展 望

最近の合成パルプと湿式不織布の製造の動向

中 川 三 郎

1. はじめに

合成紙ブームに引き続いて合成パルプブームが到来したのは45年の暮のことであった。以来約6年を経過したが、合成パルプも合成紙同様、落ち着くべき所に落ち着いたという感が深い。

しかし、合成パルプとは何であるかということになると、関係者によって種々の定義がなされているのが現状であろう。ここでは仮に合成パルプを“合成高分子を素材とするパルプ状物体”とし、製紙用原料を中心に不織布原料までも含めた広義の合成パルプについて述べることにする。

合成パルプの研究開発の経過をたどって見ると、昭和30年代の始めにその発端があることがわかる。始めは30年代の不織布ブームに乗って、湿式不織布原料の一

つとして注目された。その後30年代の後半から40年代の始めは沈静期であったが、40年代の後半に石油化学ブームに乗って紙パルプの将来をになうかの如くけん伝された。しかし、現在に至るもその使用量は、紙・板紙の年間生産量1500万トンに対し5000トン前後であるから、紙・板紙の0.1%以下の使用比率に過ぎず伸び悩み状態と言ってもよいであろう。

合成パルプの製造技術については文献が少なく、現状では主に特許を通じてその内容を知るに過ぎない。そこで本稿では日本特許を中心に、合成パルプの研究開発の経過と最近の技術的展望を行ない、最後に湿式不織布の製造方法に関しても若干触れてみたいと思う。

2. 合成パルプの研究開発の経過

合成パルプの研究開発の経過をたどる方法としては、

図1 合成パルプ関係特許公示(公告および公開)件数の推移

Recent Trend in Production Techniques of Synthetic Pulp and Wet Non-woven
SABURO NAKAGAWA

Tomoegawa Paper Mfg. Co. Ltd., Research Laboratory
株式会社巴川製紙所 技術研究所 主任研究員

図2 合成パルプ関係特許の出願件数の推移

日本特許を調べるのが一つの方法である。そこで、合成パルプに相当すると考えられるパルプ状繊維材料に関する特許についての調査結果を紹介する。昭和45年の特許法改正により公開制度が取られたため、46年を境にその前後で特許調査の内容が異なってくるが、ここでは公告特許と公開特許の二つに分けて結果をまとめてみた。その結果を図1および図2に示す。図1は昭和50年までの公告および公開特許(公開特許は46年以降)の件数を、公告または公開年度に従って示したものである。図2は図1の公告および公開特許を出願年度別に整理し直したものである。

出願年度別に整理したのは、その合成パルプ特許の研究がなされた時期を推定するためである。研究開発された新製品を特許として出願するのは、研究着手時期から半年～2年後、平均して1年後と考えるのが妥当であろう。従って出願年度をさらに1年前にずらせば、その研究の着手時期が推定できることになる。そう考えれば合成パルプが始めて研究されたのは昭和30年前後となる。その後42年までは特許件数はほぼ一定であるが、43年から特許件数は爆発的に増加しこの時期に集中的に研究開発がなされたことが分かる。しかし、46年をピークに(出願年度では47年がピーク)研究は下火となり今

日に至っている。このような研究開発の推移については既に報告を行なっているが¹⁾、ここでも簡単に触れてみたい。

昭和30年代の合成パルプはまず合成繊維をフィブリル化して木材パルプに近づけるという考え方から出発している。これについては湿式不織布用繊維材料として開発されたフィブリル化アクリル繊維^{2~4)}がもっとも有名である。日本でも合成繊維のフィブリル化の研究は早くから行なわれ、不完全アセタール化PVA繊維を界面活性剤下で叩解する特許⁵⁾が昭和31年に出願されている。しかし、何と言っても30年代の合成パルプではデュポン社のフィブリッド法とフラッシュ紡糸法が傑出した存在である。フィブリッド法合成パルプは35年の基本特許以下一連の特許が出されている^{6~10)}。この方法はポリマー溶液に剪断力をかけながら貧溶媒中に流下沈殿させるもので、得られた繊維状物は高度に叩解された木材パルプの形状に似ている。この特許は技術面のみならず特許請求範囲の巧妙な押さえ方にも特色があり、以後の日本における特許の取り方に影響を与えている。フラッシュ紡糸法もオリジナリティーに富むものである。始めの二つの特許^{11,12)}の段階では明らかに湿式抄紙用材料を指向していたと考えられるが、41年の特許¹³⁾ではエンド

