



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2010150201/05, 06.05.2009**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**06.05.2009**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**06.05.2008 FI 08397510.2**(43) Дата публикации заявки: **27.08.2012** Бюл. № 24(45) Опубликовано: **10.12.2013** Бюл. № 34(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 01/96402 A1, 21.12.2001. WO 02/22924 A, 21.03.2001. US 6106763 A, 22.08.2000. US 5410034 A, 25.04.1995. SU 1724765 A1, 07.04.1992.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **17.02.2011**(86) Заявка РСТ:  
**EP 2009/055479 (06.05.2009)**(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2009/135875 (12.11.2009)**

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры", пат.пов. А.Р.Ягфарову**

(72) Автор(ы):

**ВЕХВИЛАИНЕН Марианна (FI),  
НОУСИАИНЕН Пертти (FI),  
КАМППУРИ Таина (FI),  
ЯРВЕНТАУСТА Майя (FI)**

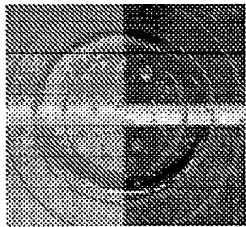
(73) Патентообладатель(и):

**Тамперин Текниллинен Юлиописто (FI)****(54) СПОСОБ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЙ ПРОДУКТ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРЕННУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу растворения целлюлозы и к целлюлозному продукту, полученному из раствора, содержащего растворенную целлюлозу. Способ включает: введение целлюлозосодержащего сырья, обработку целлюлозосодержащего сырья ферментами, смешивание целлюлозосодержащего сырья после ферментной обработки в воде для получения

промежуточного продукта с концентрацией целлюлозосодержащего сырья не менее 3,5 масс.%, гидроксида щелочного металла от 3,5 до 7 масс.% и оксида цинка, замораживание промежуточного продукта до твердого состояния и его размораживание. Изобретение позволяет достичь хорошей растворимости целлюлозы. 2 н. и 7 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр., 21 ил.



Фиг.4d

RU 2500687 C2

RU 2500687 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
**C08B 1/00** (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010150201/05, 06.05.2009**

(24) Effective date for property rights:  
**06.05.2009**

Priority:

(30) Convention priority:  
**06.05.2008 FI 08397510.2**

(43) Application published: **27.08.2012 Bull. 24**

(45) Date of publication: **10.12.2013 Bull. 34**

(85) Commencement of national phase: **17.02.2011**

(86) PCT application:  
**EP 2009/055479 (06.05.2009)**

(87) PCT publication:  
**WO 2009/135875 (12.11.2009)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. A.R.Jagfarovu**

(72) Inventor(s):

**VEKhVILAINEN Marianna (FI),  
NOUSIAINEN Pertti (FI),  
KAMPPURI Taina (FI),  
JaRVENTAUSTA Majja (FI)**

(73) Proprietor(s):

**Tamperin Teknillinen Juliopisto (FI)**

**(54) METHOD OF DISSOLVING CELLULOSE AND CELLULOSE PRODUCT OBTAINED FROM SOLUTION CONTAINING DISSOLVED CELLULOSE**

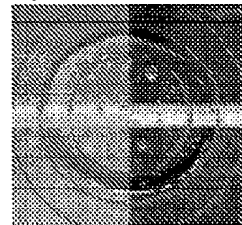
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves feeding cellulose-containing material, treating the cellulose-containing material with enzymes, mixing the cellulose-containing material after enzyme treatment in water to obtain an intermediate product with concentration of the cellulose-containing material of at least 3.5 wt %, alkali metal hydroxide of 3.5-7 wt % and zinc oxide, freezing the intermediate product

to a solid state and thawing said product.

EFFECT: invention enables to achieve good cellulose solubility.



Фиг.4d

RU 2 500 687 C2

RU 2 500 687 C2

Способ растворения целлюлозы и целлюлозный продукт, полученный из раствора, содержащего растворенную целлюлозу.

