

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **81107478.0**

⑤① Int. Cl.³: **D 21 H 3/56, D 21 D 3/00**

㉔ Anmeldetag: **21.09.81**

③① Priorität: **22.10.80 DE 3039762**

⑤① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **28.04.82**
Patentblatt 82/17

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE**

⑦② Erfinder: **Pfohl, Sigberg, Dr., Am Maulbeerstueck 14,
D-6720 Speyer (DE)**
Erfinder: **Weinle, Werner, Am Hang 15,
D-6943 Birkenau-Reisen (DE)**
Erfinder: **Zehner, Peter, Dr., Erich-Kaestner-Strasse 15,
D-6700 Ludwigshafen (DE)**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Nassfestigkeit.**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Naßfestigkeit, bei dem man Melamin-Formaldehyd-Harzkolloide zum Papierstoff angibt, die durch kontinuierliches Mischen einer 40- bis 80%igen wäßrigen Lösung eines gegebenenfalls modifizierten Melamins mit Wasser und Säure in einer Mischungszone bei turbulenter Strömung, einer Temperatur von 40 bis 110°C, einem pH-Wert von 2 bis 4 und einer Verweilzeit von der Mischungszone bis zur Zugabestelle zum Papierstoff von 1 bis 300 Sekunden erhältlich sind, wobei der Feststoffgehalt der Melamin-Formaldehyd-Harz-kolloid-Lösung etwa 5 bis 20 Gew.-% beträgt, und anschließend den Papierstoff auf der Papiermaschine entwässert.

EP 0 050 223 A1

Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher
Naßfestigkeit

Es ist seit langem bekannt, kolloidale wäßrige Lösungen
5 von Melamin-Formaldehyd-Harzen, die durch Lösen eines ge-
gebenenfalls modifizierten Methylolmelamins in wäßriger
Säure und Altern der gebildeten Lösung hergestellt wer-
den, zur Erhöhung der Naßfestigkeit von Papier dem Papier-
stoff zuzusetzen. Der pH-Wert der Harzkolloidlösungen
10 liegt in dem Bereich von 0,5 bis 5, der Feststoffgehalt
beträgt max. 15 Gew.-%. Bei höherem Feststoffgehalt werden
die Harzkolloidlösungen instabil.

Aus der DE-AS 10 90 078 ist es bekannt, die Wirksamkeit
15 von Melamin-Formaldehyd-Harzkolloiden durch Zusatz von
Formaldehyd und anschließendes Altern der erhaltenen Lö-
sungen zu verbessern. Hierdurch wird eine Erhöhung der Naß-
festigkeit des Papiers erzielt. Bei den bisher bekannten
Verfahren zur Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harz-
20 kolloiden ist es unumgänglich, die Lösungen nach Zugabe
einer Säure eine bestimmte Zeit, in der Regel 3 bis
12 Stunden, altern zu lassen, bevor die Lösungen als Naß-
festigkeitsmittel bei der Papierherstellung eingesetzt
werden können. Um die angesäuerten Melamin-Formaldehyd-
25 -Harzkolloide altern zu lassen, benötigt man in der Praxis
Lagertanks. Bei der diskontinuierlichen Herstellung der
Melamin-Formaldehyd-Harzkolloide ist man außerdem immer
gezwungen, einen Kompromiß zwischen der Wirksamkeit der
Harzkolloide und der Lagerstabilität der kolloidalen Lö-
30 sungen einzugehen. Versucht man z.B., die Reifezeit durch
Veränderung des pH-Wertes bzw. der Temperatur herabzu-
setzen, so fällt die Wirksamkeit der gereiften Lösung nach
kurzer Zeit ab.

35 Ks/BL

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Naßfestigkeit durch Zusatz von Melamin-Formaldehyd-Harzkolloiden zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs auf der Papiermaschine aufzu-
5 zeigen, bei dem man nicht mehr gezwungen ist, die Melamin-Formaldehyd-Harzkolloide über einen längeren Zeitraum zu altern, so daß Lagertanks entfallen und bei dem man die Wirksamkeit der Harzkolloid-Lösungen leicht einstellen kann.

