

340722



MAY 1951

PATENTE DE INTRODUCCION

=====
Your Case No. 16,203

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la fabricación de
láminas celulósicas encoladas".

.....

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

.....

5. La presente invención se relaciona con un método de producción de una nueva cola de colofonia reforzada, o sea una cola de colofonia que al aplicarse en la fabricación de papel, proporciona papel y otras hojas de celulosa depositadas en agua, que poseen



- una resistencia mejorada a la penetración por parte de líquidos acuosos, como agua, tinta, y particularmente ácido láctico; las hojas de celulosa dotadas de distinta resistencia a la penetración por parte
5. de soluciones acuosas de ácido láctico (que representan a los ácidos alimenticios en general), se requieren en la fabricación de recipientes para leche, helados, vasos de papel, papel para envolver productos alimenticios, etc.
10. Es sabido que la colofonia puede mejorarse (en lo que respecta a la resistencia al agua, etc., que confiere a las fibras de celulosa aprestadas con aquella) haciendo prerreaccionar la colofonia con un anhídrido bicarboxílico alfa, beta-insaturado que con-
15. tenga no más de 6 átomos de carbono, como anhídrido maleico, mezclas de anhídrido maleico y de ácido cítrico deshidratado, etc. (véanse las patentes estadounidenses número 2.383.933; 2.628.918; 2.684.300 y 2.771.464). La mejora conseguida mediante tal prerreac-
20. ción se denomina generalmente "reforzamiento" y la cola preparada con la colofonia tratada se denomina generalmente "cola de colofonia reforzada". Se hace reaccionar el anhídrido en cantidades pequeñas pero eficaces, generalmente entre 1/2 y 1/4 de mol
25. de anhídrido por mol de colofonia.
- Se ha descubierto ahora que el formaldehído, cuando se hace reaccionar irreversiblemente con colofonia, actúa también como agente reforzador, mejorando enormemente la eficacia de la cola preparada
30. con aquel. La solicitante ha descubierto que cuando



- se hace prerreaccionar formaldehído con la colofonia y cuando ésta es convertida en cola, la resistencia del ácido láctico conferido por la cola con frecuencia casi duplicada. Además, la resistencia al agua y a la tinta conferida es habitualmente mejorada de modo sustancial. La cantidad de formaldehído requerida para este fin es pequeña, generalmente de 1/4 al 7% del peso de la colofonia, equivalente aproximadamente a 1/40 a 2/3 de mol.
- 5.
10. Este descubrimiento era inesperado, ya que la acción normal del formaldehído es la de formar compuestos en los cuales se introduce más sustancia hidrófila. El formaldehído reaccionado presente en las colas líquidas preparadas según la invención, proporciona la ventaja de disminuir y con frecuencia impedir la tendencia de la cola a cristalizar. Por consiguiente, las colas líquidas preparadas con el método de la invención pueden mantenerse en almacenamiento más tiempo de lo que en otro caso sería posible,
- 15.
20. permitiendo así unas operaciones más elásticas en las fábricas de papel.
- Según la invención, se establece un método para producir una cola de colofonia, que consiste en saponificar colofonia a la que se ha hecho reaccionar con una cantidad de formaldehído suficiente para inhibir la cristalización. La colofonia reforzada es preferentemente saponificada de modo normal con solución acuosa de metal alcalino. Según la práctica comercial
- 25.
30. actual, la cantidad y la concentración de la solución



acuosa alcalina empleada son preestablecidas de manera que el producto de la saponificación contenga aproximadamente del 60 al 80% de sólidos de cola en peso y hasta un 30% aproximadamente de ácidos de colofonia libres, basado en el peso de los ácidos de colofonia originalmente presentes en la misma. Los ácidos de colofonia son saponificados por consiguiente en un 70% por lo menos y con frecuencia son saponificados de modo sustancialmente completo o en un 100% cuando se destinan a la conversión en una forma de cola seca; sin embargo, el modo particular en que la colofonia es convertida en cola no constituye un aspecto primario de la invención.

