



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 60734

C (45) Patentti myönnetty 10 03 1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ D 21 C 9/10

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	1941/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	15.06.73
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	15.06.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	23.12.73
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.11.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	22.06.72

Ruotsi-Sverige(SE) 8288/72

(71) Billeruds Aktiebolag, Säffle, Ruotsi-Sverige(SE)

(72) Brita Swan, Säffle, Karl Rune Gustavsson, Säffle, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä sellumassan käsittelemiseksi - Förfarande för behandling
av cellulosamassa

Keksinnön kohteena on sellumassan valkaisuaminen käsittelemällä sitä hapella alkalinen läsnäollessa ligniinin täten poistamiseksi massasta. Käsittely on ensi sijassa tarkoitettu massalle, joka on saatu tunnetulla tavalla sellutamalla puusta kasviainesta, niin että päästään ensimmäiseen ligniinin vähentämiseen. Keksinnön mukaisella käsittelyllä saadaan sitten puolivalkaistua massaa tunnetun lisäkäsittelyn jälkeen, tai se toimii valmistavana valkaisuvaiheena, kun halutaan täysvalkaistua.

Ligniini voidaan poistaa tehokkaasti ja selektiivisesti käyttämällä klooria sisältäviä valkaisuaineita, mutta nämä valkaisuaineet tuottavat jäteliuoksia, jotka on vaikeata tai käytännöllisesti katsoen mahdotonta tehdä vaarattomiksi. Parantuneen ympäristönsuojelun lisääntyneet vaatimukset ovat tuoneet esiin hapen käytön, mikä saattaisi poistaa tämän ongelman. Tämä valkaisuaine on kuitenkin vähemmän selektiivinen ja sitä voidaan sentähden käyttää ainoastaan osittaiseen ligniinin poistoon. Vaikutus selluun on voimakas, etenkin kun ligniini-pitoisuus on pieni, ja happikäsittely täytyy sentähden lopettaa suhteellisen nopeasti. Sekä taloudellisuuden että ympäristön suojelun kannalta on tärkeää jatkaa ligniinin poistamista niin pitkälle kuin suinkin, ts. alentaa

sellun hajoamisnopeutta suhteessa ligniinin hajoamisnopeuteen. Teoriassa tähän on monia mahdollisuuksia, esimerkiksi komplekseja sitovat aineet, jotka suoraan tai epäsuorasti alentavat katalyyttisesti aktiivisten raskaiden metallien vaikutuksia tai radikaaleja vastaanottavat aineet, kuten fenolit, amiinit jne. Käytännössä on huomattavaan vaikutukseen päästy pesemällä sellumassa hapolla ennen happikäsittelyä, mikä osittain poistaa raskaita metalleja. Helpompi mahdollisuus keksittiin joitakin vuosikymmeniä sitten, kun havaittiin, että hyvään tulokseen päästään lisäämällä magnesiumsuoloja. Näiden kummankin menetelmän vaikutus on kuitenkin suhteellisen rajoitettu jopa edullisimmissakin olosuhteissa. Lisäksi hapolla pesu on kallista suorittaa teollisessa mittakaavassa, kun taas magnesiumsuolojen jakaminen voi olla vaikeata, etenkin suuremmissa määrissä. Häiriöitä voi ilmaantua myös talteenottojärjestelmässä.

