



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 56871

C (45) Patentti myönnetty 10.14.1930
Patent meddelat

(51) Kv.lk. 3/Int.Cl. 8 D 21 H 1/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	673/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	14.03.72
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	14.03.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	19.09.72
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.79
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	18.03.71

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2113216.1-45

- (71) Feldmühle Aktiengesellschaft, Fritz-Vomfelde-Platz 4, Düsseldorf-Oberkassel, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Fritz Operbeck, Meerbusch, Volker Franzen, Düsseldorf-Golzheim, Guido Dessauer, Düsseldorf-Gerresheim, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab
- (54) Hyvän jäykkyyden ja alhaisen painon omaava paperi - Papper med låg vikt och god styvhet

Tämä keksintö koskee hyvän jäykkyyden ja alhaisen painon omaavaa paperia, jota käytetään konttori- ja monistuskoneissa.

Konttoritekniikka on viimeisten kymmenen vuoden aikana kehittynyt valtavasti, mikä erityisesti kopiointimenetelmiin ja dokumentaatioon ja elektroniseen tietojen käsittelyyn nähden on johtanut yhä suurimpiin työnopeuksiin. Niinpä on jokaiselle jokapäiväisestä elämästä tunnettu xerograafinen menetelmä, joka on täysin syrjäyttänyt aikaisemmat tavalliset kopiomenetelmät, jotka ovat perustuneet valokuvausmenetelmiin.

Näihin tarkoituksiin käytettävien laitteiden, kuten jäljennöskoneiden ja lukulaitteiden yhä suuremmat työskentelynopeudet asettavat huomattavia vaatimuksia näissä laitteissa käytettyjen papereiden ominaisuuksille. Tämän johdosta on tähän mennessä erityisenä epäkohtana ollut se, että käytetyillä papereilla on täytynyt olla suhteellisen korkea paino. Paperin esteetön kulku laitteen läpi aikaansaadaan vain silloin kun paperi on riittävän jäykkää. Toisaalta on näitä papereita voitava hyvin taittaa ja niillä on oltava tietty kimmoisuus ja riittävä opasiteetti. Tämän johdosta ei ole aikaisemmin ollut mahdollista vähentää tällaisen paperin pintapainoa, ja myös laitteiden

valmistajien suosittama paperin pintapaino, on suuruusluokkaa 90 g/m^2 .

Tähän liittyy se huomattava epäkohta, että tällaisten jäljennösten paksuus ja paino usein ovat suuremmat kuin alkuperäiskappaleen. Jatkuvasti kasvava paperimäärä ja tähän liittyvät konttoritilojen, tarvittavien säilytystilojen ja postikustannusten aiheuttamat ongelmat, ovat aikaansaaneet huomattavan tarpeen sellaisen paperin kehittämiseksi, jolla on hyvä jäykkyys ja alhainen paino, mutta joka tästä huolimatta täyttää kaikki vaatimukset ja kulkee esteettömästi kaupassa olevien laitteiden läpi. Tähän tarkoitukseen eivät tavalliset, paperinvalmistajan käytettävissä olevat jälkikäsittelemahdollisuudet, kuten paperin kyllästäminen tai päällystäminen, kelpaa lainkaan. Raakapaperin kyllästäminen tekee paperin kauttaaltaan jäykäksi niin ettei paperilla enää ole tarvittavaa taittavuutta ja joustavuutta. Eri sivelymenetelmillä, jotka voisivat poistaa tämän epäkohdan koska niiden avulla pintaa voidaan eri tavoin parantaa, ei saada aikaan haluttua vaikutusta sen johdosta että päällysteen paino kumoo sen mitä raakapaperin painossa säästetään.

Keksinnön mukaan on tämä huomattava ongelma ratkaistu konttori- ja monistuslaitteissa käytettävillä hyvän jäykkyyden ja alhaisen painon omaavalla paperilla, joka molemminpuolin on varustettu sitko-elastisella ulkokerroksella ja tilavalla sisäkerroksella patenttivaatimusten mukaisesti.

