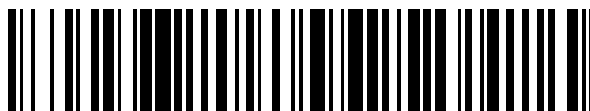


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 844**

51 Int. Cl.:

**C09J 105/00** (2006.01)

**C09J 105/08** (2006.01)

**C08L 5/08** (2006.01)

**C08L 97/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2011 PCT/FR2011/051687**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO12007697**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2011 E 11741672 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2593523**

54 Título: **Composición adhesiva que comprende quitosano desacetilado**

30 Prioridad:

**16.07.2010 FR 1055820**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.10.2017**

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE (50.0%)  
49 Boulevard François Mitterrand  
63000 Clermont Ferrand, FR y  
INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE EN  
SCIENCES ET TECHNOLOGIES POUR  
L'ENVIRONNEMENT ET L'AGRICULTURE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MATHIAS, JEAN-DENIS;  
GREDIAC, MICHEL;  
DE BAYNAST, HÉLÈNE;  
MICHAUD, PHILIPPE y  
PATEL, ANIL**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 638 844 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**

Composición adhesiva que comprende quitosano desacetilado

- 5 **[0001]** La invención se refiere a una composición adhesiva, así como a un procedimiento de adherencia que comprende la aplicación de dicha composición. La invención se refiere más particularmente a una composición adhesiva que comprende al menos un quitosano desacetilado, un ácido y un compuesto adicional.
- [0002]** La adherencia estructural es una tecnología utilizada habitualmente para unir todo tipo de materiales.  
10 Encuentra su aplicación en numerosos campos industriales, tales como la edificación, la construcción de automóviles, aeronáutica, ferroviaria, naval o incluso las estructuras de madera o para ventanas.
- [0003]** La adherencia estructural permite realizar montajes con adhesivos que pueden soportar tensiones tan importantes como los montajes mecano-soldados.  
15
- [0004]** Los adhesivos estructurales se suelen diseñar para resistir a esfuerzos de cizallamiento superiores a 7 MPa.
- [0005]** Los adhesivos estructurales conocidos hoy en día están compuestos de materiales de origen sintético, tales como poliuretanos, epóxidos o acrílicos y la presencia de compuestos volátiles orgánicos (CVO) u otros compuestos potencialmente tóxicos en estos adhesivos supone un problema importante para la salud humana y el medio ambiente.  
20
- [0006]** Los polisacáridos se han identificado como una alternativa potencial a la utilización de materiales sintéticos, y específicamente de quitosano. Las composiciones adhesivas que comprenden quitosano desacetilado solubilizado en una solución de ácido acético permiten mejorar la adherencia de placas de contrachapado (K.Umemura y col., Koen Yoshishu - Nippon Setchaku Gakkai Nenji Taikai, 2002, 40, 71-72). No obstante, las composiciones adhesivas así obtenidas no pueden resistir a los esfuerzos de cizallamiento superiores o iguales a 2 MPa.  
25
- [0007]** Otros compuestos se introdujeron en composiciones adhesivas a base de quitosano desacetilado para mejorar la fuerza de adherencia. Las composiciones que comprenden quitosano desacetilado solubilizado en una solución de ácido acético y asociado con glucosa se han descrito como modo de mejorar la adherencia de las placas de contrachapado (K.Umemura, Development of new natural polymer-based Wood adhesives III: effects of glucose addition on properties of chitosan, Journal of Wood Science, 2010). Sin embargo, estas composiciones no pueden resistir a los esfuerzos de cizallamiento superiores o iguales a 2,5 MPa.  
30
- [0008]** Por consiguiente, en la actualidad existe la necesidad de obtener composiciones adhesivas a base de materiales de origen natural con propiedades adhesivas al menos equivalentes a los materiales sintéticos y que permitan limitar, incluso suprimir los riesgos para la salud y el medio ambiente.  
35
- [0009]** La presente invención permite aportar una solución a todos los problemas o parte de los problemas del estado de la técnica.  
40
- [0010]** Un primer objetivo de la presente invención es por tanto proporcionar una composición adhesiva a base de quitosano desacetilado y que pueda aplicarse a la adherencia estructural, así como un procedimiento de adherencia estructural mediante la aplicación de dicha composición.  
45
- [0011]** Un segundo objetivo de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva a base de quitosano desacetilado que sea fácil y económica de formular, así como un procedimiento de adherencia estructural que sea simple y económico de implementar.  
50
- [0012]** Un tercer objetivo de la presente invención es proporcionar una composición a base de quitosano desacetilado que presenta a la vez propiedades adhesivas suficientes para la adherencia estructural y propiedades antimicrobianas.  
55
- [0013]** Un cuarto objetivo de la presente invención es proporcionar una composición a base de quitosano desacetilado que presenta propiedades adhesivas suficientes para la adherencia estructural al tiempo que limita el riesgo de contracción tras la aplicación.

