

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. November 2006 (23.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/122921 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01N 15/14 (2006.01) G01N 33/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062316

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Mai 2006 (15.05.2006)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 023 326.0 17. Mai 2005 (17.05.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CHAMP, Simon** [GB/DE]; Luitpoldstrasse 114 B, 67063 Ludwigshafen

(DE). **KAUB, Hans-Peter** [DE/DE]; Im Schützengarten 1, 67122 Altrip (DE). **NEUMANN, Jürgen** [DE/DE]; Friedhofstr.5, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **SCHMID, Markus** [DE/DE]; Rieslingweg 2, 67146 Deidesheim (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

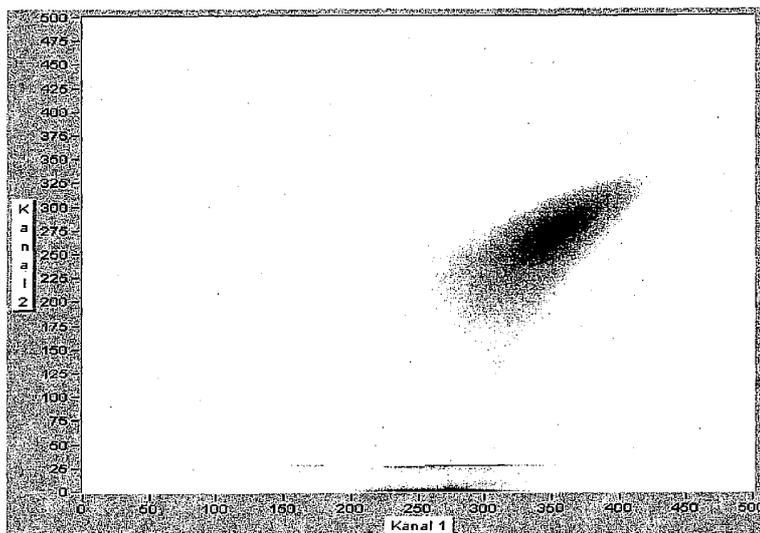
(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR DETERMINING A SIZING AGENT CONCENTRATION, PARTICLE SIZE AND A SIZING AGENT PARTICLE SIZE DISTRIBUTION IN A PAPER PULP

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER LEIMUNGSMITTELKONZENTRATION, DER TEILCHENGRÖÖE UND DER TEILCHENGRÖÖENVERTEILUNG VON LEIMUNGSMITTELN IN EINEM PAPIERSTOFF



KANAL ... CHANNEL

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for determining a sizing agent concentration, particle size and a distribution of particle sizes of natural or synthetic sizing agents in a paper pulp by colouring the sizing agent particle sample (T_i) with a fluorescent dye, wherein a light is injected to the sample of the fluorescent or fluorescent-coloured particles and a scattered and/or fluorescent light emitted by the sample is absorbed and measured. The inventive method can be used for determining the particle-size distribution of an reactive sizing agent in a paper pulp on in a filtering water of paper machines during paper production.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/122921 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Bestimmung der Leimungsmittelkonzentration, der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung von natürlichen und/oder synthetischen Leimungsmitteln in einem Papierstoff, durch Anfärben einer Probe der Teilchen (T_i) des Leimungsmittels mit einem Fluoreszenzfarbstoff, wobei in die Probe von fluoreszierenden oder fluoreszent angefärbten Teilchen Licht eingestrahlt wird und Streulicht und/oder Fluoreszenzlicht aus der Probe aufgenommen und ausgewertet wird, und Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Reaktivleimungsmittelteilchen im Papierstoff oder im Siebwasser von Papiermaschinen während der Papierherstellung.

Verfahren zur Bestimmung der Leimungsmittelkonzentration, der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung von Leimungsmitteln in einem Papierstoff

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Leimungsmittelkonzentration, der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung von natürlichen und/oder synthetischen Leimungsmitteln in einem Papierstoff oder im Siebwasser einer Papiermaschine.

10

Bei der Herstellung von Papier ist es beispielsweise von Interesse, Störstoffteilchen im Papierstoff hinsichtlich ihrer Größenverteilung und Menge analytisch zu erfassen. Störstoffteilchen sind meistens hydrophob und klebrig. Sie stammen z.B. aus zurückgeführtem Altpapier und führen im Papierherstellungsprozess zu Ablagerungen in den Maschinen. Um den negativen Einfluss der Störstoffe auf die Papierherstellung zurückzudrängen bzw. zu beheben, dosiert man Fixiermittel zum Papierstoff. Damit erreicht man, dass die Störstoffe an die Cellulosefasern gebunden und Ablagerungen in den Maschinen weitestgehend vermieden werden. Die jeweils notwendige Fixiermittelmenge wird dann mit Hilfe einer Analyse des Papierstoffs oder des Siebwassers auf Störstoffteilchen ermittelt.

20

Für die Bestimmung der Größenverteilung von Störstoffteilchen in einem Papierstoff sind verschiedene Methoden bekannt. Mit herkömmlichen Untersuchungsverfahren, etwa der Röntgen-Mikroanalyse, der Infrarot-Spektralphotometrie oder der Gel-Permeationschromatographie, wie sie bei R. Wilken und J. Strauss, "Grundlegende Untersuchungen über klebende Verunreinigungen im wiederverwendeten Altpapier", Mitteilungen aus dem Papiertechnischen Institut der Papiertechnischen Stiftung, Band 11-12 (1984), Seite 292 ff., im Überblick beschrieben sind, kann die Art der Störstoffteilchen, also ihre chemische Zusammensetzung im Labor bestimmt werden. Es lassen sich auch qualitative Aussagen über Konzentration und Teilchengrößenverteilung treffen. Diese Verfahren haben aber allesamt den Nachteil, daß sie relativ zeit- und arbeitsaufwendig sind und damit für die unmittelbare Überwachung von Störstoffveränderungen und der Wirkung von Zusätzen auf die Bindung der Störstoffe an den Papierstoff während des Produktionszyklus nicht geeignet sind.

35

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Störstoffteilchen wird bei T. Kröhl, P. Lorenzak, A. Gierulski, H. Eipel und D. Horn, "A new laser-optical method for counting colloiddally dispersed pitch", Nordic Pulp and Paper Research Journal, Band 9 (1994), Nr. 1, Seite 26 ff. beschrieben. Bei diesem Verfahren werden Störstoffteilchen mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt und durch hydrodynamische Fokussierung vereinzelt. Anschließend wird Laserlicht in die Probe mit den vereinzelt Störstoffteilchen eingestrahlt und von diesen ausgesandtes Fluoreszenz-

40

licht aufgenommen. Aus der Intensität der Fluoreszenzsignale kann man dann auf die Teilchengrößenverteilung schließen. Dieses Verfahren liefert allerdings nur dann eine hinreichend genaue Teilchengrößenverteilung, wenn die Probe entweder nur eine Teilchenart enthält, oder zwar mehrere Teilchenarten aufweist, diese aber über eine annähernd gleiche Anfärbbarkeit für den verwendeten Fluoreszenzfarbstoff und über eine vergleichbare Quantenausbeute verfügen. Da diese Voraussetzungen in der Praxis selten gegeben sind, bietet das beschriebene fluoreszenzoptische Messverfahren kein praktisch zuverlässiges Verfahren zur Ermittlung der Teilchengrößenverteilung in einer Probe mit mehreren verschiedenartigen Partikeln. Nachteilig ist weiterhin, dass mehrere verschiedene Partikelsorten nicht unterschieden werden können. Damit kann man auch den Zusatz in Art und Menge nicht an die jeweiligen Verhältnisse anpassen.

Aus der DE-A 40 40 463 ist ein Messverfahren zur Bestimmung der Anzahl und Größe von Harzteilchen in einem Papierstoff bekannt, wobei man zunächst eine Papierstoffsuspension herstellt, davon die Harzteilchen durch Filtration abtrennt, die Harzteilchen mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert, sie danach vereinzelt, zur Lichtemission anregt, die Lichtsignale detektiert und die Signale zur Zählung und Größenbestimmung der Harzteilchen auswertet. Als Fluoreszenzfarbstoff wird N-(n-Butyl)-4-(n-butylamino)-naphthalsäureimid verwendet.

Aus der DE-A 197 00 648 ist ein Verfahren zur Bestimmung der Größenverteilung von mindestens zwei Teilchenarten (A_k) von fluoreszierenden Teilchen (T_i) in einer einzigen Probe bekannt, wobei die Teilchen (T_i) in der Probe vereinzelt werden und Licht in die Probe entlang einer vorgegebenen Einstrahlungsrichtung eingestrahlt wird, mindestens ein Streulichtintensitätswert ($S(T_i)$) und mindestens ein Fluoreszenzlichtintensitätswert ($F(T_i)$) von jedem Teilchen (T_i) gemessen wird, die Teilchen (T_i) aufgrund der Lage ihrer Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) in einem Bereich (B_k) in einem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, jeweils einer Teilchenart (A_k) zugeordnet werden, wobei jeder Bereich (B_k) mindestens ein lokales Maximum der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) in dem Raum (R) für die Teilchenart (A_k) aufweist, die relative Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für jede Teilchenart (A_k) ermittelt wird, die relative Teilchengrößenverteilung für jede Teilchenart (A_k) aus der relativen Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für die entsprechende Teilchenart (A_k) berechnet wird, die relativen Teilchengrößenverteilungen für die einzelnen Teilchenarten (A_k) mit Hilfe der Lage der Bereiche (B_k) in dem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, aufeinander normiert werden, und damit eine gemeinsame relative Teilchengrößenverteilung für die Teilchen (T_i) aller Teilchenarten (A_k) gebildet wird.

