

IGF-Forschungsvorhaben Nr. 17757 N

Laufzeit: 01.04.2013 – 31.12.2015

gefördert durch das



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

über die



Ressourcenschonung durch Leimungsmittelreduzierung bei der Herstellung von Papier und Karton (ReLeiPa)

Schlussbericht

Mai 2016

Hochschule München
Fachbereich 05/Papiertechnik

Dr.-Ing. Stephan G. Kleemann
Projektbearbeiter:
M.Eng. Dipl.-Ing.(FH) Sebastian Porkert

Abschlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Ressourcenschonung durch Leimungsmittelreduzierung bei der Herstellung von Papier und Karton (ReLeiPa)

der Forschungsstelle



Das IGF-Vorhaben 17757-N der Forschungsvereinigung
Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie
im VDP e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung
der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



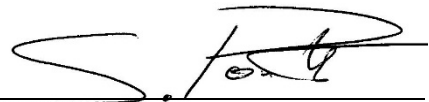
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

München 09.05.2016

Ort, Datum

Sebastian Porkert

Name und Unterschrift des Projektleiters an der Forschungsstelle



2.4 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Projektes war es auf Basis der Erweiterung des Verständnisses zur Reaktivleimung den Leimungsmittelleinsatz im industriellen Maßstab deutlich zu reduzieren. Dieses Ziel sollte zunächst über eine detaillierte Recherche des Stands der Technik und Forschung, der Analyse von leimungsaffektierenden Faktoren, sowie einer neuartigen Herangehensweise an die Thematik der Leimungsmechanistik erreicht werden. Diese Ergebnisse sollten final in einen neuartigen Optimierungsansatz fokussiert werden, umso die angestrebte Leimungsmittelreduktion zu realisieren.

Die detaillierte Literaturrecherche hat ergeben, dass die Betrachtung der Leimungsentwicklung von ASA und AKD über die Ausbildung von Ester Bindungen mit Zellulose als überholt und nicht zutreffend angesehen werden muss. Die Gesamtheit der Arbeiten und deren differenzierte Betrachtung führen zu dem Schluss, dass die Mechanistik der AKD und ASA Leimung auf denselben Prinzipien beruht wie die der Harzleimung. Diese sind eine optimale Fixierung, eine gute Verteilung durch vollständiges Spreiten und anschließend eine optimale Orientierung der Leimungsmittelmoleküle.

Eine weitere Analyse und eine differenzierte Herangehensweise haben gezeigt, dass die Veresterungsreaktionen durch die chemischen, wie auch physikalischen Gegebenheiten als nicht plausibel anzusehen sind. Zusätzlich konnte über die Analyse der physikalischen Eigenschaften der hydrolysierten Leimungsmittel erarbeitet werden, wie diese auch ohne Veresterung zur Leimungswirkung beitragen können.

Eine Vergleichsanalyse der leimungsbeeinflussenden Faktoren hat gezeigt, dass es unerlässlich ist, diese bei unterschiedlichen ASA Dosierungen zu betrachten. So hat sich gezeigt, dass unterschiedliche ASA Dosierungen unterschiedlich robust oder sensibel auf externe Faktoren reagieren.

Im Rahmen dieser Analysen wurde offensichtlich, dass die Verwendung unterschiedlicher ASA Typen so gut wie keinen Einfluss auf die Leimungswirkung im verwendeten Idealstoffsystem haben. Es hat sich lediglich herauskristallisiert, dass die reinen C-18 Typen eine leicht höhere Leimungsleistung zeigen.

Die Evaluierung der Emulsionsparameter hat ergeben, dass der Anteil an aktivem, nicht hydrolysiertem ASA von höchster Bedeutung für die Leimungswirkung ist. Zudem hat sich gezeigt, dass das ASA zu Stärke Verhältnis einen großen Einfluss auf die Leimungswirkung hat. So spielt dieses nicht nur eine Rolle bei der Stabilisierung der Emulsion, sondern auch beim Aufzieh- und Fixierverhalten der Emulsion. Die Versuche haben zudem gezeigt, dass die Lagerstabilität der erstellten ASA Emulsionen deutlich über 60 Minuten lag, was auf die Verwendung von deionisiertem Wasser zur Emulgierung und Verdünnung zurückzuführen ist.