10

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als Melamin-Formaldehyd-Harzkolloide ein Produkt einsetzt, das durch kontinuierliches Mischen einer 40 bis 80 %igen wäßrigen Lösung eines gegebenenfalls modifizierten Mel-
15amins mit Wasser und Säure in einer Mischungszone bei turbulenter Strömung, einer Temperatur von 40 bis 110°C, einem pH-Wert von 2 bis 4 und einer Verweilzeit von der Mischungszone bis zur Zugabestelle zum Papierstoff von 1 bis 300 Sekunden erhältlich ist, wobei der Feststoffgehalt der Melamin-Formaldehyd-Harz-kolloid-Lösung etwa 5 bis
20 20 Gew.-% beträgt.

Da nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hochkonzentrierte, gegebenenfalls modifizierte Melamin-Lösungen, vorzugsweise
25 60 bis 70 %ige wäßrige Lösungen, verwendet werden, erzielt man gegenüber bekannten Verfahren eine entscheidende Verringerung von Transportkosten. Zur Herstellung der Harz-kolloidlösungen kommen alle bisher dafür verwendeten Me-thylolmelamine sowie die modifizierten Methylolmelamine in
30 Betracht. Vorzugsweise verwendet man solche Methylol-melamine, bei denen das Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd 1:2 bis 1:6 beträgt. Die Herstellung wäßriger Lösungen von Methylolmelaminen und den entsprechenden mo-difizierten Methylolmelaminen ist bekannt. Üblicherweise
35 erhitzt man zur Herstellung von Methylolmelaminen eine

wäßrige Lösung von Melamin auf Temperaturen zwischen 70 und 95°C und fügt Formaldehyd, z.B. Formalin oder Paraformaldehyd, zu. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wird in der Regel auf Werte zwischen 7,5 und 11 eingestellt. Die

5 Methyloilmelamine sind bekanntlich im alkalischen pH-Bereich stabil. Sie können sehr leicht im sauren pH-Bereich mit Alkoholen verethert werden. Vorzugsweise verwendet man für die Veretherung Methanol, Ethanol und n- oder iso-Propanol oder n- oder iso-Butanol. Besonders einfach und

10 daher auch bevorzugt ist die Veretherung mit Methanol. Es ist möglich, die Methyloilmelamine teilweise oder vollständig zu verethern. Die dabei entstehenden Produkte können 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 5 Ethergruppierungen enthalten. Nach der Veretherung wird der pH-Wert der wäßrigen Lösung

15 auf Werte oberhalb von 7 eingestellt, damit eine Kondensation unterbunden wird. Die gegebenenfalls veretherten Methyloilmelamine werden bereits in hoher Konzentration hergestellt, z.B. als 40 bis 80 %ige wäßrige Lösung. Sie können auch durch Aufkonzentrieren verdünnter Lösungen

20 erhalten werden. Die hochkonzentrierten modifizierten Methyloilmelaminlösungen können auch mit Alkalisulfiten, Alkalibisulfiten bzw. mit Aminen modifiziert sein. Das Molverhältnis von Methyloilmelamin zu Sulfit bzw. Bisulfit liegt bevorzugt in einem Bereich von 1:0,5 bis 1:5. Als

25 Amine kommen hauptsächlich Ammoniak, primäre und sekundäre Alkylamine, Di- und Polyamine sowie z.B. Mono-, Di- und Triethanolamin in Frage. Das Molverhältnis von Methyloilmelamin zu Amin liegt hier bevorzugt in einem Bereich von 1:0,5 bis 1:5.

30 Die konzentrierte wäßrige Lösung des gegebenenfalls modifizierten Methyloilmelamins wird in einer Mischungszone durch Hinzufügen von Wasser und einer Säure - wobei ein Reaktionspartner schon zuvor im Wasser vorgemischt sein

35 kann - bei einer Temperatur von 40 bis 110°C, vorzugswei-

se 70 bis 90°C, kontinuierlich gemischt, so daß einem nachgeschalteten ebenfalls kontinuierlich durchflossenen Verweilzeit-Gefäß die Polykondensation des gegebenenfalls modifizierten Methylolmelamins innerhalb kürzester Zeit
5 abläuft. Bei Temperaturen oberhalb 100°C muß in Druckapparaturen gearbeitet werden.