レス紡糸繊維を紡出して直接ウェット化するスパンボンド法へと変化している。この方法によってポリエチレン不織布 tyvek が製造されているのは周知の通りであるが、合成パルプとして製造販売された様子は今のところない。しかし、この方法がその後の合成パルプの研究開発に及ぼした影響は大きく、原理的にこの方法を応用した特許が数多く提出されている。

昭和40年代に入っても始めは目立った動きは見られなかったが、40年代の後半に移って合成紙ブームの後を継いで合成パルプブームが到来し多くの特許が出された。これらの中で第一に挙げられるのは直接法合成パルプである。この方法はモノマーから重合とパルプ化が直接行なわれるため、製造面のみならずコスト面でも大きな優位性を持つものであった。これはクラウンゼラバック(アメリカ)と三井石油化学が共同開発したもので、SWPという商品名で市販していることはよく御存知のことと思う。次に注目されるものは湿式紡糸法合成パルプであろう。これは前述のフィブリル化アクリル繊維を発展させたもので、ポリアクリルニトリル系とPVA系が圧倒的に多い。前者はホモポリマーが使用されることは少なく、変成したものかブレンドしたものが多く考案されている。また、フラッシュ紡糸法も非常に多く見られており、技術的には40年代後半の合成パルプの主流をなしている。この方法は溶液系とエマルジョン系に大別できるが、最近では特にエマルジョン系が多くなっているのが特徴である。

3. 合成パルプの分類とその製造方法

合成パルプの研究開発の経過をざっと述べたが、ここで合成パルプにはどのような種類のものがあるか触れてみたい。合成パルプを分類する方法としては、原料や素

材による分類、形状による分類、特性による分類、などいろいろと考えられるが、製造方法で分類するのがわかり易いと思われるので以下に紹介してみよう。

前述の合成パルプ関係特許の中から、合成パルプの製造方法に関するものを選び分類してみた。その結果が図3に示す分類である。合成パルプは大別して直接法と間接法に分けられる。直接法とはモノマーを重合して直接に繊維状の合成パルプを製造する方法である。一方、間接法とはポリマーを出発点としてこれを種々の加工手段で合成パルプにする方法であり、直接法に対比させる意味で間接法と呼ぶことにする。直接法および間接法合成パルプについては既に詳述してあるが¹⁰⁾、個々について簡単に説明することにした。

3.1 直接法合成パルプ

(i) 重合析出法：この方法はアメリカ有数の紙パルプメーカーであるクラウンゼラバック社が開発し、三井石油化学と共同で商品化したもので、その成功の陰には日本の高度な石油化学技術の貢献するところが大きい。製造方法は特許¹⁵⁾によると、オレフィンモノマーとチーグラ系触媒を、形成されるポリオレフィンの溶解度パラメーターに近い溶媒と混合し、ポリオレフィンの融解・溶解温度以下の温度で、剪断力をかけながら重合反応を進行させ、パルプ状繊維の形でポリオレフィンを得る、という方法である。得られた合成パルプは何らかの形で表面を親水性にし、パルプ繊維の水中の分散性を良好にしているが、その内容は明らかでない。

モノマーから一工程で合成パルプが製造できるこの方法は、他の製造方法に比べパルプ特性のみならずコスト面でも競争力が大である。その結果、現在の日本とアメリカでは三井ゼラバック社の直接法合成パルプは大きな優位に立っていると見られている。

(ii) その他の直接法：フィブリッド法¹⁶⁾とフラッシュ紡糸法¹⁷⁾が特許として出されているが、いずれも既存の方法の盲点を突いたような方法である。両者とも出発点をポリマーとせずモノマーとしているもので、むしろ間接法の変法に入れるべきものかも知れない。

