

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 344**

51 Int. Cl.:

C12P 19/04 (2006.01)

C09J 105/08 (2006.01)

C12P 1/02 (2006.01)

C08B 37/08 (2006.01)

C12P 19/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2011 E 11736558 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2531607**

54 Título: **Adhesivos de quitosano modificado fúngico y materiales compuestos de madera preparados a partir de los adhesivos**

30 Prioridad:

01.02.2010 US 300077 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.03.2015

73 Titular/es:

**FPINNOVATIONS (100.0%)
570 Boul. St-Jean
Pointe-Claire, QC H9R 3J9, CA**

72 Inventor/es:

**YANG, DIAN-QING;
ZHANG, YAOLIN;
WANG, XIANG-MING;
WAN, HUI y
BRUNETTE, GILLES**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 530 344 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivos de quitosano modificado fúngico y materiales compuestos de madera preparados a partir de los adhesivos

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a adhesivos preparados con quitosano modificado fúngico y a los materiales compuestos de madera que se preparan a partir de los adhesivos.

10

Técnica anterior

Existe una demanda creciente de resinas libres de formaldehído y con contenido reducido en formaldehído para la fabricación de productos de madera y/o papel compuestos usados en edificios. Estos productos compuestos son paneles estructurales o no estructurales usados comúnmente en la construcción de paredes, suelos, techos, puertas, armarios, muebles y piezas moldeadas arquitectónicas. Los principales adhesivos para madera usados actualmente son resinas a base de formaldehído, tales como resinas de urea-formaldehído (UF), fenol-formaldehído (PF) y melamina-formaldehído (MF), y los productos compuestos preparados a partir de estas resinas son de la manera más común madera contrachapada, tablero de virutas orientadas (OSB), tablero de partículas (PB) o tablero de fibras de densidad media (MDF), que pueden tener diversos revestimientos y acabados.

15

20

El vapor de formaldehído es peligroso para la salud humana; algunos programas tales como LEED (*Leadership in Energy and Environmental Design*, Liderazgo en Energía y Diseño Ambiental) y Greenguard permiten a los fabricantes ganar créditos para producir productos de resina sin formaldehído o con bajo contenido en formaldehído. Tales programas se están volviendo elementos importantes de la estrategia de comercialización de la mayoría de fabricantes de productos compuestos, armarios y muebles. Los consumidores piden cada vez más a los proveedores de OSB, PB, MDF y madera contrachapada que produzcan productos libres de formaldehído o que contengan un bajo contenido en formaldehído.

25

Se conocen algunos ejemplos de tales resinas libres de aldehído o con contenido reducido en aldehído. El documento JP2003-221571 de Umemura describe una composición de adhesivo para madera que comprende ácido tánico y quitosano como componentes esenciales para madera. Se usa un ácido para disolver el quitosano para producir un adhesivo que puede usarse para diversos tipos de productos de madera incluyendo madera contrachapada y tablero de partículas.

30

35

El documento JP2005-081815 de Hiromatsu da a conocer un panel de madera contrachapada que reduce las emisiones de formaldehído suprimiendo la cantidad de formaldehído emitido desde el panel de madera contrachapada usando un adhesivo que contiene quitosano que se comporta como adsorbente de formaldehído procedente de la resina termocurable.

40

Peshkova, A. *et al.* en Investigation of chitosan-phenolics systems as wood adhesives (Journal of Biotechnology 102: 199-207, 2003) describe sistemas de quitosano-fenólicos como adhesivos para madera. Peshkova *et al.* describen que las fuerzas adhesivas de las resinas sometidas a ensayo estaban relacionadas directamente con la viscosidad de los sistemas de adhesivos y proporcionaban resistencias a la cizalladura de solapas de menos de 270 psi (aproximadamente 1862 kPa).

45

Aunque se encuentran disponibles, todavía existe una gran necesidad de resinas producidas con bajo contenido en formaldehído o libres de formaldehído que tengan excelente rendimiento y bajo coste. El desarrollo de tipos novedosos de adhesivos para la producción de paneles compuestos ecológicos a partir de un recurso natural renovable, y la reducción del impacto ambiental de las emisiones de COV procedentes de productos compuestos son estratégicamente importantes para los edificios ecológicos de siguiente generación. El quitosano es un aminopolisacárido desacetilado procedente de quitina, que se produce de manera natural en gran cantidad en los caparazones de crustáceos marinos tales como cangrejos y gambas y en la pared celular de hongos. La estructura química del quitosano consiste en residuos de D-glucosamina con uniones β -1,4 con varias N-acetil-glucosaminas ubicadas aleatoriamente. El quitosano es soluble en disoluciones acuosas débilmente ácidas y se presenta en forma de polielectrolito catiónico, lo que crea la posibilidad de interacciones con moléculas cargadas negativamente. En otras palabras, el quitosano presenta una propiedad adhesiva. El quitosano ha recibido mucha atención como posible recurso de polisacárido en diversos campos, y se ha estudiado extensamente para aplicaciones médicas e industriales.

50

55

60

El documento US 6.399.338 (Chen *et al.*) describe un método de producción de quitina o quitosano mediante el cultivo de un hongo *Rhizopus azygosporus* o un hongo *Actinomyces taiwanensis* y el aislamiento del quitosano o la quitina del cultivo. El producto obtenido es adecuado como adhesivo.

