



(45)

(51) Kv.lk. 2/Int.Cl. B 01 D 19/04

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	2913/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	20.10.72
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	20.10.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	18.05.73
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.03.78
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	17.11.71

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2157033.2

- (71) Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Franz Poschmann, Mannheimer Str. 40, 6703 Limburgerhof, Wolfram Bergold, Am Waldrand 26, 6900 Heidelberg, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä vesipitoisten systeemien vaahtoamisen estämiseksi emulsioilla -
Förfarande för skumdämpning i vattenhaltiga system medelst emulsioner

Keksinnön kohteena on menetelmä vesipitoisten systeemien vaahtoamisen estämiseksi emulsioilla, jotka perustuvat tunnettuihin teknisiin vaahtoamista estäviin korkeampiin alkoholeihin, rasvahappoihin, rasvahappoestereihin ja/tai parafiineihin pinta-aktiivisten aineiden ollessa läsnä emulgaattoreina.

Keksinnön kohteena on tarkemmin sanottuna menetelmä vesipitoisten systeemien vaahtoamisen estämiseksi emulsioilla, jotka sisältävät (C_{12} - C_{22})-alkanoleja ja/tai kaksi- tai kolmiarvoisten alkoholien (C_{12} - C_{22})-rasvahappoestereitä sekä korkeintaan 50 %, laskettuna vedettömien komponenttien painosta, parafiiniöljyjä ja/tai (C_{12} - C_{22})-rasvahappoja vaahtoamisen estäjinä sekä sinänsä tunnettuja anionisia, kationisia tai ionittomia pinta-aktiivisia lisäaineita emulgaattoreina.

Teknillisissä prosesseissa, varsinkin sellaisissa, jotka tapahtuvat vesipitoisissa väliaineissa, esiintyy yleensä häiritseviä vaahtoja, jotka ovat jo senkin vuoksi ei-toivottuja, että ne vaikuttavat epäedullisesti lopputuotteen laatuun tai hidastavat prosessin nopeutta tai aiheuttavat myös ainehukkaa.

Koska vettä avuksi käyttävien menetelmien lukumäärä ja laatu on erittäin suuri ja koska mukana olevien aineiden kemiallisen kokoonmuksen vaihtelu on käytännössä rajoittamaton, on selvää, että tähän asti suositeltujen vaahtoamisen ehkäisy menetelmien ja -aineiden lukumäärä ja laatu on erittäin suuri.

Tämä asiantila käy ilmi erinomaisen laajasta kirjallisuudesta, varsinkin patenttikirjallisuudesta. Tämä kirjallisuus on esiaen kuuluvalla ammattiväelle vastavilta aloilta tuttua eikä sen vuoksi kaipaa erikoismainintaa; sitä käsitellään seuraavassa pääkohdittain.

Raaka-aineina vaahtoamista ehkäiseviin aineisiin on tähän asti käytetty kaikkia saatavissa olevia hydrofobisia tai vain heikosti hydrofiilisiä orgaanisia yhdisteitä. Löytyy sekä kemiallisesti yhtenäisiä tuotteita että myös tuoteseoksia mitä erilaisimpina koostumuksina. On sellaisenaan tai seoksena käytettäviä orgaanisia aineita sekä myös tällaisten orgaanisten aineiden vesiemulsioita. Lisänä käytetään runsaasti myös orgaanisia liuottimia tarkoituksena saavuttaa emulgoitavan aineen hyvä jakautuminen. Vaahtoamista ehkäisevät aineet sisältävät usein ionisia tai ei-ionisia emulgoimisaineita. Emulgoivat aineet tunnetaan tekniikassa pintaktiivisinä aineina. Ne aiheuttavat hydrofobisten peruskomponenttien spontaanin jakautumisen. Teloudellisesti tehokkaisiin tuotteisiin pääsemiseksi käytetään usein emulgoimisaineita emulsioita varten, jotka ovat vesi-öljyssä-tyyppiä, koska näillä itsellään useimmiten on vaahtoamista ehkäiseviä ominaisuuksia, kun taas emulgoimisaineiden kohdalla, jotka aiheuttavat päinvastaisia emulsioita, öljyä-vedessä, asia ei ole näin. Ei-ioniset emulgoimisaineet ovat erittäin edullisia, koska niiden vaahtoamiskyky on suhteellisen pieni ja niitä niinruodoin voidaan lisätä tästä syntyviin öljy-vedessä-emulsioihin vaahtoamista ehkäiseviksi komponenteiksi.