Die Analyse der Stoffparameter hat gezeigt, dass der Einfluss des Mahlunugszustandes (SR-Wert) unter allen Parametern den größten Einfluss auf die Leimung hat. Eine Zunahme des SR-Wertes steigert die Leimungswirkung signifikant. Ein Einfluss des Verhältnisses zwischen Kurz- und Langfaserzellstoff konnte nicht festgestellt werden. Bei der Analyse von DIP-Stoff und OCC-Stoff hat sich gezeigt, dass die Leimungswirkung über die Erhöhung des Sekundärfaseranteils nahezu linear abnimmt. So waren für die Leimung eines sekundärfaserbasierten Systems 100% mehr ASA notwendig als für ein primärfaserbasiertes. Der Einfluss von GCC, PCC und Kaolin als Füllstoffe ist deutlich negativ, wobei eine Zugabemenge von über 30% jedweden Füllstoffs zu einem absoluten Verlust der Leimungswirkung bei ASA Dosierungen bis 0,4% führt. Der größte negative Einfluss ist hier von GCC ausgegangen, gefolgt von Kaolin und PCC.

Bei der Erarbeitung der Einflussgrößen unterschiedlicher Prozessparameter haben sich die nachfolgend aufgeführten Potentiale ergeben: Es hat sich herausgestellt, dass Einwirkzeit und Stofftemperatur nur marginalen Einfluss auf die Leimungswirkung nehmen. Bei der Beurteilung des Einflusses der Dosierung hat sich ergeben, dass es unumgänglich ist, auf den Ladungshaushalt der Faser zu achten und so ein optimales Aufziehen zu gewährleisten. Die Betrachtung des Scherkräfteinflusses bei der Blattbildung hat ergeben, dass das Leimungsergebnis in füllstofffreien Systemen sehr

robust ist. In gefüllten Systemen nimmt dieses über die Retentionsverluste zu, kann aber von Retentionsmitteln zum Teil ausgeglichen werden. Die deutlichsten negativen Einflussfaktoren waren eine Zunahme der Blattbildungs-Wasserhärte, sowie der Blattbildungs-Leitfähigkeit. Beide dieser Faktoren sind in der Lage das Leimungsergebnis komplett zu eliminieren. Es hat sich zusätzlich herausgestellt, dass das ASA Leimungsergebnis extrem vom pH-Wert des Stoffsystems abhängt. So wird durch eine Überschreitung von pH 7 vom sauren ins basische das Leimungsergebnis signifikant abgeschwächt. Bei der Erarbeitung des Einflusses der Trocknungsart und Trocknungsenergie hat sich gezeigt, dass das Leimungsergebnis sehr stark von der eingebrachten Trocknungsenergie und der Trocknungszeit abhängt. So wurde durch niedrigere Temperaturen und hohe Trockenzeit höhere Leimungswirkung erreicht als durch hohe Trocknungstemperaturen und geringe Trocknungszeit. Diese Versuche verdeutlichen, dass das ASA eine gewisse Zeit zum Spreiten benötigt und diese nicht 100%ig durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur kompensiert werden kann. Die Analyse der Alterungsbeständigkeit hat ergeben, dass das Leimungsergebnis von ASA eine hohe Sensibilität gegen alterungsbedingte Prozesse zeigt. So ist zu beobachten, dass die Leimungswirkung über die Alterungszeit signifikant, bis zum kompletten Zusammenbruch abnimmt.