65

Sumario

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una resina adhesiva que esté libre de o que tenga menores niveles de formaldehído, a la vez que conserve excelentes propiedades de unión para materiales fibrosos.

5 Por tanto, según un aspecto de la presente invención, se proporciona un adhesivo de quitosano modificado fúngico para unir un material fibroso según la reivindicación 1. El cultivo fúngico comprende al menos uno de *Trichoderma harzianum* Rifai, *Trichoderma viride* Pers.:Fr. y *Gliocladium roseum* Bainier.

10 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona el adhesivo descrito en el presente documento, en el que la disolución del quitosano modificado es en un ácido.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona el adhesivo descrito en el presente documento, en el que la disolución del quitosano modificado es en al menos una de una resina de urea-formaldehído o una resina de fenol-formaldehído.

15 Según aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona el adhesivo descrito en el presente documento, en el que se combina la disolución con: una polimerización *in situ* de una resina fenólica con el quitosano modificado, o una polimerización *in situ* de una resina de urea-formaldehído (UF) con el quitosano modificado.

20 Por tanto, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de producción de una resina adhesiva para unir productos fibrosos que comprende proporcionar una materia prima que contiene quitosano; proporcionar un medio de crecimiento fúngico; proporcionar un cultivo fúngico; mezclar la materia prima, el medio de crecimiento y el cultivo fúngico entre sí para producir una suspensión; incubar la suspensión para producir un caldo que comprende un sólido de quitosano modificado, un líquido de medio al menos parcialmente consumido y un residuo fúngico; separar el sólido de quitosano modificado del líquido y el residuo fúngico, y disolver el sólido de quitosano modificado para producir la resina adhesiva.

Según todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona el método descrito en el presente documento, en el que la disolución del sólido de quitosano modificado es en un ácido.

30 Según aún todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona el método descrito en el presente documento, en el que la disolución del sólido de quitosano modificado es en al menos una de una resina de urea-formaldehído o una resina de fenol-formaldehído.

35 Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el método descrito en el presente documento, en el que se combina la disolución con: una polimerización *in situ* de una resina fenólica con el quitosano modificado, o una polimerización *in situ* de una resina de urea-formaldehído (UF) con el quitosano modificado.

Breve descripción de los dibujos

40 A continuación se hará referencia a los dibujos adjuntos, que muestran a modo de ilustración una realización particular de la presente invención y en los que:

45 la figura 1 es un diagrama de bloques de un método para producir una resina adhesiva para unir materiales fibrosos según una realización de la presente invención;

la figura 2 es un histograma que representa resistencias a la cizalladura de muestras de madera contrachapada en condiciones de ensayo en húmedo y en seco que comparan adhesivos preparados con quitosano no modificado y adhesivos que usan quitosano modificado según varias realizaciones de la presente invención;

50 la figura 3 es un histograma que representa resistencias a la cizalladura de muestras de madera contrachapada que comparan adhesivos preparados con quitosano no modificado y adhesivos que usan quitosano modificado según varias realizaciones de la presente invención y reforzados con resina de urea-formaldehído (UF); y

55 la figura 4 es un histograma que representa resistencias a la cizalladura de muestras de madera contrachapada que comparan adhesivos preparados con quitosano no modificado y adhesivos que usan quitosano modificado según varias realizaciones de la presente invención y reforzados con resina de fenol-formaldehído (PF).

Descripción detallada de realizaciones particulares

60 Haciendo referencia ahora a los dibujos, en los que la figura 1 ilustra un diagrama de bloques de un método (1) para producir una resina adhesiva para unir materiales fibrosos. Se entiende que los materiales fibrosos comprenden diversos materiales celulósicos que incluyen, pero no se limitan a: papel, madera, madera contrachapada, tablero de virutas, tablero de partículas, tablero de fibras y combinaciones de los mismos.

65 Se comienza el método (1) para producir una resina adhesiva proporcionando al menos tres materias primas: a) una materia (2) prima que contiene quitosano; b) un medio (4) de crecimiento fúngico y c) un cultivo (6) fúngico.

En una realización preferida, la materia (2) prima que contiene quitosano proviene de una fuente marina tal como caparazones de gambas o crustáceos.

5 En una realización preferida, el medio (4) de crecimiento fúngico se produce a partir de una disolución acuosa estéril de al menos uno de KNO_3 , KH_2PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, polivinilpirrolidona y una disolución de nutrientes que contiene al menos uno de un mineral y una vitamina para el crecimiento fúngico.

10 En una realización preferida, el cultivo fúngico se proporciona en forma de un disco de micelios (de 5 mm de diámetro) cultivado en medio agar extracto de malta al 2% en una placa de Petri a 25°C durante una semana, se entiende que pueden variarse tanto el medio como el tiempo de cultivo. En una realización preferida de los cultivos fúngicos, se preparan con al menos uno de los siguientes hongos pero sin limitarse a: *Trichoderma harzianum* Rifai, *Trichoderma viride* Pers.:Fr. y *Gliocladium roseum* Bainier. Para este fin, también pueden usarse otras especies fúngicas de *Ascomycota* u hongos mitospóricos.

