



19 ES	11 21	NUMERO 431.016	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 15.10.74	

**PATENTE DE INVENCION**

P.- 58.407  
Case 3188.29D-  
-BC  
Div.

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 3145/73			32 FECHA 22.1.73			33 PAIS G. Bretaña		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09H // D21 D			52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 422.482		
64 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO PARA LA PREPARACION DE PAPEL ENCOLADO"								
71 SOLICITANTE (S) TENNECO CHEMICALS, INC.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Park 80 Plaza West-1, Saddle Brook, Nueva Jersey 07662, Estados Unidos de América								
72 INVENTOR (ES) Edwin Dowthwaite e Ian Richard Hiskens								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ								

1           La presente invención se refiere a la fabricación  
de papel, y, en particular, a la técnica de encolado de pa-  
pel, y proporciona agentes de encolado de alto contenido de  
colofonia libre basados en resina de colofonia, que pueden  
5           retenerse sobre las fibras celulósicas por el uso de una  
poliamina, y que dan el efecto de encolado deseado, inde-  
pendientemente de la presencia de alumbre u otros agentes  
de precipitación o floculación. Los agentes de encolado de  
papel de la invención tienen también la ventaja de que pue-  
10          den añadirse a pasta de papel que tiene un pH en el inter-  
valo de 4 a 10.

          Los agentes de encolado de alto contenido de colo-  
fonia libre de esta invención pueden añadirse, alternativa-  
mente a la hoja de papel en cualquier situación convenien-  
15          te, después de su formación y antes de estar completamente  
seca. Pueden añadirse también en mezcla con otras sustan-  
cias empleadas corrientemente para el tratamiento superfi-  
cial del papel, bien en la prensa de encolado o en el apa-  
rato de recubrimiento. Cuando se añaden agentes de encolado  
20          de alto contenido de colofonia libre, preparados según la  
presente descripción, a la superficie de la hoja de papel,  
no se requiere ningún coadyuvante de retención de poliami-  
na. Pueden obtenerse resultados óptimos cuando se usa una  
combinación de diversos métodos de aplicación, como se ex-  
25          plica más adelante.

          Es sabido que los agentes de encolado convencio-  
nales de alto contenido de colofonia libre constan de una  
dispersión acuosa de resina de colofonia o resina de colo-  
fonia reforzada, que puede ser saponificada parcialmente  
30          por medio de una base metálica, tal como sosa cáustica o

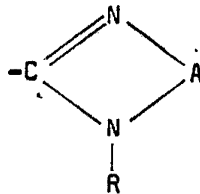
potasa cáustica, y también pueden contener un coloide protector tal como caseína. Es sabido que otros agentes de encolado convencionales constan de resinas de colofonia reforzadas que están sustancialmente saponificadas por completo con una base metálica. Todos estos agentes de encolado convencionales dependen, para su efecto de encolado, de la adición de sulfato de aluminio a la pasta de papel.

Se ha encontrado que pueden prepararse agentes de encolado de papel del tipo de dispersión de resina de colofonia incorporando en la resina de colofonia una base volátil, por ejemplo amoníaco, monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, dietilamina, trietilamina, monopropilamina, dipropilamina, monoisopropilamina, diisopropilamina, etil-propil-amina, etil-butil-amina, di-sec-butilamina, dimetil-isobutilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, morfolina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina u otras aminas, o sus mezclas, que se volatilizarán a temperaturas de hasta 140°C, en presencia o ausencia de agua, en lugar de la base metálica empleada en los agentes convencionales de encolado de dispersión de resina de colofonia, y cuando el encolado para papel se añade a la pasta de papel, en presencia de un coadyuvante de retención, preferiblemente del tipo de poliamina, la hoja de papel se encolará independientemente de la presencia de sulfato de aluminio. Además, el encolado para papel de esta invención puede añadirse a la superficie de hojas de papel no encoladas, en cuyo caso no se requiere ningún coadyuvante de retención.

Cuando se emplean coadyuvantes de retención, y si se desea añadir el nuevo encolado de papel a suspensiones

de pasta antes de la formación de la hoja, puede usarse cualquiera de los coadyuvantes de retención del tipo de poliamina usados convencionalmente en la técnica de fabricación de papel.

