
\overline{N}_p %	0,09	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00



3.6 Auswertung Probe 4

Bei dieser Probe handelte es sich um die vermahlene Probe 4 (eingetragene spez. Energie 0,07 kWh/kg_{Susp.}), laut Herstellerangaben mit einem $X_{50,3}=105$ nm.

3.6.1 LUMiSizer - volumengewichteten Partikelgrößenverteilung der Probe 4

Die Probe 4 zeigt einen Hauptanteil an feinen Partikeln die von ~40 nm bis ~200 nm reichen. Grobe Partikel sind nach dem Vermahlungsprozess nicht zu erkennen.

Im Gegensatz zu den Proben 0 und 1 wurde hier kein Ultraschall angewendet.

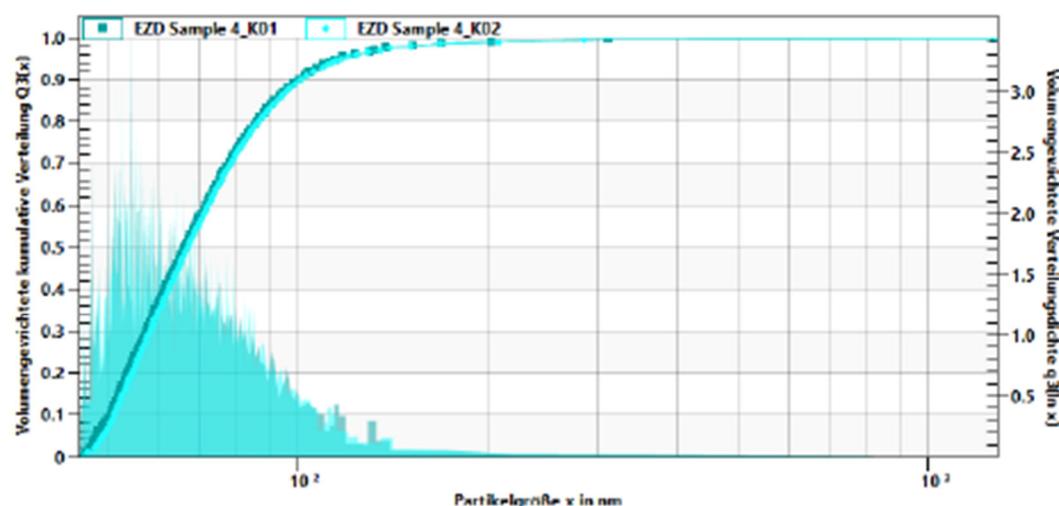


Abbildung 16: Darstellung der volumengewichteten kumulativen Verteilung und Verteilungsdichte in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für die unbehandelte Probe 4 (Sample 4_K01 und Sample 4_K02) unter Annahme von SiO₂ als Probenmaterial ($n_{470nm}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470nm}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Tabelle 17: Zusammenfassung der jeweiligen Anteile der volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen für die unbehandelte Probe 4 (Sample 4_K01 und Sample 4_K02) unter Annahme von SiO₂ als Probenmaterial ($n_{470nm}=1,425$; $\rho=2170$ kg/m³) und Wasser als kontinuierliche Phase ($n_{470nm}=1,338$; $\rho=997,3$ kg/m³)

Probenname	Ergebnisse					
	Median [nm]	10% ≤ [nm]	16% ≤ [nm]	50% ≤ [nm]	84% ≤ [nm]	90% ≤ [nm]
Sample 4_K01	66,44	50,72	52,56	66,44	91,11	100,7
Sample 4_K02	67,00	51,26	53,30	67,00	91,43	101,3



3.6.2 LUMiSpoc - anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Probe 4

Die Ergebnisse aus 3.6.1 zeigen, dass 90% der Partikel unterhalb von ~120 nm liegen. Das Messsignal liegt daher bereits in der Nähe der Auflösungsgrenze des LUMiSpoc für SiO₂. Eine Differenzierung der Proben wird daher zunehmend anspruchsvoller. Erfahrungsgemäß ist die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Mie-Theorie für SiO₂ Partikel bis 140 nm unproblematisch, sodass bzgl. der anzahlbasierten Partikelverteilungsdichte quantitative und qualitative Aussagen gut getroffen werden können. Die Einstellung wurden hier so gewählt, dass größere Partikel erfasst wurden.

Die Einstellung wurden so gewählt, dass größere Partikel erfasst wurden.

Im Gegensatz zu den Proben 0 und 1 wurde stärker verdünnt und es zeigt sich im 2D-Plot ein gewisser Anteil an Partikeln, die nicht entlang der theoretischen Mie-Kurve verlaufen. Hier können sich durch den Vermahlungsprozess und erhöhten Energieaufwand auch Agglomerate gebildet haben, die in ihrer Form stark von einer Kugel abweichen und dementsprechend breit verteilt vorliegen und daher mit den verwendeten Materialparametern und Annahmen beschrieben werden. Diese Probe wurde nicht mit Ultraschall behandelt.

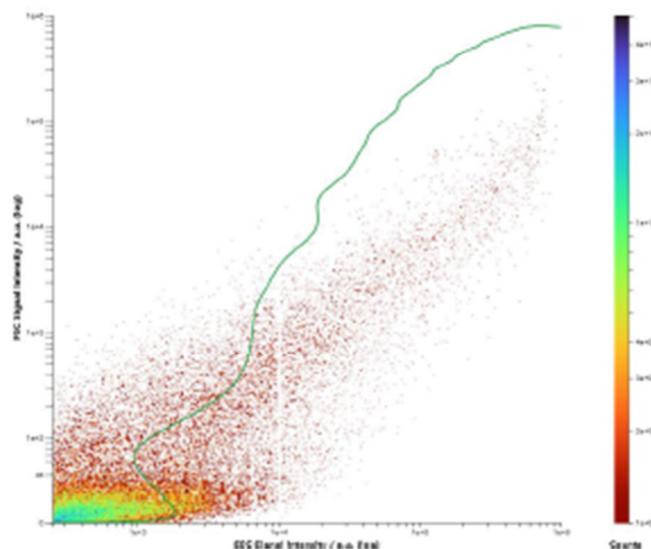


Abbildung 17: Repräsentatives 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung der 2. Verdünnung der Probe 2 und der berechneten Mie-Kurve (grün) für $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO₂ und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser bzgl. eines Größenbereichs bis 3500 nm (Messung 15.4). Der Schwellenwert liegt bei 250 hinsichtlich der Seitwärtsrichtung.