Nyt on keksitty, että näitä ongelmia voidaan vähentää ja selektiivisyyttä huomattavasti parantaa lisäämällä prosessiin formaldehydiä. Aineet, jotka reagoivat samalla tavalla, esimerkiksi metanoli, etanoli, isopropanoli, glyseroli, sorbitoli, muurahaishappo ja asetonit ovat myös antaneet yhtä hyviä tuloksia. Tyydyttäviä tuloksia on saatu metanolilla yhdessä formaldehydin tai muurahaishapon kanssa. Massan tulee sisältää alkalia, edullisesti 10-100 kg/tonnia massaa. Alkali voi olla natriumhydroksidi tai natriumhydroksidin ja natriumsulfidin seos, esimerkiksi seos, joka tunnetaan sulfaattikeiton valkolipeänä ja jota käytetään puun uuttamiseksi sulfaattikeittomenetelmässä. Menetelmässä happea tulisi edullisesti lisätä sellaisella nopeudella, että reaktio-kammioon muodostuu kokonaispaine, joka on 0,5-1,5 MPa. (Megapascal, 1 Pa:n ollessa 1 Newton/m²). Magnesiumsuolaa, erityisesti magnesiumsulfaattia, tulisi edullisesti lisätä massaan. Edullinen määrä on 0,5-2,0 kg tonnia kohti massaa, laskettuna magnesiumina.

Keksintöä kuvataan nyt oheisiin piirroksiin viitaten.

Kuvio 1 esittää laitetta puumassan valkaisua varten.

Kuviot 2 ja 3 ovat käyriä, jotka kuvaavat kappa-luvun ja viskositeetin välistä suhdetta.

Kuvion 1 laite käsittää pystysuoran, sylinterimäisen säiliön 40. Säiliön yläosa on yhteydessä yhdistettyyn syöttö- ja sekoituslaitteeseen 41. Puumassa tulee syöttölaitteeseen avarassa putkijohdossa 42. Massan sakeuden tulisi edullisesti olla 30 paino-%. Formaldehydiä lisätään putken 43, happea putken 44 ja höyryä putken 46 kautta. Prosessia varten tarvittava alkali voidaan lisätä sekoittimeen 41, mutta on edullista, että alkali on lisätty jo aikaisemmassa vaiheessa, jota ei kuviossa näy. Reagoimattomien kaasujen annetaan poistua putken 45 kautta. Vettä voidaan suihkuttaa säiliön yläosaan 55 putkesta 47. Avara putki säiliön yläosassa on suljettu ohuella metallikalvolla 48, joka murtuu ennalta määrättyssä sisäisessä paineessa toimien siten varaventtiilinä. Paine

voi lisääntyä massan syttymisen vaikutuksesta, koska massa, jonka sakeus on yli 35 paino-%, voi syttyä tuleen hapen läsnäollessa, erityisesti suuressa paineessa. Vaihtoehtoisesti voidaan formaldehydiä ja happea syöttää putkien 49 ja 50 kautta säiliön alaosaan. Säiliön pohjaosassa on myös putket 51 veden syöttämistä varten massan kuiva-ainepitoisuuden vähentämiseksi siten, edullisesti noin 4 paino %:iin. Sekoitin 52, jota käyttää moottori 53, tuottaa homogeenista massaa, joka poistuu säiliöstä putken 54 kautta.

Kuvioissa 2 ja 3 on numeroituja viivoja. Numerot vastaavat numerosarjoja, jotka on annettu taulukoissa, joissa seuraavien esimerkkien tulokset on esitetty. Tutkittaessa esimerkkejä on pidettävä mielessä, että formaldehydin vaikutus riippuu siitä, miten sellumassaa on sitä ennen käsitelty. Käsittely on sentähden suoritettu kahdelle sulfaattimassalle, joilla on erilainen viskositeetti ja myös lisättyä magnesiummäärää on vaihdeltu. Hapossa peseminen ei ole yhtä tärkeä, mm. siksi, että se on vaikea suorittaa teollisessa mittakaavassa ja myös siksi, että samaan tulokseen päästään muitakin teitä. Esimerkissä 3 on kuitenkin esitetty tuloksia, jollaisia saadaan, kun lisäaineita on käytetty massaan, joka on sitä ennen hyvin pesty SO_2 :lla. Jos peseminen hapolla on käytännössä toteutettavissa, on se tietenkin toivottava.

Kemikalimäärät, joihin seuraavassa viitataan, on annettu kilogrammoina (kg) tonnia kohti kuivaa massaa. Kaikki tonnit ovat metrisiä.