Vaahtoamista ehkäisevien aineiden valmistamista koskevassa teknisessä kirjallisuudessa kuvataan tavallisesti ainoastaan erikoiskoostumuksia erityisiin vaahto-ongelmiin. Tämä on sikäli ymmärrettävää, kun on otettava huomioon niiden ruuttujen suuri lukumäärä, jotka saattavat vaikuttaa asiaan. Vaahtoamista ehkäisevät ominaisuudet ja itse substratin vaahtoamisominaisuudet riippuvat esimerkiksi lämpötilasta, pH-arvosta, läsnäolevista vieraista aineista ja epäpuhtauksista sekä vedenjohtavasta, avoimien tai suljettujen säiliöiden virtausnopeudesta, astioista, putkijohdoista jne. Tässä kohdataan runsaasti näennäisiä vaikeuksia, esimerkiksi siten, että kaksi samanlaisiksi luultua rinnakkain erikseen toimivaa laitteistoa ovat vaahtonkehittymisen suhteen täysin erilaiset. Vaahtoamisen estosaineiden tuottajien kannalta ei tällainen pakko erikoistuotteiden kehittämiseksi ole toivottava. Teollisuus pyrkii pikereminkin mahdollisimman monipuolisesti käytettäviin koostumuksiin lopullisen käytön yksinkertaistamiseksi yleensä, eikä vähiten myös mahdollisimman suuriin valmistettaviin määriin.

Tämän keksinnön tarkoituksena oli kehittää vesipitoisten systeemien vaahtoamisen ehkäisemiseksi menetelmä, joka ei ole käyttökelpoinen ainoastaan erityistarkoituksiin, vaan jota voidaan käyttää mahdollisimman yleisesti, jolloin tarpeelliset laitteet ovat valmistettavissa mahdollisimman huokealla ja suurissa määrissä ja jotka ennen kaikkea säästeliäimmälläkin käytöllä antavat suurimman mahdollisen hyötytehon.

On osoittautunut, että vaahtoamisen estoyhdistelmillä, jotka perustuvat vesi-emulsioihin, jotka koostuvat synteettisistä tai luonnon rasva-alkoholeista, rasvahappoestereistä, mahdollisesti rasvahapoista ja parafiineista sekä pinta-aktiivisista aineista, on edullisia ominaisuuksia useissa systeemeissä, joissa vaahtonmuodostus on otettava huomioon.

Näiden aineiden mielivaltaisilla seoksilla ei kuitenkaan, kun niitä on emulgoitu veteen, ole kaikissa tapauksissa toivottua vaahtoamista ehkäisevää vaikutusta.

On tunnettua estää vesipitoisten systeemien vaahtoaminen käyttämällä vesi-emulsioita, jotka sisältävät vaahtonestoaineina alkanoleja ja/tai kaksi- tai kolmiarvoisten alkoholien rasvahappoestereitä sekä parafiiniöljyä ja/tai rasvahappoja. Nyt on keksitty, että saavutetaan teknistä edistystä, kun emulgoitujen veteen liukenemattomien aineiden keskimääräinen hiukkaskoko on 4-9 μm .

Keksinnön mukaisesti kysymykseen tulevien emulsioiden lähtöaineina käytetään luonnon tai synteettisiä suoraketjuisia korkeampia alkanoleja, joissa on 12-22 hiiliatomia, tai alkanoliseoksia. Esimerkkeinä näistä alkanoleista ovat myristyylialkoholi, setyylialkoholi, stearyylialkoholi sekä synteettiset alkoholit, kuten Ziegler-synteettisillä hapettamalla alumiinialkyleeniä saatavat $(\text{C}_{14}-\text{C}_{16})$ -, $(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -, $(\text{C}_{18}-\text{C}_{20})$ - ja $(\text{C}_{20}-\text{C}_{22})$ -alkanolit, sekä tunnetulla okso-synteesillä saatavat $(\text{C}_{14}-\text{C}_{22})$ -alkanolit, ja niiden seokset.