Sitko-elastiset ulkokerrokset antavat tällaiselle paperille tarvittavan jäykkyyden ja paperi on tilavan (kuohkean) sisäkerroksensa ansiosta helposti taittavissa, vielä riittävän joustava ja läpinäkymätön. Tällaista rakenneperiaatetta käyttämällä on mahdollista pienentää tällaisten konttori- ja monistuslaitteissa käytettävien paperien painoa 35-70 g:aa. Sopivin pintapaino riippuu kulloisestakin käyttötarkoituksesta ja laitteesta, mutta on kuitenkin joka tapauksessa huomattavasti pienempi kuin tähän mennessä tätä tarkoitusta varten yleisesti käytettyjen paperien pintapaino. Ulkokerrosten sitko-elastinen ominaisuus on sen vuoksi tarpeellinen koska paperilla niiden välttämättömästä jäykkyydestä huolimatta, on oltava tavanomainen taittoluku, eivätkä ulkokerrokset saa rikkoutua vaikka papereita taitettaisiinkin toistuvasti.

Keksinnön perustana oleva tekninen ongelma voidaan erityisen edullisesti ratkaista sellaisella alhaisen painon omaavalla paperilla, jonka sitko-elastiset ulkokerrokset muodostetaan sellaisten hydroksyyli ja/tai aminoryhmäpitoisten suurpolymeerien ja näiden verkkoutuvasti vaikuttavien yhdisteiden reaktiotuotteista, joiden molekyylipaino on yli 2000, erityisesti 30,000 - 90,000. Edullinen

molekyyli-painoalue riippuu hieman pohjapaperin pintapainosta, Mitä pienempi pintapaino on, sitä suurempi tulisi suurpolymeerin molekyyli-painon olla liian syvän sisääntunkeutumisen tai jopa läpikyllästämisen estämiseksi, Tämän vuoksi sisältää sitko-elastinen ulkokerros keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan lisäksi sakeuttamisainetta, kuten esimerkiksi bentoniittia, joka ei ota osaa verkkoutumisreaktioon, mutta mahdollistaa sen, että viskositeettia voidaan säätää mahdollisimman hyvin ja joka estää polymeerin tunkeutumisen pohjapaperiin. Paperin läpikyllästymistä voidaan edullisesti vaikeuttaa käyttämällä liimattua pohjapaperia ja tällä tavalla pysyttää paperin kerrosrakennepiirite entisellään.

Hydroksyyli- ja/tai aminoryhmäpitoisina suurpolymeereinä tulevat erityisesti kysymykseen polyvinyylialkoholit, ennenkaikkea korkealle hydrolysoidut tyypit, tärkkelykset ja tärkkelysjohdannaiset, kuten etoksiloitu tärkkelys ja akryyli- ja metakryylihapon oksialkyyliesterit ja niiden happojen amidit, jolloin synteettiset suurpolymeerit voivat myös olla sekapolymeraatteja muiden olefiinisesti tyydyttämättömien yhdisteiden, kuten etyleenin, propyleenin, vinyylasetaatin ja vinyylidikloridin kanssa.

Suurpolymeerit sisältävät tarkoituksenmukaisesti lisäaineena vielä 10-60 paino-% valkuaisaineyhdisteitä, kuten kaseiinia ja soijaproteiinia-laskettuna suurpolymeerin painosta. Nämä ominaisuudet lisäävät edelleen jäykkyyttä. Valkuaisaineyhdisteiden osuus ei kuitenkaan saisi nousta yli 60 paino-%, koska ulkokerrokset tulevat muuten liian hauraiksi eivätkä enää ole riittävästi sitko-elastisia eivätkä näinollen toistuvasti taitettavissa.