Dieses Verfahren wird insbesondere zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von hydrophoben Störstoffteilchen im Papierstoff oder im Siebwasser von Papiermaschinen benutzt und dazu verwendet, die Dosierung von Fixiermitteln zum Papierstoff zu steuern, indem ein der gemeinsamen relativen Teilchengrößenverteilung entsprechendes bzw. zugeordnetes Steuersignal erzeugt und die Dosierung der notwendigen Fixiermittelmenge aufgrund dieses Steuersignals vorgenommen wird.

Bei der Masseleimung von Papier setzt man mindestens ein Masseleimungsmittel zum Papierstoff und entwässert ihn danach auf dem Sieb einer Papiermaschine unter Blattbildung. Als Masseleimungsmittel kommen beispielsweise Harzleim, modifizierter Harzleim sowie synthetische Leimungsmittel wie Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA) und Alkyldiketene (AKD) in Betracht. ASA und AKD werden auch als Reaktivleimungsmittel bezeichnet. Die Leimungsmittel werden in Form von wässrigen Dispersionen bei der Papierherstellung eingesetzt. Hierbei ist es wichtig, dass die in Wasser dispergierten Leimungsmittel von den Cellulosefasern ausreichend reteniert werden, damit sie sich nicht in den Papiermaschinen ablagern oder sich im Siebwasser anreichern.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Konzentration, Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung von dispergierten Leimungsmitteln in einem Papierstoff und im Siebwasser einer Papiermaschine zu ermitteln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Bestimmung der Leimungsmittelkonzentration, der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung von natürlichen und/oder synthetischen Leimungsmitteln in einem Papierstoff oder im Siebwasser einer Papiermaschine, wenn die Teilchen (T_i) des Leimungsmittels mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt werden, die Teilchen (T_i) in der Probe vereinzelt werden und Licht in die Probe entlang einer vorgegebenen Einstrahlungsrichtung eingestrahlt wird, mindestens ein Streulichtintensitätswert ($S(T_i)$) und/oder mindestens ein Fluoreszenzlichtintensitätswert ($F(T_i)$) von jedem Teilchen (T_i) gemessen wird, die Teilchen (T_i) aufgrund der Lage ihrer Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) in einem Bereich (B_k) in einem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, jeweils einer Teilchenart (A_k) zugeordnet werden, wobei jeder Bereich (B_k) mindestens ein lokales Maximum der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) in dem Raum (R) für die Teilchenart (A_k) aufweist, die relative Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für jede Teilchenart (A_k) ermittelt wird, die relative Teilchengrößenverteilung für jede Teilchenart (A_k) aus der relativen Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für die entsprechende Teilchenart (A_k) berechnet wird, die relativen Teilchengrößenverteilungen für die einzelnen Teilchenar-

ten (A_K) mit Hilfe der Lage der Bereiche (B_K) in dem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, aufeinander normiert werden, und damit eine gemeinsame relative Teilchengrößenverteilung für die
5 Teilchen (T_i) aller Teilchenarten (A_K) gebildet wird.

Als Leimungsmittel kommen natürliche und/oder synthetische Leimungsmittel in Betracht, z.B. Reaktivleimungsmittel, Harzleim, modifizierte Harzleime oder leimend wirkende Polymerdispersionen. Bei den Leimungsmitteln handelt es sich um Verbindungen, die in Wasser dispergiert sind und beispielsweise Teilchengrößen in dem Bereich
10 von ca. 0,1 μm bis 100 μm , vorzugsweise 1 μm bis 20 μm haben.

Die wichtigsten Reaktivleimungsmittel für Papier sind Alkyldiketene und Alkenylbernsteinsäureanhydride. Sie werden als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von
15 Papier, Pappe und Karton verwendet. Es handelt sich bei diesen Stoffen im Wesentlichen um C_{14} - bis C_{22} -Alkyldiketene wie Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen, Oleyldiketen sowie Gemische der Diketene. Sie werden z.B. durch Emulgieren in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke und einem anionischen Dispergiermittel unter der Einwirkung von Scherkräften hergestellt, vgl. US 3,223,544 und
20 US 3,130,118. Aufgrund eines Überschusses an kationischer Stärke gegenüber dem anionischen Dispergiermittel weisen die so hergestellten AKD-Dispersionen eine kationische Ladung auf.

Alkyldiketene können auch zusammen mit anderen Leimungsmitteln angewendet werden. So ist beispielsweise aus der WO 94/05855 bekannt, Alkyldiketene in einer Mischung aus einer wässrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke und einer feinteiligen wässrigen Polymerdispersion, die ein Leimungsmittel für Papier ist, zu dispergieren. Die resultierende Mischung wird als Leimungsmittel für Papier verwendet. Außerdem sind wässrige, anionisch eingestellte AKD-Dispersionen bekannt, die beispielsweise durch Dispergieren von AKD in Wasser in Gegenwart von
30 anionischen Dispergiermitteln als alleinigem Stabilisator erhältlich sind, vgl. WO 00/23651.

Polymerleimungsmittel werden beispielsweise beschrieben in JP-A 58/115 196,
35 EP-B 257 412 und EP-B 276 770. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um wässrige Dispersionen von Copolymerisaten, die in Gegenwart von Stärke bzw. abgebauter Stärke hergestellt werden. Als Copolymerisate kommen beispielsweise Copolymere aus Styrol und/oder Acrylnitril und Acrylsäureestern in Betracht.

40 Alkenylbernsteinsäureanhydride werden ebenfalls bei der Herstellung von Papier und Papierprodukten als Masseleimungsmittel in der Technik verwendet. Beispiele für sol-

che Leimungsmittel sind die isomeren 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Hexadecenylbernsteinsäureanhydride, Decenylbernsteinsäureanhydrid, Octenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid, vgl. auch C.E. Farley und R.B. Wasser, *The Sizing of Paper*, Second Edition, (3), Sizing With Alkenyl Succinic Anhydride, TAPPI PRESS, 1989, ISBN 0-89852-051-7.

Als natürliche Leimungsmittel kommen Harzleim sowie chemisch modifizierte Harzleime in Betracht, vgl. E. Strazdins, Chapter 1, "Chemistry and Application of Rosin Size" in W. F. Reynolds (Ed.), "The Sizing of Paper", Second Edition, Tappi Press (Atlanta, USA), 1989, Seiten 1 bis 31 (ISBN 0-89852-051-7).

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Figur 2 skizzierte Vorrichtung benutzt. Das Verfahren zur Bestimmung der Größenverteilung von Leimungsmitteln in einem Papierstoff oder in Siebwasser geht von mindestens zwei Arten (A_k) von fluoreszierenden Teilchen (T_i) in einer Probe aus. Fluoreszierende Teilchen sind dabei solche Leimungsmittel-Teilchen, die natürlicherweise oder nach einer Anfärbung mit einem Fluoreszenzfarbstoff fluoreszieren. Das erfindungsgemäße Verfahren weist mindestens folgende Schritte auf:

(a) Zunächst werden die Teilchen (T_i) in der Probe vereinzelt. Das erfolgt vorzugsweise durch hydrodynamische Fokussierung der Teilchen. Dabei wird eine Suspension der zu untersuchenden Partikel kontinuierlich zusammen mit einem Wasserstrom (sog. Hüllstrom) gemischt, und entweder freifallend oder in eine Hüllstromküvette eingeleitet. Der im Vergleich zur Suspension wesentlich schneller fließende Hüllstrom verteilt die Teilchen über eine relativ weite Strecke, so dass schließlich die Teilchen überwiegend als einzelne Teilchen im Hüllstrom vorliegen.

Nach der Vereinzelung der Teilchen wird Licht in die Probe entlang einer vorgegebenen Einstrahlungsrichtung eingestrahlt. Als Lichtquelle verwendet man vorzugsweise einen Laser.

(b) Dann wird mindestens ein Streulichtintensitätswert ($S(T_i)$) und mindestens ein Fluoreszenzlichtintensitätswert ($F(T_i)$) von jedem an der Lichtquelle vorbeigeführten vereinzelt Teilchen (T_i) gemessen, so daß man mindestens ein Wertepaar ($S(T_i), F(T_i)$) pro Teilchen (T_i) erhält. Je nachdem in welchem Umfange man zufällige Messfehler eliminieren will, kann man auch mehrere Wertepaare pro Teilchen ermitteln. Man kann Teilchen natürlich auch nur stichprobenweise betrachten, wenn man das als hinreichend aussagekräftig betrachtet. Zur Messung des Streulichts und des Fluoreszenzlichts befinden sich entsprechende Detektoren an der Peripherie der Probe.