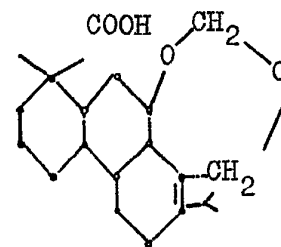
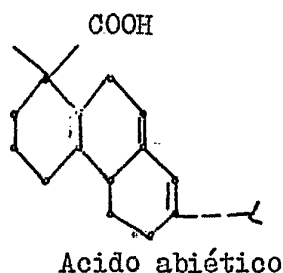
Se emplea la cola del mismo modo que la de colofonia ordinaria, formando una suspensión acuosa diluída de fibras de celulosa para papel, añadiendo una solución acuosa diluída de la cola, precipitando la cola sobre las fibras mediante alumbre, convirtiendo en hojas las fibras para formar una lámina y secando la lámina para formar papel. La cola, después de añadida a la pasta, puede contener otros materiales, tales como almidón, goma de caparazón de langosta, colas de parafinas estables a los alcalinos, dispersantes del tipo de los ácidos naftalino-sulfónico conocidos como Tanak A, caseína, arcilla, etc.

Una notable mejora resultante de la presencia de formaldehído irreversiblemente reaccionado, se ha observado cuando se hace reaccionar apenas 1/40 de mol de formaldehído por mol de colofonia, de modo que evidentemente no hay cantidad de formaldehído,



- por pequeña que sea, que no produzca algún beneficio. En el otro extremo, la cantidad de formaldehído añada no debe ser de modo necesario materialmente superior a 2/3 de mol, calculada sobre la misma base,
5. ya que en este ámbito superior, el beneficio proporcionado por cada incremento de formaldehído resulta menos significativo. En la práctica, la Solicitante ha observado que es preferible hacer reaccionar la colofonia con 1/10 a 1/3 aproximadamente de equivalente molar de formaldehído (1 a 3,3% en peso), ya que en este ámbito las ventajas asociadas a la presencia del formaldehído son más evidentes y el derroche de formaldehído se reduce al mínimo. Se entiende sin embargo que en el ámbito de la invención entra la preparación de la cola haciendo reaccionar la colofonia con una cantidad mayor de formaldehído y mezclando el producto de reacción con colofonia no tratada,
10. para disminuir el contenido de formaldehído en la mezcla dentro del ámbito indicado.
- 15.
20. El mecanismo según el cual el formaldehído reacciona no es conocido y no se desea limitarse a ninguna teoría. La química teórica indica sin embargo que el formaldehído puede reaccionar simultáneamente según diversas reacciones, de las cuales las siguientes ecuaciones indican dos iniciales posibles:
- 25.

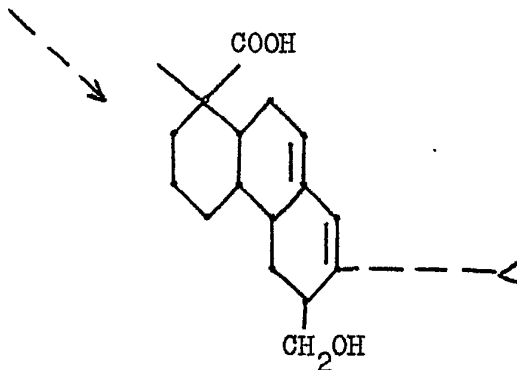
30.



Reacción de Prin



5.



Reacción con átomo de hidrógeno activo

10.

La teoría indica además que el calentamiento continuado convierte cualquier compuesto similar presente en una forma polímera compleja.

15.

Las anteriores ecuaciones no han sido confirmadas y se presentan por el valor que puedan tener para facilitar la comprensión de la invención. Es sin embargo evidente que el producto de reacción formaldehídico es una mezcla compleja en la que el formaldehído está combinado de modo sustancialmente irreversible y las colas así obtenidas son más convenientemente descritas en términos de su preparación.

20.

La reacción irreversible de colofonia con formaldehído comienza aproximadamente a 135°C, por debajo de cuya temperatura se forma sólo un complejo de asociación no estrecha, que no tiene ningún valor sustancial

25.

en la invención y cuya presencia puede determinarse mediante la prueba con fenilhidrazina para formaldehído libre. Se obtienen buenos resultados hasta 250°C aproximadamente, pudiéndose adoptar temperaturas mayores aún, con una determinada descomposición, no obstante, que tiene

30.

por resultado una eficacia disminuida. En la práctica



seguida en las instalaciones, se prefiere efectuar la reacción a 190-230°C aproximadamente, teniendo lugar la reacción rápidamente mientras que el derroche de la colofonia y la formación de los productos de descomposición son reducidos al mínimo. La reacción deberá ser continua hasta que la cantidad de formaldehído que ha reaccionado irreversiblemente se encuentra dentro del valor indicado. El formaldehído no reaccionado es tolerado y se pierde con el agua durante la fase de conversión en hojas.