- [0014]** Así, la presente invención tiene por objeto en primer lugar una composición adhesiva que comprende:
- (a) de 3 a 10 % en peso de al menos un quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual a 75 %;
  - 5 (b) de 0,5 a 5 % en peso de al menos un ácido orgánico o inorgánico;
  - (c) al menos un compuesto seleccionado de entre:
    - (c1) de 0,001 a 8 % en peso de un compuesto polianiónico,
    - 10 (c2) de 0,001 a 2 % en peso de un poliol de fórmula  $C_nH_{2n+2}O_n$ , en la que n representa un número entero comprendido entre 2 y 20,
    - (d) una cantidad adicional de un soporte acuoso.
- [0015]** Según la invención, la composición comprende de 4 a 9 % de quitosano, preferentemente de 4 a 6 %.
- 15 **[0016]** Según la invención, el quitosano tiene una masa molar que oscila de 5.000 a 1.200.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 500.000 g/mol.
- [0017]** Como ejemplo de quitosano, puede seleccionarse el producto comercializado por la empresa SIGMA  
20 ALDRICH bajo la referencia C3646-500G.
- [0018]** Según la invención, la implementación de un ácido permite la solubilización de quitosano desacetilado en la composición según la invención.
- 25 **[0019]** Según la invención, la composición comprende ventajosamente de 1 a 3 % de ácido.
- [0020]** Ventajosamente, el ácido está en solución acuosa.
- [0021]** Ventajosamente, la solución acuosa de ácido tiene un pH que oscila de 2 a 4, preferentemente oscila  
30 de 2 a 2,5.
- [0022]** Según la invención, el ácido es ventajosamente un ácido inorgánico seleccionado de entre ácidos inorgánicos conocidos. El ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido nítrico se citan como ejemplos, ventajosamente, ácido sulfúrico.
- 35 **[0023]** Según la invención, el ácido es ventajosamente un ácido orgánico seleccionado de entre ácidos orgánicos conocidos. Ventajosamente, el ácido orgánico se selecciona de entre ácidos carboxílicos, preferentemente ácido acético.
- 40 **[0024]** Según la invención, la composición comprende de 0,01 a 5 % de compuesto (c1).
- [0025]** Según la invención, el compuesto (c1) se selecciona ventajosamente de entre ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxipolicarboxílicos, polisacáridos, sus sales o sus mezclas.
- 45 **[0026]** Según la invención, los polisacáridos se seleccionan de entre alginatos, carragenanos, sus sales o sus mezclas, preferentemente entre alginatos de sodio o carragenanos.
- [0027]** Ventajosamente, la composición comprende de 2 a 5 % de compuesto c1).
- 50 **[0028]** Según la invención, el compuesto (c1) se selecciona de entre sales de ácido cítrico o sales de ácido succínico, preferentemente se selecciona de entre citrato de trisodio dihidratado.
- [0029]** Ventajosamente, la composición comprende de 0,05 a 1 % de compuesto c1).
- 55 **[0030]** Según la invención, la composición comprende ventajosamente de 0,5 a 1,5 % de compuesto (c2).
- [0031]** Según la invención, el compuesto (c2) es un poliol para el que n se comprende entre 2 y 10. Ventajosamente, el poliol se selecciona de entre glicerol o manitol.