Im Rahmen der Verfolgung des Ziels zur Erstellung einer optischen Lokalisationsmethode von ASA im Blattverbund ist es gelungen, eine reproduzierbare und robuste Methode, basierend auf konfokaler Weißlichtmikroskopie zu entwickeln. Diese Methode ermöglicht es bei 100-facher optischer Auflösung Agglomerate aus angefärbtem ASA zu lokalisieren. Für die Anfärbung des ASA wird hierbei ein inerte roter Di-Azo-Farbstoff (Sudan Rot 7B) in einem speziellen Verfahren in das ASA eingemischt. Die Lokalisation mittels Mikroskopie verläuft voll automatisiert durch eine 12-face Messung eines $8650 \mu\text{m}^2$ großen Blattareals mit einer minimalen Agglomerat Auflösung von 500 nm. Die finale Auswertung des Agglomerationsverhaltens erfolgt anschließend über eigens entwickelte Bildbearbeitungs- und Filterschritte und liefert dabei die Ergebnisse Gesamttagglomerationsfläche (Agg_A [%]), Anzahl der Agglomerate (Aggl_N [n/mm^2]) und durchschnittliche Agglomeratgröße (Aggl_AV [μm^2]).

Die Ergebnisse der anschließend durchgeführten Korrelationsanalyse zwischen Leimungswirkung und Agglomerationsverhalten hat ergeben, dass die Leimungswirkung von der physikalischen Verteilung des ASA im Blattverbund abhängt. So wurde gezeigt, dass eine homogene Verteilung mit geringerem Ausmaß an Agglomerationen zu einer höheren Leimungswirkung führt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die zur Leimungswirkung führenden Mechanismen der ASA Leimung signifikant vom Verteilungsverhalten des ASA im Blattverbund abhängt und dieses durch die molekulare Mobilität des ASA dynamischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Diese Erkenntnisse unterstützen die Theorien zu Leimungsreversion, Migration und Leimungsreaktivierung.

Das finale Ziel der Optimierung der Leimungswirkung im industriellen Maßstab und der damit verbundenen Reduktion des Leimungsmittelverbrauches konnte im letzten Schritt verwirklicht werden. Das hierbei implementierte Prinzip basiert auf einer Modifizierung der Emulsion durch Einbringung von kationischen Additiven. Im Detail wird hierbei der Emulgierprozess durch Einbringung von PAAE in die Emulgierstärke vor der eigentlichen Emulgierung modifiziert. Somit wird das PAAE im Schutzkolloid als Booster-Additiv zusammen mit dem ASA auf die Faser gebracht. Dort unterstützt es den Spreitungsprozess und optimiert so die Leimungswirkung. Durch diesen Ansatz gelang es in ersten Versuchen im industriellen Maßstab, die Leimungsmittelmenge um bis zu 50% bei verbesserten Kartoneigenschaften, verbesserter Alterungsbeständigkeit und gleichbleibender Leimungswirkung zu reduzieren. Bisher waren hierdurch Einsparungen von ~ 50% möglich.

Abschließend gelang es anhand der Gesamtheit der erhobenen Daten und des zugewonnen Wissen ein neuartiges Erklärungsmodell für die Mechanismen der ASA Leimung zu entwickeln. Dieses basiert auf der Leimungsentwicklung durch die Schritte der Fixierung, der Spreitung und der Molekülorientierung.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XIV
Formelverzeichnis	XV
Abkürzungsverzeichnis	XVI
Ausgangssituation	1
Projektziel	2
1 Projektspezifische Zusammenfassung	3
1.1 Arbeitspakete	3
1.1.1 Arbeitspaket 1: Auswertung der aktuellen Literatur	3
1.1.1.1 Durchgeführte Arbeiten	5
1.1.1.2 Erzielte Ergebnisse	5
1.1.2 Arbeitspaket 2: Untersuchungen zur Bildung von Nebenprodukten und zur Leimungsmittelretention	5
1.1.2.1 Durchgeführte Arbeiten	6
1.1.2.2 Erzielte Ergebnisse	7
1.1.3 Arbeitspaket 3: Untersuchungen zur Leimungsmittelorientierung	7
1.1.3.1 Durchgeführte Arbeiten	8
1.1.3.2 Erzielte Ergebnisse	8
1.1.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen zur Leimungsmittelretention	8
1.1.4.1 Durchgeführte Arbeiten	9
1.1.4.2 Erzielte Ergebnisse	9
1.1.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung einer reproduzierbaren Referenzblattbildung	9
1.1.5.1 Durchgeführte Arbeiten	9
1.1.5.2 Erzielte Ergebnisse	10
1.1.6 Arbeitspaket 6: Verifizierung der Möglichkeiten zur Reduktion von Leimungsmitteln im Labormaßstab	10
1.1.6.1 Durchgeführte Arbeiten	10
1.1.6.2 Erzielte Ergebnisse	11
1.1.7 Arbeitspaket 7: Übertragung der Ergebnisse in die Praxis	11
1.1.7.1 Durchgeführte Arbeiten	11
1.1.7.2 Erzielte Ergebnisse	11