15 Las tres materias primas a), b) y c) enumeradas anteriormente se combinan o se mezclan (10) para producir una mezcla o suspensión (12). El profesional experto entenderá que puede usarse más de un disco de micelios, en una realización preferida, se colocan entre tres (3) y ocho (8) discos en una suspensión (12) de un volumen total de 500 mililitros. En una realización particularmente preferida, se usan cinco (5) discos de micelios (de 5 mm de diámetro) en un volumen total de suspensión (12) de 500 mililitros.

20 La suspensión (12) o bien se prepara en o bien se transfiere cuidadosamente a un recipiente cerrado estéril en el que se permite que incube. En una realización preferida, el periodo de incubación para la suspensión (12) es durante 21 días a 25°C. Durante esta incubación (20), se produce un caldo (22) de incubación en el que los hongos en el cultivo (6) fúngico convierten el quitosano (2) en un sólido (32) de quitosano modificado, mientras agotan o consumen parcialmente a la vez el medio (4) de crecimiento fúngico, produciendo así un líquido (34) de medio al menos parcialmente consumido, así como un residuo (36) fúngico.

25 El caldo (22) se separa (30) filtrando el caldo (22) para retirar el residuo (36) fúngico, y produciendo así un segundo caldo que tiene el sólido (32) de quitosano modificado y el líquido (34) de medio parcialmente consumido, y luego filtrando adicionalmente el segundo caldo para retirar el líquido (34) y producir el sólido (32) de quitosano modificado, aunque en forma húmeda de una torta de filtración. La separación (30) puede incluir además lavar el sólido (32) de quitosano modificado con agua; secar el sólido de quitosano modificado. El secado se realiza en una realización preferida a 50°C durante 3 días y combinando o reduciendo el tamaño del sólido de quitosano modificado para dar un polvo de quitosano fino.

30 Finalmente, el sólido de quitosano modificado fúngico, preferiblemente en forma de polvo secado o de manera menos preferida como torta de filtración húmeda, debe disolverse (40) para producir la resina (42) adhesiva en forma líquida. El medio preferido de disolución del sólido de quitosano modificado fúngico es usando un ácido, en el que una realización preferida puede usar ácido acético diluido (ácido acético al 1% en peso). Sin embargo, para esta disolución también pueden usarse otros ácidos incluyendo ácido fórmico; ácido láctico; ácido clorhídrico; ácido nítrico y ácido sulfúrico solos o en combinación.

35 En una realización preferida, la disolución del sólido de quitosano modificado fúngico es en al menos una de una resina de urea-formaldehído o una resina de fenol-formaldehído.

40 Se ha encontrado sorprendentemente que el sólido de quitosano modificado fúngico de la presente invención tiene excelentes propiedades adhesivas para materiales fibrosos. Las propiedades adhesivas de las resinas de quitosano modificado son superiores a las de las resinas de quitosano no modificado, a la vez que se eliminan las emisiones de formaldehído desde un tablero fibroso preparado con tales adhesivos cuando se compone sin resinas de formaldehído, y pueden reducir las emisiones de formaldehído desde un tablero fibroso preparado con tales adhesivos incluso cuando se componen con resinas que contienen formaldehído. La naturaleza de estos sólidos de quitosano modificado fúngico es tal que es difícil, si no imposible, caracterizarlos, por tanto, en el presente documento se definen en cuanto al método usado para producirlos. Esto se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1 - Preparación de quitosano modificado fúngico

45 Se obtuvo el quitosano usado en este ensayo de Marinard Biotech de Rivière-au-Renard, Quebec, una fuente marina. En la tabla 1 se muestran las características de este producto.

Tabla 1 - Características del quitosano usado en el ensayo

Parámetros	Características
Aspecto	Blanquecino
Forma	Copo

Humedad	5,6%
Cenizas	0,197%
Proteínas	< 0,2%
Materia insoluble	< 1%
Grado de desacetilación	86,6%
Metales pesados tóxicos (As, Cd, Hg, Pb)	< 5 ppm
Viscosidad (al 1% en peso en ácido acético al 1%)	307 cps
Contaminación microbiana	890 UFC/g

Se seleccionaron seis aislados fúngicos a partir de 3 especies fúngicas para modificar quitosano; fueron *Trichoderma harzianum* Rifai (muestras: FTK160D, FTK160F), *Trichoderma viride* Pers.:Fr. (muestras: FTK161D, FTK161AA) y *Gliocladium roseum* Bainier (muestras: FTK321I, FTK321U). Todos estos aislados fúngicos procedían de la Colección de Cultivos de Hongos que Habitan en la Madera de FPIInnovations, Quebec, Canadá. Se mantuvieron los cultivos en un depósito con nitrógeno líquido para crioconservación a -198°C antes de su uso.