Näiden lisäksi on lähtöaineina vielä mainittava kaksi- tai kolmiarvoisten alkoholien rasvahappoesterit, jotka myös voivat täysin korvata alkoholit. Estereiden perustana olevat rasvahapot sisältävät 12-22 hiiliatomia ja niistä mainittakoot lauryylihappo, myristyylihappo, pamitiinihappo, steariinihappo, rapähkinähappo ja behenihappo. Edullisesti tulevat kysymykseen palmitiini- ja steariinihappo. Esteröintikomponenttina kysymykseen tulevat alkoholit ovat kaksi- tai kolmiarvoisia ja ovat edullisesti etyleeniglykoli tai glyseriini. Lisäksi ovat myös mainittujen rasvahap-

pojenglykoliesterit ja diglyseridit keksinnön kannalta otettava huomioon oleellisina komponentteina.

Emulsio sisältää edullisesti vähintään 50 % alkoholeja ja/tai rasvahappoestereitä, jolloin %-luvut on laskettu vedettömien aineosien painosta.

Mahdollisesti voivat emulsiot ominaisuuksien parantamiseksi sisältää vielä 50 %:iin asti edellä määriteltäviä puhtaita rasvahappoja ja/tai parafiiniöljyjä. Parafiiniöljyillä ymmärretään keksinnön mielessä sellaisia öljyjä, jotka kirjallisuudessa on tällaisiksi määriteltäviä. Lähempi määrittely on sentähden turha, koska kaikki erilaista perua olevat nestemäiset parafiiniöljyt ovat sopivia keksinnön mukaisiin tarkoituksiin, mikäli niiden kiehumapiste ei ylitä 350°C :tta ja mikäli niiden jähmettymispiste ei ole 40°C :een yläpuolella.

Mainittuja alkoholeja tai rasvahappoestereitä voidaan periaatteessa käyttää yksinään emulsion valmistamiseen. On kuitenkin tarkoituksenmukaista, että käytetään edellä esitetyn määritelmän mukaista seosta, koska luonnonmukaisesti sillä päästään vielä parempaan vaahtoamisen estovaikutukseen, koska - kuten jo edellä havaittiin, koska nämä yhdistelmät jo itsestään takaavat mahdollisimman edulliseen kokonaisvaikutukseen pääsyn.

Emulsioiden valmistukseen käytetään tavallisia rajapinta-aktiivisia anionisia, kationisia tai ei-ionisia aineita. Edullisesti käytetään kuitenkin anionisia ja ei-anionisia rajapinta-aktiivisia aineita, joista on mainittava ennen kaikkea korkeampien rasvahappojen natrium- tai ammoniumsuolat, kuten ammoniumoleaatti tai -stearaatti, oksialkyloidut alkyyylifenolit, kuten p-iso-oktyylifenoli 25 etyleenioksidi, oksietyloidut tyydyttämättömät öljyt, kuten esim. 40-kertaisesti oksietyloitu risiiniöljy, 80-kertaisesti oksietyloitu valasöljyalkoholi tai moninkertaisesti, edullisesti 8-10-kertaisesti oksietyloitu C_{12} - C_{18} -alkoholi.

Aineseos sekoitetaan sinänsä tunnetulla tavalla veteen, edullisesti vettä on 50-80 %, laskettuna emulsion painosta, jolloin tämä sekoittaminen on toimitettava niin, että hiukkaskoko on 4-9 μ , edullisesti 5,5-7,5 μ . Emulgointitekniikka on asianomaisen ammattiväen yhteisesti tuntema, niin että yksinkertaiset esikokeet vaikeuksitta johtavat vaadittuun hiukkaskokoon. Tarkoituksenmukaisesti tähän päästään esim. sopivilla sekoituskierronopeuksilla, jolloin nämä riippuvat emulgoitavan yhdistelmän laadusta.