1.1.8	Arbeitspaket 8: Abschlussbericht	12
1.2	Verwendung der Zuwendung.....	12
1.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	13
1.4	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	13
1.4.1	Konkrete Beschreibung der bereits durchgeführten Transfermaßnahmen im Förderzeitraum.....	13
1.4.2	Konkrete Beschreibung der noch geplanten Transfermaßnahmen:	18
1.5	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Projektergebnisse (insbesondere für KMU)	19
1.5.1	Wissenschaftlich-technischer Nutzen der Projektergebnisse	19
1.5.2	Wirtschaftlicher Nutzen der Projektergebnisse.....	20
2	Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung	21
2.1	Theoretischer Teil	21
2.1.1	Die Moderne Papierindustrie am Beispiel Deutschlands.....	21
2.1.2	Rohmaterialien für die Papier und Kartonindustrie	23
2.1.3	Leimen von Papier und Karton.....	25
2.1.3.1	Einführung	25
2.1.3.2	Definition der Leimung	26
2.1.3.3	Der globale Markt der geleimte Papier- und Kartonsorten, sowie der dafür benötigten Leimungsmittel.....	28
2.1.3.4	Physikalische und chemische Hintergründe der Benetzungs- und Penetrationsmechanismen	30
2.1.3.4.1	Benetzung	31
2.1.3.4.2	Penetration	32
2.1.3.5	Oberflächen- und Masseleimung	35
2.1.3.6	Leimungsmittel.....	36
2.1.3.6.1	Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid (ASA)	37
2.1.3.6.2	Harzleim	37
2.1.3.6.3	Alkyl Keten Dimer (AKD)	41
2.1.3.6.4	Polymere Leimungsmittel (PLM).....	44
2.1.4	Bestimmung der Leimungswirkung	46
2.1.4.1	Wasseraufnahme nach Cobb	46
2.1.4.2	Messung des Kontaktwinkels.....	47
2.1.4.3	Ultraschallpenetrationsmessung (Penetration Dynamics Analysis).....	48
2.1.4.4	Weiter qualitative Messmethoden zur Bestimmung der Leimungswirkung	50
2.1.5	Bestimmung der Leimungsmittel-Art (qualitative Analyse) und Bestimmung des Leimungsmittel-Gehaltes (quantitative Analyse).....	50

2.1.5.1	Zerstörungsfreie Methoden	51
2.1.5.2	Nicht-zerstörungsfreie Methoden	51
2.1.6	Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid	52
2.1.6.1	Chemischer Aufbau und Herstellung von ASA.....	53
2.1.6.2	Reaktionsmechanismus der ASA Leimung	55
2.1.6.3	ASA Anwendung	58
2.1.6.3.1	Emulgierung.....	58
2.1.6.3.2	Dosierung.....	60
2.1.6.4	Mechanistische Schritte der ASA Leimung.....	61
2.1.7	Physiko-Chemische Aspekte während der Reaktivleimung mit ASA... 62	
2.1.7.1	Reaktionsplausibilität.....	63
2.1.7.1.1	Edukt-Produkt Bilanz / Reaktionskinetik.....	63
2.1.7.1.2	Energetische Betrachtung.....	65
2.1.7.1.3	Reaktionssterik	66
2.1.7.2	Leimungsmittelmobilität und deren Folgen	67
2.1.7.2.1	Leimungsmittellorientierung	67
2.1.7.2.2	Intra-Molekulare Orientierung	68
2.1.7.2.3	Leimungsmittel Agglomeration	68
2.1.7.2.4	Leimungsreversion / Leimungsschwund / Fugitive Sizing	69
2.1.7.2.5	Leimungsmittel Migration	70
2.1.7.2.6	Leimungs Reaktivierung / Leimungsmittel Reorientierung	71
2.1.8	Wechselwirkungen während der Leimung	72
2.1.9	Einschränkungen der verfügbaren Leimungsanalyse Ansätze	73
2.1.10	Optische ASA Lokalisation	74
2.1.10.1	Generelle Hintergründe	75
2.1.10.2	Konfokal Mikroskopie	75
2.1.10.2.1	Grundprinzip	75
2.1.10.2.2	Möglichkeiten, Vorteile und Anwendbarkeit der Konfokal Mikroskopie für Papierkomponenten Analyse	77
2.1.10.3	Anfärben.....	78
2.2	Diskussion der Ergebnisse.....	79
2.2.1	ASA Lokalisation im Blattverbund.....	79
2.2.1.1	Anfärbung.....	79
2.2.1.1.1	Farbstoffauswahl.....	80
2.2.1.1.2	Evaluierung der ASA/Farbstoff Gemische.....	81
2.2.1.1.2.1	Maximale Farbstoff Löslichkeit in ASA.....	81