Se hicieron crecer en primer lugar los cultivos fúngicos en un medio agar extracto de malta al 2% en peso en placas de Petri a 25°C durante una semana. Se cortaron discos de micelios (de 5 mm de diámetro) de cada colonia fúngica y se transfirieron 5 discos a matraces de 1 l, que contenían cada uno 500 ml de un medio estéril específico que consistía en 10 g de KNO₃, 5 g de KH₂PO₄, 2,5 g de MgSO₄·7H₂O, 3,3 mg de FeCl₃·6H₂O, 20 g de quitosano, 10 g de polivinilpirrolidona, 150 ml de una disolución de nutrientes que contenía al menos un mineral y/o una vitamina para el crecimiento fúngico (por ejemplo, zumo V8), y se enrasaron finalmente con agua destilada a 1 l. El pH del medio era de 6,0. Se cultivaron los matraces en un agitador (125/rpm) a 25°C durante 21 días. Tras la incubación, se filtraron en primer lugar los cultivos fúngicos a través de una capa de estopilla para retirar los discos de micelios y el residuo fúngico, y luego se filtraron a través de un filtro n.º 1 para retirar líquido de medio. Se lavó la suspensión de quitosano con agua destilada estéril y se filtró dos veces para librarse de cualquier cantidad de medio que quedase. Se secó la suspensión espesa final de quitosano a 50°C durante 3 días hasta sequedad y se combinó para dar un polvo para estar listo para usar. El color del quitosano modificado cambió con la especie fúngica usada. El quitosano modificado por *Gliocladium roseum* era amarillento, mientras que el modificado por *Trichoderma harzianum* era de color pardo claro y el modificado por *Trichoderma viride* era pardo.

EJEMPLO 2 - Preparación de resinas adhesivas con quitosano modificado fúngico

Se prepararon tres tipos de adhesivos con quitosano modificado fúngico, es decir adhesivos compuestos por quitosano modificado fúngico solo, resinas de fenol-formaldehído (PF) reforzadas con quitosano modificado fúngico y resinas de urea-formaldehído (UF) reforzadas con quitosano modificado fúngico. Se prepararon las resinas compuestas por quitosano modificado fúngico solo con el siguiente procedimiento. Se pesaron 3 gramos de cada polvo de quitosano modificado fúngico y se añadieron a 100 ml de una disolución que contenía ácido acético al 1% en peso. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1 hora hasta que se disolvió todo el polvo de quitosano (pH 4,75). Se preparó el segundo conjunto de resinas mezclando con una resina de PF comercial (resina fenólica para madera contrachapada GP 5778 de Georgia-Pacific Chemicals LLC, contenido en componentes no volátiles de aproximadamente el 57% p/p, pH de aproximadamente 11,3), se añadió lentamente el 10% en peso de cada polvo de quitosano modificado fúngico a la resina y se agitó a temperatura ambiente hasta que se dispersó bien todo el polvo de quitosano. Se preparó el tercer conjunto de resinas mezclando principalmente con una resina de UF comercial (resina de UF T54 PB 199 de Hexion, contenido en componentes no volátiles de aproximadamente el 60% p/p), se añadió el 5% en peso de cada polvo de quitosano modificado fúngico a la resina y se dispersó de la misma manera que para las resinas de PF. Se preparó un conjunto control de resinas compuestas por quitosano sin modificar de la misma manera que para las preparadas con quitosano modificado fúngico. Se almacenaron las resinas preparadas a temperatura ambiente durante una semana hasta que se usaron en la fabricación de materiales compuestos.

Puede prepararse resina de quitosano-fenólica mediante polimerización *in situ* de una resina fenólica con quitosano. Se expone brevemente el procedimiento en este caso: 1) disolver quitosano sin modificar o modificado en una condición ácida en una concentración del 1-3% en peso; 2) cargar la cantidad requerida de fenol en el reactor, seguido por el 1-30% en peso de la disolución de quitosano o la dispersión a base de sólido de quitosano en fenol; 3) cargar la disolución de para-formaldehído o formaldehído, en la que la razón molar de formaldehído con respecto a fenol está en el intervalo de 2,0 a 3,0, y agua para alcanzar un contenido en sólidos de habitualmente el 45-55% en peso dependiendo de la aplicación, tal como para materiales compuestos de madera de OSB o madera contrachapada; y elevar la temperatura hasta 75°C o inferior; 4) ajustar el pH a aproximadamente 8-9 con disolución de hidróxido de sodio u otra disolución alcalina, y mantener la temperatura inferior a 75°C durante un periodo de 60-180 minutos para comprobar el contenido en formaldehído libre en el sistema para asegurarse de que el contenido en formaldehído libre sea inferior al 2% en peso; 5) elevar la temperatura hasta aproximadamente 90°C, ajustar el pH a 10-12 con la disolución alcalina o de hidróxido de sodio y comprobar la viscosidad (100-1000 cps (centipoises)); y 6) cuando la viscosidad se aproxima al valor objetivo, disminuir la temperatura hasta 75-80°C y terminar la reacción cuando se alcanza la viscosidad objetivo.

También puede prepararse resina de quitosano-UF mediante polimerización *in situ* de una resina de UF con quitosano. Se expone brevemente el procedimiento general en este caso: 1) disolver quitosano sin modificar o modificado en una condición ácida en una concentración del 1-3% en peso; 2) cargar la disolución de paraformaldehído o formaldehído, en la que la razón molar de formaldehído con respecto a urea está en el intervalo de 1-4, y agua en un reactor y calentar la mezcla hasta 65°C; 3) cargar en el reactor el 1-30% en peso de disolución de quitosano a base de sólido de quitosano en sólido de urea; 4) cargar la disolución cáustica para ajustar el pH de la mezcla a 8,5-9,5; 5) calentar la mezcla hasta 95°C; 6) añadir ácido fórmico para ajustar el pH a 4-5 y mantener la temperatura hasta que la resina alcanza la viscosidad deseada (100-250 cps); 7) disminuir la temperatura hasta 75-80°C y añadir disolución de hidróxido de sodio para ajustar el pH a 9-9,5; 8) mantener la resina a 75-80°C durante 30-35 min y luego enfriar hasta 65-70°C; 9) deshidratar la resina a vacío para obtener la resina concentrada (concentración del 60%-65%); y 10) enfriar la resina hasta temperatura ambiente.