Hiukkasten jakauma on normaali-jakauma (gaussin jakauma), ja variaatio-kerroin on 10-15 % tai vähemmän. Variaatiokertoimesta saadaan tällöin selville gaussin käyrän jokaisen käännepisteen ja käyrän huippupisteen välinen välimatka prosentteina huippuarvosta.

Keksinnön mukaisesti käytettäville vesipitoisille emulsioille on löytynyt monipuolista teknistä käyttöä ja nimenomaan kaikissa työprosesseissa, joissa on odotettavissa voimakasta vaahtoamista. Suurin uuden menetelmän käyttöalue on kuitenkin paperiteollisuus, ennen kaikkea kun paperin valmis-

tuksessa on kysymyksessä paperikuituspension vaahtoamisen estäminen ja paperin päällystysmassojen valmistus.

Vesipitoisten systeemien vaahtoamisen estämiseksi lisätään emulsioita nesteisiin, joiden vaahtoaminen on estettävä, edullisesti sellainen määrä, että 100 osaa kohti vaahtoa muodostavaa ainetta tulee noin 0,02-0,5, edullisesti 0,05-0,3 osaa keksinnön mukaisesti käytettävää emulsiota. Osilla ymmärretään paino-osia. Vaahtoa muodostavalla aineella on tämän keksinnön puitteissa ymmärrettävä vaahtoavan nesteen vedettömiä aineosia, jotka fysikaalisten ominaisuuksiensa johdosta aiheuttavat vaahtojen muodostumista. Niihin kuuluvat puhdas kaseiini, hienojakoiset paperikuidut, paperisivelyvärit, sideosaset tai biologinen puhdistusliete.

Mainitut käyttöalueet osoittavat selvästi, että keksinnön mukaiset emulsiot ovat täysin riippumattomia nesteiden, joiden vaahtoaminen on ehkäistävä, pH-arvosta, koska tunnetusti esim. paperikuituspension pH-arvo on alle 5 ja paperin päällystemassan pH-arvo useimmiten on yli 10, niin että sinänsä oli odotettavissa, että emulsioilla olisi erilaiset vaikutukset vaahtoneston suhteen. Että asia ei ole näin, osoittaa jo yksinään näillä kummallakin käyttöalueella keksinnön mukaisesti käytettävien emulsioiden suuri vaikutustaajuus.

Valikoitujen esimerkkien perusteella kuvataan menetelmää ja keksinnön mukaisten emulsioiden vaikutusta, ilman, että vaikutus toisilla alueilla ei sentähden olisi vähemmän hyvä tutkittavaksi.

Esimerkki 1

Valmistettiin vaahtoamista estävä aine vesipitoiseksi emulsioksi, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 40 %, seuraavista komponenteista:

35 osaa C_{16} -alkoholia,

5 osaa C_{15} -parafiinia,

3 osaa valkoöljyä (parafiinisekoitus),

2 osaa steariinihappo-oksietylaattia (10 ml etyleenioksidia moolia kohti steariinihappoa).

Emulsion keskimääräinen hiukkaskoko oli 5-8 μ . Eräässä kiertopumpauskokeessa, jossa oli 6 litraa 20 %:sta vaahtoavaa kaseiiniliuosta laitteessa, jollainen on kuvattu "Das Papier":ssa, 15, (1961), s. 295-301, saatiin vaahtopinta, joka oli vain 115 cm^2 , käyttämällä 0,3 % emulsiota, laskettuna kaseiinista. Samanlainen koe, käyttäen 0,3 % juoksevaa vaahtonestoainetta, joka pohjautui öljyhappo-oksietylaattiin, jossa oli 3 moolia etyleenioksidia (hiukkaskoko $>10 \mu$) antoi jo 950 cm^2 :n vaahtopinnan. Nollakoe tässä laitteessa samalla kaseiiniliuoksella antoi 2012 cm^2 :n vaahtopinnan. Pumppauskiertoaika oli 3 minuuttia.