In der nachfolgenden Abbildung ist die anzahlgewichtete Partikelverteilung und anzahlgewichtete kumulative Partikelgrößenverteilung dargestellt. Die Überlagerungen der ermittelten kumulativen Verteilungsdichten (für $n=3 \times 6$ Messungen) sind zu fast zu 100%



deckungsgleich, was die sehr hohe Reproduzierbarkeit belegt. Im Mittel ergibt sich ein Median von $X_{50,0}=169,7 \text{ nm} \pm 1,7 \text{ nm}$ für die anzahlbasierte Partikelverteilungsdichte.

Es sei hier betont, dass eine Reduzierung des Schwellenwerts (Trigger Threshold) die Empfindlichkeit für kleinere Partikel (z.B. <140 nm) erhöht (sofern das Medium hinreichend sauber ist). So können Partikel bis zur Erfassungsgrenze ermittelt werden. Dadurch kann sich der Median in der Realität hin zu kleineren Werten verschieben.



Abbildung 18: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung $X_{50,0}$ für die 2. Verdünnung der Probe 4 ($n=3 \times 6$ Messungen) unter Berücksichtigung eines $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 140 nm bis 3500 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung dargestellt.

Tabelle 18: Zusammenfassung der gemittelten Partikelkonzentrationen in definierten Partikelgrößenbereichen bzgl. der anzahlgewichteten Partikelverteilungsdichte (vgl. Abbildung 18) der Stamm-Probe 4 unter Berücksichtigung der Verdünnung.

	Größenbereich [nm]							
	140-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900
\overline{N}_P [Partikel/ml]	$7,12 \cdot 10^{12}$	$2,74 \cdot 10^{12}$	$2,09 \cdot 10^{12}$	$7,59 \cdot 10^{11}$	$2,32 \cdot 10^{11}$	$1,68 \cdot 10^{11}$	$1,64 \cdot 10^{11}$	$4,79 \cdot 10^9$
s [Partikel/ml]	$2,40 \cdot 10^{11}$	$7,84 \cdot 10^{11}$	$8,30 \cdot 10^{10}$	$2,34 \cdot 10^{10}$	$1,13 \cdot 10^{10}$	$1,16 \cdot 10^{10}$	$1,05 \cdot 10^{10}$	$1,25 \cdot 10^9$
CV %	3,35	2,73	3,98	3,08	4,90	6,94	6,40	25,52
\overline{N}_P %	53,07	20,31	15,45	5,63	1,71	1,24	1,21	0,00
	900-1000	1000-1500	1500-2000	2000-2500	2500-3000	3000-3500	>3500	TOTAL
\overline{N}_P [Partikel/ml]	$8,89 \cdot 10^{10}$	$7,11 \cdot 10^{10}$	$1,37 \cdot 10^{10}$	$7,84 \cdot 10^9$	$5,49 \cdot 10^8$	$4,04 \cdot 10^9$	0,00	$1,35 \cdot 10^{13}$
s [Partikel/ml]	$6,84 \cdot 10^9$	$7,30 \cdot 10^9$	$1,99 \cdot 10^9$	$1,67 \cdot 10^9$	$2,95 \cdot 10^8$	$1,53 \cdot 10^9$	0,00	$4,28 \cdot 10^{11}$
CV %	7,69	10,27	14,56	22,27	53,78	37,95	0,00	3,17
\overline{N}_P %	0,67	0,53	0,10	0,07	0,00	0,01	0,00	100,00



4 Anhang

4.1 Vergleichsmessungen verschiedener SediTest-Dispersionen (SiO₂)

Zum Vergleich wurden SediTest-Dispersionen der Dr. Lerche KG vermessen, die den gleichen Größenbereich wie die Kundenproben abdecken. Bei diesen Materialien handelt es sich um drei monomodale SiO₂-Dispersionen mit einem Median des Partikeldurchmessers von 167 nm ± 8 nm (SediTest – monomodal 170), 251 nm ± 12 nm (SediTest – monomodal 250) und 509 nm ± 22 nm (SediTest – monomodal 500).

Die Dispersionen wurden im geeigneten Maße vor der tatsächlichen Messung aus ihren Stammdispersionen mit Reinstwasser (ohne pH-Wert-Anpassung) verdünnt und unter denselben Bedingungen (vgl. Tabelle 6) wie die Kundenproben vermessen. Nur die Anzahl der Bestimmungen war unterschiedlich. Es wurde jeweils eine Einfachbestimmung durchgeführt.

Für die nachfolgenden Analyse wurde ein Brechungsindex von $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO₂ und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser angenommen. Darauf basierend erfolgte die Partikelgrößenberechnung mit der Mie-Theorie¹ und die Bestimmung der anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung.

Es wurde der Median des Partikeldurchmessers aller erfassten Partikel in einem Bereich von 110 nm bis 1000 nm erfasst.

4.1.1 SediTest – monomodal 170

Die verdünnte SediTest-Dispersion ließ sich vermessen und es ergab sich eine anzahlgewichtete symmetrische, schmale Partikelgrößenverteilung mit einem $X_{50,0}=161\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$ für die 6 Messungen einer einzelnen Injektion (Einfachbestimmung).

Neben der Hauptpartikelpopulation finden sich zwei weitere, die auf Aggregate und Koinzidenzen zurückzuführen sind. Dies wird hier nicht weiter erörtert. Es wurde nur belegt, dass sich kugelförmige Partikel in einem Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm qualitativ und quantitativ bestimmen lassen.

Nachfolgend sind die anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung sowie der 2D-Plot einer ausgewählten Messung, die die theoretisch berechnete Mie-Kurve enthält, dargestellt.

¹ Da die Mie-Theorie eine Verhältnisrechnung ist, wurde, ebenso wie bei den Kundenproben, eine Referenzdispersion mit einem NIST-zertifizierten Partikeldurchmesser (Polystyrol $\lambda=738\text{ nm}$; $n_{405\text{ nm}}=1,624$) vermessen und in der Analyse der anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung berücksichtigt.