- [0032]** Según la invención, la composición 1 comprende de 4 a 6 % de quitosano o de 1 a 3 % de ácido o de 0,01 a 5 % de compuesto (c1) o de 0,5 a 1,5 % de compuesto (c2), o sus combinaciones totales o parciales.
- [0033]** Según la invención, la composición comprende los compuestos (a) y (b) en una relación (a)/(b) que oscila de 3/1 a 10/3, preferentemente oscila de 4/1 a 6/2.
- [0034]** Según la invención, la composición comprende los compuestos (a) y (c1) en una relación (a)/(c1) que oscila de 1/2 a 200/1, preferentemente oscila de 4/1 a 120/1.
- 10 **[0035]** Según la invención, la composición comprende los compuestos (a) y (c2) en una relación (a)/(c2) que oscila de 2/1 a 12/1, preferentemente oscila de 8/3 a 7/1.
- [0036]** Ventajosamente, el soporte (d) es agua. El soporte (d) también puede comprender adyuvantes; colorantes o conservantes se citan como ejemplos.
- 15 **[0037]** Además, la composición según la invención puede comprender también una carga polisacáridica (e).
- [0038]** Ventajosamente, la carga polisacáridica (e) es diferente del compuesto (c1).
- 20 **[0039]** Según la invención, la carga polisacáridica (e) se selecciona de entre almidones, fracciones de almidón y harinas amiláceas.
- [0040]** Ventajosamente, la carga polisacáridica (e) se selecciona de entre almidón de cereales, patatas, trigo o yuca, preferentemente un almidón de cereales.
- 25 **[0041]** Por fracción de almidón, se entiende uno o más compuestos a partir del fraccionamiento del almidón.
- [0042]** Ventajosamente, la carga polisacáridica (e) se selecciona de entre amilopectina o amilosa.
- 30 **[0043]** Según la invención, la carga polisacáridica (e) se selecciona de entre harina de cereales, castañas, castañas de India, mijo, arroz, trigo sarraceno, quinoa, espelta, soja, guisantes, patatas o yuca.
- [0044]** Según la invención, la composición comprende de 0,1 a 20 %, preferentemente de 1 a 15 % en peso de carga polisacáridica (e).
- 35 **[0045]** Según la invención, la composición comprende ventajosamente los compuestos (a) y (e) en una relación que oscila de 1/10 a 1/1.
- [0046]** Ventajosamente, la invención se refiere a una composición adhesiva que comprende:
- 40 (a) de 3 a 10 % en peso de al menos un quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual a 75 %;
- (b) de 0,5 a 5 % en peso de al menos un ácido orgánico o inorgánico;
- 45 (c1) de 0,001 a 8 % en peso de un compuesto polianiónico;
- (c2) de 0,001 a 2 % en peso de un poliol de fórmula  $C_nH_{2n+2}O_n$  en la que n representa un número entero comprendido entre 2 y 10,
- (d) una cantidad adicional de un soporte acuoso.
- 50 **[0047]** Ventajosamente, la composición comprende además de 0,1 a 20 % de una carga polisacáridica (e).
- [0048]** Las diferentes características presentadas para la carga polisacáridica (e) se aplican también a esta realización ventajosa.
- 55 **[0049]** La invención también se refiere a una composición adhesiva de base que comprende:
- (a) al menos un quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual a 75 %,
- (b) al menos un ácido orgánico o inorgánico,

(c) al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en:

- (c1) los compuestos polianiónicos,
- (c2) los polioles de fórmula  $C_nH_{2n+2}O_n$ , siendo n comprendida entre 2 y 20,

5

(d) un soporte acuoso.

**[0050]** Según la invención, la composición adhesiva de base comprende además una carga polisacáridica (e).

10

**[0051]** Las diferentes características presentadas para el quitosano desacetilado (a) y el ácido (b), así como las relativas a su relación también se aplican a la composición adhesiva de base según la invención.

**[0052]** Las diferentes características presentadas para los compuestos (c1), (c2), (e) y el soporte (d), así como las relativas a las relaciones (a)/(c1), (a)/(c2) y (a)/(e) se aplican también a la composición adhesiva de base según la invención.