Zum kontinuierlichen Mischen der beiden Reaktionspartner - oder wenn einer schon mit Wasser vorgemischt ist,
10 nur des einen Reaktionspartners, vorzugsweise die Säure - muß in kürzester Zeit eine homogene Lösung - ohne Konzentrationsgradienten - hergestellt werden, da wegen der hohen Reaktionsbeschleunigung im Bereich geringer Säurekonzentrationen das gegebenenfalls modifizierte Methylolmelamin
15 innerhalb von wenigen Sekunden zu einem unlöslichen Harz polymerisieren würde.

Das Mischen geschieht deshalb in Mischgeräten mit geringem Mischvolumen. Die Mischungskomponenten durchlaufen die
20 Mischungszone mit hoher turbulenter Strömung. Unter diesen Bedingungen wirken hohe Energiedichten auf die miteinander zu vermischenden Komponenten ein. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich z.B. folgende gebräuchliche Mischvorrichtungen:

25

a) Strahlmischer - Mischen mit schnellem Flüssigkeits-treibstrahl; wozu vorzugsweise das Wasser bzw. die wäßrige, gegebenenfalls modifizierte Methylolmelaminlösung verwendet wird,

30

b) In-line-Mischer (in Rohrleitung eingebauter Propeller-Mischer),

35

c) Statische Mischer und

d) Rotor - Stator - Mischer.

5 Vorzugsweise wird das Mischen der Reaktionskomponenten mit dem Wasser in einem Strahlmischer vorgenommen, der in einen nachgeschalteten Verweilzeitraum - als Reaktionsrohr oder -behälter ausgeführt - eirmündet.

10 Zum Einbringen der erforderlichen Mischenergie in den Strahlmischer wird das Wasser, vorzugsweise die mit dem Wasser vorgemischte, gegebenenfalls modifizierte Methylo-
melaminlösung verwendet, indem es als Treibstrahl mit
15 turbulenter Strömung bei Geschwindigkeiten von 5 bis 50 m/s, vorzugsweise 10 bis 20 m/s, durch die Düse des Strahlmischers gegeben wird. Die Energiedichte in der Mischungszone beträgt mindestens 20 kW/m^3 und liegt vorzugsweise oberhalb von 50 kW/m^3 .

20 Die Harzlösung kann, wenn sie nicht bereits mit dem Wasser vorgemischt ist, ebenso wie die Säure, die zum Starten der Kondensationsreaktion benötigt wird, sowohl durch die Düse - die in diesem Fall als Mehrstoffdüse ausgebildet ist -, als auch mit gesonderten Einleitungsrohren neben
25 der Düse oder seitlich am Mischrohr auf der Höhe der Düse zugeführt werden.

Durch Impulsaustausch zwischen dem Treibstrahl und der ihn umgebenden Reaktionslösung kommt es zu einer schnellen und
30 intensiven Durchmischung des als Rohr ausgebildeten Mischraumes. Die Durchmesserhältnisse von d_{Rohr} zu $d_{\text{Treibstrahl}}$ betragen 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 6; die Länge des Rohres verhält sich zum Durchmesser des Rohres
 $l_{\text{Rohr}}/d_{\text{Rohr}} = 5 \text{ bis } 20$.

35

Die Komponenten verlassen das Rohr homogen gemischt. Aufgrund der kurzen Mischzeit und der mit den Mischvorrichtungen eingetragenen hohen Energiedichte von 50 bis 7000, vorzugsweise 50 bis 2000 kW/m³, ist es möglich, die erforderliche Reaktionszeit bis zur optimalen Reifung durch Einstellen geeigneter Reaktionsbedingungen (pH von 3 bis 4, Temperatur von 40 bis 110°C) auf 1 bis 300 Sekunden zu verkürzen, ohne Störungen durch Flockenbildung bei zu weit fortgeschrittener Kondensation bzw. durch Wirksamkeitsverlust bei zu kurzer Verweilzeit zu erhalten.