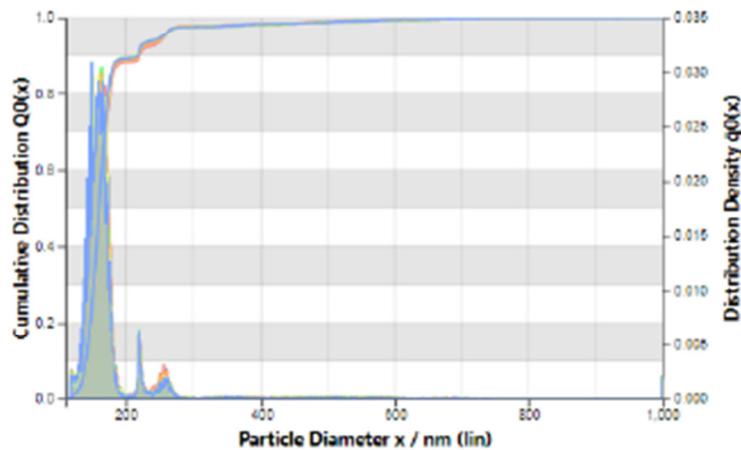


Abbildung 19: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung für den verdünnten SediTest – monomodal 170 (1x6 Messungen) unter Berücksichtigung eines $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung dargestellt.

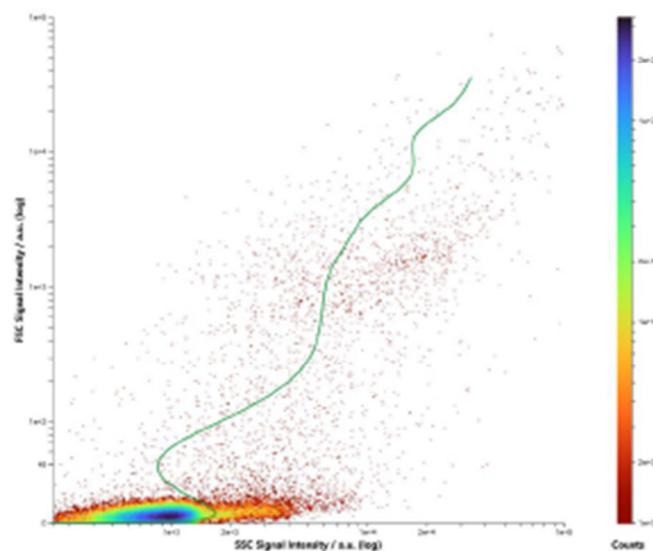


Abbildung 20: Repräsentativer 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung von SediTest – monomodal 170 und der berechneten Mie-Kurve (grün) für $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm. Der Schwellenwert liegt bei 250 hinsichtlich der Seitwärtsrichtung.

Dr. Lerche KG
 Justus-von-Liebig-Straße 3
 12489 Berlin, Germany
 Tel: 0049 - (0)30 - 6780-6050
 Fax: 0049 - (0)30 - 6780-6056
 Email: office@lerche-biotec.com
 www.lerche-biotec.com



4.1.2 SediTest – monomodal 250

Die verdünnte SediTest-Dispersion ließ sich vermessen und es ergab sich eine anzahlbasierte symmetrische, schmale Partikelverteilung mit einem $X_{50,0}=241 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ für die 6 Messungen einer einzelnen Injektion (Einfachbestimmung).

Neben der Hauptpartikelpopulation findet sich eine weitere, die eine Kombination aus Aggregaten und Koinzidenzen darstellt. Dies wird hier nicht weiter erörtert. Es wurde nur gezeigt, dass sich kugelförmige Partikel in einem Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm qualitativ und quantitativ bestimmen lassen.

Nachfolgende sind die anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung sowie der 2D-Plot einer ausgewählten Messung, die die theoretisch berechnete Mie-Kurve enthält, dargestellt.

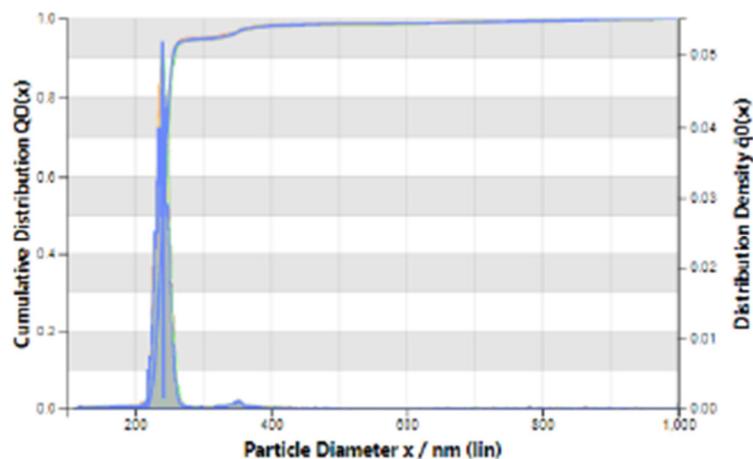


Abbildung 21: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung für den verdünnten SediTest – monomodal 250 (1x6 Messungen) unter Berücksichtigung eines $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung dargestellt.

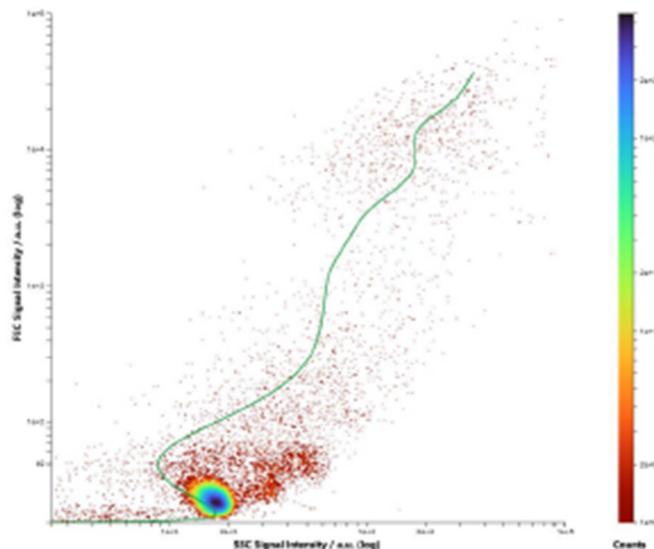


Abbildung 22: Repräsentativer 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung von SediTest – monomodal 250 und der berechneten Mie-Kurve (grün) für $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm. Der Schwellenwert liegt bei 250 hinsichtlich der Seitwärtsrichtung.