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Vorwärtsstreu-
licht der Probe aufgenommen, also das Streulicht, das in einem Kegel um die
Einstrahlungsrichtung des Lichts aus der Probe emittiert wird. Dabei ist es vor-
5 teilhaft, das intensive Anregungslicht in der Einstrahlungsrichtung auszublenden.
Vorzugsweise nimmt man die Streulichtintensitätswerte ($S(T_i)$) deshalb in einem
Hohlkegel auf, dessen innere Mantelfläche mit der Einstrahlungsrichtung einen
Winkel von mindestens 5° , und dessen äußere Mantelfläche mit der Einstrah-
lungsrichtung einen Winkel von höchstens 50° einschließt.

10 Zur Verfeinerung des Messverfahrens kann der Streulichtmesskegel auch in
mehrere Kegelschichten, also Winkelsegmente unterteilt werden, die dann ge-
trennt ausgewertet werden. Daneben kann auch ein Rückwärtsstreusignal oder
ein 90° -Streusignal aufgezeichnet und ausgewertet werden.

15 (c) Im nächsten Schritt wird jedes Teilchen (T_i) aufgrund der Lage seines zugehö-
rigen Wertepaares ($S(T_i), F(T_i)$) in einem Bereich (B_k) in einem dreidimensionalen
Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlicht-
intensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufge-
20 spannt wird, einer Teilchenart (A_k) zugeordnet. Dabei wird jeder Bereich (B_k) so
bestimmt, daß er wenigstens ein lokales Maximum der Häufigkeit der Wertepaa-
re ($S(T_i), F(T_i)$) für eine Teilchenart (A_k) enthält. Diese Unterscheidung der ver-
schiedenen Teilchenarten (A_k) ist möglich, weil hier die Tatsache ausgenutzt
wird, daß die Intensität des Streulichts und des Fluoreszenzlichts in unterschied-
25 licher Weise von der Teilchenart abhängt. Ein graphischer Auftrag der Werte der
Streulichtintensität gegen die zugehörigen Werte der Fluoreszenzlichtintensität
führt deshalb im Regelfall zu klar unterscheidbaren Gebieten von Meßwerten, al-
so einem lokalen Häufigkeitsmaximum der Wertepaare für die Streuung und die
Fluoreszenz, wobei ein Gebiet einer bestimmten Teilchenart entspricht. Aus der
30 Lage des Meßpunktes ($S(T_j), F(T_j)$) für ein bestimmtes Teilchen (T_j) in einem be-
stimmten Gebiet von Meßpunkten läßt sich also seine Teilchenart bestimmen.

(d) Dann wird die relative Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$)
ermittelt und daraus die relative Teilchengrößenverteilung für jede Teilchenart
35 (A_k) berechnet. Falls gewünscht, kann man hier auch bereits eine Eichung auf
absolute Teilchengrößen vornehmen, was allerdings die Kenntnis eines
teilchenartindividuellen Eichfaktors voraussetzt. Dies ist nach der Identifizierung
der Teilchen relativ leicht möglich, weil man mit der Trennung der Teilchenarten
auch die störenden Einflüsse der unterschiedlichen Anfärbbarkeit und ungleichen
40 Quantenausbeute der verschiedenen Teilchenarten beseitigt hat. Wegen dieser
Unterschiede kann aber bei herkömmlichen Verfahren aus den relativen
Teilchengrößenverteilungen für die verschiedenen Teilchenarten nicht auf eine

ßenverteilungen für die verschiedenen Teilchenarten nicht auf eine gemeinsame Größenverteilung für alle in der Probe enthaltenen Teilchenarten geschlossen werden.

- 5 (e) Anschließend werden die relativen Teilchengrößenverteilungen für die einzelnen Teilchenarten (A_k) mit Hilfe der Lage der Bereiche (B_k) in dem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, aufeinander normiert. Daraus wird dann eine gemeinsame relative
- 10 Teilchengrößenverteilung für alle Teilchenarten (A_k) gebildet. Die Normierung kann prinzipiell mit jedem beliebigen Verfahren ausgeführt werden, solange die physikalischen Gegebenheiten angemessen erfaßt werden.

Vorzugsweise führt man, um zu dieser gemeinsamen Teilchengrößenverteilung zu

15 gelangen, jedoch folgende weitere Schritte aus:

- (a) Man wählt einen Streulichtbereich ($SLB(A_k)$) von Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$) für jede Teilchenart (A_k), der von vorbestimmter Größe ist, in dem die Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) der Teilchenart (A_k) mindestens ein lokales Maximum aufweist, also auch die Dichte der Meßwerte zumindest lokal maximal ist. Die Bestimmung des Bereichs größter Meßwertdichte bzw. Meßwerthäufigkeit kann dabei mit Hilfe einer geeigneten Rechenregel, zweckmäßigerweise in einem Computer, geschehen, dem die Wertepaare zugänglich sind, man kann aber auch eine optische Abschätzung per Auge auf einem Bildschirm
- 20 vornehmen, auf dem die Streulichtintensitätswerte ($S(T_i)$) gegen die Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) aufgetragen sind. Die Größe des Bereichs wird vorher bereits bestimmt, zum Beispiel auf einige Prozent des Streulichtintensitätswertes ($S(T_i)$), der in etwa das Zentrum des Bereichs maximaler Meßwertdichte darstellt. Schließlich muß der gewählte Bereich einfach groß genug sein,
- 25 um eine sichere Mittelwertbildung durch Erfassung von genügend Wertepaaren zu erlauben und klein genug, um den Einfluß zufälliger Meßfehler möglichst gering zu halten.

- (b) Dann wird ein Streulichtbereich (SLB) von Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$) von vorbestimmter Größe mit einer oberen und einer unteren Bereichsgrenze bestimmt, dessen Mittelwert aus der oberen und der unteren Bereichsgrenze gleich dem Mittelwert der Mittelwerte aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$) in den jeweiligen Streulichtbereichen ($SLB(A_k)$) ist. Der jetzt bestimmte Streulichtbereich (SLB) umfaßt für die verschiedenen Meßwertgebiete, d.h. Teilchenarten,
- 35 die Bereiche größter oder zumindest sehr großer Meßwertdichte. Dieser für alle Teilchenarten einheitliche Streulichtbereich muß bestimmt werden, um die Flu-
- 40

reszenzsignale der verschiedenen Teilchenarten aufeinander zu normieren, um also ein Maß für die unterschiedliche Anfärbarkeit und Quantenausbeute der Teilchenarten zu haben. In vielen Fällen werden die Streulichtbereiche größter Meßwertdichte ($SLB(A_K)$) für die einzelnen Teilchenarten (A_K) einander bereits weitgehend überdecken und so den gemeinsamen Streulichtbereich (SLB) bilden. Dessen Größe, also der von ihm überspannte Bereich von Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), ist vorgegeben. Die obigen Ausführungen zu den Streulichtbereichen ($SLB(A_K)$) gelten diesbezüglich entsprechend.

10 Statt der relativ exakten Schritte (a) und (b) kann man den Streulichtbereich (SLB) auch einfach direkt wählen, ohne vorher Streulichtbereiche ($SLB(A_K)$) für die einzelnen Teilchenarten (A_K) zu wählen und deren Streulichtmittelwerte zu berechnen. In diesem Fall schätzt man ab, welchen Messwertbereich der Streulichtbereich (SLB) etwa abdecken muss, um die Punkte größter Messwertdichte für alle verschiedenen Teilchenarten (A_K) zu enthalten. Dabei kann man, je nach 15 den eigenen Ansprüchen an die Genauigkeit der späteren Normierung, mehr oder weniger exakt vorgehen und sogar einen Streulichtbereich (SLB) wählen, der für eine oder mehrere Teilchenarten den Punkt größter Messwertdichte gerade nicht enthält.

20 (c) Im nächsten Schritt wird jeweils ein Fluoreszenzlichtbereich ($FLB(A_K)$) von Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) für jede Teilchenart (A_K) von vorbestimmter Größe bestimmt, dessen Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) auch in den Streulichtbereich (SLB) fallen. Man ermittelt hier die zu den 25 Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$) im Streulichtbereich (SLB) gehörigen Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für jede Teilchenart (A_K), d.h. für jedes Messwertgebiet.

(d) Danach bestimmt man den Mittelwert ($M(FLB(A_K))$) der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) in dem jeweiligen Fluoreszenzlichtbereich ($FLB(A_K)$) für jede Teilchenart (A_K).

30 (e) Daraus errechnet man für jede Teilchenart (A_K) einen Normierungsfaktor ($N(A_K)$), bezogen auf eine beliebige Teilchenart (A_1), wobei gilt: $(N(A_K)) = (M(FLB(A_K)))/(M(FLB(A_1)))$.