15

**[0053]** Según la invención, la composición adhesiva también posee propiedades antimicrobianas, permitiendo de este modo limitar, incluso suprimir el riesgo de proliferación microbiana en el objeto o estructura que comprende dicha composición y mejorar por lo tanto su vida útil.

20

**[0054]** Según la invención, la composición adhesiva también posee propiedades relativas a la contracción tras la aplicación mejoradas, permitiendo reducir así la cantidad de composición que debe ser aplicada para obtener un espesor adhesivo suficiente para la adherencia estructural.

25

**[0055]** Por contracción, se entiende la reducción del espesor y, por tanto, del volumen ocupado por una capa de composición tras la aplicación.

**[0056]** Según la invención, la composición adhesiva tiene una resistencia al cizallamiento de 7 a 100 MPa, preferentemente oscila de 10 a 50 MPa.

30

**[0057]** Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición adhesiva que comprende la mezcla:

- 35 (a) de 3 a 10 % en peso de al menos un quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual a 75 %;
- (b) de 0,5 a 5 % en peso de al menos un ácido orgánico o inorgánico;
- (c) de al menos un compuesto seleccionado de entre:

- 40 (c1) de 0,001 a 8 % en peso de un compuesto polianiónico o
- (c2) de 0,001 a 2 % en peso de un poliol de fórmula  $C_nH_{2n+2}O_n$ , en la que n representa un número entero comprendido entre 2 y 20;

(d) una cantidad adicional de un soporte acuoso.

45

**[0058]** Además, la mezcla implementada para el procedimiento de preparación según la invención puede comprender una carga polisacáridica (e).

**[0059]** Ventajosamente, el procedimiento se utiliza para la preparación de una composición adhesiva según la invención.

50

**[0060]** El conjunto de diferentes características o preferencias de la composición según la invención presentadas para el quitosano desacetilado (a) y el ácido (b), así como las relativas a su relación se aplican también al procedimiento de preparación según la invención.

55

**[0061]** El conjunto de diferentes características o preferencias de la composición según la invención presentadas para los compuestos (c1), (c2), (e) y el soporte (d), así como las relativas a las relaciones (a)/(c1), (a)/(c2) y (a)/(e) se aplican también al procedimiento de preparación según la invención.

**[0062]** Otro objetivo de la presente invención se refiere a una composición obtenida u obtenible por el procedimiento de preparación según la invención.

**[0063]** Otro objetivo de la invención se refiere a un procedimiento de adherencia mediante la aplicación de una composición adhesiva según la invención.

**[0064]** Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento de adherencia que comprende la aplicación de una composición adhesiva que comprende:

- 10 (a) de 3 a 10 % en peso de al menos un quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual a 75 %;
- (b) de 0,5 a 5 % en peso de al menos un ácido orgánico o inorgánico;
- (c) al menos un compuesto seleccionado de entre:
- 15 (c1) de 0,001 a 8 % en peso de un compuesto polianiónico,
- (c2) de 0,001 a 2 % en peso de un poliol de fórmula  $C_nH_{2n+2}O_n$ , en la que n es un número entero comprendido entre 2 y 20,
- (d) una cantidad adicional de un soporte acuoso.

20 **[0065]** Además, la composición adhesiva de la invención puede comprender una carga polisacáridica (e).

**[0066]** Ventajosamente, el procedimiento de adherencia según la invención se implementa para la adherencia estructural de una estructura mediante la aplicación de la composición adhesiva en la superficie de al menos un elemento de la estructura.

**[0067]** Por estructura, se entiende cualquier montaje de al menos dos elementos de la misma naturaleza o de naturalezas diferentes.

30 **[0068]** Según la invención, la composición adhesiva se aplica en la superficie de todos los elementos de la estructura.

**[0069]** El conjunto de diferentes características o preferencias de la composición según la invención presentadas para el quitosano desacetilado (a) y el ácido (b), así como las relativas a su relación se aplican también al procedimiento de adherencia según la invención.