4.1.3 SediTest – monomodal 500

Die verdünnte SediTest-Dispersion ließ sich vermessen und es ergab sich eine anzahlgewichtete symmetrische, schmale Partikelverteilung mit einem $X_{50,0}=499\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$ für die 6 Messungen einer einzelnen Injektion (Einfachbestimmung).

Neben der Hauptpartikelpopulation finden sich zwei weitere, die auf Aggregate und Koinzidenzen zurückzuführen sind. Dies wird hier nicht weiter erörtert. Es wurde nur gezeigt, dass sich kugelförmige Partikel in einem Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm qualitativ und quantitativ bestimmen lassen.

Nachfolgend sind die anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung sowie der 2D-Plot einer ausgewählten Messung, die die theoretisch berechnete Mie-Kurve enthält.

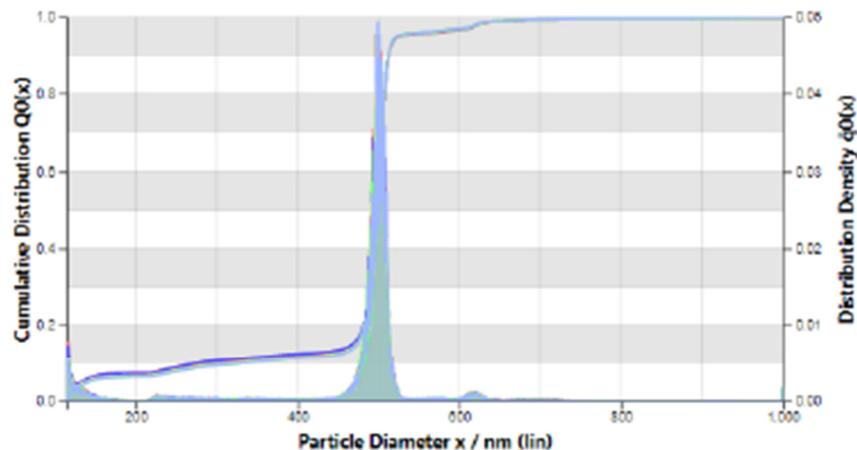


Abbildung 23: Anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilung für den verdünnten SediTest – monomodal 500 (1x6 Messungen) unter Berücksichtigung eines $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung dargestellt.

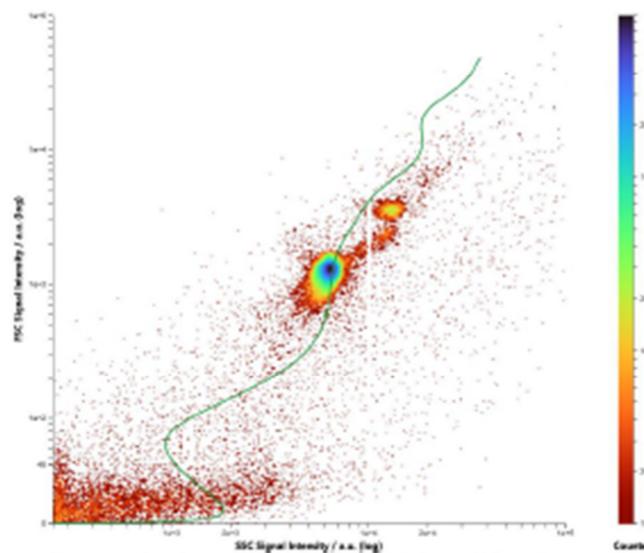


Abbildung 24: Repräsentatives 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung von SediTest – monomodal 500 und der berechneten Mie-Kurve (grün) für $n_{405 \text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405 \text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm. Der Schwellenwert liegt bei 250 hinsichtlich der Seitwärtsrichtung.



4.2 Untersuchung der Verdünnungsmedien

Die mitgesendeten Verdünnungsmedien wurden vom Hersteller über einen 0,22 µm Spritzenfilter gereinigt und mit NaOH auf pH=9 zur Stabilisation eingestellt. Es handelt sich hierbei um VE-Wasser. Die Lagerung erfolgte in 2 x 30 ml-Glasflaschen mit einem Kunststoffdeckel.

Ähnliche Messungen in der Vergangenheit haben gezeigt, dass die Reinheit des Verdünnungsvolumens durch Rückstände etc. von der Gefäßwand beeinträchtigt werden kann und die Partikelanzahl erhöht. Deshalb wurden die Verdünnungsmedien allein vermessen. Zum Vergleich wurde firmeneigenes Reinstwasser mit einem pH-Wert von 9 (weiterhin bezeichnet als LUM – Verdünnungsmedium) verwendet, welches über einen 0,50 µm Ultramikrofilter filtriert wurde. Siehe Abschnitt 2.2.2 bzgl. der Herstellung.

Die Medien wurden unverdünnt unter denselben Bedingungen wie die Kundenproben (vgl. Tabelle 6) vermessen.

Für die nachfolgenden Ergebnisse wurde ein Brechungsindex von $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser angenommen. Darauf basierend erfolgte die Partikelgrößenberechnung mit der Mie-Theorie und die Bestimmung der anzahlbasierter Partikelgrößenverteilung.

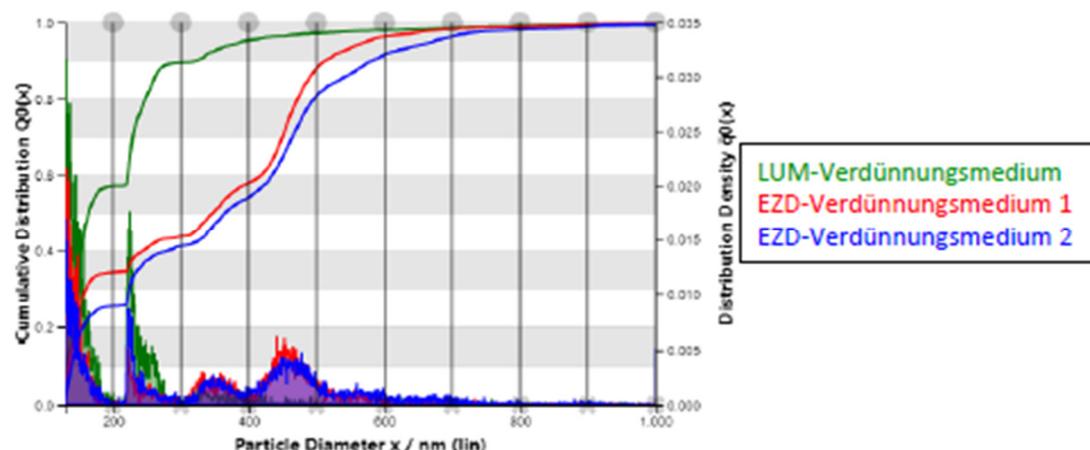


Abbildung 25: Ausgewählte anzahlgewichtete Partikelgrößenverteilungen für die verschiedenen Verdünnungsmedien (grün - LUM, rot - EZD 1, blau - EZD 2) unter Berücksichtigung eines $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm. Des Weiteren ist die entsprechende kumulative Verteilung und die per Analyse definierten Größengrenze für die Konzentrationsbestimmung dargestellt.