35 (f) Als letzten Schritt setzt man die relativen Teilchengrößenverteilungen der Teilchenarten (A_K) mit Hilfe der Normierungsfaktoren ($N(A_K)$) zueinander in Beziehung. Damit hat man aus den untereinander unvergleichbaren relativen Größenverteilungen der verschiedenen Teilchenarten (A_K) eine gemeinsame Teilchengrößenverteilung für alle in der Probe enthaltenen Teilchenarten (A_K) erhalten. 40 Bei Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Fluoreszenzintensitätssignal und

absoluter Teilchengröße für eine bestimmte in der untersuchten Probe enthaltene Teilchenart, kann man daraus auch eine absolute Teilchengrößenverteilung erhalten. Diese Kenntnis kann in obigem Beispiel der Papierherstellung zur Auswahl und Dosierung eines Zusatzes zur feinverteilten Bindung von Störstoffen an den Papierstoff verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Wertepaare $(S(T_i), F(T_i))$ im Streulichtbereich (SLB) von der Auswertung ausgeschlossen, die über ein für jede Teilchenart (A_k) vorgegebenes Maß an Abweichung vom jeweiligen Mittelwert $(M(FLB(A_k)))$ abweichen. Diese Eliminierung von vermutlichen oder tatsächlichen Fehlmessungen kann grundsätzlich auf jeder Stufe des Verfahrens stattfinden, bevorzugt aber bei der Zuordnung der Teilchen (T_i) zu einer bestimmten Teilchenart. Stellt man dabei fest, dass das Wertepaar $(S(T_i), F(T_i))$ eines bestimmten Teilchens (T_i) deutlich außerhalb jedes unterscheidbaren Messwertgebiets liegt, wird es für die weitere Auswertung zweckmäßigerweise gestrichen. Damit können sich zufällige Messfehler der Streulicht- und Fluoreszenzlichtmessung nur begrenzt in die Normierungsfaktoren $(N(A_k))$ fortpflanzen. Welche Abweichung man bei einem bestimmten Messwertgebiet, d.h. bei einer bestimmten Teilchenart (A_k) als hinnehmbar akzeptiert, hängt von den Umständen des Einzelfalles ab, insbesondere davon, wie genau man die zufälligen Fehler abschätzen kann und wie genau man dementsprechend entscheiden kann, ob ein Messwert fehlerhaft ist oder nicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise auf in Wasser dispergierte Teilchen von Reaktivleimungsmitteln $(T(i))$ angewendet. Diese Teilchen erhält man zum Beispiel, indem man eine Papierstoff- oder Siebwasserprobe aus einer Papiermaschine entnimmt und die freien Leimungsmittelteilchen (z.B. Teilchen aus Harzleim oder chemisch modifiziertem Harzleim, vorzugsweise Teilchen aus Alkenylbernsteinsäureanhydriden oder Alkyldiketenen) daraus durch Filtration abtrennt. Die so erhaltenen Teilchen eines in Wasser praktisch nicht löslichen Leimungsmittels werden dann mit einem, vorzugsweise lipophilen Fluoreszenzfarbstoff angefärbt, in einem Medium wie Wasser vereinzelt und, wie beschrieben, optisch untersucht. Andere Teilchen, die neben Leimungsmittelteilchen im Papierstoff vorhanden sein können, werden dabei unter Umständen ebenfalls angefärbt. Diese Teilchen absorbieren den zugesetzten Farbstoff jedoch mit einer anderen Geschwindigkeit und/oder enthalten ihn in einer anderen Konzentration, so dass es möglich ist, die angefärbten Leimungspartikel von den übrigen, ebenfalls angefärbten dispergierten Partikeln zu unterscheiden. Geeignete Fluoreszenzfarbstoffe sind beispielsweise:

N-(n-Butyl)-4-(n-butylamino)-naphthalsäureimid (Fluorol 7GA),
Farbstoff der Colour Index (C.I.) Nummer 40662 (Celluflor),
Farbstoff der C.I. Nummer 45400 (Eosin B),

3,3-Ethoxydicarbocyaninjodid,
Trinatriumsalz der 8-Hydroxy-1,3,6-pyrentrisulfonsäure,
6-Nitro-1,3,3-trimethyl-[2H]-1-benzopyran-2,2-indol (Merocyanin 540),
2[6(Diethylamino)-3-diethylimino-3H-xanthen-9-yl] benzoessäure (Rhodamin B).

5

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Teilchen (T_i) mit mehreren verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen angefärbt sein, wobei die verschiedenen Farbstoffe in verschiedenen Wellenlängenbereichen Fluoreszenzlicht aussenden, das von einem Detektor pro Fluoreszenzbande aufgenommen wird. Diese Farbstoffe können dabei entweder mit der gleichen oder nur mit verschiedenen Anregungsfrequenzen anregbar sein. In letzterem Fall werden dann Lichtquellen mit entsprechend unterschiedlichen Frequenzen eingesetzt, wobei sich die Foki der Lichtquellen entweder überlappen oder nahe beieinander liegen müssen, damit die verschiedenen aufgezeichneten Fluoreszenzsignale auch von dem gleichen Einzelteilchen stammen. Damit können mit Hilfe verschiedener Fluoreszenzfrequenzen die Teilchenarten (A_k) noch sicherer voneinander unterschieden werden.

Die Vorrichtung zur Bestimmung der Größenverteilung von mindestens zwei Arten (A_k) von fluoreszierenden vereinzelt Teilchen (T_i) in einer Probe besitzt mindestens eine Lichtquelle, zum Beispiel einen Laser, die einen fokussierten Lichtstrahl entlang einer Einstrahlungsachse in die Probe sendet, wobei der Fokus des Lichtstrahls vorzugsweise in der Probe liegt, mindestens eine Einrichtung zur Aufnahme mindestens eines Streulichtintensitätswertes ($S(T_i)$) für jedes Teilchen (T_i), mindestens eine Einrichtung zur Aufnahme mindestens eines Fluoreszenzlichtintensitätswertes ($F(T_i)$) für jedes Teilchen (T_i), und eine Auswerteeinheit, der die Streulichtintensitätswerte ($S(T_i)$) und die Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für jedes Teilchen (T_i) zugeleitet werden, und die derart gestaltet ist, daß sie mindestens folgende Auswerteschritte ausführen kann:

- 30 (a) Zuordnung der Teilchen (T_i) zu einer Teilchenart (A_k) mit Hilfe der Lage ihrer Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) in einem Bereich (B_k) in einem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, wobei jeder Bereich (B_k) mindestens ein lokales Maximum der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) in dem Raum (R) für die Teilchenart (A_k) aufweist;
- 35 (b) Ermittlung der relativen Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für jede Teilchenart (A_k);

- (c) Berechnung der relativen Teilchengrößenverteilung für jede Teilchenart (A_k) aus der relativen Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für die entsprechende Teilchenart (A_k);
- 5 (d) Normierung der relativen Teilchengrößenverteilungen für die einzelnen Teilchenarten (A_k) mit Hilfe der relativen Lage der Bereiche (B_k) in dem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, aufeinander; und
- 10 (e) Bildung einer gemeinsamen relativen Teilchengrößenverteilung für alle Teilchenarten (A_k).

Bevorzugt ist eine in Figur 2 schematisch dargestellte Vorrichtung mit einer Auswerteeinheit (23,24,25), die zur Normierung der relativen Teilchengrößenverteilungen für die einzelnen Teilchenarten (A_k) aufeinander in Schritt (d) noch mindestens folgende Schritte ausführen kann:

- 20 (a) Wahl eines Streulichtbereiches ($SLB(A_k)$) von Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$) mit einer vorbestimmten Größe für jede Teilchenart (A_k), in dem die Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) der Teilchenart (A_k) mindestens ein lokales Maximum aufweist;
- 25 (b) Bestimmung eines Streulichtbereiches (SLB) von Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$) von vorbestimmter Größe mit einer oberen und einer unteren Bereichsgrenze, dessen Mittelwert aus der oberen und der unteren Bereichsgrenze gleich dem Mittelwert der Mittelwerte aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$) in den jeweiligen Streulichtbereichen ($SLB(A_k)$) ist. Wie bereits beim Verfahren oben beschrieben, können die Schritte (a) und (b) auch durch einen einzigen Schritt
- 30 ersetzt werden, in dem ein Streulichtbereich (SLB) ohne vorherige Bestimmung der teilchenartspezifischen Streulichtbereiche ($SLB(A_k)$) gewählt wird. Dabei gelten für die Auswahl der Größe und Lage des Streulichtbereichs (SLB) die obigen Anmerkungen;
- 35 (c) Bestimmung eines Fluoreszenzlichtbereiches ($FLB(A_k)$) von Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) mit vorbestimmter Größe für jede Teilchenart (A_k), dessen Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) auch in den Streulichtbereich (SLB) fallen;
- 40 (d) Bestimmung des Mittelwerts ($M(FLB(A_k))$) der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) in dem Fluoreszenzlichtbereich ($FLB(A_k)$) für jede Teilchenart (A_k);

- (e) Bildung eines Normierungsfaktors $(N(A_k))$ für jede Teilchenart (A_k) , bezogen auf eine beliebige Teilchenart (A_1) , wobei gilt: $(N(A_k)) = (M(FLB(A_k)))/(M(FLB(A_1)))$; und
- 5 (f) In-Beziehung-Setzen der relativen Teilchengrößenverteilungen der Teilchenarten (A_k) zueinander mit Hilfe der Normierungsfaktoren $(N(A_k))$.

Die oben zu den entsprechenden Schritten des erfindungsgemäßen Verfahrens gegebenen Erläuterungen gelten hier sinngemäß.

10

Vorzugsweise ist die Einrichtung zur Aufnahme mindestens eines Streulichtintensitätswertes $(S(T_i))$ für jedes Teilchen (T_i) derart ausgestaltet und in der Vorrichtung angeordnet, daß die Streulichtintensitätswerte $(S(T_i))$ in einem Hohlkegel aufgenommen werden, dessen innere Mantelfläche mit der Einstrahlungsachse der Lichtquelle (10) 15 einen Winkel von mindestens 5° , und dessen äußere Mantelfläche mit dieser Achse einen Winkel von höchstens 50° einschließt.