En las patentes de los EE.UU. Nos. 3.406.139 y 3.527.719 se describen coadyuvantes de retención del tipo de poliamina particularmente adecuados, y su preparación. Estos coadyuvantes de retención son polímeros solubles en agua que contienen nitrógeno, o sales de los mismos solubles en agua, que tienen un peso molecular de al menos aproximadamente 5.000 y hasta aproximadamente 10.000.000, de promedio de viscosidad. Una de las clases de estos polímeros tiene una cadena fundamental exclusivamente de átomos de carbono, a la que está unida directamente una pluralidad de anillos nitrogenados de la fórmula I:



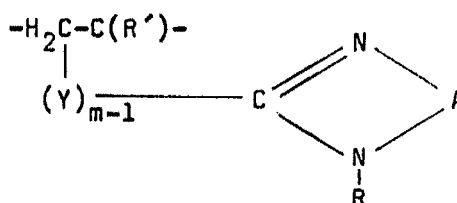
en la que:

A es un grupo alcoholeno que tiene 2 a 3 átomos de carbono, de los que al menos dos se extienden en una cadena entre los átomos de N adyacentes, y .

R está seleccionado del grupo que consta de H, grupos alcoholo de  $C_1-C_3$ , grupos alcoholo de  $C_1-C_3$  sustituidos por hidroxilo, y grupos de la fórmula  $-(ANH)_xH$ , donde A es como se ha de-

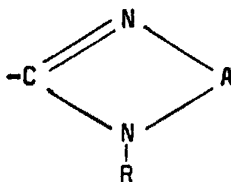
finido anteriormente, y  $x$  es un número entero que tiene un valor de 1 a 4.

También pueden emplearse polímeros en los que los anillos nitrogenados de la Fórmula I están unidos a la cadena de polímero a través de un grupo fenileno o a través de una unión de éster o de amida. Estos polímeros tienen unidades que se repiten de la Fórmula II:



donde  $A$  y  $R$  son como se han definido anteriormente,

$R'$  está seleccionado del grupo que consta de H, grupos alcohilo de  $C_1$ - $C_2$ , fenilo, alcarilo de  $C_7$ , y



$m$  es un número entero que tiene un valor de 1 a 2, e

$Y$  está seleccionado del grupo que consta de fenileno,  $O=C-O-Z-$  y  $O=C-NH-Z-$ , donde  $Z$  es un grupo alcohileno de  $C_1$ - $C_4$ .

Los polímeros que contienen unidades de Fórmula II pueden hacerse solubles en agua convirtiéndolos en la

forma de sal con cualquier ácido o sal ácida inorgánica u orgánica, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico o bisulfato de sodio.

Son ejemplos de coadyuvantes de retención adecuados del tipo de poliamina: la sal de bisulfato de sodio de un polímero de 2-vinil-2-imidazolina, obtenido por reacción de etilendiamina con un poliacrilonitrilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 18.000; la sal de bisulfato de sodio de un polímero de 2-isopropenil-imidazolina-2, obtenido haciendo reaccionar etilendiamina con un polimetacrilonitrilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 15.000; un polímero de 2-vinil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina obtenido haciendo reaccionar trimetilendiamina con un poliacrilonitrilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 30.000; la sal de ácido clorhídrico de un polímero de 2-vinil-4-metil-2-imidazolina, obtenido por reacción de 1,2-diaminopropano con un poliacrilonitrilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 15.000; un homopolímero de 2-vinil-2-imidazolina obtenido a partir de un poliacrilonitrilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.500.000; un copolímero de 2-vinil-2-imidazolina obtenido a partir de un copolímero de 50 moles por ciento de acrilonitrilo y 50 moles por ciento de acrilato de metilo, que tiene un peso molecular de aproximadamente 900.000; y el producto vendido por la compañía Rohm & Haas con la marca de fábrica de Lufax 295.

En la puesta en práctica de la presente invención, se prepara una resina de colofonia modificada haciendo reaccionar un ácido o anhídrido mono- o dicarbóxico alfa, beta-insaturado con una resina de colofonia, y preparando des-

1 pués una dispersión acuosa de la resina de colofonia.

La preparación de la resina de colofonia modifi-  
cada o reforzada requiere una reacción del tipo Diels-Alder,  
en la que el ácido o anhídrido monocarboxílico alfa,beta-  
5 -insaturado se combina con el sistema de dobles enlaces con-  
jugados presente en la resina de colofonia.