5. Puede añadirse el formaldehído a la colofonia en cualquier forma conveniente. La formalina (solución de formaldehído acuoso al 37%), el formaldehído gaseoso o el trioxano son adecuados cuando se dispone de un recipiente de reacción cerrado. Puede efectuarse la reacción en un recipiente abierto a presión atmosférica, cuando el formaldehído es paraformaldehído, añadido como tal o disuelto en la mezcla alcohólica conocida por Formcel, siendo preferido por esta razón el monoformaldehído.

10. Las colofonias empleadas en la preparación de agentes como colas, según la invención, incluyen colofonia de goma, colofonia de madera y la colofonia recientemente creada y conocida por colofonia de taloil (o sea la colofonia que queda después de la separación de los ácidos grasos del taloil mediante destilación fraccionada), para la cual se han establecido normas por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos. Otras colofonias incluyen las preparadas mediante condensación de una colofonia natural de un anhídrido bicarboxílico alfa, beta-insaturado, etc., como se describe anteriormente, y ácido abiético.

15.

20.

25.

30.



Seguidamente se describirá con mayor detalle la invención mediante unos ejemplos. Estos ejemplos representan realizaciones específicas de la invención y no deberán interpretarse como limitaciones de la misma.

5.

-- EJEMPLO 1 --

Lo que sigue ilustra el aumento de resistencia a los flúidos acuosos comunicado por una cola de colofonia que contiene una cantidad preferida de formaldehído combinado según la invención.

10.

A 302 g (1 mol) de colofonia de taloil tipo S, a 140°C y en un recipiente de vidrio abierto, calentado por una envoltura eléctrica y sometido a lenta agitación, se añaden 6,0 g (1/5 mol) de paraformaldehído en polvo. El paraformaldehído se disuelve en una hora aproximadamente agitando con lentitud. Luego se pone la mezcla de reacción, en una hora, a 220°C y se mantiene a esta temperatura durante otra hora, a cuyo término el paraformaldehído ha reaccionado irreversiblemente. El análisis de la mezcla con el método de fenilhidrazina muestra que un 0,004% es de formaldehído libre. El índice de acidez de la colofonia (corregido mediante la adición del formaldehído) resulta ligeramente disminuído, tal vez como consecuencia de la reacción de los grupos carboxílicos de la colofonia con grupos metilólicos introducidos por el paraformaldehído. Luego se enfría la colofonia a 140°C y se saponifica mediante agitación y adición de 190 g de solución acuosa al 13% de hidróxido sódico. Se obtiene una cola de colofonia líquida con un 70% de sólidos y un 19% de

15.

20.

25.

30.



ácido de colofonia libre.

- Se repite el procedimiento anterior a efectos de control, empleando la misma colofonia y el mismo volumen de solución cáustica, a excepción de la fase de adición de formaldehído, que fuè omitida empleando una solución ligeramente más concentrada (14,5 %) de hidróxido sódico. El aumento de concentración de la solución cáustica fuè requerido por el índice de acidez superior de la colofonia, así como para obtener una cola dotada del mismo contenido de ácido libre.

- Las dos colas fueron ensayadas según un procedimiento normal de laboratorio, preparando una pasta acuosa de sulfito y pasta de sosa al 60:40% blanqueada al 0,6% de consistencia y añadiendo un 2% de la cola diluída al 5% aproximadamente de sólidos con agua, a lo que siguió una adición de un 2% de alumbre. Todos los pesos representan sólidos basados en el peso en seco de las fibras.

- Las fibras encoladas fueron convertidas en hojas en una máquina manual británica de 90 kilos de peso básico (kilos por resma de 625 x 1000 milímetros/500) y secadas en un desecador de tambor de laboratorio a 116°C durante 4 minutos. Las hojas fueron acondicionadas a 23°C y al 50% de humedad durante 24 horas y ensayadas para determinar su resistencia a la penetración por parte de una solución acuosa al 20% de ácido láctico, tinta para estilográficas y agua. Los valores sobre el ácido láctico fueron obtenidos con penescopio, los valores relativos a la tinta con un reflectómetro automático, empleando la cara inferior



de la hoja como base, y los valores de absorción del agua con el método de inmersión total, siendo el tiempo de inmersión de 15 minutos a 23°C.

5. Se prepararon análogamente hojas a mano de un peso básico de 22,5 Kilos para la determinación de los valores de resistencia a la tinta.