Настоящее изобретение относится к способу растворения целлюлозы и к целлюлозному продукту, полученному из раствора, содержащего растворенную целлюлозу.

Ранее были описаны различные способы растворения целлюлозы, В некоторых публикациях описывается ферментная обработка в связи со способами растворения целлюлозы.

В публикации WO 01/96402 описан способ, в котором целлюлозу, прошедшую ферментную обработку, растворяют в водном растворе гидроксида щелочного металла таким образом, чтобы полученная концентрация была не менее 5 масс.%. В публикации говорится, что щелочные растворы сохраняют стабильность при температурах выше 0°C. Мочевину и оксид цинка добавляют в целях улучшения стабильности и качества растворов. Максимальная зарегистрированная концентрация целлюлозы в щелочном растворе равна 5,2% (Концентрация NaOH в целлюлозосодержащем щелочном растворе 8,57%, см. Пример 6).

В публикации FI 107335 описан способ, в котором целлюлозу, прошедшую ферментную обработку, растворяют в водном растворе гидроксида щелочного металла таким образом, что полученная концентрация равна 5-15 масс.%. В публикации говорится, что концентрация целлюлозы может достигать 8 масс.%. В примерах публикации приводятся следующие концентрации:

Пример	Концентрация целлюлозы (масс.% в растворе щелочного металла)	Концентрация гидроксида щелочного металла в растворе в масс.%
1	3,3	9
2	3,3	7
3	4,8	10
4	6,9	9
5	3,3	9
6	4	9
7	4,5	9
8	4,5	9

Примеры 9-14 не содержат информации о вышеперечисленных концентрациях. В примерах 1-14 говорится, что растворимость довольно высока. Однако, используемый способ является чисто визуальным, поэтому существует вероятность нахождения нерастворенной целлюлозы в растворе, которая не обнаруживается невооруженным глазом.

Проблема предыдущих способов заключается в том, что при хорошей растворимости содержание целлюлозы в водном растворе не может быть высоким при концентрации гидроксида щелочного металла между 3,5 и 7 масс.%.

Способ, описанный в данном изобретении, разрешает вышеописанную проблему. Если концентрация целлюлозы в водном растворе не менее 3,5 масс.%, а гидроксида щелочного металла 3,5-7 масс.%, хорошей растворимости можно достичь, добавив к раствору цинковую соль и заморозив промежуточный водный продукт до твердого состояния.

У настоящего изобретения существует ряд преимуществ: например, способ безопасен для окружающей среды и не требует выщелачивания конечных продуктов. Химические реагенты, используемые для данного способа, широко распространены и недороги.

Вначале производится введение целлюлозосодержащего сырья.

Целлюлозосодержащее сырье представляет собой волокнистый материал, например, бумажную массу или техническую целлюлозу. Степень полимеризации, как правило, 500-1200. Целлюлозосодержащее сырье может вначале быть подвергнуто механической обработке, чтобы нарушить структуру волокон на внешней поверхности хотя бы частично. Механическая обработка может быть завершена обработкой целлюлозосодержащего сырья во влажном состоянии (20 масс.% целлюлозы/80 масс.% воды), в приборе для измельчения сырья. Таким прибором может быть, например, контейнер с вращающимися штангами. Вращающиеся штанги могут иметь выступы, усиливающие механическую обработку. Целлюлозосодержащее сырье оказывается между стенками контейнера и вращающимися штангами и таким образом механически перетирается. Однако, несмотря на предпочтительность способа механической обработки, может использоваться любой способ обработки, разрушающий и/или раскрывающий структуру волокон.