Esimerkki 1

Valkaisematonta mäntysulfaattimassaa, jonka kappaluku oli 33,3 ja viskositeetti 167 cP, Tappi-standardien mukaan, valkaistiin hapella lisäten 0,46 kg magnesiumia tonnia kohti massaa ja vaihdellen muiden kemikaalien määriä.

Massaa jauhettiin potkurijauhimessa 30 paino-%:n sakeudessa. Sekoitettiin mukaan magnesiumsulfaatin liuos, minkä jälkeen massan sakeus laski noin 12 %:iin. Massa jaettiin näytteiksi erilaisia koesarjoja varten. Erilaisia määriä natriumhydroksidiliuosta, formaldehydiä ja vettä lisättiin näytteisiin, niin että niiden sakeudeksi tuli 8 %. Massa puristettiin sitten 30 paino-%:n kuiva-ainepitoisuuteen ja muutettiin käsin jyväsiksi. Tämän käsittelyn jälkeen lisättiin näytteisiin 0,46 kg magnesiumia tonnia kohti massaa sekä myös eri määriä natriumhydroksidia ja formaldehydiä, tai samanarvoisia aineita taulukon 1 mukaisesti.

Happikäsittely suoritettiin 2 litran vetoisissa autoklaaveissa, jotka huoneen lämpötilassa (22°C) täytettiin 1 MPa:n (Megapascal) paineeseen. Ne upotettiin glykolikylpyyn, jonka lämpötila oli 100°C , 90 minuutiksi, jolloin 45 minuuttia kului täyteen lämpötilaan pääsemiseen. Käsittelyn päätyttyä paine oli 1,0-1,4 MPa 100°C :ssa. Massa laimennettiin nyt tislatussa vedellä 4,3 %:n massasakeuteen ja uutettiin 16-18 tuntia. Jäljelle jäänyt alkali määritettiin hapolla titraamalla käyttäen fenolftaleiinia indikaattorina.

Massa laimennettiin nyt noin 0,5 %:n sakeuteen, kuidutettiin ja neutra-
loitiin etikkahapolla pH-arvoon 6,5. Neste suodatettiin pois ja massakakku pes-
tiin perusteellisesti tislattulla vedellä ja analysoitiin sen kappaluku, viskosi-
teetti ja valkoisuus. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

T a u l u k k o 1

Sarja	Lisäaine aine	kg	Natriumhydroksidi annos kg	kulutus kg	Kappa- luku no.	Viskosi- teetti Tappi cP	Valkoisuus Scan %	
11	--		20 40 60	13 26 33	14,5 10,0 8,3	62 40 29	38,4 46,9 53,8	
12	form- aldehydi 9		20 40 60	16 30 40	16,9 11,1 8,8	102 59 41	40,2 49,0 55,6	
13	"		40	28	10,6	49	44,9	
14	"		40	29	10,8	52	46,2	
15	"		40 60 100	34 44 51	14,3 10,8 8,0	88 60 38	41,6 48,7 56,6	
16	form- aldehydi+	4,5	) (					
	metanoli	4,7	)	40	25	10,5	50	47,8
17	metanoli	9,4		40	22	9,7	43	49,2
18	sorbitoli	27		40	21	9,7	48	51,4

Esimerkki 2

Valkaismatonta mäntysulfaattimassaa, jonka kappaluku oli 34,7 ja viskositeetti erityisen suuri, hieman yli 180 cP (1265 cm³/g Scan'in mukaan) valkaistiin hapella käyttäen 0,92 kg magnesiumia tonnia kohti massaa ja eri määriä kemikaaleja.

Muuten valkaisuprosessi suoritettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 2.