Verkkoutuvasti vaikuttavina yhdisteinä voidaan käyttää hydroksyyli- ja/tai aminoryhmäpitoisiin suurpolymeereihin verkkoutuvasta vaikutuksesta tunnettuja aldehydejä, aldehydiä lohkaisevia yhdisteitä tai aldehydeillä muodostettuja esikondensaatteja, kuten form- ja asetaldehydiä, glyoksaalia ja heksametyleenitetramiinia, melamiini-formaldehydiä, virtsa-aine-formaldehydiä.

Aivan erityisen sopivia ovat sellaiset alhaisen painon omaavat paperit, joissa suurpolymeerien verkkoutuminen aikaansaadaan antamalla niiden aldehydyhdisteiden vaikuttaa yhdessä syanamidin kanssa. Syanamidin mukana käyttämisestä seuraa se merkittävä etu, että syanamidilla on lisävaikutus muodostaen siltasidoksia pohjapaperin ja ulkokerroksen välille, Tällä ulkokerroksen lisäksi kiinnittymisellä ja sen samanaikaisesti tapahtuvalla ankkuroitumisella pohjapaperiin on huomattavaa merkitystä erityisesti monistuspapereiden ollessa kysymyksessä, johon asiaan palataan vielä jällempään.

Verkkoutumisreaktiota kiihdytetään tarkoituksenmukaisesti lisäämällä katalysaattoreita, kuten NaCl, NH₄Cl, HCl tai Lewis-happoja.

Kuten jo edellä mainittiin on keksinnön mukaisten painoltaan alhaisten paperien valmistuksessa tärkeätä, etteivät sitko-elastisten ulkokerrosten muodostavat komponentit kyllästä pohjapaperia kokonaan. Jo edellä on mainittu toimenpiteitä tämän estämiseksi, kuten sellaisten suurpolymeerien käyttö, joiden molekyylipaino on suuri, sakeuttamisainien mukana käyttö ja liimatun peruspaperin käyttö. Toisaalta on luonnollisesti välttämätöntä, että paperi voidaan päällystää ulkokerroksilla käyttämällä paperiteollisuudessa tavanomaista tekniikkaa ja mahdollisuuksien mukaan tavanomaisia laitteita, ts. sivelylaitteita, jolloin on erityisen tärkeätä että päällyste tulee mahdollisimman ohueksi ja tasaiseksi. Tästä syystä valmistus suoritetaan tarkoituksenmukaisesti siten että sitko-elastisten ulkokerrosten komponentit, erityisesti hydroksyyliyhäpitoiset suurpolymeerit ja verkkoutuvasti vaikuttavat aineet saatetaan kosketukseen toistensa kanssa vasta välittömästi ennen niiden levittämistä paperille, jolla voidaan estää verkkoutumisreaktiota alkamasta liian aikaisin ja seoksen juoksevuusominaisuuksia muuttumasta epäedullisesti. Menetelmän eräs toinen edullinen suoritusmuoto käsittää sen, että komponentit levitetään peräkkäin paperille, ts. ensin suurpolymeerit ja sen jälkeen verkkoutuvasti vaikuttavat aineet. Tällä on se etu, että molemmat komponentit joutuvat kosketukseen toistensa kanssa vasta paperilla eikä näin ollen ole olemassa vaaraa että ne koneen seisottamisen, varomattomuuden tms. johdosta pääsisivät ennen levittämistä vaikuttamaan toisiinsa pitemmän aikaa ja jähmetty-mään verkkoutumisen johdosta ja tukkimaan astioita ja levityslaitteita, jotka ovat vaikeasti puhdistettavissa.

Edellä on selitetty eräitä keksinnön edullisia suoritusmuotoja käyttäen esimerkkinä parhaina pidetyistä hydroksyyliyhäpitoisista suurpolymeereistä ja näihin verkkoutuvasti vaikuttavista aineista muodostettuja ulkokerroksia. Tällä edullisella suoritusmuodolla on senkin vuoksi niin suurta merkitystä koska varsinkin monistusmenetelmiä, erityisesti xerograafisia menetelmiä varten käytetyillä papereilla alhaisen painon, hyvän jäykkyyden ja tästä huolimatta hyvän taitettavuuden ohella on lisäksi oltava suuri joukko muita ominaisuuksia, jotka on aikaansaatu edullista suoritusmuotoa käyttämällä.