Целлюлозосодержащее сырье после предварительной обработки для раскрытия структуры волокон подвергают обработке ферментами. Влажное целлюлозосодержащее сырье разводят водой до получения кашицы с массовой долей целлюлозы 5 масс.% и 95% воды. рН и температуру кашицы доводят до желаемых значений, как правило, до рН 5 и  $t=50^{\circ}\text{C}$ . Затем добавляют требуемое количество целлюлозного продукта, богатого эндоглюканазой, и энергично перемешивают. Целлюлоза может обладать следующими видами активности, измеренными по способу IUPAC (Международный Союз теоретической и прикладной химии, 1987, Измерение активностей целлюлозы, Теоретическая и прикладная химия, 59:257-268); активность эндоглюканазы 24000 нкат/мл, активность  $\beta$ -глюкозидазы 200 нкат/мл и активность ксиланазы 9500 нкат/мл. Используемая доза фермента составляет, как правило, 250-500 нкат на 1 г целлюлозы в расчете на активность эндоглюканазы в растворе. Кашицу, содержащую 5 масс.% целлюлозы, 95 масс.% воды и каталитическую концентрацию препарата целлюлазы выдерживают при рН 5,  $50^{\circ}\text{C}$  в течение 3-5 часов. Затем кашицу нагревают до  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 10-15 минут, чтобы инактивировать ферменты, воду отделяют, а целлюлозную массу промывают водой, пропуская ее через воронку Бюхнера в режиме фильтрования с отсасыванием. Также воду можно отделить, не инактивируя ферменты, если целлюлозную массу обработать щелочью без выдерживания.

Предварительная обработка ферментами снижает степень полимеризации в целлюлозосодержащем сырье на 30-60% по сравнению с начальной, при этом форма кривой среднего молекулярно-массового распределения сужается и становится более симметричной.

Возможно проводить механическую и ферментную обработку сырья на одном этапе.

После ферментной обработки готовят водный раствор целлюлозосодержащего сырья, который содержит гидроксид щелочного металла и цинковую соль, необходимые для растворения целлюлозосодержащего сырья. Гидроксид щелочного металла может быть представлен гидроксидом натрия, калия или смесью этих гидроксидов, однако предпочтительнее использовать гидроксид натрия. Концентрация гидроксида щелочного металла (гидроксида натрия) может варьироваться от 3,5 до 7 масс.% от общей массы водной целлюлозосодержащей кашицы. Граничные значения (3,5 и 7 масс.%) могут быть включены в допустимый диапазон значений, однако допускается, если нижний предел выше 3,5 масс.%, а

верхний предел ниже 7 масс.%. Как правило, нижний предел значений не менее 4,5 масс.% или выше. Верхний предел, как правило, не превышает 6,5 масс.%. В общем, лучше, если концентрация гидроксида щелочного металла была как можно меньше, при этом обеспечивая требуемую растворимость целлюлозы.

5 Для достижения минимальной допустимой концентрации гидроксида щелочного металла (с точки зрения растворимости), к водному раствору добавляют цинковую соль. Цинковая соль может быть представлена оксидом цинка, хлоридом цинка или смесью солей цинка, однако предпочтительнее использовать оксид цинка.

10 Концентрация цинковой соли (оксида цинка) может варьироваться от 0,1 до 3,3 масс.%. Граничные значения (0,1 и 3,3 масс.%) могут быть включены в допустимый диапазон значений, однако допускается, если нижний предел выше 0,1 масс.%, а верхний предел ниже 3,3 масс.%. Как правило, нижний предел значений не менее 0,5 масс.% или выше. Верхний предел, как правило, не превышает 1,5 масс.%. Тем не менее, концентрации гидроксида щелочного металла и цинковой соли являются взаимозависимыми: при большей концентрации гидроксида щелочного металла требуется меньше цинковой соли. Например, 0,5 масс.% цинковой соли является достаточным количеством для увеличения растворимости в растворе с содержанием гидроксида щелочного металла 6,5 масс.%. С другой стороны, если концентрация гидроксида щелочного металла в растворе 4 масс.%, требуется 1,3 масс.% цинковой соли, чтобы улучшить растворимость. Следовательно, чтобы достичь оптимальных результатов, количество гидроксида щелочного металла и цинковой соли следует плавно регулировать в пределах установленных для них диапазонов значений.