Bevorzugt ist auch eine Vorrichtung mit einer Auswerteeinheit, die solche Wertepaare $(S(T_i), F(T_i))$ im Streulichtbereich (SLB) von der Auswertung ausschließt, die über ein 20 für jede Teilchenart (A_k) vorgegebenes Maß an Abweichung vom jeweiligen Mittelwert $(M(FLB(A_k)))$ abweichen. Welche Abweichung dabei als tolerabel, d.h. als wahrscheinlich nicht auf einem Messfehler beruhend angesehen wird, hängt von den Umständen des Einzelfalles ab. Diesbezüglich wird wieder auf die entsprechenden Erläuterungen zum Verfahren verwiesen.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren und die beschriebene Vorrichtung sind vorzugsweise zur Bestimmung der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und der Konzentration von Leimungsmittelteilchen bei der Papierherstellung geeignet. Man kann damit die im Papierstoff oder im Siebwasser von Papiermaschinen vorhandenen Leimungsmittelteilchen erfassen. Insbesondere können sie dazu verwendet werden, die Dosierung von Leimungsmitteln zum Papierstoff in Papiermaschinen so zu steuern, oder zu 30 regeln, insbesondere von Reaktivleimungsmitteln, damit eine Überdosierung oder Underdosierung vermieden wird. Diese Steuerung erfolgt aufgrund eines Steuersignals, das als Resultat der gemeinsamen relativen Teilchengrößenverteilung für die verschiedenen Leimungsmittelteilchen ausgegeben wird. Somit wird das erfindungsgemäße 35 Verfahren zur Steuerung der Dosierung von wässrigen Dispersionen von Leimungsmitteln zum Papierstoff von Papiermaschinen angewendet, wobei ein der gemeinsamen relativen Teilchengrößenverteilung entsprechendes bzw. zugeordnetes Steuersignal erzeugt und die Dosierung aufgrund dieses Steuersignals gesteuert wird. Damit kann 40 die Produktqualität während der Papierherstellung praktisch konstant gehalten werden.

Figur 1 veranschaulicht eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Vereinzelung von Teilchen in einer Probe. Eine Vereinzelung der optisch zu untersuchenden Teilchen ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung notwendig, um sicher sein zu können, dass jeder einzelne Messwert, also jedes Wertepaar $(S(T_i), F(T_i))$ zu einem bestimmten Teilchen T_i gehört. So können im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung die Einflüsse unterschiedlicher Anfärbbarkeit und Quantenausbeute abgeschätzt und beseitigt werden. In der Vorrichtung nach Figur 1 wird ein Probenstrom 1 mit den zu untersuchenden Teilchen durch eine Kapillare 2 in eine Hüllstromkammer 3 geleitet, an dessen Ende sich eine Düse 4 befindet. Über eine die Kapillare 2 umgebende hohlzylindrische Leitung 5 wird ein Hüllstrom, zum Beispiel einfach Wasser, in die Kammer 3 eingebracht. Dabei hat der Hüllstrom aus der Leitung 5 eine deutlich höhere Geschwindigkeit als der Probenstrom 1 in der Kapillare 2. Am Ende der Kapillare 2 vermischen sich der Probenstrom 1 und der Hüllstrom aus der Leitung 5, wobei aufgrund der höheren Geschwindigkeit des Hüllstroms die Partikel in dem Probenstrom 1 über eine weitere Strecke verteilt, der Probenstrom also bezüglich der zu untersuchenden Teilchen verdünnt wird. Dieses Prinzip wird als hydrodynamische Fokussierung bezeichnet. Der aus der Düse 4 austretende verdünnte Probenstrahl enthält die Probenteilchen somit praktisch völlig vereinzelt. Wenn man dann einen fokussierten Lichtstrahl 7, zum Beispiel einen Laserstrahl auf einen beliebigen Messort 6 in diesem Strahl richtet, betrachtet man fast immer ein einzelnes Teilchen im Probenstrom. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist dieses Prinzip der hydrodynamischen Fokussierung zur Vereinzelung der Teilchen in der Probe besonders geeignet.

Figur 2 zeigt eine Prinzipskizze eines Messaufbaus nach der vorliegenden Erfindung. Ein Laser 9 liefert Anregungslicht an ein Objektiv 10, das das Laserlicht auf eine Probe 8 fokussiert. Der Fokus liegt dabei vorzugsweise in der Probe 8, er kann aber auch außerhalb derselben liegen. Wesentlich ist dabei nur, dass die Intensität des Anregungslichts in der Probe genügend hoch ist und daß der Lichtkegel des Anregungslichts nicht so breit ist, dass mehrere Probenteilchen zugleich angeregt werden. Ein Photomultiplier 20 fängt über eine Linse 18 das in der Probe 8 vorwärts gestreute Anregungslicht auf und leitet die Streulichtintensitätswerte oder dazu proportionale elektrische Signale über einen Verstärker 21 an einen Computer 25 weiter. Dem Photomultiplier 20 ist hier ein Strahlstopper 17 und ein Interferenzfilter 19 vorgeschaltet, ersterer vor, letzterer nach der Linse 18. Das Interferenzfilter ist auf den Laser abgestimmt und lässt nur Licht mit der vom Laser ausgestrahlten Wellenlänge passieren. Das Interferenzfilter 19 wird nur wahlweise eingesetzt. Es verbessert im allgemeinen das Signal-Rausch-Verhältnis. Der Strahlstopper 17 hat die Funktion, den intensiven Anteil von ungestreut durchgehendem Anregungslicht in dem von der Probe 8 kommenden kegelförmigen Streulichtstrahl 16 herauszufiltern. Vorzugsweise wird dabei ungefähr ein Kernkegel mit einem Öffnungswinkel von 5° herausgefiltert. Die Messung des Streulichts geschieht im übrigen bevorzugt in einem Hohlkegel, dessen innere Mantelfläche

mit der Kegelachse einen Winkel von mindestens 5°, und dessen äußere Mantelfläche mit der Kegelachse einen Winkel von höchstens 50° einschließt. Entsprechend weist die erfindungsgemäße Vorrichtung nach Figur 2 einen Photomultiplier 14 zur Registrierung des Fluoreszenzlichts 11 aus der Probe 8 auf. Wie in Figur 2 gezeigt, wird das
5 Fluoreszenzlicht aus der Probe vorzugsweise in einer 90°-Richtung zum Einfallslichtstrahl aufgenommen. Im Strahlengang zur Aufnahme des Fluoreszenzlichts befindet sich auch noch eine Linse 12 und ein Kantenfilter 13. Der Photomultiplier 14 leitet Fluoreszenzlichtintensitätssignale über einen Verstärker 22 an den Computer 25. Dieser enthält je einen Vielkanalanalysator 23 und 24 für das Streulicht und für das Fluoreszenzlicht, der die Intensitätswerte sortiert.
10

Beispiele

Am Beispiel einer wässrigen Dispersion einer Leimungsmittelprobe eines Reaktivleimungsmittels auf Basis von ASA, und zwar eines C₁₈-Alkenylbernsteinsäureanhydrids, das mit Stärke (Amylofax® 00) stabilisiert war, soll die Auswertung und die Ergebnisfindung verdeutlicht werden. Durch Homogenisieren von ASA in einer wässrigen Lösung, die 2,5 Gew.-% der genannten Stärke enthielt, wurde ein Masseleimungsmittel hergestellt. Die Konzentration an ASA in der wässrigen, stärkehaltigen Dispersion betrug 12 mg/l.
15
20

Von dem in Wasser dispergierten ASA wurden jeweils 25ml als Probe entnommen und mit 1ml des Fluoreszenzfarbstoffs N-(n-Butyl)-4-(n-butylamino)-naphthalsäureimid (Fluorol® 7GA, 40mg/l in Ethanol) versetzt und 4 Minuten gefärbt. Dabei wurden die in
25 Wasser dispergierten ASA-Teilchen gefärbt, jedoch nicht der Feinstoffanteil an Cellulosefasern. Die Messzeit betrug 300s.

In Figur 3 ist die Anzahl der gemessenen Partikeln (Grad der Färbung) gegen die Intensität der Fluoreszenz (Kanal 1) und die Vorwärtsstreuung (Kanal 2) aufgetragen.
30 Man erkennt deutlich die ASA-Populationen im Unterschied zu der am unteren Rand liegenden Population. Diese Population hat ihre Ursache im wesentlichen in unverbrauchtem Farbstoff und elektronischem Rauschen.

Zur Bestimmung des Arbeitsbereiches der Analysenmethode wurde in Anlehnung an
35 die Anwendungskonzentration von 10mg/l, eine Konzentrationsreihe (0-20mg/l) an stärkestabilisiertem ASA in Wasser angesetzt.

Das Ergebnis der Messungen für die Konzentrationsreihe ist in Figur 4 wiedergegeben, aus der die Volumenverteilung der verschiedenen Konzentrationen an ASA ersichtlich
40 ist. Generell ist zu erkennen, dass mit steigender Konzentration die Volumenverteilung

größer wird. Zwischen 16 und 20mg/l ASA ist kein weiteres Ansteigen der Volumenverteilung mehr erkennbar.