EJEMPLO 3 - Preparación y ensayos de materiales compuestos de madera

Se rebanaron tiras de chapa de abedul amarillo canadiense (de 1,5 mm de grosor x 120 mm de ancho x 240 mm de largo) a partir de troncos de abedul amarillo canadiense frescos, siendo la dirección a lo largo paralela a las vetas de la madera. Se acondicionaron todas las tiras de chapa a humedad relativa (HR) del 20% y 21°C para alcanzar el contenido de humedad de equilibrio (CHE) antes de su uso. Se aplicaron las resinas preparadas anteriormente a dos superficies de una chapa de núcleo a una cantidad de 5-6 g de resina por 300 cm² basándose en una norma de procedimiento de ensayo de madera contrachapada (norma CSA O112.0-M1977, 3.2.1. Ensayo de cizalladura de madera contrachapada). Se apilaron juntas tres trozos de tiras de chapa tras un tiempo de exposición al aire apropiado y se prensaron en caliente a 140°C durante 15 minutos. La presión aplicada a las tiras de chapa era de 1500 kPa. Tras la fabricación, se acondicionaron los paneles a 21°C y HR (humedad relativa) del 20% hasta que se alcanzó el CHE (contenido de humedad de equilibrio). Luego se cortaron estas muestras de madera contrachapada de tres chapas a un tamaño de probeta de ensayo (de 25 mm de ancho x 80 mm de largo) para el ensayo de cizalladura de solapas.

Se determinaron las resistencias a la cizalladura de solapas de estas muestras mediante una máquina de ensayos RT/50 de MTS Alliance con una velocidad de cruceta de 1 mm por minuto según el método 0112.0 de la norma CSA, en una condición en seco y una en húmedo. Se empaparon las probetas para la condición en húmedo con agua del grifo durante 48 horas a temperatura ambiente, y luego se sometieron a ensayo según el mismo método de cizalladura de solapas. Se sometieron a ensayo dieciséis probetas cortadas a partir de 2 muestras de madera contrachapada para cada sistema de resina, y se obtuvo la resistencia a la cizalladura de muestras de madera contrachapada preparadas con cada sistema de resina, a partir de un promedio de las 16 probetas sometidas a ensayo.

En la figura 2 se muestran las resistencias a la cizalladura de solapas de muestras de madera contrachapada compuestas por adhesivos de quitosano modificado fúngico y quitosano sin modificar. Las abreviaturas bajo las abscisas en la figura 2 representan: C = adhesivo compuesto por quitosano sin modificar; 321U = adhesivo compuesto por quitosano modificado por la especie fúngica *Gliocladium roseum* (muestra: FTK 321U); 161D = adhesivo compuesto por quitosano modificado por la especie fúngica *Trichoderma viride* (muestra: FTK161D); 160D = adhesivo compuesto por quitosano modificado por la especie fúngica *Trichoderma harzianum* (muestra: FTK160D). Además, el término "seco" = probetas de material compuesto de madera sometidas a ensayo en la condición en seco; húmedo = probetas de material compuesto de madera sometidas a ensayo tras el empapado con agua durante 48 horas. Los datos son los promedios de 8 probetas para adhesivos de quitosano modificado fúngico y 16 probetas para adhesivo de quitosano control sin modificar.

En la condición de ensayo en seco, las muestras de madera contrachapada compuestas por adhesivo de quitosano sin modificar tenían una resistencia a la cizalladura de solapas de 1100 kPa. Las resistencias a la cizalladura de las muestras compuestas por adhesivos de quitosano modificado fúngico eran significativamente altas. La de la resina de quitosano modificado por *Gliocladium roseum* (muestra: FTK 321U) era de 1318 kPa, la de la que estaba compuesta por quitosano modificado por *Trichoderma viride* (muestra: FTK161D) era de 1698 kPa y la de la que estaba compuesta por quitosano modificado por *Trichoderma harzianum* (muestra: FTK160D) era de 1892 kPa. En las condiciones de ensayo en húmedo, se redujeron en general las resistencias a la cizalladura de paneles compuestos por todas las clases de adhesivos en comparación con los ensayos en la condición en seco. En el ensayo en húmedo, las muestras de madera contrachapada compuestas por quitosano modificado por *Trichoderma harzianum* (muestra: FTK160D) tenían las propiedades de unión superiores con respecto a otros adhesivos.

En la figura 3 se muestran las resistencias a la cizalladura de solapas de muestras de madera contrachapada compuestas por adhesivos de UF reforzados con quitosano modificado fúngico y quitosano sin modificar. Las abreviaturas bajo las abscisas en la figura 3 representan: 1 = adhesivo compuesto por quitosano sin modificar; 2 = adhesivo de UF reforzado con quitosano sin modificar; 3 = adhesivo de UF reforzado con quitosano modificado por la especie fúngica *Gliocladium roseum* (FTK 321U); 4 = adhesivo de UF reforzado con quitosano modificado por la especie fúngica *Trichoderma viride* (FTK161D); 5 = adhesivo de UF reforzado con quitosano modificado por la especie fúngica *Trichoderma harzianum* (FTK160D); 6 = adhesivo de UF comercial. Los datos presentados en la figura 3 son los promedios de 16 probetas replicadas por tratamiento.