Die Reifung - Polykondensation des gegebenenfalls modifizierten Methylolmelamins - geschieht in der Mischungszone sowie dem nachgeschalteten Verweilzeitraum, vorzugsweise in einem mit dem Strahlmischer integrierten und turbulent durchströmten Reaktionsrohr. Nach Verlassen der Mischvorrichtung durchläuft die homogen gemischte Lösung - unabhängig von der verwendeten Mischvorrichtung - ein Rohr oder zusätzlich einen Behälter in dem die erwünschte Verweilzeit erreicht wird. Die erforderliche Verweilzeit beträgt je nach Reaktionsbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Konzentration und Art des gegebenenfalls modifizierten Methylolmelamins) wenige Sekunden bis mehrere Minuten, vorzugsweise 15 Sekunden bis 1 Minute.

Um die notwendige Temperatur während des Mischungsvorgangs einzustellen, kann man entweder alle zu mischenden Komponenten vorher auf diese Temperatur erhitzen bzw. man erhitzt nur das zum Verdünnen verwendete Wasser und zwar dann auf eine höhere Temperatur, so daß die Temperatur während des Mischens in dem angegebenen Bereich liegt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man Dampf in das Verdünnungswasser einleitet.

Als Säuren verwendet man vorzugsweise Salzsäure und Phosphorsäure bzw. Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

- 5 Man erhält eine hochwirksame Melamin-Formaldehyd-Harz-kolloidlösung mit einem Feststoffgehalt von etwa 5 bis 20 Gew.-%, die direkt zum Papierstoff zudosiert bzw. nach einer weiteren kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verdünnung mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 1:20
10 zur Papierstoffsuspension gegeben wird. Die so hergestellten Kolloidlösungen sind wirksam und werden vorzugsweise direkt nach Verlassen der Mischungsapparatur verwendet. Sie können auch einige Stunden gelagert werden, verlieren jedoch nach längerer Zeit an Wirksamkeit als Naßverfestigungs-
15 mittel.

- Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die Trockenreißlänge wurde gemäß
20 DIN 53 112, Blatt 1, und die Naßreißlänge gemäß DIN 53 112, Blatt 2, bestimmt. Die Laugenfestigkeit des Papiers wurde entsprechend der Arbeitsweise für die Naßreißlänge ermittelt, wobei jedoch die genormten Papierstreifen nicht in Wasser, sondern in 3 %iger Natronlauge
25 5 Minuten bei 80°C gelagert wurden.

Herstellung einer veretherten Methylolmelaminlösung in Wasser:

- 30 127 Teile (ca. 1 Mol) Melamin wurden mit 365 Teilen einer 37 %igen wäßrigen Lösung von Formaldehyd (ca. 4,5 Mol CH_2O) gemischt. Die Mischung wird mit Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt und auf 70°C erhitzt, bis das gesamte Melamin völlig in Lösung gegangen ist. Man läßt weitere
35 5 Minuten bei 70°C nachreagieren und gibt anschließend

640 Teile (ca. 20 mol) an Methanol zu. Mit Phosphorsäure wird nun der pH-Wert der Lösung auf ca. 4,0 eingestellt und 30 Minuten lang die Temperatur bei 40°C gehalten. Nach Erhöhung des pH-Wertes auf ca. 7 mit Natronlauge wird
5 anschließend die Lösung unter Vakuum (ca. 10 mbar) bei 60°C auf einen Feststoffgehalt von 70 % aufkonzentriert und dann schnell auf 20°C abgekühlt. Die 70 %ige wäßrige Lösung weist eine Viskosität von ca. 500 mPas (Brookfield, 20¹/min) auf und ist unendlich mit Wasser mischbar.

10

Beispiel 1

226 kg/h Wasser von 80°C und 38,3 kg/h 70 %ige wäßrige Lösung des oben beschriebenen veretherten Methylolmelamins und 3,8 kg/h konzentrierte Salzsäure (37 %ig) wurden mit
15 einem Strahlmischer bestehend aus einer Zweistoffdüse mit einem Durchmesser der inneren Bohrung von 2 mm und einem Ringspalt mit einer Spaltbreite von 1 mm, die in ein Mischrohr mündete mit 100 mm Länge und 20 mm Durchmesser
20 und einer Prallplatte im Abstand von 85 mm von der Düsenmündung kontinuierlich in der Weise gemischt, daß das Wasser als Treibstrahl durch die innere Bohrung mit einer Strahlgeschwindigkeit von 20 m/s (turbulente Strömung) gegeben wurde. Durch den Ringspalt wurde die veretherte
25 Methylolmelaminlösung und die konzentrierte Salzsäure durch einen seitlich am Mischrohr auf der Höhe der Düsenmündung angebrachten Stutzen zudosiert.