De los muchos ácidos y anhídridos carboxílicos  
alfa,beta-insaturados que experimentan una reacción con re-  
sina de colofonia, pueden usarse ventajosamente, para poner  
10 en práctica la invención, el ácido acrílico, ácido maleico,  
ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, y, lo  
más preferiblemente, el anhídrido maleico. Los demás ingre-  
dientes empleados en la preparación del producto deseado de  
reacción de resina modificada pueden comprender cualquier  
15 resina que comprenda colofonia, y puede constar de resina  
de aceite de tall, resina de madera o resina de goma, en  
su estado crudo o en estado refinado, o cierto número de  
derivados de los mismos.

Una resina que comprende colofonia puede diluirse  
20 por adición de materiales más económicos, por ejemplo aceite  
de tall crudo, aceite de tall destilado, resinas de hidro-  
carburos y ceras de diversos tipos, u otros diluyentes ade-  
cuados.

Las resinas de hidrocarburo útiles en las composi-  
25 ciones de encolado de la presente invención son las emplea-  
das corrientemente en la técnica de encolado de papel. Son  
resinas de hidrocarburo termoplásticas no cristalinas, de  
cadena lineal y estructura cicloalifática y esencialmente  
exenta de grupos aromáticos, que tienen puntos de reblande-  
30 cimiento, por el método de anillo y de bola, de desde 45°

hasta 150°C, y pesos moleculares desde 350 a 2.000. Las resinas de hidrocarburo preferidas son las que tienen un punto de reblandecimiento, por el método de anillo y bola, en el intervalo de 100-102°C, y un peso molecular de aproximadamente 1400. Son ejemplos adecuados las resinas vendidas por la Esso Petroleum Cp. con la marca de fábrica de Esco - rez 1102B, y por Imperial Chemical Industries con la marca de fábrica de Imprez 100.

Puede emplearse cualquiera de las ceras usadas convencionalmente en la técnica de encolado de papel. Se prefieren las ceras de parafina y las ceras microcristalinas, y se prefiere particularmente una parafina completamente refinada que tiene un punto de fusión en el intervalo de 60° a 65°C.

El agente de encolado de papel mejorado de esta invención puede prepararse de la siguiente manera general, que puede considerarse como un ejemplo.

#### Preparación de resina de colofonia modificada

Una cantidad conocida de resina de colofonia, expresión que a este fin incluye cualquier material que contiene colofonia, y que por lo tanto tiene un doble enlace conjugado en la molécula, tal como resina de aceite de tall, resina de madera o resina de goma, se funde y se calienta hasta una temperatura elevada (con el fin de evitar la cristalización del agente de encolado, la resina de aceite de tall u otras resinas que tienen tendencia a cristalizar han de tratarse a temperaturas elevadas con formaldehído o para formaldehído en presencia de un catalizador ácido, por ejem

1 plo ácido p-toluensulfónico, de manera bien conocida por  
los expertos en la técnica), y se añade una cantidad calcu-  
lada de un ácido o anhídrido carboxílico alfa,beta-insatura  
do preferiblemente anhídrido maleico, a la resina calentada  
5 fundida, y se deja reaccionar con ella para producir la re-  
sina de colofonia modificada deseada. El producto tiene nor-  
malmente un punto de reblandecimiento máximo de 90-92°C (se-  
gún el método de Anillo y Bola para determinar puntos de  
reblandecimiento de materiales resínicos). Puede ser venta-  
10 joso usar resinas de colofonia que tienen un punto de re-  
blandecimiento inferior cuando el encolado de papel ha de  
usarse en una máquina de fabricación de papel que tiene tem-  
peraturas del cilindro de secado inferiores a las normales,  
con el fin de asegurar la sinterización de la resina.

15 Esta resina de colofonia modificada no necesita  
usarse inmediatamente en la preparación del agente de enco-  
lado, y es suficientemente estable para que pueda ser alma-  
cenada hasta que se necesite.

#### 20 Preparación del agente de apresto

Una cantidad conocida de la resina de colofonia  
modificada descrita anteriormente, juntamente con cualquier  
diluyente que se desee, se funde, preferiblemente en un re-  
25 cipiente provisto de mecanismos de agitación y calentamien-  
to.