Es ist leicht zu erkennen, dass die beiden mitgesendeten Verdünnungsmedien EZD 1 und EZD 2 eine wesentlich höhere Partikelanzahl im Größenbereich zwischen 300 nm bis 600 nm aufweisen. Dies wird im Folgenden quantitativ verglichen.



Tabelle 19: Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung basierend auf der anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung unter Definition bestimmter Größenbereich.

Größenbereich x [nm]	LUM- Verdünnungsmedium \bar{N}_p [Partikel/ml]	EZD- Verdünnungsmedium 1 \bar{N}_p [Partikel/ml]	EZD- Verdünnungsmedium 2 \bar{N}_p [Partikel/ml]
110 - 200	$2,988 \cdot 10^6 \pm 18,77\%$	$5,730 \cdot 10^6 \pm 29,47\%$	$2,135 \cdot 10^6 \pm 19,64\%$
200 - 300	$1,843 \cdot 10^6 \pm 20,11\%$	$4,623 \cdot 10^6 \pm 28,50\%$	$1,248 \cdot 10^6 \pm 30,48\%$
300 - 400	$0,316 \cdot 10^6 \pm 20,11\%$	$2,209 \cdot 10^6 \pm 11,37\%$	$1,226 \cdot 10^6 \pm 9,27\%$
400 - 500	$0,029 \cdot 10^6 \pm 16,28\%$	$3,128 \cdot 10^6 \pm 4,30\%$	$2,731 \cdot 10^6 \pm 4,21\%$
500 - 600	$0,037 \cdot 10^6 \pm 20,32\%$	$0,862 \cdot 10^6 \pm 6,18\%$	$1,117 \cdot 10^6 \pm 6,17\%$
600 - 700	$0,025 \cdot 10^6 \pm 26,66\%$	$0,222 \cdot 10^6 \pm 10,10\%$	$0,565 \cdot 10^6 \pm 11,93\%$
700 - 800	$0,017 \cdot 10^6 \pm 22,26\%$	$0,077 \cdot 10^6 \pm 13,55\%$	$0,196 \cdot 10^6 \pm 11,92\%$
800 - 900	$0,007 \cdot 10^6 \pm 36,14\%$	$0,035 \cdot 10^6 \pm 16,84\%$	$0,079 \cdot 10^6 \pm 15,94\%$
900 - 1000	$0,035 \cdot 10^6 \pm 19,01\%$	$0,069 \cdot 10^6 \pm 15,30\%$	$0,091 \cdot 10^6 \pm 21,04\%$
140 - 1000	$5,360 \cdot 10^6 \pm 18,00\%$	$16,955 \cdot 10^6 \pm 20,23\%$	$9,388 \cdot 10^6 \pm 11,30\%$

Grundsätzlich ist festzustellen, dass das firmeneigene Reinstwasser insgesamt weniger Partikel enthält. Die größte Ansammlung an Partikeln findet sich hier im Größenbereich <300 nm. Darüber hinaus ist die absolute Partikelkonzentration wesentlich geringer. Dies ist auf die Filtration mit dem feineren Filter zurückzuführen.

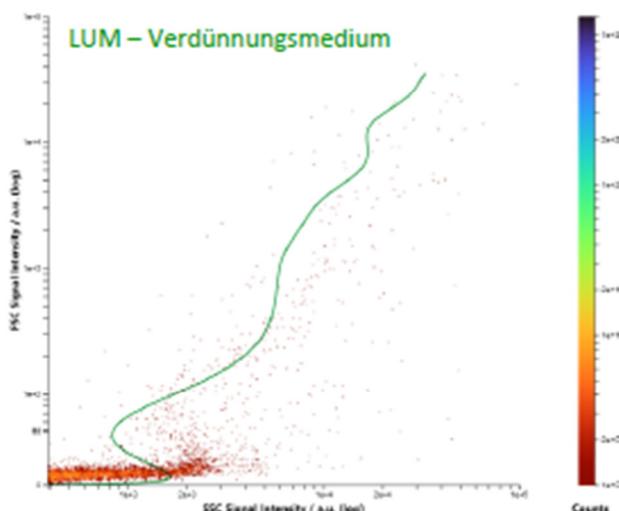


Abbildung 26: Repräsentatives 2D-Plot der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung einer ausgewählten Messung des LUM-Verdünnungsmedium. Zusätzlich ist die berechnete Mie-Kurve (grün) für $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm dargestellt.

Dr. Lerche KG
 Justus-von-Liebig-Straße 3
 12489 Berlin, Germany
 Tel: 0049 - (0)30 - 6780-6050
 Fax: 0049 - (0)30 - 6780-6056
 Email: office@lerche-biotec.com
 www.lerche-biotec.com



Die 2D-Plots der EZD-Verdünnungsmedien weisen eine deutliche Population hoher Konzentration im mittleren Vorwärts- und fast über den gesamten Seitwärts-Streubereich auf. Dieses Hintergrundsignal erschwert eine zuverlässige Analyse der verdünnten Proben (0-4), insbesondere wenn kleine und kleinste Teilchen untersucht werden sollen.