2.2.1.1.2.2	Dünnschichtchromatographie	83
2.2.1.1.2.3	FTIR-Spektroskopie	84
2.2.1.2	Evaluation der D-ASA Emulsion	84
2.2.1.3	Papierchromatographie der D-ASA und F-ASA Mischungen	85
2.2.1.4	Ermittlung der Leimungseffizienz von D-ASA im Vergleich zu ASA.....	86
2.2.1.5	Die ASA Lokalisations-Methode.....	87
2.2.1.5.1	Die Korrelation zwischen ASA Verteilung und Agglomeration .	88
2.2.1.5.2	Messeinstellungen	88
2.2.1.5.3	Automatisierte Lokalisation.....	90
2.2.1.5.3.1	Automatisierte Lokalisation / Mikroskopie Einstellungen	90
2.2.1.5.3.2	Automatisierte Lokalisation / Bildverarbeitung	90
2.2.1.5.4	Ergebnisinterpretation und Beispielergebnisse	93
2.2.1.5.5	Reproduzierbarkeit	93
2.2.1.6	RK-Blatt Mapping Versuche.....	95
2.2.1.7	Lokalisations-Methoden Validierungsansätze.....	98
2.2.1.7.1	Raman Spektroskopie	98
2.2.1.7.2	Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie	98
2.2.1.7.3	Photobleichung.....	99
2.2.2	Leimungswirkung-Beeinflussende Faktoren.....	100
2.2.2.1	ASA Typ.....	101
2.2.2.2	Emulsions-Parameter	103
2.2.2.2.1	Anteil an hydrolysiertem ASA	103
2.2.2.2.2	ASA/Stärke Verhältnis	104
2.2.2.2.3	Emulsionsalter	105
2.2.2.3	Stoff-Parameter.....	106
2.2.2.3.1	Langfaser zu Kurzfaser Verhältnis.....	106
2.2.2.3.2	Rohstoff Art.....	107
2.2.2.3.3	SR-Wert.....	108
2.2.2.3.4	Füllstoff Art und Dosierung	110
2.2.2.4	Prozess Parameter	112
2.2.2.4.1	Blattbildungstemperatur.....	112
2.2.2.4.2	Blattbildungs pH-Wert.....	113
2.2.2.4.3	Blattbildungs Leitfähigkeit.....	114
2.2.2.4.4	Blattbildungs Wasserhärte.....	114
2.2.2.4.5	Scherrate	115