Después se prepara, en un recipiente distinto, un  
agente dispersante y estabilizante, disolviendo una canti-  
dad medida de un coloide protector (por ejemplo caseína) y  
30 una cantidad medida de una base volátil (por ejemplo, amo -

1 níaco 0,880) en agua. Como coloide protector pueden usarse  
caseína, gelatina, cola animal, proteína de soja, zeína; u  
otro coloide protector conocido por los expertos en la téc-  
nica, o sus mezclas. Se prefiere la caseína. Las bases vo-  
5 látiles adecuadas incluyen el amoníaco, y las aminas que se  
volatilizan a temperaturas de hasta 140°C, tanto en presen-  
cia como en ausencia de agua, como se ha explicado anterior-  
mente. Pueden emplearse también mezclas de aminas, o mez-  
clas de amoníaco y una o más aminas adecuadas. Se prefiere  
10 el amoníaco como base volátil. La cantidad de base volátil  
usada es suficiente para solubilizar el coloide protector,  
pero se limita a una proporción que asegura que al menos el  
90% de la resina de colofonia modificada del agente de an-  
colado está libre, o no saponificada.

15 La operación siguiente en la fabricación del agen-  
te de encolado es añadir rápidamente a la resina de colofonia  
fundida el agente dispersante y estabilizante prepara-  
do, empleando agitación de alta velocidad u otro modo de  
agitación intensa de la mezcla, durante la adición y des-  
pués de la misma.

Si se desea, el contenido de sólidos de la dis-  
persión acuosa resultante de resina de colofonia puede ajus-  
tarse después añadiéndola una cantidad calculada de agua.  
Para este fin puede emplearse agua fría, que, al mismo tiem-  
po, enfría la dispersión.

Si se desea añadir un agente protector a la dis-  
persión para impedir el ataque bacteriológico al contenido  
de proteínas, puede añadirse una pequeña cantidad de un mi-  
crobicida o bactericida antes de la dilución con agua. Pue-  
de usarse cualquiera de los microbicidas o bactericidas so-

1 lubles en agua o dispersables en agua conocidos por los ex-  
2 pertos en la técnica para la protección de material proteí-  
3 nico. Son ejemplos de microbicidas adecuados los fenoles,  
4 fenoles clorados, ácido benzoico, ácido salicílico, o-fenil-  
5 fenato de sodio, y la sal de beta-hidroxietilpiridinio de  
6 2-mercaptobenzotiazol.

7 Con el fin de que la invención pueda ser compren-  
8 dida fácilmente por los expertos en la técnica, en los ejem-  
9 plos siguientes se exponen algunas realizaciones preferidas  
10 de la misma, de los que el Ejemplo I describe la prepara-  
11 ción de una resina de colofonia modificada; los Ejemplos  
12 II-V, la preparación del agente de encolado; y los Ejemplos  
13 VI-IX, los métodos de encolar papel empleando este agente  
14 de encolado.

#### 15 Ejemplo I

16 1.000 kg de resina de aceite de tall se fundieron  
17 en un recipiente calentado y con medios de agitación, y se  
18 mantuvieron a una temperatura de 165° a 170°C. Se añadió  
19 a la resina 1 kg de ácido p-toluensulfónico, y se dejó que  
20 se mezclaran a fondo.

21 Después se añadieron 20 kg de paraformaldehido  
22 (82%) a la mezcla de resina de colofonia, y se dejó que  
23 transcurriera la reacción hasta que fue completa en aproxi-  
24 madamente 15 minutos, manteniéndose la temperatura indica-  
25 da.

26 A la resina de colofonia fundida tratada con pa-  
27 raformaldehido se le añadieron aproximadamente 50 kg de  
28 anhídrido maleico, y se dejó que la reacción exotérmica re-

1 sultante transcurriera hasta su finalización en aproximada-  
mente 30 minutos. La resina de colofonia modificada así  
formada tenía un punto de reblandecimiento de 90 a 92°C  
(A. y Bola).

5 La resina de colofonia modificada así formada  
puede usarse inmediatamente para la fabricación del agente  
de encolado de dispersión de resina de colofonia, o puede  
dejarse enfriar para su almacenamiento.