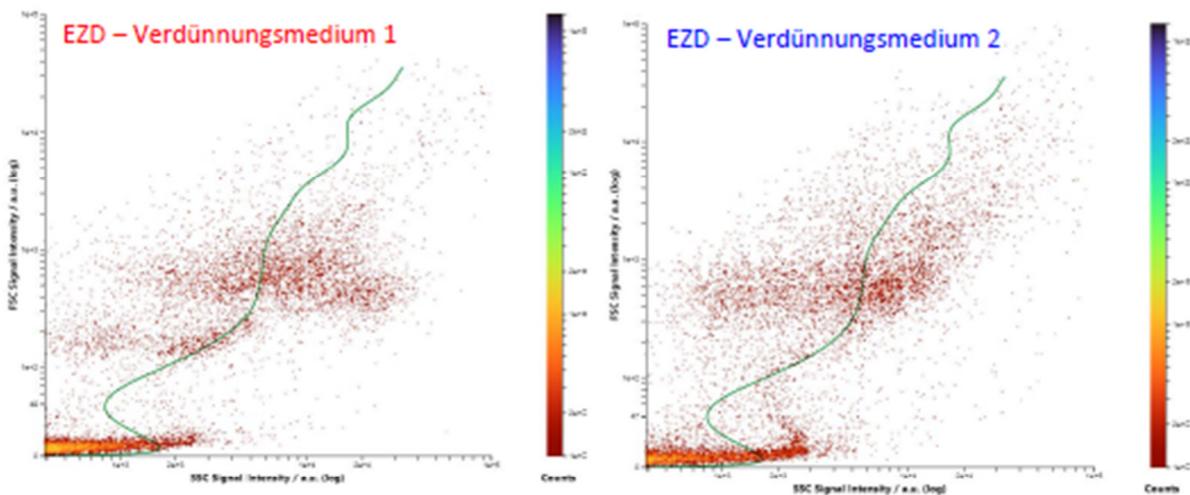


Abbildung 27: Repräsentative 2D-Plots der gemessenen Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Seitwärtsrichtung einer ausgewählten Messung des EZD-Verdünnungsmedium 1 (links) und 2 (rechts). Zusätzlich ist die berechnete Mie-Kurve (grün) für $n_{405\text{ nm}}=1,448$ für SiO_2 und $n_{405\text{ nm}}=1,339$ für Wasser für einen Größenbereich von 110 nm bis 1000 nm dargestellt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] E. e. a. Di Giuseppe, " "Rheological and mechanical properties of silica colloids: from Newtonian liquid to brittle behaviour." ," *Rheologica acta* , vol. 51.5, pp. 451-465, 2012.
- [2] "Bewertung der Codierbarkeit von Faltschachtelkarton mit DOD-Inkjet-Druckern," *PTS-Methode PTS-DF 103/2022*, 2022.
- [3] T. Brock, M. Groteklaes and Mischke, Lehrbuch der Lacktechnologie, Vincentz Network GmbH & Co KG, 1998.
- [4] J. Winkler, Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen, Farbe und Lack, 2010.
- [5] H. Schubert, Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik, John Wiley & Sons, 2012.
- [6] T. F. Tedros, Encyclopedia of Colloid and Interface Science, Springer, 2013.
- [7] J. Baldyga, "Dispersion of nanoparticle clusters in a rotor-stator mixer," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 3652-3663, 2008.
- [8] W. Lortz, C. Batz-Sohn, G. Perlet, W. Will, K. Lehmann and A. Rüttgerodt, "Aqueous dispersion of hydrophobized silicon dioxide powder comprising a dispersing agent". US Patent 7645335 B2, 12 Jan. 2010.
- [9] W. Lortz, C. Batz-Sohn, G. Perlet, W. Will, G. Schneider and P. Neugebauer, "Stabilized, aqueous silicon dioxide dispersion". US Patent 7374787 B2, 20 Mai 2008.
- [10] C. Schilde, "Efficiency of different dispersing devices for dispersing nanosized silica and alumina," *Powder Technology*, pp. 353-361, 2011.
- [11] C. Knieke, M. Sommer and W. Peukert, "Identifying the apparent and true grinding limit," *Powder Technology*, pp. 25-30, 2009.
- [12] M. Pohl, "Dispergieren und desagglomerieren von nanopartikeln mit Ultraschall," *Chemie Ingenieur Technik*, pp. 392-396, 2004.
- [13] T. Hielscher, "Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions," *arXiv preprint arXiv*, p. 0708.1831, 2005.
- [14] G. e. a. Lagaly, Dispersionen und Emulsionen, Darmstadt: Steinkopff-Verlag, 1997.
- [15] Y. Tokunaga, T. Ashida and H. Sugita, "Production of ink-jet printing medium, e.g. for printing photograph, comprises premixing ultrafine silica particles with aqueous medium containing cationic polymer and dispersion, adding hydrophilic binder and coating base". DE Patent 10033054 A1, 19 Apr. 2001.
- [16] K. Koike, T. Kobayashi, K. Suzuki and R. Nakano, "Inkjet recording sheet". US Patent 6777039 B2, 17 Aug. 2004.
- [17] H. Kono, K. Fukunaga, K. Ishizu and Y. Tagashira, "Cationic polymer-modified silica dispersion and production process for the same". US Patent 6417264 B1, 9 Jul. 2002.
- [18] K. Steingröver, F. Tabellion and S. Pilotek, "Kationisch stabilisierte wässrige Silicadispersion, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.". EP Patent