3.2 間接法合成パルプ

間接法は原料のポリマーの使用状態によって熔融系、溶液系、およびエマルジョン系、の三つに分けられる。

(i) 熔融系合成パルプ

図3 日本特許で公示された製造方法に基づく合成パルプの分類

この方法はポリマーを加熱溶融して繊維状化するもので、スプリット法と発泡法とに分けられる。

(イ) スプリット法(割製法): 熱可塑性ポリマーを加熱溶融して押出し、フィルム状またはリボン状に延伸して適当な長さに切断し、機械的な手段でフィブリル化するものである。この方法の歴史は古く始めはユニオンカーバイドによって提唱された¹⁸⁾。これはフィブリル化を促進するために二種以上の非相溶性樹脂を混合させる方法をとっている。フィブリル化促進の方法としてはその後種々の方法が考案されている。ポリマーブレンド¹⁹⁾、水や有機溶剤に易溶な成分のブレンド²⁰⁾、無機粉末の添加²¹⁾、フィブリル化促進剤の添加²²⁾などである。また、繊維間結合を強めるために、低融点ポリマー(エチレン-酢ビ)をポリオレフィンにブレンドする²³⁾ものもある。

(ロ) 発泡法: 発泡法はスプリット法の変形とも言える方法で、溶融押出しの際にポリマーを発泡させてフィブリル化を増加させるものである。発泡剤を添加する方法²⁴⁾、ポリマーと水を混練して高温高压としこれを低圧域へ放出し気化発泡させる方法²⁵⁾などがある。後者の方法は発泡法とフラッシュ紡糸法の間とでも言うべき方法である。

(II) 溶液系合成バルブ

この方法はポリマー溶液から合成バルブを製造するので、さらに乾式法、湿式法、および析出法に分けられる。

(イ) 乾式法: 乾式法はフラッシュ紡糸法と遠心紡糸法に分けられる。

(a) フラッシュ紡糸法: フラッシュ紡糸法は高温自発圧下または加圧下でポリマー溶液を形成させ、これを低圧域へノズルから噴出させ繊維状化する方法である。この際にポリマー溶液内の溶媒がフラッシュ蒸発することにより、形成された繊維がフィブリル化される。デュポンはこれを“プレキシフィラメント”と呼んでいる¹⁾。

フラッシュ紡糸法は多くの変法が考案されている。心さや型ノズルを使用し、一方のノズルから溶液をもう一方から加圧流体(空気など)を噴出させて繊維を形成させる方法²⁶⁾、溶液を低圧域で再生させる際に高速ジェット流を当てる方法²⁷⁾、ポリマー溶液と溶剤をノズル噴出前に混合して低圧域へ噴出させて繊維を形成させる方法²⁸⁾などである。

(b) 遠心紡糸法: 遠心紡糸法はポリマー溶液を繊維状化させる際に、遠心力をかけてポリマー分子を配向させると同時にフィブリル化させるものである。熱溶液を冷却再生させる際に遠心力をかける方法²⁹⁾、遠心力をかけながら加温加圧下から低圧領域へ放出するフラッシュ紡糸変法とも言うべき方法³⁰⁾がある。

(ロ) 湿式法: 湿式法はポリマー溶液を湿式再生させて合成バルブを製造する方法で、湿式紡糸法、フィブリッド法、およびスプリット法、に分けられる。

(a) 湿式紡糸法: この方法では親水性ポリマーを使用する必要があるため、素材としてはPAN(ポリアクリロニトリル)とPVAに二分できる。PAN系、PVA系とも不織布用繊維に改良を加えたものが多い。湿式紡糸法はポリマードープを湿式再生で紡糸後、一定長に繊維を切断して使用する。フィブリル化は通常メーカーで行なわず、ユーザーが叩解機を用いて適当に行なっているようである。この方法の合成バルブの大きな特徴はバルブ繊維内部を水で膨潤させることが可能なことで、これを叩解することで外部フィブリル化だけでなく、内部フィブリル化も促進できる利点がある。従って得られるシートの強度は疎水性ポリマーの合成バルブに比べてはるかに大きい。

この方法では紡糸ノズルについていろいろと工夫がなされている。二段凝固型³¹⁾、心さや型(心部から完全ケン化PVA、さや部から不完全ケン化PVAを紡出させる)³²⁾などがある。

(b) フィブリッド法: フィブリッド(正しくはファイブリッド fibrid)であるが、日本ではフィブリッドと呼ぶのが通例である)法はポリマー溶液をそのポリマーの貧溶媒中に、剪断力をかけながら流下沈殿させるものである。フィブリッド法合成バルブはその形状は高叩解バルブに似ており、外部フィブリル化の程度が大きいと同時に、沈殿浴を水系にすればバルブ繊維内部は多量の水を含有、すなわち膨潤している。膨潤度が大きいことはシート形成性や強度に寄与するので、密なシートを製造するのに適している。フィブリッドは開発当初デュポン社で湿式不織布用バインダーとして使用されていたが、その商品化は不成功に終わった。しかし、芳香族ポリアミドを素材とする耐熱性電気絶縁紙に適用して、Nomex紙の開発に成功しこの分野の独占的市場を獲得していることは周知の通りである。