Las muestras de madera contrachapada compuestas por un adhesivo de UF comercial tenían una resistencia a la cizalladura de solapas de 1129 kPa, que era similar a la de paneles compuestos por adhesivo de quitosano sin modificar. El quitosano sin modificar aumentó la fuerza de unión del adhesivo de UF hasta 1298 kPa. Las resistencias a la cizalladura de muestras compuestas por adhesivos de UF reforzados con quitosano modificado fúngico aumentaron enormemente; es decir la de la reforzada con quitosano modificado por *Gliocladium roseum* (FTK 321U) era de 1655 kPa, la de la reforzada con quitosano modificado por *Trichoderma viride* (FTK161D) era de 1818 kPa y la de la reforzada con quitosano modificado por *Trichoderma harzianum* (FTK160D) era de 1407 kPa. En este conjunto de ensayos, las muestras de madera contrachapada compuestas por adhesivos de UF reforzados con quitosano modificado por *Trichoderma viride* (FTK161D) tenían las propiedades de unión superiores con respecto a otros adhesivos.

En la figura 4 se muestran las resistencias a la cizalladura de solapas de muestras de madera contrachapada compuestas por adhesivos de PF reforzados con quitosano modificado fúngico y quitosano sin modificar. Las abreviaturas bajo las abscisas de la figura 4 representan: 1 = adhesivo compuesto por quitosano sin modificar; 2 = adhesivo de PF reforzado con quitosano sin modificar; 3 = adhesivo de PF reforzado con quitosano modificado por la especie fúngica *Gliocladium roseum* (FTK 321U); 4 = adhesivo de PF reforzado con quitosano modificado por la especie fúngica *Trichoderma viride* (FTK161D); 5 = adhesivo de PF reforzado con quitosano modificado por la especie fúngica *Trichoderma harzianum* (FTK160D); y 6 = adhesivo de PF comercial. Los datos en la figura 4 provienen del promedio de 16 probetas replicadas por tratamiento.

Las muestras de madera contrachapada compuestas por un adhesivo de PF comercial tenían una resistencia a la cizalladura de solapas de 2633 kPa, que era superior a la de paneles compuestos por adhesivo de quitosano sin modificar. Ni el quitosano sin modificar ni el quitosano modificado por *Trichoderma viride* (FTK161D) aumentaron la fuerza de unión del adhesivo de PF. La resistencia a la cizalladura de las muestras de madera contrachapada compuestas por el adhesivo de PF reforzado con quitosano modificado por *Gliocladium roseum* (FTK 321U) era de 3128 kPa, y la de las reforzadas con quitosano modificado por *Trichoderma harzianum* (FTK160D) era de 2998 kPa. En este conjunto de ensayos, las muestras de madera contrachapada compuestas por adhesivos de PF reforzados con quitosano modificado por *Gliocladium roseum* (FTK 321U) tenían las propiedades de unión superiores con respecto a otros adhesivos. Por tanto, debe observarse que los resultados del ensayo de cizalladura de solapas para resinas fenólicas con quitosano modificado fúngico son todos mayores que los obtenidos por Peshkova *et al.*

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de quitosano modificado fúngico para un material fibroso producido
- 5 proporcionando una materia (2) prima que contiene quitosano;
proporcionando un medio (4) de crecimiento fúngico;
proporcionando un cultivo (6) fúngico;
- 10 mezclando (10) la materia (2) prima, el medio (4) de crecimiento y el cultivo fúngico entre sí para producir una suspensión (12);
- 15 incubando (20) la suspensión (12) para producir un caldo (22) que comprende un sólido (32) de quitosano modificado, un líquido (34) de medio al menos parcialmente consumido y un residuo (36) fúngico;
separando (30) el sólido (32) de quitosano modificado del líquido (34) y el residuo (36) fúngico, y
disolviendo (40) el sólido (32) de quitosano modificado para producir la resina (42) adhesiva;
- 20 caracterizado porque el cultivo fúngico comprende al menos uno de *Trichoderma harzianum* Rifai, *Trichoderma viride* Pers.:Fr. y *Gliocladium roseum* Bainier.
2. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que la disolución del quitosano modificado es en un ácido.
- 25 3. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que la disolución del quitosano modificado es en al menos una de una resina de urea-formaldehído o una resina de fenol-formaldehído.
- 30 4. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que la provisión del cultivo fúngico es en forma de un disco de micelios cultivado en medio agar extracto de malta al 2% a 25°C durante una semana.
- 35 5. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el medio (4) se produce a partir de una disolución acuosa estéril que comprende al menos uno de KNO₃, KH₂PO₄, MgSO₄.7H₂O, FeCl₃.6H₂O, polivinilpirrolidona y una disolución de nutrientes que contiene al menos uno de un mineral y una vitamina para el crecimiento fúngico.
- 40 6. Adhesivo según la reivindicación 2, en el que la disolución (40) se combina con:
una polimerización *in situ* de una resina fenólica con el quitosano (32) modificado, o
una polimerización *in situ* de una resina de urea-formaldehído (UF) con el quitosano (32) modificado.
- 45 7. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que la incubación de la suspensión (22) es durante 21 días a 25°C.
8. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que la separación (30) del caldo (22) comprende
filtrar el caldo (22) para retirar el residuo (36) fúngico para producir un segundo caldo que comprende el sólido (32) de quitosano modificado en el líquido (34), y
filtrar el segundo caldo para retirar el líquido (34) para producir el sólido (32) de quitosano modificado.
- 50 9. Adhesivo según la reivindicación 8, en el que la separación (30) comprende además
lavar el sólido (32) de quitosano modificado con agua;
secar el sólido de quitosano modificado, y
combinar el sólido de quitosano modificado para dar un polvo de quitosano fino.
- 55 10. Método de producción de una resina (42) adhesiva para productos fibrosos, que comprende:
proporcionar una materia (2) prima que contiene quitosano;
proporcionar un medio (4) de crecimiento fúngico;
- 60 proporcionar un cultivo (6) fúngico;
- 65