Trägt man nun das Integral unter den Verteilungskurven gegen die eingewogene
5 ASA-Konzentration auf, erhält man, wie Figur 5 zeigt, eine Gerade mit der Steigung
0,99.

Bei der Konzentration 20mg/l konnte das eingewogene ASA nicht mehr vollständig
10 wiedergefunden werden. Der Arbeitsbereich für diese Methode liegt deshalb zwischen
0 und 16mg/l ASA.

Um die Retention des Reaktivleimungsmittels bei der Anwendung zu bestimmen, stellte man zunächst aus einer wässrigen Suspension von Birken/Kiefernulfat im Gewichtsverhältnis 70/30 mit einem Mahlgrad von 35°SR und 20% Calciumcarbonat
15 (Hydrocarb) als Füllstoff einen Papierstoff mit einem Feststoffgehalt von 8g/l her.
In einem Dynamic-Drainage-Jar (Porenweite 80µm) wurden dann 500ml der Papierstoff suspension vorgelegt, jeweils eine der oben beschriebenen 0-20mg/l ASA enthaltenden Formulierung zugegeben und nach eine Einwirkungszeit von 1 Minute 100ml des Filtrates abgenommen.

20 Zur Analyse mit der in Figur 2 beschriebenen Vorrichtung wurde jeweils 25ml des Filtrates mit 1ml Fluorol® 7GA (40mg/l) versetzt, 4 Minuten gefärbt und danach 300s gemessen.

25 Figur 6 zeigt das Ergebnis dieser Messreihe. Die Steigung der Geraden entspricht 0,02, d.h. das Filtrat enthielt etwa 2% der zum Papierstoff zugesetzten Menge an ASA. Dies entspricht einer Retention von 98% ASA an den Papierstoff.
Die vorliegende Erfindung bietet somit ein Verfahren zur Bestimmung der relativen und absoluten Teilchengrößenverteilung von verschiedenen Partikeln in einer Probe, das
30 einfach und schnell und damit in besonderem Maße für den Online-Betrieb geeignet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Leimungsmittelkonzentration, der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung von natürlichen und/oder synthetischen Leimungsmitteln in einem Papierstoff oder im Siebwasser einer Papiermaschine, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen (T_i) des Leimungsmittels mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt werden, die Teilchen (T_i) in der Probe vereinzelt werden und Licht in die Probe entlang einer vorgegebenen Einstrahlungsrichtung eingestrahlt wird, mindestens ein Streulichtintensitätswert ($S(T_i)$) und/oder mindestens ein Fluoreszenzlichtintensitätswert ($F(T_i)$) von jedem Teilchen (T_i) gemessen wird, die Teilchen (T_i) aufgrund der Lage ihrer Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) in einem Bereich (B_k) in einem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, jeweils einer Teilchenart (A_k) zugeordnet werden, wobei jeder Bereich (B_k) mindestens ein lokales Maximum der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) in dem Raum (R) für die Teilchenart (A_k) aufweist, die relative Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für jede Teilchenart (A_k) ermittelt wird, die relative Teilchengrößenverteilung für jede Teilchenart (A_k) aus der relativen Häufigkeit der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) für die entsprechende Teilchenart (A_k) berechnet wird, die relativen Teilchengrößenverteilungen für die einzelnen Teilchenarten (A_k) mit Hilfe der Lage der Bereiche (B_k) in dem dreidimensionalen Raum (R), der aus den Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$), den Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) und der Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) aufgespannt wird, aufeinander normiert werden, und damit eine gemeinsame relative Teilchengrößenverteilung für die Teilchen (T_i) aller Teilchenarten (A_k) gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Normierung der relativen Teilchengrößenverteilungen für die einzelnen Teilchenarten (A_k) ein Streulichtbereich (SLB) von Streulichtintensitätswerten ($S(T_i)$) von vorbestimmter Größe mit einer oberen und einer unteren Bereichsgrenze gewählt wird, in dem die Häufigkeit der Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) für alle Teilchenarten (A_k) mindestens ein lokales Maximum aufweist, ein Fluoreszenzlichtbereich (FLB(A_k)) von Fluoreszenzlichtintensitätswerten ($F(T_i)$) für jede Teilchenart (A_k) von vorbestimmter Größe bestimmt wird, dessen Wertepaare ($S(T_i), F(T_i)$) auch in den Streulichtbereich (SLB) fallen, ein Mittelwert ($M(\text{FLB}(A_k))$) der Fluoreszenzlichtintensitätswerte ($F(T_i)$) in dem Fluoreszenzlichtbereich (FLB(A_k)) für jede Teilchenart (A_k) bestimmt wird, für jede Teilchenart (A_k) ein Normierungsfaktor ($N(A_k)$), bezogen auf eine Teilchenart (A_1) gebildet wird, wobei $N(A_k) = (M(\text{FLB}(A_k))) / (M(\text{FLB}(A_1)))$ ist, und die relativen Teilchengrößenverteilungen der Teilchenarten (A_k) mit Hilfe der Normierungsfaktoren ($N(A_k)$) zueinander in Beziehung gesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Streulichtbereich (SLB) dadurch bestimmt wird, dass jeweils ein Streulichtbereich (SLB(A_K)) von Streulichtintensitätswerten (S(T_i)) für jede Teilchenart (A_K) von vorbestimmter Größe gewählt wird, in dem die Häufigkeit der Wertepaare (S(T_i), F(T_i)) für die Teilchenart (A_K) mindestens ein lokales Maximum aufweist, und der Mittelwert aus der oberen und der unteren Bereichsgrenze des Streulichtbereichs (SLB) gleich dem Mittelwert der Mittelwerte aus den Streulichtintensitätswerten (S(T_i)) in den Streulichtbereichen (SLB(A_K)) gesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diejenigen Wertepaare (S(T_i), F(T_i)) im Streulichtbereich (SLB) von der Auswertung ausgeschlossen sind, die über ein für jede Teilchenart (A_K) vorgegebenes Maß an Abweichung vom jeweiligen Mittelwert (M(FLB(A_K))) abweichen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vereinzelung der Teilchen (T_i) durch hydrodynamische Fokussierung erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen (T_i) mit mindestens einem Fluoreszenzfarbstoff, vorzugsweise N-(n-Butyl)-4-(n-butylamino)-naphthalsäureimid markiert sind.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgenommenen Streulichtintensitätswerte (S(T_i)) in einem Vorwärtstreuholkegel liegen, dessen innere Mantelfläche mit der Einstrahlungsrichtung des Lichts in die Probe einen Winkel von mindestens 5°, und dessen äußere Mantelfläche mit dieser Richtung einen Winkel von höchstens 50° einschließt.
8. Anwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Reaktivleimungsmittelteilchen im Papierstoff oder im Siebwasser von Papiermaschinen bei der Papierherstellung.
9. Anwendung nach Anspruch 8 zur Steuerung der Dosierung von wässrigen Dispersionen von Leimungsmitteln zum Papierstoff von Papiermaschinen, wobei ein der gemeinsamen relativen Teilchengrößenverteilung entsprechendes bzw. zugeordnetes Steuersignal erzeugt wird und die Dosierung aufgrund dieses Steuersignals gesteuert wird.