1894888 A1, 5 Mär. 2008.

- [19] BYK, "Kontrollierte Flockulation," 2019. [Online]. Available: <https://ebooks.byk.com/de/wetting-and-dispersing/kontrollierte-flockulation/>. [Accessed 13 Sept. 2009].
- [20] B. Cantzler, "Papier als Schlüssel für erfolgreiche individuelle & qualitative Kundenansprache im Inkjetdruck," Mondri, 2013.
- [21] A. Swerin, "The use of silica pigments in coated media for inkjet printing: Effects of absorption and porosity on printing performance and depth-profiling using confocal Raman," *TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium Proceedings*, pp. 178-203, 2008.
- [22] T. Lamminmäki, J. Kettle, H. Rautkoski, A. Kokko and P. Gane, "Limitations of current formulations when decreasing the coating layer thickness of papers for inkjet printing," *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50, pp. 7251-7263, 2011.
- [23] M. Frenkel, "Tailoring Substrates for Inkjet Printing," in *The Chemistry of Inkjet Inks*, Jerusalem, Israel, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010.
- [24] A. S. Diamond and D. S. Weiss, *Handbook of Imaging Materials*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [25] C. Batz-Sohn, A. Lembach, L. Nelli, A. Müller, I. Rolsman and C. Tropea, "Speed of Ink Absorption on Modified Paper Surfaces," *NIP26: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication 2010*, pp. 503-506, 2010.
- [26] R. Gong, P. Flemming III and S. Sonmez, "Application of nano pigments in inkjet paper coating," *International Conference on Digital Printing Technologies*, pp. 507-511, 2010.
- [27] K. Hornig, R. Klein and C. Schoenfeld, "High Speed Ink Absorption Using Microporous RC Based Photomedia, Fundamentals, Status, and Challenges," *NIP25: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, pp. 547-550, 2009.
- [28] J. Kettle, T. Lamminmäki and P. Gane, "A review of modified surfaces for high speed inkjet coating," *Surface and Coatings Technology* 204, pp. 2103-2109, 2010.
- [29] T. Lamminmäki, The comparative dynamics of bulk liquid flow and interpolymer diffusion during inkjet ink imbibition in porous coating structures, VTT Technical Research Centre of Finland, 2012.
- [30] M. Wild, Y. Wildlock, K. Andersson and E. Lindgren, "A novel coating formulation for silica inkjet layer coatings," *NIP24: 24th International Conference on Digital Printing Technologies*, pp. 383-386, 2008.
- [31] J. Forsgren, "A Template-Free, Ultra-Absorbing, High Surface Area Carbonate Nanostructure," *PLoS ONE* 8, pp. 84-86, 2013.
- [32] G. Keller, "Modellierung und Stabilisierung von E-Modul und Biegefestigkeit der Farbaufnahmeschicht von gestrichenen grafischen Papieren," PTS-Forschungsbericht IK 090114, Heidenau, 2010.
- [33] G. Keller, "Simulationsgestützte Optimierung von Strichdesign und Strichrezeptur für Druckpapiere mit verbesserter Bedruckbarkeit durch definiertes Wegschlagverhalten," PTS Projekt IK-MF 100031, 10/10-12/12.

- [34] M. Kleebauer, "Simulationsgestützte Strichkonzepte zur Bedruckbarkeitsverbesserung gestrichener Papiere bei Kombination von Offset- und Flexodruck mit Inkjetdruck," PTS Projekt IGF 363 ZB, 07/10-12/12.
- [35] T. Eguchi, Y. Ueda and H. Takahashi, "Abrasion resistance of aqueous pigmented inkjet inks on coated paper," *International Conference on Digital Printing Technologies*, pp. 201-204, 2011.
- [36] A. Oko, "Imbibition of picoliter water droplets on coated inkjet papers," *International Conference on Digital Printing Technologies*, pp. 475-478, 2010.
- [37] J. Örtengren, E. Alfthan and J.-E. Hagglund, "Paper for high speed inkjet: a study on dimensional stability and print quality," *International Paper Physics Conference 2012*, pp. 129-130, 2012.
- [38] A. Job, "Pigment or dye, how fast do they try?," *Graphix 39*, p. 16, 2012.
- [39] E. Industries, "PAPIER, FILM- UND TEXTIL-BESCHICHTUNGEN," [Online]. Available: <https://www.sipernat.com/product/sipernat/de/industrien/papier-film-textil-beschichtungen/>. [Accessed 17 September 2019].
- [40] C. O. Metim, L. W. Lake, C. R. Miranda and Q. P. Nuyen, "Stability of Aqueous Silica Nanoparticle Dispersions under Subsurface Conditions," 2010.
- [41] D.-M. N. Pfeiffer, "Herstellung von größenkontrollierten, modifizierten SiO₂-Partikeln nach Stöber und ihr Einfluss auf das tribologische Verhalten von Epoxid-Kompositen," Technische Universität Kaiserslautern, 2016.
- [42] D. Owens and R. Wendt, "Estimation of the Surface Free energy of Polymers," *Journal of applied Polymer Science*, 1969.
- [43] PTS, "PTS-Messsystem DOMAS: Bildanalytische Bewertung von Faserstoff- und Papiereigenschaften sowie zur Beurteilung von Verarbeitungsergebnissen," Version 2.3, 2001.
- [44] e. a. Stefan Mende, NETZSCH Kompendium, Zerkleinerung & Charakterisierung von Partikeln, 2016.
- [45] M. L. Shively, "Analysis of Mercury Porosimetry for the Evaluation of Pore Shape and Intrusion-Extrusion Hysteresis," *Journal of Pharmaceutical Science*, pp. 376-379, April 1991.
- [46] R. P. Mayer and R. A. Stowe, *Journal of Colloid Science*, pp. 893-912, 1965.
- [47] H. L. Ritter and L. C. Drake, "Macropore-Size Distribution in Some Typical Porous Substances," *Industrial & Engineering Chemistry Analyt Edition*, pp. 782-786, 12 1945.
- [48] S. Lowell and J. E. Shields, "Hysteresis, entrapment and wetting angle in mercury porosimetry," *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 273-274, 1981.
- [49] R. J. Good and R. S. Mikhail, *Powder Technology*, pp. 53-62, 1981.
- [50] A. Nogowski, F. Wolff-Fabris and M. Bastian, "Kleine Pigmente - große Wirkung," *Farbe und Lack*, pp. 42-47, August 2018.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: links) Darstellung des Dispergierfortschritts in Abhängigkeit von der eingetragenen Energie; rechts) Ergebnisse der Bedruckbarkeitsuntersuchungen: 1) pyrogene Silika, 2) gefällte Silika, 3) dispergierte gefällte Silika.....	7
Abbildung 2: Darstellung der Partikelgröße (Median x_{50}) eines pyrogenen Silika-Pigments in Abhängigkeit von Dispergieraggregat und spezifischem Energieeintrag [9].....	9
Abbildung 3: Kontrollierte und unkontrollierte Flockulation [18].....	11
Abbildung 4: Herstellungsprozess der Silika-Partikel mittels Stöber-Prozess [40].....	20
Abbildung 5: SiO ₂ -Partikel-Sol bei 75 °C (links) und 40 °C (rechts) während des Stöber-Prozesses.....	21
Abbildung 6: Aufbau für Online-Messung mittels IPAS-Sonde und integrierter DLS.....	22
Abbildung 7: Curtain Coater, links oben: Prinzipskizze, links unten: idealer Konturstrich, rechts: Curtain Coater an der PTS.....	24
Abbildung 8: Skizze der Vorschubeinrichtung und Spezifikation des Data Matrix Codes [42]. ..	26
Abbildung 9: Data Matrix Code Auswertungsmodule.....	26
Abbildung 10: PTS-DJM-Druckvorlage für 4-Farbendruck.....	27
Abbildung 11: Definition für Bleeding & Wicking [43]. ..	28
Abbildung 12: Spezifische Oberflächen der Ausgangsmaterialien mittels BET-Analyse.....	29
Abbildung 13: Partikelgrößenverteilung der Materialien mittels Laserbeugungsanalyse (oben: CaCO ₃ ; unten: SiO ₂).....	30
Abbildung 14: Einfluss des pH-Wertes auf das Zeta-Potential; pH-Titration mit HCl bzw. NaOH (oben: reine Silika-Suspension; unten: CaCO ₃ + SiO ₂); gemessen mittels Stabino.....	32
Abbildung 15: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d ₅₀) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Rotor Stator in Kreislauffahrweise; gemessen mittels DLS.....	34
Abbildung 16: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d ₅₀) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Hochdruckhomogenisator in Passagenfahrweise mit 1.000 bar und 2.000 bar; gemessen mittels DLS.....	35
Abbildung 17: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d ₅₀) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Ultraschall in Kreislauffahrweise; gemessen mittels DLS.....	36
Abbildung 18: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d ₅₀) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Magnetfeldmühle in Kreislauffahrweise; gemessen mittels DLS.....	37
Abbildung 19: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d ₅₀) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Rührwerkskugelmühle in Kreislauffahrweise; gemessen mittels DLS.....	38
Abbildung 20: Einfluss des spezifischen Energieeintrags auf die volumengewichtete mittlere Partikelgröße (d ₅₀) bei der Dispergierung von 17,65 % Sipernat S22 mittels Rührwerkskugelmühle in Passagenfahrweise; gemessen mittels DLS.....	39