T a u l u k k o 2

Sarja	Lisäaine aine	kg	Natriumhydroksidi annos kg	kulutus kg	Kappa- luku	Viskosi- teetti Tappi cP	Valkoisuus Scan %
21	-	-	20	13	15.3	81	36.9
			30	20	12.0	61	43.6
			40	28	10.1	45	48.6
			80	36	6.6	21	59.1
22	Formaldehydi	9	20	15	19.0	146	34.3
			30	23	14.8	109	39.4
			40	29	12.1	72	43.6
			80	44	7.4	30	56.7
23	Metanoli	9.6	10	8	19.9	121	31.7
			20	17	15.5	87	37.9
			40	31	10.2	48	49.3
			60	46	8.7	36	48.4
24	Formaldehydi		) 10	6	22.2	139	30.6
	+ 0.96	(	20	13	16.2	93	37.7
	Metanoli	8.64	) 40	26	9.7	49	49.0
			60	35	8.4	34	55.0
25	Muurahaishappo		) 10	6	22.2	139	30.1
	+ 1.47	(	20	13	15.0	89	37.3
	Metanoli	8.64	) 40	26	9.8	47	49.6
			60	33	7.6	30	56.1
26	Asetoni	17.4	20	14	15.9	113	36.2
27	Isopropa- noli	17.4	20	12	16.2	89	36.7
			40	26	10.2	47	47.7
28	Etanoli	13.8	20	14	15.7	85	37.5

Esimerkki 3

Samaa massaa kuin esimerkissä 2 pestiin SO₂-vedellä ja käsiteltiin sen jälkeen samoilla lisäaineilla kuin sarjassa 22. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 3.

T a u l u k k o 3

Sarja	Lisäaine aine	kg	Natriumhydroksidi annos kg	kulutus kg	Kappa- luku	Viskosi- teetti Tappi cP	Valkoisuus Scan %
32	Form aldehydi	9	10	6	25.9	(1242)+	30.1
			20	15	18.9	(1208)+	36.1
			40	27	10.8	76	50.6
			60	33	8.2	54	58.0

+ cm³/g Scanin mukaan. Arvot ovat suurempia kuin
180 cP Tappi'n mukaan.

Valkaisun tarkoituksena on luonnollisesti antaa alhainen ligniini-pitoisuus tai hyvä valkoisuus. Tässä esitetyillä valkoisuusarvoilla on sentähden tiettyä mielenkiintoa mutta tämä on toisarvoista, koska valkoisuus teollisessa tuotannossa riippuu myös jatkokäsittelystä. Tulokset laboratoriovalkaisuprosesseista osoittavat, että hapella valkaistun massan valkoisuus voi olla riippuvainen massan ligniinipitoisuudesta. SO_2 -lla pestyn massan valkoisuus on kuitenkin suurempi ligniinipitoisuuden ollessa sama. Todellisuudessa päämääränä on sentähden alhainen kappaluku, ts. ligniinipitoisuus, yhdessä suuren viskositeetin kanssa.

Haluttu viskositeetti voi vaihdella. Useimpia käyttätarkoituksia varten sen tulisi kuitenkin olla yli 60 cP, tai yli 80 cP, jos halutaan suurta lujuutta.

Tulosten arvostelun helpottamiseksi on esimerkkien joidenkin koesarjojen kappaluku ja viskositeetti muutettu käyriksi kuvioiden 2 ja 3 mukaisesti. Kuviossa 2 on esitetty koesarjojen 11 ja 12 tulos esimerkissä 1. Vertailun vuoksi on piirretty myös käyrä 01, joka esittää normaalitulosta, kun sulfaattimassaa valkaistaan hapella ilman SO_2 -pesua tai lisäämättä magnesiumia tai formaldehydiä.

Kuvio 3 esittää koesarjojen 21, 22 ja 23 tuloksia, jotka on saatu esimerkeissä 2 ja 3. Tässä käytetyllä massalla oli erityisen suuri viskositeetti, minkä seurauksena tietyllä kappaluvulla myös saatiin suurempi viskositeetti happi-valkaisun jälkeen. Esikokeet tällä massalla osoittivat, että magnesiummäärän lisääminen 0,46 kg:sta 0,92 kg:aan tonnia kohti massaa antoi enintään 0,5 yksikköä alemman kappaluvun, verrattuna samalla viskositeetilla. Suuremmat lisätyt magnesiummäärät eivät lisänneet positiivista vaikutusta.