Niinpä tällaisilta papereilta vaaditaan että niiden kirjoitettavuus ja painettavuus säilyy ennallaan ja että ne ovat riittävän läpinäkyväksi, että niillä on mahdollisimman suuri pintajohtavuus niin ettei niihin muodostu mitään elektrostaattisia varauksia kun niitä syötetään laitteiden, kuten kopiolaitteiden ja lukulaitteiden läpi, mikä aiheuttaa paperiarkkien tarttumisen toisiinsa, että sitko-elastiset ulkokerrokset eivät ole kalvoa muodostavia,

vaan säilyttävät ilmaa läpäisevän ominaisuutensa niin että ne voidaan imuilmalla pysyttää kiinni laitteissa, että ne ovat lämpöä kestäviä eivätkä lämmön vaikutuksesta kellastu, että ulkokerrokset eivät ole poishangattavissa, jolloin ei myöskään esiinny pölyyntymistä ja likaantumista, ettei jäykkyys ja puhkaisu-lujuus häviä lämmössä, koska muuten termoplastiset ulkokerrokset olisivat käyttökeltvottomia kaikkia niitä käyttötarkoituksia varten, joissa käytetään lämpöä ja että ulkokerrokset mikäli mahdollista voidaan muodostaa vesipitoisesta faasista.

Hydroksyyli- ja/tai aminoryhmäpitoisista suurpolymeereista ja näihin verk-koutuvasti vaikuttavista aineista valmistetut ulkokerrokset täyttävät nämä kaikki vaatimukset erityisen hyvin. Keksintö ei kuitenkaan ole rajoitettu tähän eri-tyisen edulliseen suoritusmuotoon, vaan sen kohteena on laajempi keksinnöllinen ajatus, jonka mukaan yhdistämällä verraten tilava (kuohkea) sisäkerros sitko-elastisten ulkokerrosten kanssa aikaansaadaan tarvittava jäykkyys ja puhkaisu-lujuus pintapainon ollessa pieni samalla kun paperi on helposti taitettavissa ja sillä on riittävä opasiteetti.

Taitettavuutta ja niitä muita mekaanisia ominaisuuksia, joilla on erityistä merkitystä alhaisen painon omaavien papereiden ollessa kysymyksessä, voidaan näin ollen edelleen parantaa käyttämällä keksinnön mukaisen paperin valmistukseen sellaista raakapaperia, joka on valmistettu alkalisessa väliaineessa, tar-koituksenmukaisesti pH-arvossa 7,2-9,7. Tällaisen raakapaperin kuitujen väliset sidokset ovat paremmat, millä on erityistä merkitystä näiden painoltaan alhais-ten papereiden käyttötarkoituksia varten.

Seuraavassa selitetään esimerkin muodossa hyvän jäykkyyden ja alhaisen painon omaavan paperin valmistus:

Esimerkki 1:

60% sulfaattihavupuuselluloosaa ja 40% sulfaattilehtipuuselluloosaa jauhe-taan tavanomaiseen tapaan jauhatusteeseen 38^o S.R. ja siihen lisätään täyte-aineeksi 6% kalsiumkarbonaattia. pH-arvossa 7,8-8 muodostetaan sen jälkeen paperikoneella paperiarkki, joka liimataan paperinvalmistuksessa tavanomaiseen tapaan lisäämällä keteenidimeeriä (Aquapel, valm. Hercules Powder Comp.) ja kiinnittämällä kationisella polyamidihartsilla (Cymene 557, valm. Hercules Powder Compl). Näin valmistetun paperin pintapaino on 47 g/m² ilmakeivana. Kaavinlaitteella päällystetään paperi molemminpuolisesti kerroksella jonka paino on 1,5-1,7 g/m² (kiinteä-ainepitoisuus) kummallakin puolella. Tähän päällysteeseen tarvittava valmisteliuos muodostetaan seuraavalla tavalla:

Vesipitoiseen liuokseen, jossa on 120 g/l korkealle hydrolysoitua keski- ja korkeaviskoottista vinyylialkoholia, jonka polymeraatioaste on 1700-1800 vastaten molekyylipainoa 75000-80000 ja jonka saippuoitumisaste on 99,9%,

lisätään sama määrä vesipitoista liuosta, jossa on 120 g/l melamiiniformaldehydi-esikondensaattia. Molemmat mainitut liuokset saadaan sekoittaa keskenään vasta välittömästi ennen käyttöä ja tämän vuoksi molemmat liuokset annostetaan jatkuvasti ja tasaisesti pienen sekoitusastian kautta syöttöpumpun avulla sivelysammioon ja tämän sekoitusastian ylijouksuun.

Sen jälkeen suoritetaan verkkoutumisreaktio yli 100°, mieluiten 125°C:n tai vielä korkeammassa lämpötilassa paperikoneen kuivausosassa.

Esimerkki 2:

20% hienojakoista valkaistua puuhioketta, jonka jauhatuste tarkoitusmukaisesti on 75-82° S.R., jauhetaan yhdessä 40%:n kanssa pitkäkuituista sulfaattiselluloosaa, 25%:n kanssa lehtipuuselluloosaa ja 15%:n kanssa jätepaperia, josta koaguloitumat on poistettu, homogeeniseksi aineeksi, jonka jauhatuste on 35-40° S.R. Paperi liimataan tavanomaiseen tapaan hartsiliimalla ja alunalla ja valmistetaan rainaksi pH-arvossa 4,5-4,8. Kaavinlaitteen avulla se päällystetään seoksella, jossa on 50 osaa luuliimaa, 50 osaa suurpolymeeristä korkealle hydrolysoitua polyvinyylialkoholia, 25 osaa virtsa-aine-formaldehydi-esikondensaattia ja 0,5 osaa natriumbentoniittiä. Aldehydi-esikondensaatti lisätään kuten edellä vasta välittömästi ennen päällystämistä.

Sivelymassan kiinteä-ainepitoisuus riippuu tarvittavasta viskositeetista kaavinlaitteesta ja halutusta päällysteestä. Myös tässä on 1,5-3 g/m²:n päällystekummallakin puolella riittävä.

Esimerkki 3:

40%:sta pitkäkuituista sulfaattiselluloosaa

50%:sta sulfaattikoivuselluloosaa ja

10%:sta puuvapaata jätepaperia valmistetaan tavanomaiseen tapaan paperiarkki lisäämällä 10% kaoliinia. pH-arvo on 7,8. Liimaaminen suoritetaan keteenidimeerillä (Aquapel) ja tyypipitoisella retentioaineella (Luresin K 20, Badische Anilin- & Soda Fabriken). Liimapuristimen avulla levitetään pintakäsittelymassa, jonka koostumus on seuraava:

6% korkeahydrolysoitua polyvinyylialkoholia (esim. Mowiol 75/77, Farberwerken Hoechst AG)

6% melamiini-formaldehydi-esikondensaattia (esim. Madurit OP) ja

2% monomeerista syanamidia.

Tällöin komponentit sekoitetaan keskenään vasta välittömästi ennen niiden levittämistä paperirainalle. Paperirainaa kuumennetaan liimapuristimen jälkeen seuraavassa kuivauksessa niin korkeaan lämpötilaan kuin mahdollista ja rullataan sopivimmin kuumana välittömällä jäähdyttämällä.

Esimerkki 4 vastaa esimerkkiä 3. Tässä esimerkissä korvataan puolet vinyylialkoholista luuliivateella.