In dem als Rohr ausgeführten Mischraum wurden die Komponenten intensiv und schnell zu einer homogenen Lösung ge-
30 mischt. Die Energiedichte im Mischraum betrug 470 kW/m³. Zur Vervollständigung der Polykondensation (Reifung) war ein Verweilzeitraum in Form eines Reaktionsrohres am Mischrohr angeschlossen. Das Reaktionsrohr hatte einen Innendurchmesser von 10 mm und eine Länge von 30 m. Die
35 Verweilzeit der Reaktionsmischung in der Mischungszone und

dem nachgeschalteten Reaktionsrohr bis zur Zugabestelle zum Papierstoff betrug 30 Sekunden, die Temperatur 75°C und der pH-Wert der Mischung 3,0.

Man erhielt auf diese Weise eine 10 %ige Harzkolloidlösung, die entsprechend einer Dosiermenge von 5 % Harzkolloidlösung, bezogen auf trockenes Fasermaterial, direkt zum Papierstoff einer Langsiebversuchspapiermaschine mit einer Arbeitsbreite von 75 cm gegeben wurde. Die Arbeitsschwindigkeit der Papiermaschine betrug 66 m/min. Das Papier bestand aus gebleichtem Sulfit-Zellstoff und hatte ein Flächengewicht von 60 g/m². Der pH-Wert der Stoffsuspension wurde durch Zusatz von 2 % Aluminiumsulfat und durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure auf einen Wert von 4,5 eingestellt. Der Mahlgrad betrug 35°SR. Der Papiermaschine wurden 3 kg/min des Sulfitzellstoffs zugeführt. Die Eigenschaften des erhaltenen Papiers sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 2

148,3 kg/h Wasser von 80°C wurden mit 28,8 kg/h 70 %iger wäßriger Lösung des oben beschriebenen veretherten Methylolmelamins auf der Saugseite einer Kreiselpumpe kontinuierlich zugegeben, in der Pumpe gemischt und in einen Strahlmischer durch eine 1-Stoff-Düse mit 2 mm-Bohrung mit einer Strahlgeschwindigkeit von 15 m/s (turbulente Strömung) entsprechend einer Energiedichte von 200 kW/m³ gedüst. 2,8 kg/h konzentrierte Salzsäure wurden in den wie im Beispiel 1 angegebenen Mischraum zudosiert. Das Reaktionsrohr hatte dieselben Abmessungen wie im Beispiel 1. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung bis zur Zugabestelle zum Papierstoff betrug 50 Sekunden, die Temperatur 75°C und der pH-Wert der Mischung 3,0.

Von dieser 10 %igen Harzkolloidlösung wurden der Papiermaschine bei gleichem Stoffeinsatz wie in Beispiel 1 angegeben, 10 %, bezogen auf trockenes Fasermaterial, zudosiert. Die Eigenschaften des so erhaltenen Papiers sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 1

In einem 250 l fassenden beheizbaren Behälter der mit einem Rührer ausgerüstet war, wurden 84,5 kg Wasser auf eine Temperatur von 40°C erwärmt. Man hielt die Temperatur konstant und gab 1,4 kg konzentrierte Salzsäure (37 %ig) zu und nachdem eine verdünnte Säurelösung entstanden war, 14,3 kg der oben beschriebenen 70 %igen wäßrigen Lösung des veretherten Methylolmelamins. Um die Reaktionspartner zu durchmischen wurde die Lösung mit einer Energiedichte von 0,4 kW/m³ gerührt. Das Durchmischen war nach etwa 5 Minuten beendet.

Danach wurde der Rührer abgestellt und die Mischung 3 Stunden bei einer Temperatur von 40°C gealtert. Der pH-Wert der Mischung betrug 2,2.