Taulukosta 1 ja kuviosta 2 voidaan nähdä, että jopa 3 kg:n formaldehydilisyys antaa huomattavan vaikutuksen ja että tätä vaikutusta voidaan parantaa yhtämittaisesti 24 kg:aan asti tonnia kohti massaa tai ylikin, mutta että suurimman osan tästä vaikutuksesta voidaan katsoa hankitun noin 9 kg:n lisäyksellä tonnia kohti. Lisäksi voidaan havaita, että formaldehydi näyttää olevan selvästi parempi kuin muut formaldehydin tavalla reagoivat yhdisteet.

Samoin voidaan taulukosta 2 ja kuviosta 3 nähdä, että formaldehydin ja sen tavalla reagoivien yhdisteiden vaikutus säilyy, kun suurempia määriä magnesiumia lisätään ja alkuperäisellä massalla on suuri viskositeetti. On merkille pantavaa, että formaldehydi voidaan korvata muurahaishapolla, erityisesti, jos sitä käytetään yhdessä metanolin kanssa.

Taulukko 3 osoittaa, että päästään erityisen tyydyttävään tulokseen käyttämällä magnesiumin ja formaldehydin yhdistelmää, jos massa on ensin pesty SO_2 -lla. Todennäköisesti olisi kuitenkin vaikeata pestä massa yhtä perusteellisesti laajamittaisessa tuotannossa kuin laboratoriossa, ts. on epävarmaa olisivatko tulokset sopusoinnussa kustannusten kanssa.

Kuvioista 2 ja 3 voidaan nähdä, että formaldehydin lisääminen antaa käyriä, joilla on huomattavasti suurempi kaltevuus kuin muilla käyrillä. Luonnollisesti

kaikki käyrät ovat yhdenmukaisia alkuperäisen massan viskositeetissa ja kappalu-
vussa, ts. kaltevuus on ollut vastaavasti alempi valkaisuprosessin ensimmäisessä
vaiheessa. On myös todettu, että formaldehydi on tullut täysin loppuun kulutetuksi
kaikissa laboratoriossa suoritetuissa kokeissa, ja todennäköisesti prosessin aikai-
sessa vaiheessa. Suuren mittakaavan toiminnassa olisi sentähden suotavaa lisätä
formaldehydi tai sen kanssa samanarvoiset yhdisteet vähitellen valkaisuprosessin
aikana. Tällaiset ylimääräiset formaldehydin tai samanarvoisten yhdisteiden lisäyk-
set tulisi edullisesti suorittaa putkien 49 kautta kuvion 1 laitteen pohjaosassa.