15 20 25 Целевая концентрация целлюлозы в растворе зависит от конечной цели использования раствора. Целевая концентрация целлюлозы для производства целлюлозных волокон составляет минимум 5,0 масс.% (в расчете на сухую массу). Более низкая концентрация также возможна, технических ограничений для приготовления таких растворов не существует.

30 Как уже было сказано ранее, концентрации гидроксида щелочного металла и цинковой соли являются взаимозависимыми в отношении эффективности растворения целлюлозы. Кроме того, они также зависят друг от друга, поскольку существует максимальное количество цинковой соли, которое растворяется в растворе с определенной концентрацией гидроксида щелочного металла. Например, если концентрация гидроксида щелочного металла 3 масс.%, максимальное количество оксида цинка, растворимое в этом растворе, около 1,4 масс.%. Если концентрация гидроксида щелочного металла составляет 3,5, 4 и 4,5 масс.%, максимальное количество оксида цинка равно 1,6, 1,8 и 2,1 масс.%, соответственно.

35 40 45 50 После того, как целлюлозосодержащее сырье смешивают с водным раствором, полученный промежуточный продукт замораживают до твердого состояния. До замораживания промежуточный продукт представляет собой кашу или дисперсию, содержащую нерастворенную целлюлозу. Температура, необходимая для заморозки, зависит от концентрации гидроксида щелочного металла в промежуточном продукте. Например, если концентрация гидроксида щелочного металла 5,5 масс.%, продукт замерзает при температуре около  $-5^{\circ}\text{C}$ . Если концентрация гидроксида щелочного металла 7 масс.%, продукт замерзает при температуре около  $-6,7^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, минимальная температура замерзания зависит от концентрации гидроксида щелочного металла в продукте. Перед приготовлением конечных продуктов замороженный продукт размораживают. При таянии целлюлоза растворяется, раствор становится чистым и не содержит нерастворенных частиц, затем его рассматривают

под микроскопом, после чего раствор готов для дальнейшей обработки. Раствор можно замораживать несколько раз без вреда для его свойств.

Раствор целлюлозы используется в промышленности, например, для производства волокон, пленок или гранулятов. Вязкость раствора может варьироваться в зависимости от параметров (концентрации целлюлозы, щелочи и цинка), следовательно, некоторые параметры могут быть более полезны при использовании с некоторыми продуктами.

Далее изобретение будет подкреплено конкретным примером и проиллюстрировано рисунками:

На Рис.1a показан образец, содержащий 6,0 масс.% целлюлозы, 4,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0 масс.% оксида цинка,

на Рис.1b показан образец, содержащий 6,0 масс.% целлюлозы, 4,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,5 масс.% оксида цинка,

на Рис.1c показан образец, содержащий 6,0 масс.% целлюлозы, 4,0 масс.% гидроксида-натрия (NaOH) и 0,84 масс.% оксида цинка,

на Рис.1d показан образец, содержащий 6,1 масс.% целлюлозы, 4,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 1,3 масс.% оксида цинка,

на Рис.2a показан образец, содержащий 5,9 масс.% целлюлозы, 5,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0 масс.% оксида цинка,

на Рис.2b показан образец, содержащий 5,9 масс.% целлюлозы, 5,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,5 масс.% оксида цинка,

на Рис.2c показан образец/ содержащий 6,0 масс.% целлюлозы, 5,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,84 масс.% оксида цинка,

на Рис.2d показан образец, содержащий 5,9 масс.% целлюлозы, 5,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 1,3 масс.% оксида цинка,

на Рис.3a показан образец, содержащий 5,8 масс.% целлюлозы, 6,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0 масс.% оксида цинка,

на Рис.3b показан образец, содержащий 5,9 масс.% целлюлозы, 6,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,5 масс.% оксида цинка,

на Рис.3c показан образец, содержащий 6,1 масс.% целлюлозы, 6,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,84 масс.% оксида цинка,