mezclar (10) la materia (2) prima, el medio (4) de crecimiento y el cultivo fúngico entre sí para producir una suspensión (12);

5 incubar (20) la suspensión (12) para producir un caldo (22) que comprende un sólido (32) de quitosano modificado, un líquido (34) de medio al menos parcialmente consumido y un residuo (36) fúngico;

separar (30) el sólido (32) de quitosano modificado del líquido (34) y el residuo (36) fúngico, y

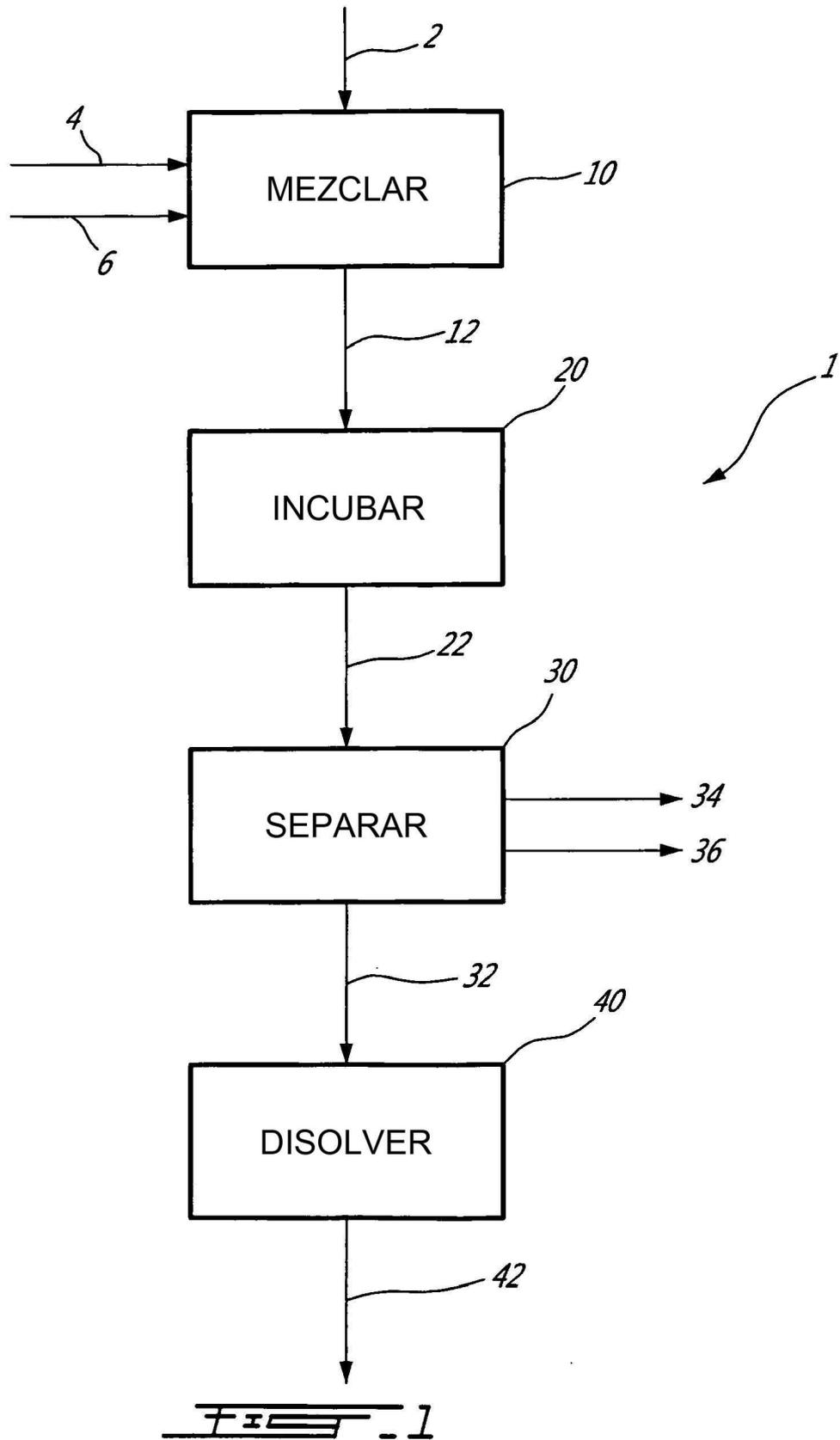
10 disolver (40) el sólido (32) de quitosano modificado para producir la resina (42) adhesiva;