10.	CH ₂ O reaccionado % molar, ninguno	Resistencia al ácido láctico		Absorción de Tinta agua, peso gramos					
		Seg	% Aum	Inc.	Fin	Ganan cia	%dimin.	Seg	% Aum
	1/5 2	135	--	1,76	2,45	0,69	--	205	--
		265	96,4	1,72	2,31	0,59	12,5	209	41,5

15. Esta tabla demuestra que la presencia de sólo un 2%, o sea 1/5 de mol de colofonia reaccionada casi duplicó la resistencia del papel a la penetración de una solución de ácido láctico, produciendo un sustancial aumento en la resistencia de las hojas a la absorción de agua y a la penetración de tinta.

20. Las pruebas precedentes fueron esencialmente repetidas, constituyendo el cambio principal en la adición de un 0,2 % de una cola de emulsión de cera de petróleo, junto con la cola de colofonia (basándose los sólidos de cera en el peso en seco de las fibras).
25. La presencia de formaldehído combinado en el compuesto de colofonia no influyó desfavorablemente en los valores sobre ácido láctico, agua y tinta.

30. Se colocaron en un horno de incubación a 80°C, muestras de las dos colas preparadas (o sea al



- 70% de sólidos y al 19% de ácido libre) y se observaron a efectos de cristalización. La cola de control comenzó a desarrollar cristales al cabo de cinco días y se convirtió en una masa sustancialmente sólida de cristales en 20 días, pero la muestra de prueba (que contenía un 2% de formaldehído reaccionado) permaneció enteramente desprovista de cristales durante 25 días.

-- EJEMPLO 2 --

10. Lo que sigue ilustra la preparación de una cola de colofonia reforzada y mejorada según la invención, haciendo reaccionar simultáneamente formaldehído y una cantidad menor de un anhídrido dicarboxílico alfa, beta-insaturado con colofonia, seguido de saponificación. Se preparó una mezcla en el aparato del ejemplo 1, de 302 g (1 mol) de colofonia de taloil tipo S a 150°C, 15,1 g de anhídrido maleico (0,15 moles) y 11 g de Metil-Formicel al 55% (una solución al 55% en peso de paraformaldehído en metanol-agua). La cantidad de formaldehído era por consiguiente equivalente a 0,2 moles basado en la colofonia. El metanol y el agua fueron vertidos. Se elevó lentamente la temperatura a 220°C y se mantuvo en este punto durante una hora. Al término de este tiempo quedó sustancialmente completada la reacción del anhídrido maleico y del formaldehído.

25. La colofonia reforzada y fundida que contenía formaldehído fue saponificada para formar una cola líquida de un 70% de sólidos, que contenía un 19% de ácido de colofonia libre, como se describe



en el ejemplo 1.

5.

Se preparó una cola de control repitiendo el anterior procedimiento, con la excepción de que no se añadió formaldehído y la calidad de álcali cáustico empleado para la saponificación se ajustó de manera que produjese una cola líquida provista de un mismo contenido en ácido libre.

10.

Se determinó la resistencia al ácido láctico conferida por la cola mediante el método general del ejemplo 1, con la excepción de que la pasta era Kraft septentrional blanqueada y las hojas se formaron en una máquina manual Nask.

15.

I Los resultados fueron los siguientes:

CH ₂ O reaccionado	Anhídrido maleico reaccionado	Resistencia al ácido láctico
Molar %	Moles %	Seg % Aum
Ninguno --	Ninguno	205 --
Ninguno---	0,15	530 --
1/5 2	0,15	1005 89,5

25.

Los resultados muestran que la adición de formaldehído junto con el anhídrido maleico aumentó muy sensiblemente el efecto reforzador. Otros datos de laboratorio muestran que se obtienen resultados similares cuando se hacen reaccionar la colofonia y el anhídrido maleico separadamente en cualquier orden.

30.



--- EJEMPLO 3 ---

- Se efectuaron las siguientes pruebas para ilustrar la eficacia comparativa del formaldehído como agente reforzador sobre la colofonia de taloíl, empleando colofonia de goma como norma. La colofonia de taloíl es la colofonia que entre todas las existentes en el comercio proporciona generalmente la mínima resistencia al agua y es por consiguiente la más importante a mejorar.
- 5.
10. Se prepara una serie de colas líquidas según el método general del ejemplo 1, empleando colofonias, de taloíl tipo S como representante de la colofonia de taloíl del comercio, y colofonia de goma WG como representante de una colofonia de goma del comercio.
15. Se añade el formaldehído en forma de paraformaldehído, en las cantidades mostradas en la siguiente table y en cada caso se prepararon las colas con un 70% de sólidos y un 19% de ácido libre mediante el método general del ejemplo 1, ensayándose las
20. colas por el método de dicho ejemplo, con la excepción de que la cantidad de cola añadida fué del 2,5% del peso en seco de las fibras y de que se precipitó la cola mediante un 3% de alumbre.
25. Se determinó el rendimiento de cada cola sobre una pasta de madera dura blanqueada y de sulfito blanqueado, en la relación del 40% de la primera y del 60% del segundo, blanqueándose el componente de madera dura con ClO_3 . Es bien sabido que la pasta es extraordinariamente difícil de dotar de cola.
30. Se prepararon las hojas en una máquina manual