на Рис.3d показан образец, содержащий 5,9 масс.% целлюлозы, 6,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 1,3 масс.% оксида цинка,

на Рис.4a показан образец, содержащий 5,8 масс.% целлюлозы, 6,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0 масс.% оксида цинка,

на Рис.4b показан образец, содержащий 5,9 масс.% целлюлозы, 6,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,5 масс.% оксида цинка,

на Рис.4c показан образец, содержащий 6,0 масс.% целлюлозы, 6,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,84 масс.% оксида цинка,

на Рис.4d показан образец, содержащий 5,7 масс.% целлюлозы, 6,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 1,3 масс.% оксида цинка,

на Рис.5a показан образец, содержащий 6,0 масс.% целлюлозы, 7,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0 масс.% оксида цинка,

на Рис.5b показан образец, содержащий 6,0 масс.% целлюлозы, 7,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,5 масс.% оксида цинка,

на Рис.5c показан образец, содержащий 5,9 масс.% целлюлозы, 7,0 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 0,84 масс.% оксида цинка,

на Рис.5d показан образец, содержащий 6,0 масс.% целлюлозы, 7,0 масс.%

гидроксида натрия (NaOH) и 1,3 масс.% оксида цинка, и на Рис.6 показан поперечный разрез волокон целлюлозы из раствора, содержащих 6,0 масс.% целлюлозы, 6,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 1,3 масс.% оксида цинка (ZnO).

#### Пример

В лабораторном масштабе были приготовлены образцы целлюлозосодержащего сырья, прошедшие ферментную обработку. Сначала взвесили нужное количество сухого целлюлозосодержащего сырья, развели водой и перемешали при следующих условиях: скорость перемешивания от 700 до 100 об/мин, время перемешивания 5 минут. По окончании перемешивания к продукту добавили еще воды и оставили в холодильнике на ночь.

Затем целлюлозосодержащий продукт пропустили через воронку Бюхнера в режиме фильтрации с отсасыванием, чтобы содержание воды в целлюлозосодержащем сырье было подходящим для следующей стадии. Содержание целлюлозосодержащего сырья в воде было доведено до 15 масс.%.

Был приготовлен раствор, содержащий воду, гидроксид щелочного металла (NaOH) и цинковую соль (ZnO). На практике цинковокислые натриевые растворы готовят разведением исходного раствора, содержащего 570 г/л NaOH и 266 г/л ZnO.

Полученный раствор был добавлен к водному раствору целлюлозосодержащего сырья при комнатной температуре в таком количестве, чтобы содержание целлюлозосодержащего сырья по отношению к общей массе образца составляло 6 масс.%. Раствор заморозили при температуре  $-35^{\circ}\text{C}$  и разморозили при температуре  $+10^{\circ}\text{C}$ .

Двенадцать образцов приготовили вышеописанным способом. Концентрации гидроксида щелочного металла и цинковой соли в образцах варьировались (Таблица 1). Вязкость полученного раствора измеряли по измененному способу падающего шарика (ASTM D 1343-86), используя шарики из нержавеющей стали (1/8 дюйма, 130 мг) на расстоянии 20 см. Измерение проводили при комнатной температуре ( $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). Значения вязкости образцов приведены в Таблице 1, а фотографии образцов (вес каждого 5 г) на стеклянной пластине с сантиметром (мм) показаны на Рис.1a-5d.

Таблица 1				
Образец	Целлюлоза, масс.%	NaOH, масс.%	ZnO, масс.%	Вязкость, ст.
1a	6,0	4,0	0,00	-
1b	6,0	4,0	0,50	-
1c	6,0	4,0	0,84	-
1d	6,1	4,0	1,30	-
2a	5,9	5,5	0,00	-
2b	5,9	5,5	0,50	-
2c	6,0	5,5	0,84	128
2d	5,9	5,5	1,30	74
3a	5,8	6,0	0,00	-
3b	5,9	6,0	0,50	-
3c	6,1	6,0	0,84	274
3d	5,9	6,0	1,30	62
4a	5,8	6,5	0,00	-
4b	5,9	6,5	0,50	-
4c	6,0	6,5	0,84	492
4d	5,7	6,5	1,30	72
5a	6,0	7,0	0,00	-