Esimerkki 2

Valmistettiin emulsio, jonka koostumus oli:

30 osaa C_{18} -alkoholia,

10 osaa värttinäöljyä (parafiiniöljyä),

3 osaa 40 moolilla etyleenioksidia oksietyloitua risiiniöljyä ja

56 osaa vettä ja hiukkaskoko keskimäärin $6-7 \mu$.

Tätä emulsiota homogenisoitiin sen jälkeen, kunnes keskimääräinen hiukkaskoko oli enää $2-3 \mu$. Kokeiltaessa vaahtoavaa paperikuitususpensiota (20 l), jätöpaperista, edellisessä laitteessa sakeudella 0,1 % saatiin vaahtoamisen 0-arvoksi 1750 cm^2 . 10 mg:lla (0,05 %:lla, laskettuna jätöpaperista) emulsiota, jonka hiukkaskoko oli $6-7 \mu$ saatiin vaahtopinta vähennetyksi 215 cm^2 :iin; 10 mg:lla tämän esimerkin emulsiota saatiin sitävastoin 695 cm^2 :n vaahtopinta. Pumppauskiertoaika tässä kokeessa oli 5 minuuttia.

Esimerkki 3

Emulsiotahna, jonka kokoomus oli:

25 osaa $C_{16}-C_{18}$ -rasva-alkoholia,

15 osaa steariinihappoa,

5 osaa valaanrasva-alkoholia, jossa 25 moolia etyleenioksidia sekä

55 osaa vettä, valmistettiin homogenisoimalla 70° :ssa. Keskimääräinen hiukkaskoko oli $4-7 \mu$.

Voimakkaasti vaahtoavaa sivelyväriä (vesipitoisuus 50 %), joka sisälsi 100 osaa sivelykaoliinia, 0,3 osaa polyakrylaattia, 0,15 osaa natriumhydroksidia, 4 osaa kaseiinia ja 11 osaa vesipitoista akryylihappo/metakrylaatti-dispersiota kiertopumpattiin käyttäen 15 litran vetoista pulloa (sivelyvärin määrä 4 litraa). Lyhyessä ajassa (2 minuuttia) oli pumppausnopeudella 5 litraa/min. pullon tyhjä tila vaahtoon täyttämä. 1 g:lla edellämäinittua emulsiota voitiin vaahtoon kehittyminen pitää 2 litran vaahtotilavuudessa pysyvästi.

Esimerkki 4

Eräässä sulfiittiselluloosaprosessissa voitiin massalajittelu suorittaa ainoastaan vaahtoamisen estoaineita käyttäen. Tällaisten apuaineiden puuttuessa eivät yhteentiivistämisaineet pystyneet vaadittavaan käyttökelpoisuuteen, koska vaahtokuplat estivät veden läpimenon kuitususpension tiheyttävältä puolelta. Seurauksena oli, että kokoojalaitteet sakeuttamien jälkeen ylikuormituivat ja aiheuttivat ylijouksua. Menetelmässä käytettiin lähinnä kiinteätä emulsiotahnaa, jossa oli

5 % rasvahappoa (steariinihappoa),

25 % steariinihappo-oksietylaattia,

70 % vettä,

vaahtoamista aiheuttavina aineina. Tämä tahna piti ennen käyttöä laimentaa 2 %:ksi, mikä oli käyttötarkoitukseen edullinen. Hiukkaskooksi saatiin yli 10 μ . Vaahtoamisen estämiseksi täytyi lisätä vaadittavassa määrässä 0,21 % emulsiota (=0,07 % kiinteätä ainetta), selluloosasta laskettuna, ilman että sillä päästiin optimaaliseen vaahtoamisen estämiseen.

Sitävastoin päästiin viskositeetiltään alhaisella, kylmänä laimennettavalla emulsiolla, jossa oli

20 % C₁₆-C₁₈-rasva-alkoholia,

2 % ammoniumstearaattia,

78 % vettä,

ja jonka hiukkaskoko oli keskimäärin 5 μ , erinomaiseen vaahtoamisen estoon lisäämällä 0,1 % (=0,022 % kiinteätä). Vaahtoamista estävillä aineilla oli riittävä jälkivaikutus, niin että jäteliuoksessa ei enää ollut vaahtoa havaittavissa kuten aikaisemmin.