#### 10 Ejemplo II

15 560 kg de una resina de colofonia modificada, por  
ejemplo el producto preparado según el Ejemplo I, se fun-  
dieron en un recipiente calentado, provisto de un mecanis-  
mo de agitación adecuado para agitar intensamente su conte-  
nido, y la resina de colofonia fundida fue agitada a apro-  
ximadamente 300 revoluciones por minuto.

La temperatura de la resina se ajustó a 100°C.

20 El agente emulsionante y estabilizante se prepara-  
ró en un recipiente separado, añadiendo 14 kg de caseína a  
75 l de agua, calentada a 30° a 60°C, y añadiendo después  
10 kg de amoníaco de 0,880.

25 Este agente dispersante y estabilizante se añadió  
después a la resina de colofonia fundida tan rápidamente  
como fue posible, y se continuó la agitación intensa duran-  
te 5 minutos más, tiempo al cabo del cual se añadieron 0,5  
kg de o-fenilfenato de sodio.

30 La dispersión resultante se diluyó después con  
agua fría hasta que se alcanzó un contenido de sólidos de  
45%.

### Ejemplo III

390 kg de una resina de colofonia modificada, preparada según el procedimiento del Ejemplo I, se fundieron en un recipiente calentado provisto de un mecanismo de agitación adecuado para agitar intensamente su contenido, y la resina de colofonia fundida se agitó a aproximadamente 300 revoluciones por minuto. A la resina de colofonia modificada se le añadieron 170 kg de una resina de hidrocarburo fundida, Escorrez 1102B (Esso Petroleum Co.).

La temperatura de la mezcla de resina de colofonia se ajustó a 100°C.

El agente emulsionante y estabilizante se preparó en un recipiente separado, añadiendo 14 kg de caseína a 75 litros de agua, calentada a 30° a 60°C, y adición posterior de 10 kg de amoníaco de 0,880. Este agente dispersante y estabilizante se añadió después a la resina de colofonia fundida tan rápidamente como fue posible, y se continuó la agitación intensa durante cinco minutos más, tiempo al cabo del cual se añadieron 0,5 kg de o-fenilfenato de sodio.

La dispersión resultante se diluyó después con agua fría hasta que se alcanzó un contenido de sólidos de 45%.

### Ejemplo IV

500 kg de una resina de colofonia modificada, por ejemplo el producto preparado según el Ejemplo I, se fundieron en un recipiente calentado, provisto de un mecanismo de agitación adecuado para agitar intensamente su contenido

1 do, y la resina de colofonia fundida se agitó a aproximada-  
mente 300 revoluciones por minuto.

La temperatura de la resina de colofonia se ajustó a 100°C.

5 El agente emulsionante y estabilizante se preparó en un recipiente separado, añadiendo 14 kg de caseína a 75 litros de agua, calentada a 30°C a 60°C, y adición posterior de 10 kg de amoníaco de 0,880.

10 El agente emulsionante y estabilizante se añadió a la resina de colofonia fundida, y se continuó la agitación intensiva durante 5 minutos.

15 60 kg de una cera de parafina totalmente refinada (punto de fusión; 60°C-65°C) se fundieron en un recipiente calentado y se calentaron hasta una temperatura de 80°C, y se añadieron a la mezcla de resina de colofonia dispersada, y la agitación intensiva se continuó durante cinco minutos más, tiempo al cabo del cual se añadieron 0,5 kg de o-fenilfenato de sodio. La dispersión resultante se diluyó después con agua fría hasta que se alcanzó un contenido de  
20 sólidos de 45%.

#### Ejemplo V

25 Un método preferido de incorporación de cera en la emulsión sería mezclar, con agitación adecuada, una emulsión de cera estabilizada aniónicamente con una emulsión preparada como se ha ilustrado en el Ejemplo II.

Ejemplo VI

Una pasta de sulfito blanqueada se batió y se refinó en sistema de máquina normal de fabricación de papel, y a partir de la misma se fabricó un papel MG de 38 g/m<sup>2</sup> en una máquina normal de fabricación de papel MG.

No se añadió alumbre a la pasta de papel. A la pasta de papel se le añadió, en la caja de cabezal, 0,5% del coadyuvante de retención fabricado por Rohm y Haas con la marca de Lufax 295 (una sal catiónica de una poliamina compleja), y en el tamiz centrífugo se añadió 1,6% (como sólidos en relación con la fibra de papel) de un encolado de dispersión de resina de colofonia, tipificada por el producto del anterior Ejemplo II.