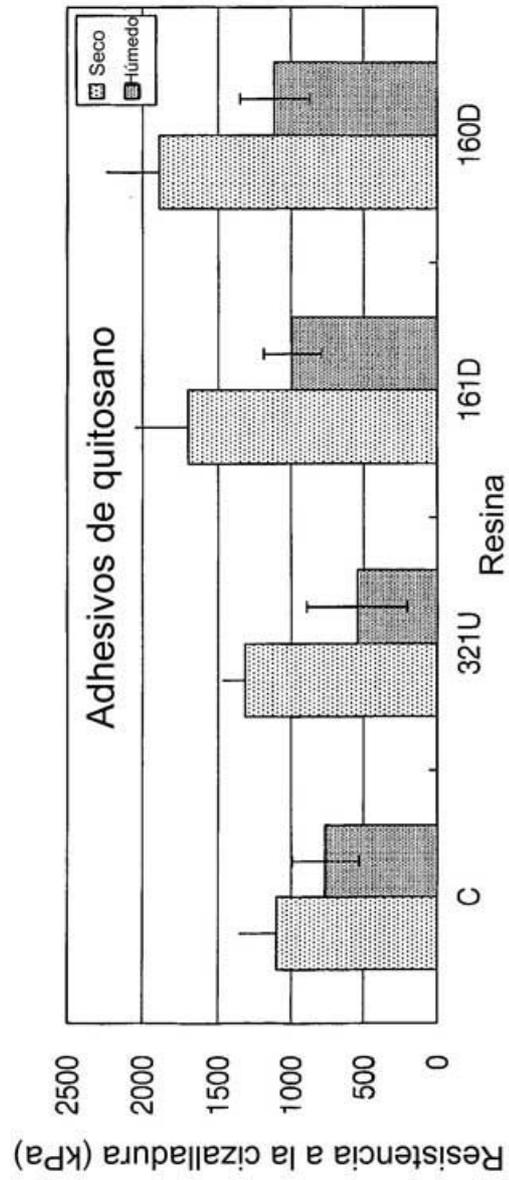
caracterizado porque el cultivo fúngico comprende al menos uno de *Trichoderma harzianum* Rifai, *Trichoderma viride* Pers.:Fr. y *Gliocladium roseum* Bainier.

15 11. Método según la reivindicación 10, en el que la disolución (40) del sólido de quitosano modificado es en un ácido.

12. Método según la reivindicación 10, en el que la disolución (40) del sólido de quitosano modificado es en al menos una de una resina de urea-formaldehído o una resina de fenol-formaldehído.

20 13. Método según la reivindicación 10, en el que la provisión del cultivo (6) fúngico es en forma de al menos un disco de micelios cultivado en medio agar extracto de malta al 2% a 25°C durante una semana.





FES - 2

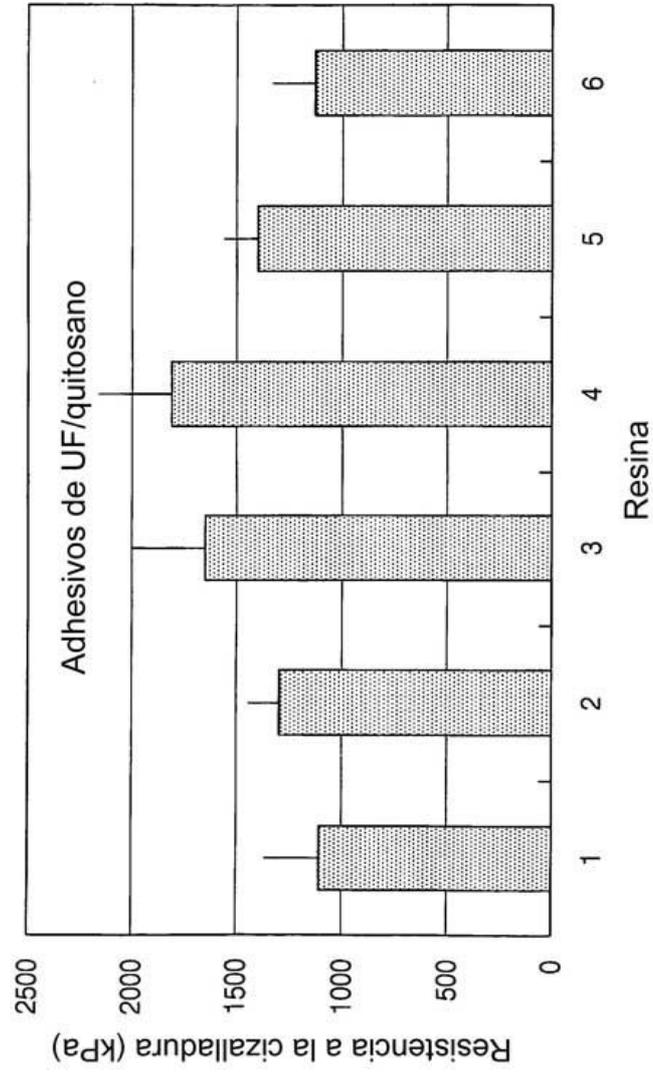


Fig. 3