5b	6,0	7,0	0,50	-
5c	5,9	7,0	0,84	-
5d	6,0	7,0	1,30	-

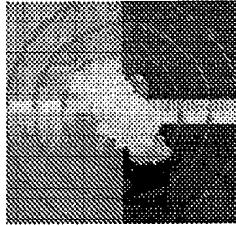
5 Как видно из таблицы, вязкость образцов сильно различается. Целлюлозосодержащее сырье в образцах, не содержащих оксида цинка, плохо растворяется. Лучшие результаты были получены, если концентрация оксида цинка была не менее 0,5 масс.%, а концентрация гидроксида щелочного металла от 5,5 до 6,5 масс.%.

10 Растворы, вязкость которых находилась на надлежащем уровне (менее 100 ст.), могут использоваться для производства волокон. Раствор пропускают через многоканальный мунштук в осадительную ванну, где коагулируют волокна. Осадительная ванна может содержать серную кислоту, сульфат натрия и воду.

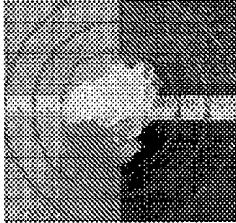
15 На Рис.6 показан поперечный разрез волокон целлюлозы из раствора, содержащих 6,0 масс.% целлюлозы, 6,5 масс.% гидроксида натрия (NaOH) и 1,3 масс.% оксида цинка (ZnO). Как видно из Рис.6, целлюлозные волокна имеют круглое сечение, что отличает их от вискозных волокон.

#### 20 Формула изобретения

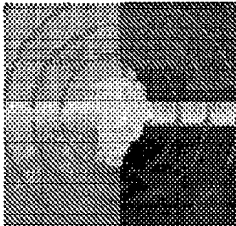
1. Способ растворения целлюлозы, включающий:
  - введение целлюлозосодержащего сырья,
  - обработку целлюлозосодержащего сырья ферментами,
  - 25 - смешение целлюлозосодержащего сырья после ферментной обработки в водном растворе для получения водного промежуточного продукта с содержанием целлюлозосодержащего сырья по меньшей мере 3,5 мас.%, гидроксида щелочного металла от 3,5 до 7 мас.% и оксида цинка,
    - замораживание промежуточного продукта до твердого состояния,
    - 30 - разморозку промежуточного продукта.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что водный промежуточный продукт содержит гидроксид щелочного металла, такого как гидроксид натрия, в концентрации 4,5-6,5 мас.%.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что водный промежуточный продукт содержит оксид цинка в количестве 0,5-1,5 мас.%.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что целлюлозосодержащее сырье проходит предварительную обработку для раскрытия структуры волокна перед обработкой ферментами.
- 40 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что целлюлозосодержащее сырье подвергается ферментной обработке хотя бы одной целлюлазой эндогликаназного типа.
6. Способ по п.1, отличающийся тем, что целлюлозосодержащее сырье, прошедшее ферментную обработку, смешивают с водным раствором при комнатной температуре.
7. Целлюлозный продукт, полученный из раствора, содержащего растворенную целлюлозу, отличающийся тем, что раствор содержит не менее 3,5 мас.% растворенной целлюлозы, 3,5-7 мас.% гидроксида щелочного металла и оксид цинка.
- 45 8. Целлюлозный продукт по п.7, отличающийся тем, что раствор содержит не менее 5 мас.% растворенной целлюлозы, 4,5-6,5 мас.% гидроксида натрия и 0,5-2,5 мас.% оксида цинка.
- 50 9. Целлюлозный продукт по п.8, отличающийся тем, что раствор содержит оксид цинка в концентрации 0,5-1,3 мас.%.