Um die Melaminformaldehyd-Harzkolloidlösung als Naßfestigkeitsmittel zu prüfen, wurde das Harzkolloid in einer Menge von 150 g/min (entsprechend 5 %) bezogen auf trockenes Fasermaterial dem Papierstoff zugesetzt. Der pH-Wert der Stoffsuspension wurde mit 2 % Aluminiumsulfat und zusätzlich mit verdünnter Schwefelsäure auf einen Wert von 4,5 eingestellt. Diese Stoffsuspension mit einem Mahlgrad von 35°SR wurde auf der in Beispiel 1 beschriebenen Papiermaschine bei einer Geschwindigkeit von 66 m/min entwässert. Ca. 3 kg/min eines Papiers aus gebleichtem Sulfitzellstoff mit einem Flächengewicht von 60 g/cm²

wurden so hergestellt. Die Eigenschaften des Papiers sind in der Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

5

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß zum Papierstoff 300 g/min entsprechend 10 %, bezogen auf das Fasermaterial, der 10 %igen Melamin-Formaldehyd-Harzkolloidlösung verwendet wurden. Die Eigenschaften des so erhaltenen Papiers sind in der Tabelle angegeben.

10

15

20

25

30

35

Tabelle 1

5	Zusatz	ohne Zusatz	10 %ige Harzkolloidlösung			
			kontinuierlich Beispiel		diskontinuierlich Vergleichs- beispiel	
			1	2	1	2
	Trockenreißlänge (m)	5040	5700	5950	5710	5900
10	Naßreißlänge (m)	80	1350	1750	1290	1700
	Naßreißlänge (m)	255	1780	2200	1690	1950
	nach Papieralterung 5 min 130°C					
15	Laugenfestigkeit (m)	0	860	1200	850	1120
	Laugenfestigkeit (m)	105	1170	1390	1100	1300
	nach Papieralterung 5 min, 130°C					
20						

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Naß-
festigkeit durch Zusatz von Melamin-Formaldehyd-Harz-
5 kolloiden zum Papierstoff und Entwässern des Papier-
stoffs auf der Papiermaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man als Melamin-Formaldehyd-Harzkolloid ein
Produkt einsetzt, das durch kontinuierliches Mischen
10 einer 40 bis 80 %igen wäßrigen Lösung eines gegebenen-
falls modifizierten Melamins mit Wasser und Säure in
einer Mischungszone bei turbulenter Strömung, einer
Temperatur von 40 bis 110°C, einem pH-Wert von 2 bis
4 und einer Verweilzeit von der Mischungszone bis zur
Zugabestelle zum Papierstoff von 1 bis 300 Sekunden
15 erhältlich ist, wobei der Feststoffgehalt der Mel-
amin-Formaldehyd-Harzkolloid-Lösung etwa 5 bis
20 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Verweilzeit der Stoffe von der Mischungszone
bis zur Zugabestelle zum Papierstoff 15 bis 60 Sekun-
den beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß die Energiedichte in der Mischungszone
mindestens 20 kW/m³ beträgt.

30

35

Awd



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0050223
EP 81 10 7478

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - A - 2 261 800 (ALLIED CHEMICAL CORP.) * Insgesamt *	1	D 21 H 3/56 D 21 D 3/00
	--		
X	FR - A - 2 446 889 (MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX) * Ansprüche 1-4,8,9,13; Seite 2, Zeile 11 - Seite 3, Zeile 3; Beispiele 2,4 *	1-3	
	--		
	DE - A - 2 309 334 (CASELLA FARBWERKE) * Ansprüche 1,4,6,7; Beispiele 1-4 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) D 21 D 3/00 D 21 H 3/52
	--		
	DE - C - 921 300 (CASELLA FARBWERKE) * Seite 1, Zeilen 1-24; Seite 2, Zeilen 32-44; Beispiel 1 *	1	
	--		
	US - A - 2 233 965 (F. STROVINK) * Insgesamt *	1-3	
	--		
DA	DE - B - 1 090 078 (AMERICAN CYANAMID)	1	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument Z: Mitglied der gleichen Patentfamilie F: für ein verwandtes Gebiet
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Name der	
Den Haag	21-01-1982	NESTBY	