(c) スプリット法: 湿式再生で一軸延伸フィルムを製造してスプリット化する方法である。実用的なメリットが少ないためか、特許の数は少ない。

(イ) 析出法: 析出法は溶液中でバルブ状繊維を析出させる方法で、直接法の重合析出法に類似しているが、後者が重合反応の進行に伴って繊維が析出するのに対し、前者は冷却または結晶化によって繊維を析出させる点が大きく異なる。

(a) 冷却析出法: ポリマー溶液を攪拌などの手段で剪断力をかけながら分子配向させ、冷却析出温度以下にして繊維を形成させる方法³³⁾である。フィブリッド法にも

類似しているが、析出させる手段が異なる点がこの方法の特徴と言ってよいであろう。

(b) 結晶化析出法：ポリマー溶液を静置析出温度以上に加熱して剪断力をかけ、さらに加熱して結晶化させ、析出するポリマーを繊維状化させる方法³⁴⁻³⁵⁾である。

析出法はいずれも使用するポリマーに対し得られる合成パルプの量が少ないと考えられるので、工業的に成功させることは相当に困難であろう。

(Ⅲ) エマルジョン系合成パルプ

エマルジョン系では圧倒的にフラッシュ紡糸法が多いが、フィブリッド法と湿式紡糸法も考案されている。それぞれの方法については溶液系の場合と大差ないので説明は避ける。

エマルジョン法は最近特に多く特許が出されているが、この背景について考察してみたい。フラッシュ紡糸法はその基本特許がデュボン社に押えられているため制約が大きい、デュボン法は溶液を使用しているのでエマルジョンを使用して制約をのがれるという工夫が一つの要因であろう。一方、日本ではエマルジョン紡糸が高い水準で実用化されており、エマルジョン利用の技術ポテンシャルが高いということも大きな要因であろう。ただしエマルジョン法ではフラッシュ紡糸法以外の方法は実用性の面でかなり難かしいと考えられる。

4. 最近の合成パルプの動向

合成パルプの製造に関する公示特許（公告および公開特許）を製造方法別に分類し、さらに昭和49年以前と49年1月～50年12月の分に分けて図示したのが図4である。この図からエマルジョン系特許の最近の公示数が他の製造法に比べて多いことがわかるであろう。合成

図4 製造方法別に分類した合成パルプ特許の公示件数の比較

パルプの公示件数が49年を境に下降していることは既に述べたが、技術内容についても溶液系や溶液系では行き詰りの傾向があり、必然的にエマルジョン系へと指向してきたことを示すものと思われる。なお、エマルジョン系フラッシュ紡糸法による合成パルプが東レ～神崎製紙（トプカ社）で企業化されることが51年5月に新聞発表されたが、51年末にトプカ社の活動を休眠化するということが報じられている。

次に最近の合成パルプの特許の中で目についたものを2～3紹介しよう。

直接法ではエチレンモノマーを重合させポリマーと未反応モノマーを、ポリマーが液相を呈する温度・圧力下においた後大気圧下へ放出し、ポリエチレンの繊維状物を製造する方法³⁶⁾がある。これは直接法のフラッシュ紡糸と言えるが、モノマーから直接フラッシュ紡糸合成パルプを製造することが工業的に成立するのならば興味深い。

間接法についてはエマルジョン系に目新しいものが見られる。その一つに逆エマルジョン（water in oil）を使用したフラッシュ紡糸法³⁷⁾がある。ポリマーエマルジョンにおいて水が分散相、溶媒が連続相となっている逆エマルジョンはフラッシュ紡糸する際に繊維が連続体とならず不連続体となるため、パルプ状繊維を製造するのに適していると説明されている。次に最近公告された特許^{38,39)}について簡単に紹介しよう。前者はポリオレフィン（ポリエチレン）粉末、エチレン～酢ビ、水、ヘプタン、およびソルビタンモノオレエート系界面活性剤を混合し、加熱・加圧してエマルジョンとした後に管状ジェットの形で噴射し、微小繊維を形成させる方法である。後者は類似の方法で熱可塑性ポリマーエマルジョンを作成し、これをフラッシュ紡糸する際に密閉装置中にビーターを組み込み、フラッシュ紡糸から連続的に叩解操作を行なうという方法である。