Фиг. 1а



Фиг. 1б



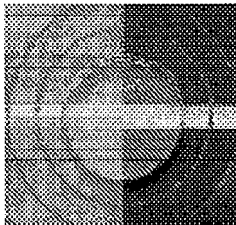
Фиг. 1с



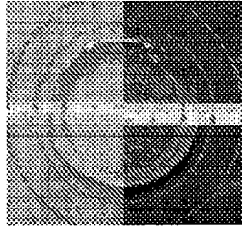
Фиг. 1д



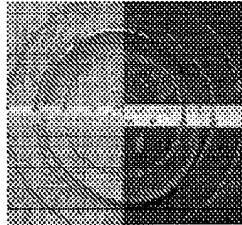
Фиг. 2а



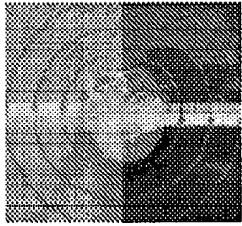
Фиг. 2б



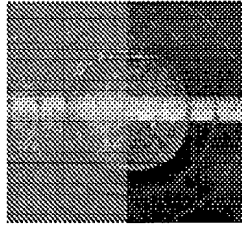
Фиг.2с



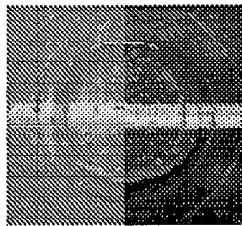
Фиг.2d



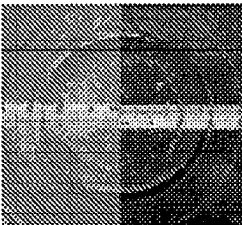
Фиг.3а



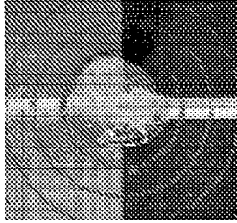
Фиг.3b



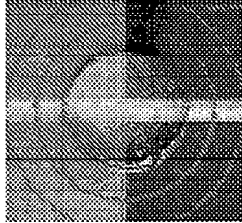
Фиг.3с



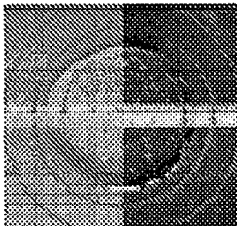
Фиг.3d



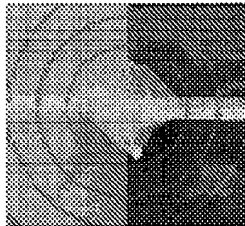
Фиг.4а



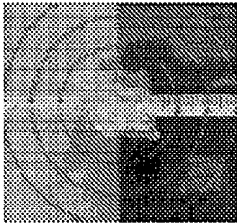
Фиг.4б



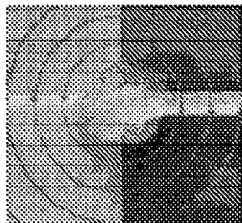
Фиг.4с



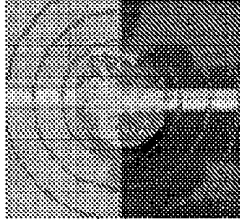
Фиг.5а



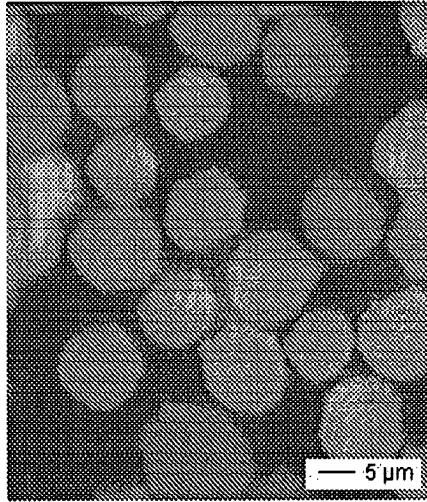
Фиг.5б



Фиг.5с



Фиг.5d



Фиг.6