Patenttivaatimukset:

1. Alhaisen painon ja hyvän jäykkyyden omaava paperi konttori- ja monistuskoneita varten, t u n n e t t u siitä, että paperissa on massallisuus, että siinä on huokoinen sisäkerros ja että se on päällystetty molemminpuolisesti sitko-elastisella ulkokerroksella, joka muodostuu hydroksyyli- ja/tai aminoryhmiä sisältävien suurpolymeerien ja näihin verkkoutuvasti vaikuttavien aldehydien, aldehydiä luovuttavien aineiden tai aldehydillä muodostettujen esikondensaattien reaktiotuotteesta ja että paperin pintapaino on 35 - 70 g/m².

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että hydroksyyli- ja/tai aminoryhmäpitoiset suurpolymeerit sisältävät 10 - 60 paino-% valkaisuaineyhdisteitä laskettuna suurpolymeerien painosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että hydroksyyli- ja/tai aminoryhmäpitoisten suurpolymeerien molekyylipaino on yli 2000, mieluummin 30 000 - 90 000.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että sitko-elastinen ulkokerros, joka on muodostettu hydroksyyli- ja/tai aminoryhmäpitoisten suurpolymeerien ja verkkoutuvasti vaikuttavien aineiden seoksesta, viskositeetin säätämiseksi ja tunkeutuvuuden estämiseksi sisältää reaktioon osaaottamatonta sakeuttamisainetta.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että verkkoutuvasti vaikuttava aine lisäksi sisältää 10 - 50 paino-% syanamidia.

6. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukaisen paperin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sitko-elastisten ulkokerrosten komponentit sekoitetaan keskenään vasta välittömästi ennen niiden levittämistä paperille tai levitetään peräkkäin paperille.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että verkkoutumisreaktio joudutetaan lisäämällä katalysaattoreita.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä paperin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että raakapaperina käytetään alkalisessa väliaineessa pH-arvossa 7,2 - 9,7 valmistettua paperia.

Patentkrav:

1. Papper av lätt vikt och hög styvhet för kontors- och reproduktionsmaskiner, k ä n n e t e c k n a t därav, att papperet är limmat i massan, har ett voluminöst innerskikt och på båda sidor är överdraget med seg-elastiska ytterskikt, som består av en omsättningsprodukt av hydroxyl- och/eller aminogrupphaltiga högpolymerer och på dessa förnätande verkande aldehyder, aldehyder avgivande substanser eller med aldehyder bildade förkondensat, och att papperet har en ytvikt av 35 - 70 g/m².

2. Papper enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de hydroxyl- eller aminogrupphaltiga högpolymererna innehåller 10 - 60 vikt-% blekmedelföreningar, beräknat på högpolymerernas vikt.

3. Papper enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att de hydroxyl- och/eller aminogrupphaltiga högpolymererna uppvisar en molekylvikt av mer än 2000, företrädesvis 30 000 - 90 000.

4. Papper enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att det seg-elastiska ytterskiktet, som består av en blandning av hydroxyl- och/eller aminogrupphaltiga högpolymerer och förnätningssubstanser, innehåller ett i reaktionen icke deltagande förtjockningsmedel för att reglera viskositeten och förhindra penetration.

5. Papper enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att förnätningssubstansen härutöver innehåller 10 - 50 viktprocent cyanamid.

6. Förfarande för framställning av papper enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att de i de seg-elastiska yttersikten ingående komponenterna blandas med varandra först omedelbart före papperets beläggning eller appliceras efter varandra på papperet.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att förnätningssubstansen accelereras genom tillsats av katalysatorer.

8. Förfarande för framställning av papper enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man såsom råpapper använder ett i alkalisk miljö vid ett pH-värde av 7,2 - 9,7 framställt papper.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 910 331 (55 f 15/20).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 247 528 (D 21 H 3/38). USA(US) 3 438 808 (B 32 B 29/06).