エマルジョン系には湿式紡糸法⁴⁰⁾も見られる。これはエチレン～酢ビ～塩ビの三元共重合体とPVAの混合溶液を湿式紡糸するものである。主に不織布用原料として考えられていると思われる合成パルプの中に入ることが適当かどうか明確でない。

溶液系については遠心紡糸法の変法とも言うべきスプレー紡糸方式が出されている⁴¹⁾。これはポリマー溶液をスプレーで紡績に用いるカーディング装置に吹きつけて繊維状化す

る方式である。

合成パルプの市場の動向については既に詳しい解説⁴⁵⁾があるが、ここでも簡単に触れてみたい。国内では現在三井ゼラパックのSWP合成パルプが断然優位に立っていると見られている。しかし、千葉工場は1万トン/年の能力を持つと報じられているが、フル稼動には至っていない模様である。トプカ社については前述のように活動を休眠化したと発表されている。その他、旭化成、三菱レーヨン、チッソ、日立化成、日本合成化学、宇部日東、などが過去に商品化を発表しているが、いずれも小規模の製造かサンプル供与程度の規模を脱していないようである。国外ではアメリカはクラウンゼラパックがSWPの使用と販売を行なっている他には目立った動きはないようである。ヨーロッパでは、ソルベール(ベルギー)、モンテエジソン(イタリア)、アニッチ(イタリア)が製造販売していると言われており、ヘキストゼラパック(西ドイツ)はSWPの販売を行なっているようである。

5. 湿式不織布の製造方法の動向

湿式不織布の製造にはRotoformerやHydroformerなどの特殊抄紙機が使用されるのはよく知られている通りであり、これについては数多くの文献があるのでここでは触れない。

最近、Radfoam法と呼ばれる泡立抄紙法が湿式不織布を含む一般の抄紙を対象として発表されている。これについては既に詳しい解説^{46)~47)}があるが、ここで簡単に説明してみよう。

従来、抄紙における泡はトラブルの原因として知らわれてきたが、この方法は逆に泡を使用して地合形成を行なうものである。発明者のWiggins Teape社(イギリス)は既にこの方法で商品生産に入っていると言われている。この方法では繊維サスペンションの水の代りに高濃度で高粘度の20~100 μ 、平均50 μ の泡を使用する。

図5 Radfoam法のフローシート⁴⁶⁾

この泡は空気を55~75%含んでいる。発泡剤としては、ハイドロキシプロピルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、大豆たん白系界面活性剤などが用いられることが特許に記載されている。発泡は発泡機(Denver フローテーションセル)で高剪断力をかけて行なう。

図5はRadfoam法のフローシート⁴⁶⁾である。紙料を通常のごとく調製しシクナーで35%濃度にし泡パーへ送る。ここで泡回収水で3%に希釈し、補給空気と界面活性剤を加えデフレカーで離解する。さらに1%に希釈しミキサーでホモジナイズし、引続いて泡立を行ないヘッドボックスに導く。抄紙はワイヤー部の始めの部分にプレストバキュームボックスを備えた長網抄紙機を使用する。地合形成と脱泡・脱水はバキュームボックス上で行なわれる。ワイヤー部を出る際のウェップの固形分濃度は約30%と高いので、以後のウェップの乾燥は容易に行なわれる。

このプロセスは抄紙の紙料濃度が1.0%程度であるので、長繊維を使用する湿式不織布の紙料濃度の0.02%前後と比べ、水の使用量において大きな利点があるとされている。しかし、このような幾つかの利点がある反面、界面活性剤を使用することが、得られるシートの特性に影響を与えると考えられるので、用途によって適用の可否が当然論じられることになるのであろう。この方法で得られるシートは通常の湿式不織布では得られない軟らかさやドレープ性が出せるということなので、今後の発展が注目されている。

6. おわりに

以上のように、合成パルプについてはまずその研究開発の経過に触れ、次に合成パルプの製造方法に基づく分類とその内容を説明し、さらに最近の合成パルプの特許の幾つかと動向を紹介した。最後に湿式不織布製造で最近注目されているRadfoam法を簡単に説明した。