El grado de encolado, medido por el método de Cobb sobre papel fabricado con la pasta anterior, variaba entre 24 y 30 g/m<sup>2</sup>. Inicialmente, el pH de la pasta era 4,2, pero posteriormente se ajustó a 6,8 con carbonato de calcio, y el ensayo de encolado de Cobb continuó dando resultados de 27 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo VII

Una mezcla de pastas química de madera, de sulfito blanqueada y de sulfato blanqueada, se batió, en un sistema normal de preparación de pasta para la fabricación de papel, y se fabricó papel en una máquina fourdrinier (cinta continua) de fabricación de papel. En el extremo húmedo de la máquina se añadió 0,9% en peso (con respecto a fibra seca) de sulfato de aluminio. No se añadió ningún agente de

encolado a la pasta de papel.

A la superficie de la hoja de papel se le añadió, en una prensa de encolado, una mezcla de recubrimiento que constaba de una disolución de almidón al 6%, y que contenía 1% de carbonato de calcio y 0,5% del agente de encolado citado en el Ejemplo I. La hoja de papel resultante, sometida a ensayo por el método de Cobb, dió un grado de encolado de 17-18 g/m<sup>2</sup>.

#### Ejemplo VIII

Un agente de encolado en dispersión preparado según el Ejemplo III se aplicó, por medio de un aparato de pulverización, a una hoja de papel durante su formación sobre la tela metálica de una máquina de fabricación de papel. No había presente ningún otro producto químico como aditivo. Se añadió 1,25% en peso (basado en la fibra seca) del agente de encolado en dispersión. El grado de encolado según el método de Cobb era de 25 g/m<sup>2</sup>.

#### Ejemplo IX

Se preparó en el laboratorio una pasta de papel a partir de pasta de sulfito blanqueada, sin ninguna otra adición, y se transformó en hoja o banda.

Un agente de encolado de dispersión de resina de colofonia, preparado según el anterior Ejemplo II, se aplicó a una de las superficies de las hojas, y, después del secado, las hojas se sometieron a ensayo según el procedimiento de ensayo de Cobb, dando los resultados siguientes:

<u>Retención de agente de encolado, en % del peso de fibra de papel</u>	<u>Cobb (g/m<sup>2</sup>)</u>
0,2	21
0,5	17
1,0	15
1,4	15

En la pasta de papel de este ejemplo no se usó poliamina.

Los Ejemplos anteriores muestran que el agente de encolado de papel basado en resina de colofonia de la invención da productos altamente satisfactorios, tanto cuando el agente de encolado se añade a la pasta de papel con un coadyuvante de retención de poliamina, como cuando el agente de encolado se aplica a papel en hojas no encolado en ausencia de coadyuvante de retención.

#### - REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método para la preparación de papel encolado en ausencia de sulfato de aluminio que comprende: (a) formar una dispersión estable por adición de un agente dispersante y estabilizante acuoso a colofonia reforzada fundida al mismo tiempo que se agita la colofonia; comprendiendo dicho agente estabilizante y dispersante, un coloide protector, y una base volátil; comprendiendo dicha colofonia

1 reforzada el producto de reacción de colofonia y un ácido o  
anhídrido carboxílico alfa,beta-insaturado, y estando insa  
ponificada al menos el 90% de dicha colofonia reforzada;  
5 (b) aplicar el material obtenido en (a) a una hoja de pa -  
pel; y (c) secar la hoja de papel.

2a.- Un método según la reivindicación 1a, en el  
que la colofonia también se hace reaccionar con formaldehi-  
do o paraformaldehído en presencia de un catalizador ácido.

10 3a.- Un método según la reivindicación 1a, en el  
que el coloide protector es caseína, la base volátil es am-  
niaco, la colofonia es colofonia de aceite de tall, y el  
anhídrido carboxílico alfa,beta-insaturado es anhídrido ma-  
leico.

15 4a.- Un método para la preparación de papel enco-  
lado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y para los fines que se han especificado.

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

20 Madrid, 10 JUL 1976

P.A.

Alberto de Eizabero  
for Feder.