británica (peso básico, 90 kilos por resma de 1000 x 625 milímetros/500) y se secaron durante 4 minutos a 116^oC y acondicionaron como anteriormente se describe. Los resultados son los siguientes:

5.

No.	Colofonia	% molar de CH ₂ reaccionado	Resistencia, seg	% aumento ácido láctico	Absorción % ganancia	agua Disminución
1	goma	ausente	55	- -	47,2	--
2	goma	1/5	100	82,0	41,2	12,7%
10.	3	Sin taloíl	35	- -	58,0	--
4	" "	1/5	80	128,0	40,6	30,0%

15.

La tabla demuestra (número 1 y 3) que mientras que una cola de colofonia de goma no tratada es netamente superior a una cola de colofonia de taloíl no tratada, el refuerzo de la colofonia de taloíl con formaldehído (número 4) aumentó la eficacia de la cola de manera que sobrepasaba a la de la colofonia de goma no tratada (número 1) en la resistencia al ácido láctico conferida, resultando igualmente análoga a la colofonia de goma reaccionada con formaldehído en la prueba de absorción del agua.

20.

-- EJEMPLO 4 --

25.

Lo que sigue ilustra el empleo de formalina acuosa como agente reforzador.

30.

Se introducen 302 g (1 mol) de colofonia de mandera tipo N en un autoclave de laboratorio y se agregan a 16,3 g (0,2 moles) de formalina acuosa al 37%. El autoclave fué cerrado herméticamente y puesto a 220^oC, dejándose a esta temperatura durante 1 ho-



ra y dejándose enfriar seguidamente. El análisis de la colofonia con el método de la fenilhidrazina mostró un contenido de la misma del 0,0003 % en peso.

5. La colofonia tratada fué convertida en una cola líquida con un 70% de sólidos de cola y un 19% de ácido libre, ensayándose con el método del ejemplo 1, comparándola con una correspondiente cola líquida de colofonia de madera que sin embargo no contenía formaldehído combinado. Las hojas que contenían la cola preparada con la colofonia tratada resultaron netamente superiores a las hojas de control en cuanto a su resistencia al ácido láctico.
- 10.

-- EJEMPLO 5 --

15. Lo que sigue ilustra el efecto sobre la resistencia al ácido láctico proporcionada por variaciones de formaldehído reaccionado.

20. Se utilizó el procedimiento general del ejemplo 1, empleando una colofonia de taloil tipo S y se ajustó la cantidad de álcali cáustico empleada para la saponificación de manera que se obtuviese una cola en cada caso con un 70% de sólidos y conteniendo un 19% de ácidos de colofonia libres.

25. Se determinó la resistencia de las hojas a la penetración del ácido láctico por el método del ejemplo 1, con la excepción de emplearse pasta de madera dura blanqueada con ClO_2 y sulfito blanqueado, en las proporciones de 60/40 y un 2,5 % de cola y un 3% de alumbre, basado en las fibras secas. Los resultados fueron los siguientes:

- 30.



19 MAY 1957

5.

% molar reactivo CH ₂ O	Resistencia al ácido láctico		Absorción de agua		
	Seg.	% Aum	% ganancia	% disminu ción	
Ninguno	30	--	34,4	--	
5. 1/10	1,0	45	50	46,0	15,4
1/5	2,0	70	133	42,2	22,4
1/3	3,3	110	260	41,2	24,3
1/2	5,0	100	230	40,7	25,2
2/3	6,7	90	210	--	--

10.

Los resultados indican que el empleo más eficaz del formaldehído tiene lugar en las proporciones de 1/10 a 1/3 de mol de formaldehído por mol de colofonia.

15.

-- EJEMPLO 6 --

El efecto del pretratamiento reforzador de la invención sobre la tendencia de las colas de colofonia líquidas a cristalizar se determinó como sigue: para esta prueba se utilizó colofonia de taloil, ya que proporciona colas líquidas que manifiestan normalmente una máxima tendencia a cristalizar.