Esimerkki 5

Käytettäessä hapanta maitoheraa Torula utiliksella syntyi käymistuotteen päästessä ilman kanssa kosketukseen voimakas vaahto, jota ei saatu häviämään tavallisilla menetelmillä. Ylijuoksun estämiseksi täytyi lisätä vaahdonestoainetta ja suhteellisen pienin annostuksen, että hiivaviljelys ei häiriintyisi. Emulsio, jossa oli

28 % ravintotalia,

12 % lauryylialkoholia,

3 % ammoniumoleaattia,

67 % vettä,

ja jonka hiukkaskoko oli 4-6 μ , osoitti hyvää kestävyyttä hiivaa vastaan lisäämällä 0,3 % (0,1 % kiinteästä) ja antoi hyvän vaahdonehkäisyn. Hienojakoisempi emulsio, hiukkaskooltaan 2,3 μ oli 0,6 %:n (=0,2 kiinteästä laskettuna) tehoton.

Esimerkki 6

Eräässä biologisessa, kunnallisessa vedenpuhdistuslaitteistossa, jossa kirkastettava vesi sisälsi 1 %:iin asti puhdistuslietettä, syntyi ilmakäsittelyvaiheessa runsaasti vaahtoa, joka myrskyävällä säällä aiheutti sietämättömiä vaikutuksia ympäristölleen. Nämä häiriöt saatiin voitetuksi emulsiolisäyksellä, jossa oli

26 % C₁₆-C₁₈-alkoholia,

4 % parafiiniöljyä,

5 % öljyhappo-oksietylaattia, jossa 8 moolia AlO sekä

65 % vettä ja hiukkaskoko oli keskimäärin 6 μ , samalla kun tätä emulsiota 1 %:lla laimennuksella lisättiin sisäänvirtaukseen 5 ml/m³ annostuksin

vaahtoamista ilmetessä. Tällöin tapahtui kummallinen muutos vaahdon rakenteessa. Tähän asti pienikuplainen, tiiviisti yhdessä pysyvä vaahto muuttui kuplien suhteen epähomogeeniseksi. Suuret kuplat hajosivat äkkiä, mistä johtuen koossapysyvyys ja stabiliteetti häiriintyivät. Kun hiukkaskokoa kuitenkin pienennettiin keskimäärin 3 /u:ksi, täytyi emulsiota lisätä 3- - 4-kertainen määrä lähimain saman vaikutuksen saavuttamiseksi.

Patenttivaatimus:

Menetelmä vesipitoisten systeemien vaahtoamisen estämiseksi emulsioilla, jotka sisältävät ($C_{12} - C_{22}$)-alkanoleja ja/tai kaksi- tai kolmiarvoisten alkoholien ($C_{12} - C_{22}$)-rasvahappoestereitä sekä korkeintaan 50 %, laskettuna vedettömien komponenttien painosta, parafiiniöljyjä ja/tai ($C_{12} - C_{22}$)-rasvahappoja vaahtoamisen estäjinä sekä sinänsä tunnettuja anionisia, kationisia tai ionittomia pinta-aktiivisia lisäaineita emulgaattoreina, t u n n e t t u siittä, että käytetään emulsioita, joissa emulgoitujen, veteen liukenemattomien aineiden keskimääräinen hiukkaskoko on 4 - 9 μm .

Patentkrav:

Förfarande för skumdämpning i vattenhaltiga system medelst emulsioner innehållande ($C_{12} - C_{22}$)-alkanoler och/eller ($C_{12} - C_{22}$)-fettsyraestrar av två- eller trevärda alkoholer samt högst 50 %, beräknat på vikten av de vattenfria komponenterna, paraffinoljor och/eller ($C_{12} - C_{22}$)-fettsyror såsom skumdämpare samt i och för sig kända anjoniska, katjoniska eller icke-joniska ytaktiva tillsatssämnen såsom emulgatorer, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder emulsioner, vari de emulgerade, i vatten olösliga ämnenas genomsnittliga partikelstorlek är 4 - 9 μm .

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 797 198 (252-353), Re 23 085 (1949-02-22) (252-321).