FIG.1

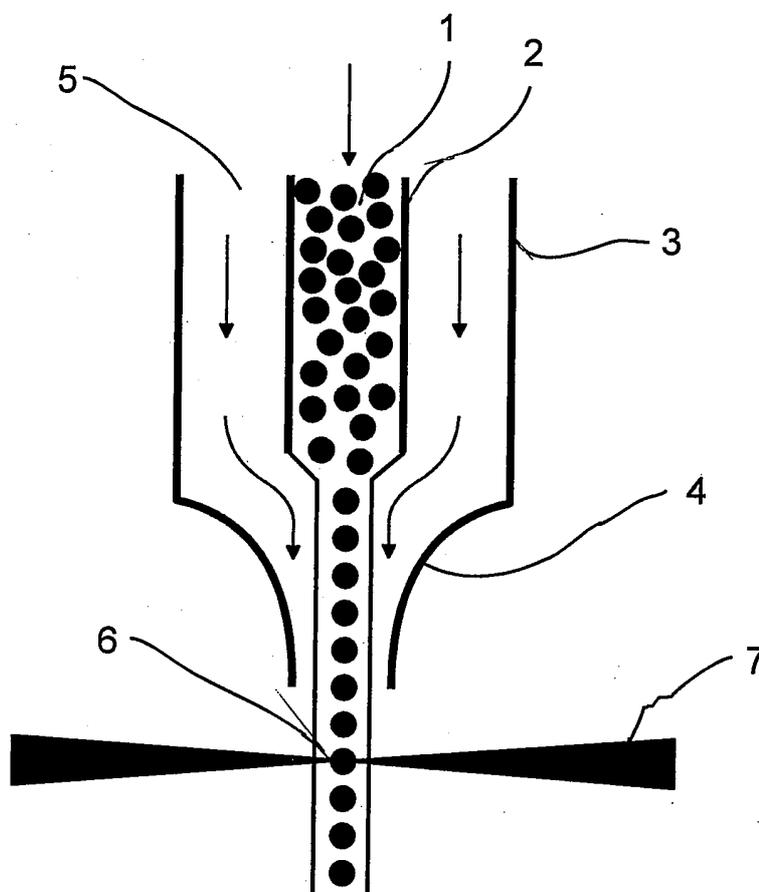


FIG.2

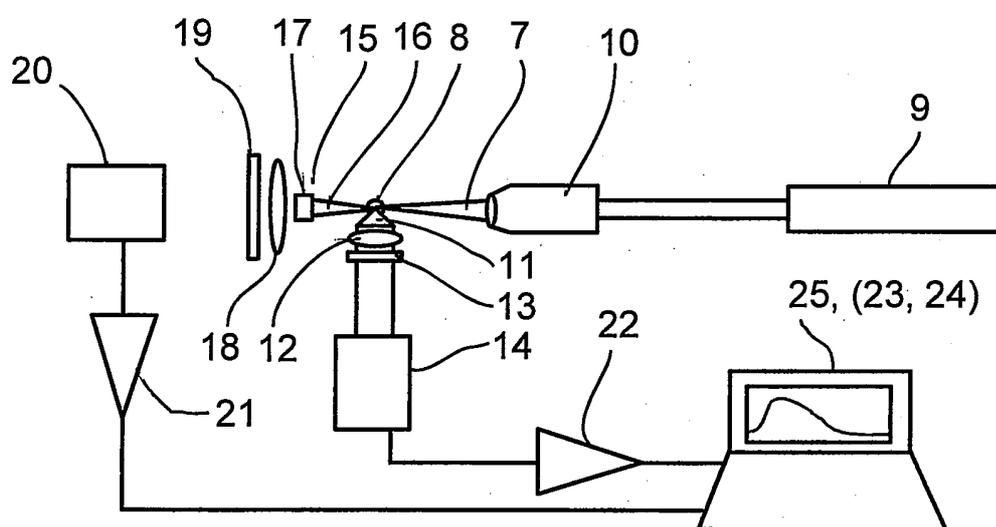


FIG.3

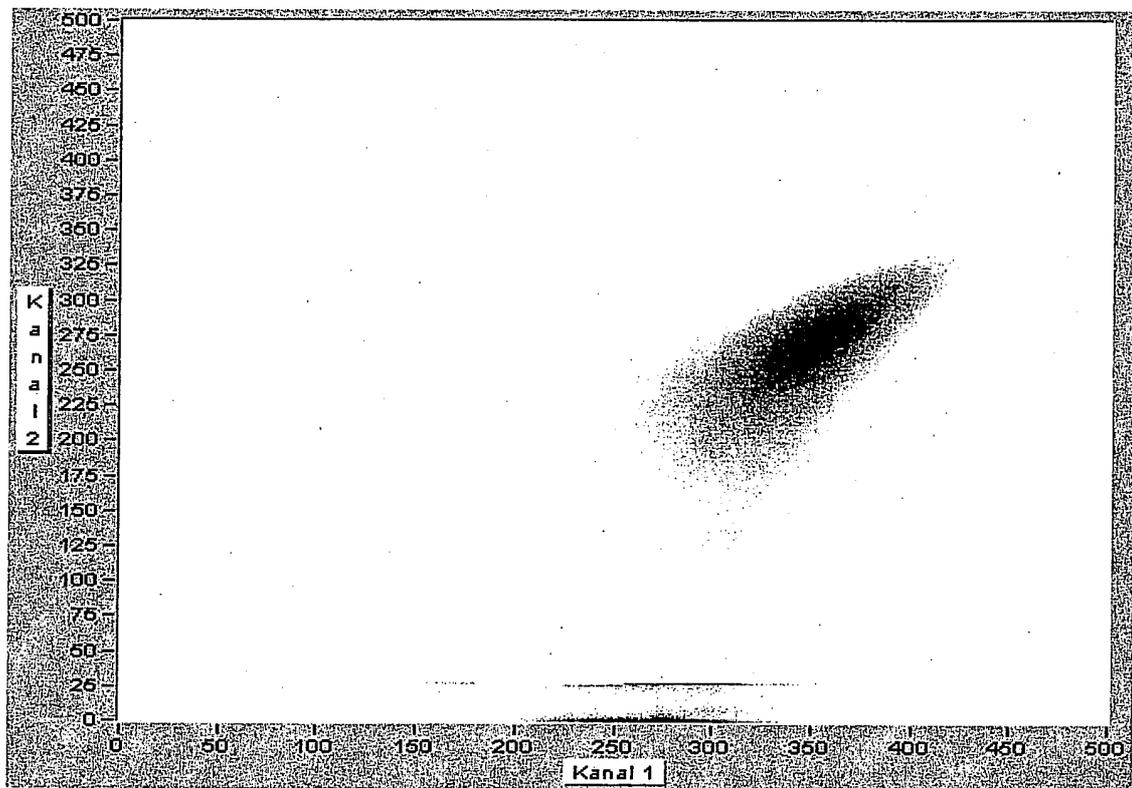


FIG.4

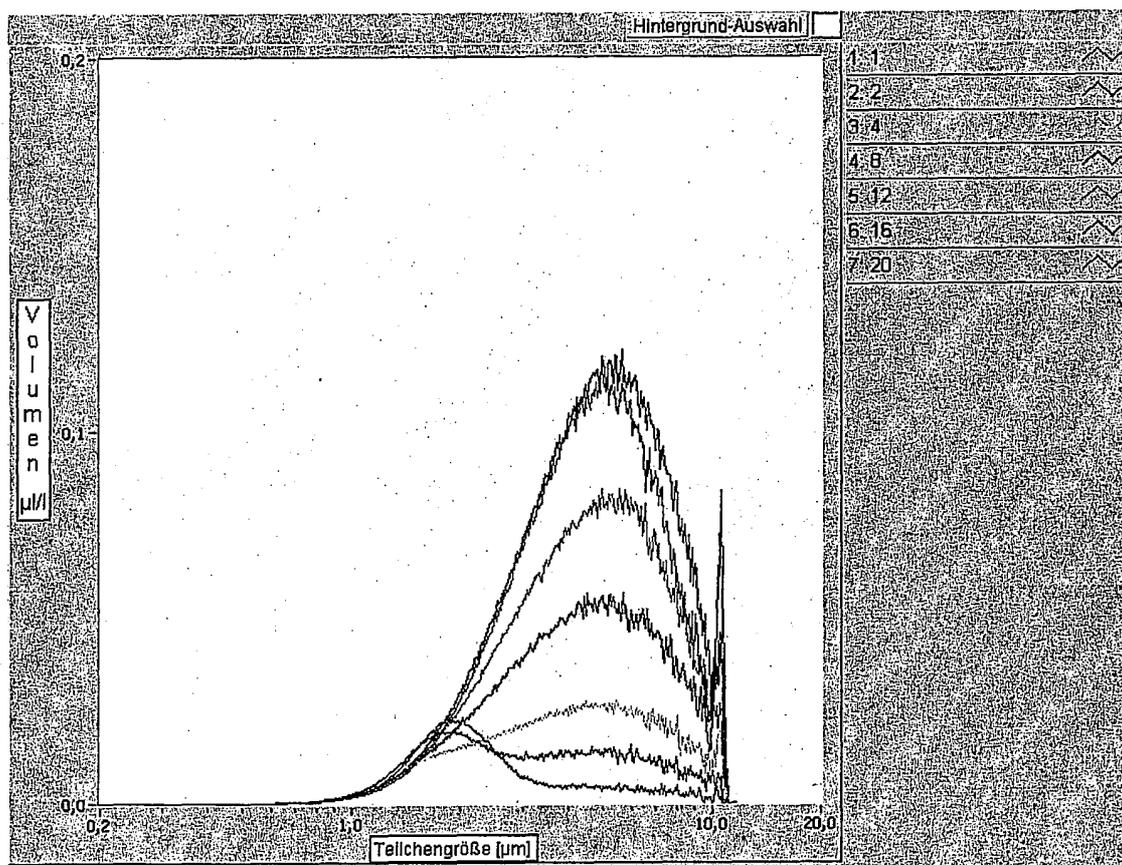


FIG.5

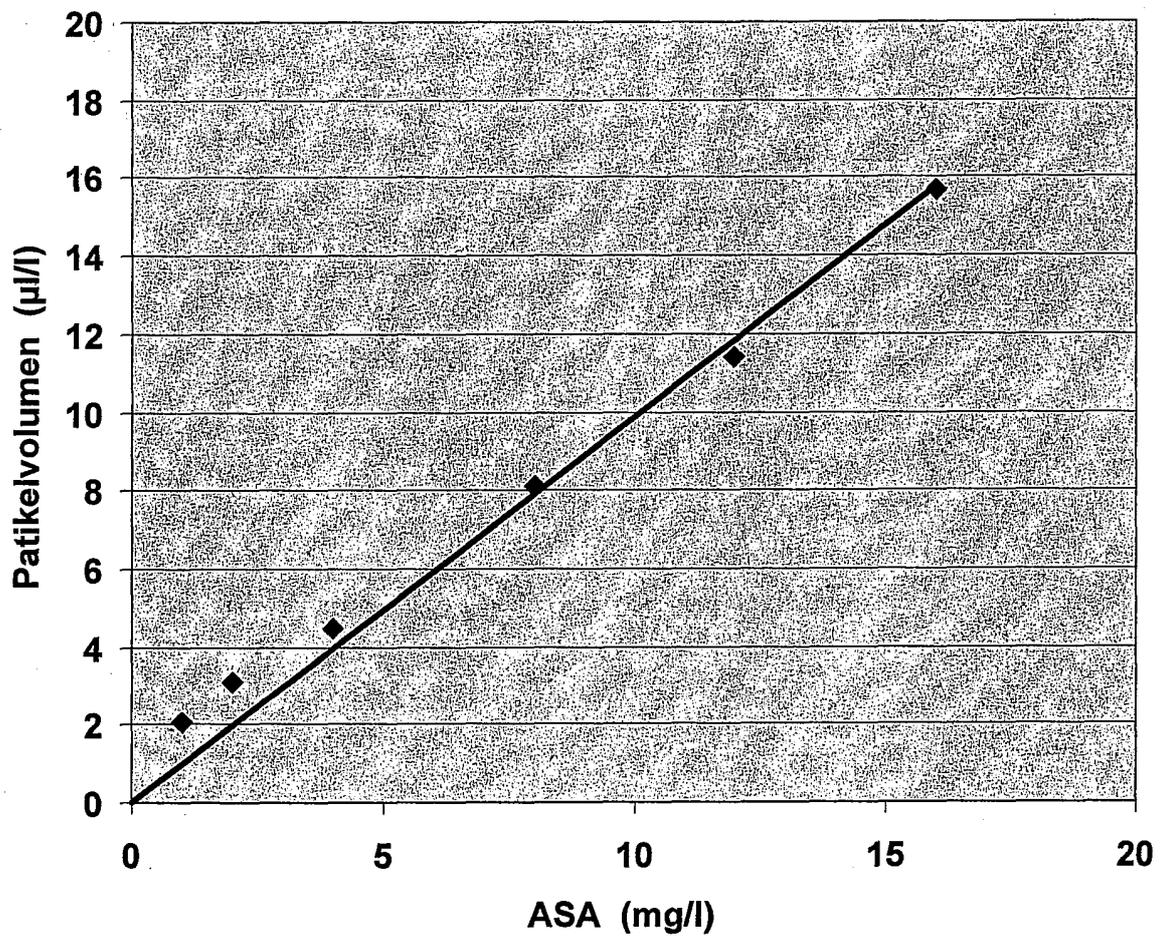
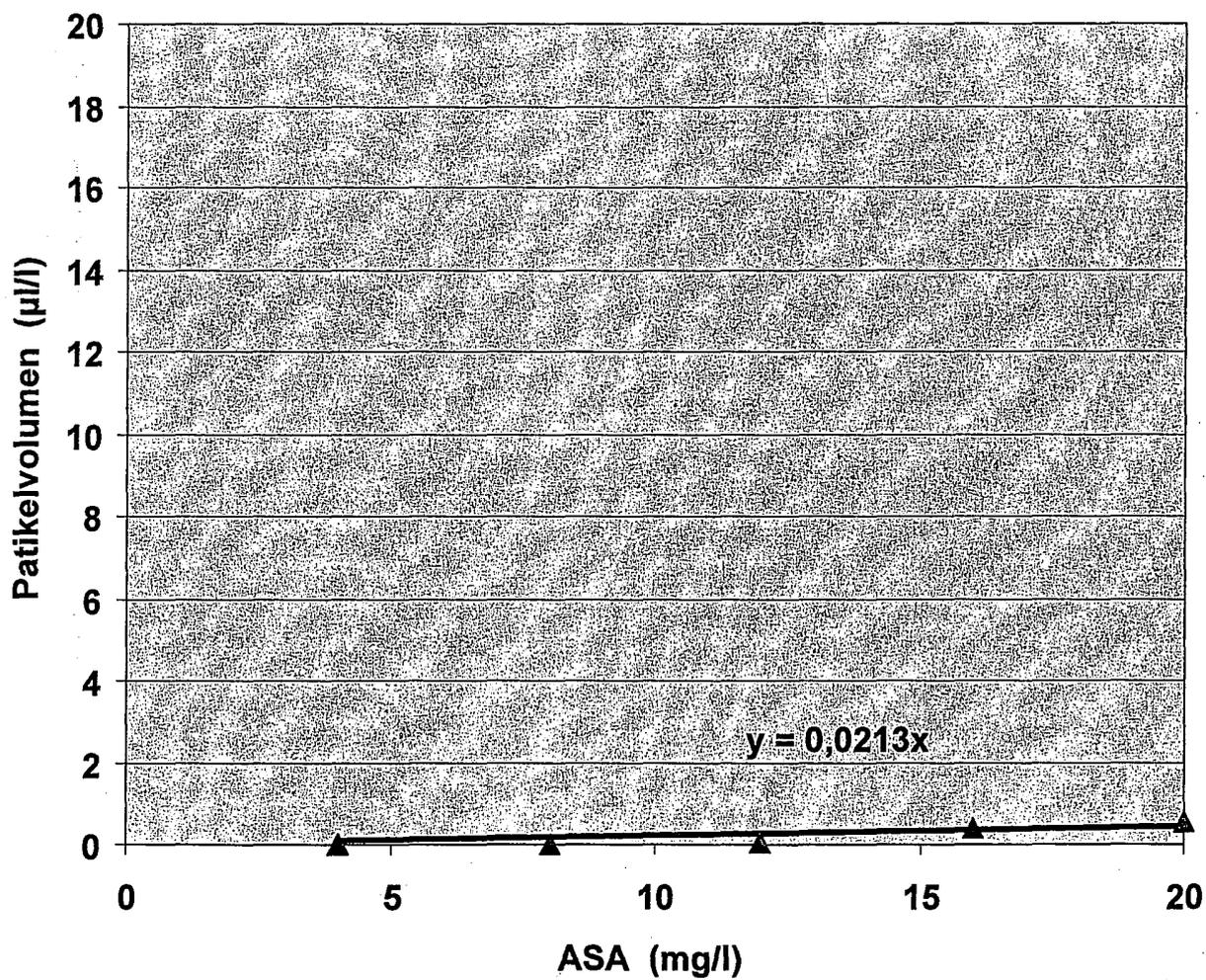


FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N15/14
ADD. G01N33/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 00 648 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application the whole document	1-9
A	KRÖHL T ET AL: "A new laser-optical method for counting colloiddally dispersed pitch" NORDIC PULP AND PAPER RESEARCH JOURNAL, STOCKHOLM, SE, vol. 9, no. 1, 1994, pages 26-36, XP002231334 ISSN: 0283-2631 cited in the application the whole document	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2006

Date of mailing of the international search report

23/08/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062316

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/50533 A (PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE OF CANADA; JANG, HO, FAN) 27 June 2002 (2002-06-27) the whole document -----	1
A	MONTE M C ET AL: "Development of a methodology to predict sticky deposits due to the destabilisation of dissolved and colloidal material in papermaking-application to different systems" CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 105, no. 1-2, 15 December 2004 (2004-12-15), pages 21-29, XP004991875 ISSN: 1385-8947 the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/062316

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19700648	A1	23-07-1998	CA 2226713 A1 10-07-1998
			EP 0856731 A2 05-08-1998
			US 5940177 A 17-08-1999
WO 0250533	A	27-06-2002	AT 289416 T 15-03-2005
			AU 1578802 A 01-07-2002
			BR 0116395 A 11-11-2003
			CA 2329294 A1 21-06-2002
			CN 1481503 A 10-03-2004
			DE 60108982 D1 24-03-2005
			DE 60108982 T2 29-12-2005
			EP 1350098 A1 08-10-2003