20.

Se preparó una serie de colas reforzando una colofonia de taloil tipo S según el método del ejemplo 1, en presencia o ausencia de anhídrido maleico como agente reforzador suplementario, según se muestra en la siguiente table. Las colofonias fueron convertidas en cola líquida con un 79% de sólidos y un 24% de ácido libre, habiendo

25.

30.



demostrado la experiencia que las colas líquidas que poseen este contenido total de sólidos y de ácido libre muestran la tendencia más pronunciada a la cristalización debida a almacenamiento.

5. Las colas líquidas fueron ensayadas tomando muestras de 56 g aproximadamente de cada cola, tapan- do estrechamente las botellas e incubando éstas en un horno mantenido a una temperatura de 70°C. Se ob- servaron diariamente las muestras para apreciar seña- les de cristalización, suspendiéndose las observacio- nes cuando la cristalización alcanzó el 50%.

10. Se determinó en cada caso el porcentaje de cristalización observando una muestra de la cola a través de un microscopio y evaluando la proporción del campo ocupado por los cristales. Un valor de cristalización del 10% es aproximadamente el valor máximo que puede ser tolerado en una cola para papel. Los resultados se indican en la siguiente tabla.

20.	No. n.	CH ₂ O reaccio- nado		Anhídrido maleico reaccionado		% de cristalización				
		Moles ¹	% ²	Moles ¹	% ²	1 g.	2 g.	3.g	7g.	40 g.
	1	Ninguno	--	Ninguno	--	0	2	10	50	--
	2	Ninguno	--	0,15	5,0	0	0	2	10	50
25.	3	0,1	1	Ninguno	--	0	0	2	10	50
	4	0,2	2	Ninguno	--	0	0	0	2	40
	5	0,33	3,3	Ninguno	--	0	0	0	0	0
	6	0,5	5	Ninguno	--	0	0	0	0	0
	7	0,2	2	0,15	5,0	0	0	0	0	0



¹Por mol de colofonia

²Basado en el peso de colofonia.

5. La confrontación de las pruebas número 1 y 3 muestra asimismo que 0,1 mol de formaldehído produjo un efecto claro en cuanto a impedir la cristalización, y que 0,33 moles de formaldehído (número 5) impide enteramente la cristalización. La tabla demuestra además (número 7) que 1/5 de mol de formaldehído basta para impedir la cristalización de la cola preparada con colofonia reforzada.

10.

-- EJEMPLO 7 --

15. Se preparó una cola seca según la invención, haciendo reaccionar 302 g de colofonia de madera (tipo N) con 0,6 g de paraformaldehído a 250°C durante 30 minutos, después de lo cual se saponificó el producto de la reacción con 38 g de hidróxido sódico en 175 g de agua hirviente.

20. La cola líquida resultante fué enfriada y secada en un desecador de tambor de laboratorio, calentado por vapor y provisto de cuchillo rascador. Se obtuvieron escamas de cola seca de excelente calidad.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita

30. Patente de Introducción por 10 años en España sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LAMINAS CELULOSICAS ENCOLADAS", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la fabricación de láminas celulósicas encoladas, depositadas en agua, dotadas de una resistencia mejorada a la penetración de flúidos acuosos, caracterizado porque comprende formar una suspensión acuosa diluída de fibras de celulosa, para la fabricación de papel, añadir una cola líquida formada por la saponificación de colofonia, a la que se ha hecho reaccionar con una cantidad de formaldehído suficiente para inhibir la cristalización, como agente encolador de las fibras, precipitar la cola sobre las fibras mediante acción de alumbre, convertir en hojas las fibras para formar una lámina y secar tal lámina.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la saponificación de la colofonia se hace reaccionar con formaldehído en las proporciones de 1/10 y 1/3 de equivalentes molares.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se hace reaccionar el formaldehído a una temperatura comprendida entre 190 y 230° C.
20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el formaldehído reaccionado es paraformaldehído.
25. 5.- Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la colofonia es de taloil no tratada.
- 30.



5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la saponificación se hace reaccionar la colofonia con cantidades pequeñas pero eficaces de un anhídrido bicarboxílico alfa, beta-insaturado que no contiene más de 6 átomos de carbono, y formaldehído.

10. 7.- Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la saponificación se efectúa con una solución acuosa de metal alcalino para formar una cola líquida.

15. 8.- "Procedimiento para la fabricación de láminas celulósicas encoladas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veinte hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernandez Ruiz

19 MAY 1937