Saadut tulokset osoittavat myös, että erityisen edullista, että alkuperäi-
sellä massalla on suuri viskositeetti ennen happivalkaisuprosessia.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä sellumassan valkaisuiseksi hapella, t u n n e t t u siitä, että alkaliseen massaan lisätään yhdistettä ryhmästä, johon kuuluvat formaldehydi, metanoli, etanoli, isopropanoli, glyseroli, sorbitoli, muurahaishappo ja asetoni.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin osa tästä yhdisteestä lisätään valkaisuprosessin loppuvaiheen aikana.
3. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massaun lisätään vesiliukoista magnesiumsuolaa.
4. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiumsuolaa lisätään 0,5-2,0 kg:n määrä (laskettuna Mg:na) tonnia kohti massaa ja formaldehydiä lisätään aina 30 kg:n määrään asti tonnia kohti massaa.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että formaldehydiä lisätään 6-9 kg:n määrä tonnia kohti massaa, massan kuiva-ainepitoisuuden ollessa 25-35 paino-%.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä sellumassan valkaisuiseksi, t u n n e t t u siitä, että muodostetaan pystysuora massakolonne, lisätään alalista massaa kolonnin yläpäähän, lisätään happea kolonnin yläpäähän, lisätään kolonnin yläpäähän kemiallista yhdistettä ryhmästä, johon kuuluvat formaldehydi, metanoli, etanoli, isopropanoli, glyseroli, sorbitoli, muurahaishappo ja asetoni, ja poistetaan valkaistu massa kolonnin pohjalta.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolonnin pohjalle tuodaan lisämäärä happea.
8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolonnin pohjalle tuodaan lisämäärä edellä mainittua kemiallista yhdistettä.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä sellumassan valkaisuiseksi, t u n n e t t u siitä, että muodostetaan pystysuora massakolonne, lisätään massaa kolonnin yläpäähän massan sisältäessä alkalia 10-100 kg:n määrän tonnia kohti massaa ja massan kuiva-ainepitoisuuden ollessa 25-35 paino-% ja lämpötilan 80-120°C, lisätään kolonnin yläpäähän happea nopeudella, joka ylläpitää kolonnissa 0,5-1,5 MPa:n paineen, lisätään kolonnin yläpäähän kemiallista yhdistettä ryhmästä, johon kuuluvat formaldehydi, metanoli, etanoli, isopropanoli, glyseroli, sorbitoli, muurahaishappo ja asetoni, lisätään kolonnin pohjalle vettä massan kuiva-ainepitoisuuden alentamiseksi 3-5 paino-%:iin ja poistetaan valkaistu ja laimennettu massa kolonnin pohjalta.

Patentkrav:

1. Förfarande för blekning av cellulosamassa med syre, k ä n n e t e c k n a t därav, att den alkaliska massan tillsättes en förening ur en grupp bestående av formaldehyd, metanol, etanol, isopropanol, glycerol, sorbitol, myrsyra och aceton.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone en del av denna förening tillsättes under slutskedet av blekningsprocessen.

3. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att massan tillsättes ett vattenlösligt magnesiumsalt.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att magnesiumsaltet tillsättes i en mängd av 0,5-2,0 kg (beräknat som Mg) per ton massa och formaldehyd tillsättes i en mängd av upp till 30 kg per ton massa.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att formaldehyd tillsättes i en mängd av 6-9 kg per ton massa, varvid massan har en torrsubstanshalt av 25-35 vikt-%.

6. Förfarande för blekning av cellulosamassa enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man upprättar en vertikal massakolonn, tillsätter alkalisk massa i toppen av kolonnen, tillsätter toppen av kolonnen en kemisk förening ur en grupp bestående av formaldehyd, metanol, etanol, isopropanol, glycerol, sorbitol, myrsyra och aceton, och avlägsnar blekt massa från botten av kolonnen.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att ytterligare en mängd syre tillsättes botten av kolonnen.

8. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att ytterligare en mängd av nämnda kemiska förening tillsättes botten av kolonnen.

9. Förfarande för blekning av cellulosamassa enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man upprättar en vertikal massakolonn, tillsätter massa i toppen av kolonnen, varvid massan innehåller alkali i en mängd av 10-100 kg per ton massa och har en torrsubstanshalt av 25-35 vikt-% och en temperatur av 80-120°C, tillsätter toppen av kolonnen syre med en hastighet som i kolonnen upprätthåller ett tryck av 0,5-1,5 MPa, tillsätter toppen av kolonnen en kemisk förening ur en grupp bestående av formaldehyd, metanol, etanol, isopropanol, glycerol, sorbitol, myrsyra och aceton, tillsättes botten av kolonnen vatten för att reducera massans torrsubstanshalt till 3-5 vikt-% och avlägsnar den blekta och utspädda massan från botten av kolonnen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 50 643 (D 21 C 9/10).
Norja-Norge(NO) 115 279 (D 21 C 9/10).

Fig. 1