Abbildung 21: Sedimentationsgeschwindigkeit der Versuche mittels Rührwerkskugelmühle in Passagenfahrweise; gemessen mittels Lumisizer	40
Abbildung 22: Vergleich der unterschiedlichen Dispergierprozesse anhand des Verlaufes der mittleren volumengewichteten Partikelgröße d_{50} über den spezifischen Energieeintrag bei jeweils den effizientesten Prozessparametern; gemessen mittels DLS	40
Abbildung 23: Online-Messung einer Vermahlung mittels IPAS-Sonde und integrierter DLS; oben: Versuch R10 (online gemessen); unten Versuch R11 (online und offline gemessen).....	43
Abbildung 24: Online-Analyse mittels Turbiscan im zeitlichen Verlauf; (oben: Rückstreuung im Temperaturverlauf; unten: Rückstreuung und Verlauf der Partikelgröße).....	44
Abbildung 25: Vergleich des Laborversuchs R3 mit dem Versuch R31 im Technikumsmaßstabs anhand des Verlaufes der mittleren Partikelgröße (volumengew.) $\times 50$ über den spezifischen Energieeintrag; bestimmt mittels DLS und analytischer Photozentrifuge (LumiSizer).....	49
Abbildung 26: Ergebnisse aus den Untersuchungen mit dem Streulichtpartikelzähler LUMiSpoc; Oben: prozentuale Partikelkonzentration über den Partikelgrößenbereich; unten: maximal Partikelkonzentration über die gemittelten Partikelgrößenbereiche	50
Abbildung 27: volumengewichtete Partikelgröße des gefällten Sipernat 22S und der beiden Produkte aus der Fällungsreaktion	52
Abbildung 28: a) Intrusions- und b) Extrusionskurven von Quecksilber der untersuchten Papiere. Zusätzlich, zur besseren Orientierung, sind die Extrusionskurve des Rohpapieres in a) und die Intrusionskurve des handelsüblichen Papieres in b) dargestellt. Zur besseren Verdeutlichung der Änderungen der Anstiege in Intrusions- und Extrusionskurven sind in c) die ersten Ableitungen der Intrusions- und in d) die ersten Ableitungen der Extrusionskurven dargestellt....	55
Abbildung 29: REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit unvermahlenden, gemahlenden und pyrogenen Silika im Vergleich zum Rohpapier	59
Abbildung 30: REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit pyrogenen Silika unterschiedlicher Strichaufträge	60
Abbildung 31: REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit gemahlenden Silika unterschiedlicher Strichaufträge	61
Abbildung 32: REM-Aufnahmen gestrichener Oberflächen mit gemahlenden Silika unterschiedlicher Vergrößerungen.....	62
Abbildung 33: Rauheit der erzeugten Inkjetpapiere im Vergleich zum Rohpapier und handelsüblichen Papier	63
Abbildung 34: Oberflächenenergie der erzeugten Inkjetpapiere im Vergleich zum Rohpapier und handelsüblichen Papier.....	64
Abbildung 35: Farbdichte der erzeugten Inkjetpapiere im Vergleich zum Rohpapier und handelsüblichen Papier	65
Abbildung 36: Bleeding & Wicking der erzeugten Inkjetpapiere im Vergleich zum Rohpapier und handelsüblichen Papier; a) Schwarzdruck auf Weiß, b) Schwarzdruck auf Cyan, c) Cyandruck auf Schwarz.....	66

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Unterschiedliche Möglichkeiten der Porenerzeugung mittels Silika-Partikel	10
Tabelle 2: Eingesetzte und untersuchte Produkte im Projektverlauf	18
Tabelle 3: Rezepturbestandteile der Papierbeschichtung	33
Tabelle 4: Versuchsparameter der Versuche mittels Rührwerkskugelmühle im Kreislaufbetrieb	37
Tabelle 5: Versuchsparameter der Versuche mittels Rührwerkskugelmühle im Kreislaufbetrieb	38
Tabelle 6: Proben mittels Rührwerkskugelmühle	45
Tabelle 7: Proben mittels Ultraschall, Rotor-Stator und Hochdruckhomogenisator	46
Tabelle 8: Fehlerquadrate der Regressionsanalyse der Versuche mit Rührwerkskugelmühle ..	47
Tabelle 9: Eigenschaften der eingesetzten Silika-Suspensionen für die Streichversuche mittels Curtain Coater.....	51
Tabelle 10: Exponenten a, grafisch ermittelt aus Anstiegen der Intrusion- und Extrusionskurven in Ln-Ln-Diagrammen.....	57
Tabelle 11: Bewertung der Codierbarkeit mittels DoD-Drucker.....	64
Tabelle 12: Bewertung der Rezyklierbarkeit nach Cepi Recyclability Test Method Version 2 ...	68
Tabelle 13: REM-Aufnahmen der Ausgangsmaterialien; Gerät: Phenom Pro X; Firma: LOT	71