			ES 2236135 T3 16-07-2005
			JP 2004515793 T 27-05-2004
			US 2002117274 A1 29-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/062316

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G01N15/14 ADD. G01N33/34		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 00 648 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 23. Juli 1998 (1998-07-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
A	KRÖHL T ET AL: "A new laser-optical method for counting colloiddally dispersed pitch" NORDIC PULP AND PAPER RESEARCH JOURNAL, STOCKHOLM, SE, Bd. 9, Nr. 1, 1994, Seiten 26-36, XPO02231334 ISSN: 0283-2631 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. August 2006		23/08/2006
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Müller, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/062316

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/50533 A (PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE OF CANADA; JANG, HO, FAN) 27. Juni 2002 (2002-06-27) das ganze Dokument -----	1
A	MONTE M C ET AL: "Development of a methodology to predict sticky deposits due to the destabilisation of dissolved and colloidal material in papermaking-application to different systems" CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 105, Nr. 1-2, 15. Dezember 2004 (2004-12-15), Seiten 21-29, XP004991875 ISSN: 1385-8947 das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/062316

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19700648	A1	23-07-1998	CA	2226713 A1	10-07-1998
			EP	0856731 A2	05-08-1998
			US	5940177 A	17-08-1999

WO 0250533	A	27-06-2002	AT	289416 T	15-03-2005
			AU	1578802 A	01-07-2002
			BR	0116395 A	11-11-2003
			CA	2329294 A1	21-06-2002
			CN	1481503 A	10-03-2004
			DE	60108982 D1	24-03-2005
			DE	60108982 T2	29-12-2005
			EP	1350098 A1	08-10-2003
			ES	2236135 T3	16-07-2005
			JP	2004515793 T	27-05-2004
			US	2002117274 A1	29-08-2002