合成パルプは新聞や雑誌などで華々しく取り扱われたわりには、現在の使用状況ははかばかしくない。しかし本文に紹介したように、合成パルプと一口に言ってもその内容は広範囲に渡っているもので、特殊な用途にはもっと使用されてよいはずである。ただし、価格的には直接法パルプでも晒木材パルプの1.5~2倍近いため、通常の紙の用途には経済的に無理で、高付加価値製品へと指向せざるを得ないであろう。

合成パルプをどのように位置づけるかは、種々の考え方があろうが、現状では湿式不織布用繊維と木材パルプの中間領域にありまだ独立した位置を認められるに至っていない、と言ってよいのではなからうか。何はともあ

れ、日本の合成パルプの技術は世界でも最先端を行っていると考えてよいのであるから、今後の着実な発展を期待する次第である。

文 献

- 1) 中川, 紙パルプの技術(静岡県紙パルプ技術協会誌), 27(1), 19('76)
- 2) H. F. Arledter, Tappi 42(2) 177A('59)
- 3) *ibid.*, 43(9) 208A('60)
- 4) 特公昭 36-20757 (ケムストランド)
- 5) " 33-8454 (工業技術院)
- 6) " 35-11851 (デュボン)
- 7) " 37-5732 (")
- 8) " 38-13912 (")
- 9) " 40-9044 (")
- 10) " 43-20421 (")
- 11) " 36-16460 (")
- 12) " 40-28125 (")
- 13) " 41-6215 (")
- 14) 中川, 紙パルプの技術, 27(2), 9('76)
- 15) 特公昭 47-21898 (クラウン・ゼラバック)
- 16) 特公昭 47-32132 (東レ),
特開昭 47-35319 (クラウン・ゼラバック) など
- 17) 特開昭 50-10384 (スタミカーボン)
- 18) 特公昭 35-9651 (ユニオンカーバイド)
- 19) 特公昭 39-5212 (旭ダウ),
特公昭 48-7881 (日立化成),
特開昭 48-72417 (クラレ) など
- 20) 特公昭 45-24691 (ブリティッシュ・ナイロン),
特公昭 48-17483 (日本合成化学) など
- 21) 特開昭 48-1402 (字部日東)
- 22) 特公昭 48-2681 (三菱レイヨン),
- 特開昭 48-1403 (字部日東) など
- 23) 特公昭 47-45603 (住友化学) など
- 24) 特公昭 45-26563 (モンサント・ケミカル) など
- 25) 特開昭 48-1416 (王子油化)
- 26) 特公昭 48-9202 (三菱レイヨン)
- 27) 特開昭 48-93725 (モンテ・エジソン)
- 28) 特開昭 48-11414 (三菱化成)
- 29) 特開昭 48-50020 (ガルフ・リサーチ・アンド・ディプロ
メント) など
- 30) 特公昭 46-34921 (佐竹化学研究所)
- 31) 特開昭 48-9012 (三菱レイヨン) など
- 32) 特公昭 47-12882 (クラレ)
- 33) 特公昭 47-32131 (東レ),
特開昭 48-68819 (ガルフ・リサーチ・アンド・ディプロ
メント) など
- 34) 特開昭 48-1404 (三菱化成)
- 35) 特開昭 49-50212 (ビー・ビー・ケミカルズ)
- 36) 特開昭 50-10384 (スタミカーボン)
- 37) 特公昭 50-19645 (クラウン・ゼラバック・インターナシ
ナル)
- 38) 特公昭 51-9051 (ソシエタ・イタリアーナ・レジーヌ・エ
ス・アイ・アール・ソチエタ・ベル・アツィオニ)
- 39) 特公昭 51-37362 (三井東圧化学)
- 40) 特開昭 50-107216 (住友化学・ユニチカ)
- 41) 特開昭 49-81612 (三菱レイヨン)
- 42) 馬場, 紙パルプ技術タイムス, 51年3月号, 1
- 43) Brit. Pat. 1,129,757
- 44) Brit. Pat. 1,329,409
- 45) B. Radvan, A. P. J. Gatward, 紙パルプ技術タイムス, 50年
5月号, 18
- 46) R. W. Tringham M.A. *ibid.*, 50年5月号, 22
- 47) J. L. W. Kinder, *ibid.*, 50年6月号, 14

(昭和52年3月15日受理)