2.2.2.4.6	ASA Einwirkzeit.....	117
2.2.2.4.7	Dosierort und Dosierreihenfolge	118
2.2.2.4.8	Trocknungs-Art und Trocknungs-Intensität	119
2.2.2.4.9	Probenalterung	120
2.2.3	Lokalisationsverhalten beeinflussende Faktoren	121
2.2.3.1	Einfluss des SR-Wertes.....	121
2.2.3.2	Blattbildungs Leitfähigkeit.....	123
2.2.3.3	Wasserhärte	124
2.2.3.4	Retentionsmittel (PAM)	125
2.2.3.5	Kontaktrocknung	126
2.2.3.6	Beschleunigte Probenalterung	127
2.2.4	Haupt-Optimierungsansatz	129
2.2.4.1	Optimierung der Charakteristiken der Leimungswirkung.....	129
2.2.4.2	Emulsionsmodifikation.....	131
2.2.4.2.1	Laborversuche	132
2.2.4.2.2	VPM Versuche	133
2.2.4.2.3	Industrie Versuche	134
2.2.4.2.4	Korrelation zwischen Leimungsoptimierung und Agglomerationsverhalten am Beispiel von PAAE als Promoteradditiv	138
2.2.5	Ganzheitlicher Ansatz zur Mechanismus Erklärung der Reaktivleimung mit ASA.....	139
2.3	Experimenteller Teil	141
2.3.1	Charakterisierung der Methoden, Messungen und Chemikalien für die optische Lokalisation von.....	141
2.3.1.1	Charakterisierung der verwendeten Chemikalien.....	141
2.3.1.1.1	Herstellung des angefärbten ASA.....	141
2.3.1.1.2	Dünnschichtchromatographie	142
2.3.1.1.3	Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie	142
2.3.1.1.4	ASA Emulgierung.....	142
2.3.1.1.5	Paper Chromatographie.....	143
2.3.1.1.6	Partikelgrößen Messung	144
2.3.1.2	Optische Analyse der ASA Agglomerate.....	144
2.3.1.2.1	Mikroskopie.....	144
2.3.1.2.2	Automatisierte Analysis.....	147
2.3.1.2.2.1	Adobe Photoshop.....	147
2.3.1.2.2.2	Adobe Illustrator	148

2.3.1.2.3	Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie	150
2.3.2	Charakterisierung der verwendeten Methoden und Materialien	150
2.3.2.1	Stoff und Papier-, bzw. Kartoneigenschaften	150
2.3.2.1.1	pH-Wert-, Leitfähigkeit- und Temperaturmessung	150
2.3.2.1.2	Stoffdichte- und Trockengehaltmessung	150
2.3.2.1.3	Entwässerungswiderstand Messung (Schopper-Riegler)	151
2.3.2.1.4	Flächengewicht Messung	151
2.3.2.1.5	Ultraschall Penetrations Messung	151
2.3.2.1.6	Kontaktwinkel Messung	152
2.3.2.1.7	Cobb Messung	152
2.3.2.1.8	Porosität Messung	152
2.3.2.1.9	Zugfestigkeit Messung	152
2.3.2.1.10	Stoff Aufbereitung	152
2.3.2.1.11	Labor Mahlung (Laborholländer)	152
2.3.2.1.12	RDA Blattbildung	153
2.3.2.1.13	Additivdosierung	154
2.3.2.1.14	Kontaktrockung	155
2.3.2.1.15	Heißluftbehandlung	155
2.3.2.1.16	Künstliche Probenalterung	155
2.3.2.1.17	Herstellung von hydrolysiertem ASA	155
2.3.2.1.18	Versuchspapiermaschine	155
2.3.2.1.19	Industrie Kartonmaschine	157
2.3.3	Charakterisierung der verwendeten Materialien	158
2.3.3.1	Faserstoffe	158
2.3.3.1.1	Idealstoffsystem	158
2.3.3.1.2	OCC Faserstoff	159
2.3.3.1.3	DIP Faserstoff	159
2.3.3.2	Füllstoffe	159
2.3.3.3	Chemische Additive	160
2.3.3.3.1	ASA	160
2.3.3.3.2	Stärken	160
2.3.3.3.3	Retentionsmittel	160
2.3.3.3.4	Polyaluminium Komponenten	161
2.3.3.3.5	Nassfestmittel	161
2.3.3.4	Charakterisierung der verwendeten Additive	162
2.3.3.4.1	Bestimmung des Feststoffgehaltes	162

2.3.4	Beschreibung der verwendeten, vertieften Daten Analyseansätze und Visualisierungsmethoden.....	162
2.3.4.1	Statistische Versuchsplanung	162
2.3.4.2	Kontur Plots.....	164
2.3.4.3	Box-Whisker Plots	165
2.4	Zusammenfassung.....	166
2.5	Literatur	170