**[0070]** El conjunto de diferentes características o preferencias de la composición según la invención presentadas para los compuestos (c1), (c2), (e) y el soporte (d), así como las relativas a las relaciones (a)/(c1), (a)/(c2) y (a)/(e) se aplican también al procedimiento de adherencia según la invención.

40 **[0071]** Según el procedimiento de adherencia de la invención, el elemento de la estructura comprende un material de origen natural, un metal o sus aleaciones, un material de plástico, una cerámica o sus mezclas.

**[0072]** Ventajosamente, el elemento comprende un material celulósico, preferentemente de madera, un producto derivado de madera, un subproducto de madera.

**[0073]** También ventajosamente, el elemento comprende aluminio o sus aleaciones. La aleación de aluminio 2014 se cita como ejemplo.

50 **[0074]** Según la invención, el procedimiento de adherencia puede comprender una etapa preliminar de preparación por tratamiento químico o mecánico de la superficie de la estructura o de al menos un elemento de la estructura.

**[0075]** Ventajosamente, el tratamiento es un tratamiento químico, preferentemente un tratamiento con sosa.

55 **[0076]** Otro objetivo de la invención se refiere a un objeto compuesto que comprende una composición adhesiva según la invención y al menos un elemento que comprende otro material.

**[0077]** Por objeto compuesto, se entiende cualquier objeto que comprende al menos dos elementos que

pueden tener la misma naturaleza o naturalezas diferentes.

**[0078]** Según la invención, el material se selecciona de entre materiales celulósicos, metales y sus aleaciones, materiales de plástico, cerámicas o sus mezclas. Ventajosamente, el material es de madera, un producto derivado de madera, un subproducto de madera o una aleación de aluminio. La aleación de aluminio 2014 se cita como ejemplo.

**[0079]** El objeto compuesto puede presentarse particularmente en forma de una estructura de madera que comprende al menos dos elementos de madera fijados entre sí utilizando la composición adhesiva según la invención. Vigas, viguetas o marcos de madera se citan como ejemplos de elementos de madera.

**[0080]** El objeto compuesto también puede presentarse en forma de elementos de madera laminados encolados denominados comúnmente como "laminado" que comprenden láminas de madera encoladas utilizando una composición según la invención. Las láminas de abeto, de pino Douglas se citan como ejemplos de láminas de madera.

**[0081]** La figura 1 muestra una probeta que permite determinar la resistencia al cizallamiento de una composición adhesiva según la invención.

**[0082]** Los diferentes objetivos de la invención y sus realizaciones se comprenderán mejor con la lectura de los siguientes ejemplos. Estos ejemplos son meramente indicativos, sin carácter limitativo.

#### EJEMPLOS

**[0083]** Para cada uno de los siguientes ejemplos, las probetas de aleación de aluminio se realizaron de la siguiente manera.

**[0084]** Cada probeta de aleación de aluminio se compone de cuatro elementos de aleación de aluminio 2014 con una longitud igual a 150 mm, una anchura igual a 20 mm y un espesor  $e_1$  y  $e_2$  igual a 2 mm, 2 elementos exteriores 2, y dos elementos interiores 1. Previamente, cada elemento de aleación de aluminio se sumergió en tricloroetileno durante 30 minutos con el fin de eliminar los aceites, cada elemento se limpia después con un detergente y se seca a temperatura ambiente. A continuación, cada elemento se sometió a un tratamiento de superficie por inmersión en una solución de sosa 1 M durante 1 hora. A continuación, cada elemento se lavó a fondo con un detergente suave y se conservó durante 12 h en una solución acuosa de ácido acético al 2 %. A continuación, cada elemento se lavó de nuevo y se secó a temperatura ambiente.

**[0085]** La composición adhesiva se aplicó a la superficie de cada elemento de aleación de aluminio interior 1 de espesor  $e_1$  para formar una capa de espesor inicial  $e_c$  de 1 mm, la capa final obtenida era más fina después del secado, con el fin de formar una probeta según la figura 1. Cada elemento de aleación de aluminio 2, de espesor  $e_2$  se fijó a los otros elementos 1 y se mantuvo durante 48 h a una temperatura de 40 °C. La longitud de recubrimiento es igual a L.

**[0086]** Cada probeta se sometió a continuación a una medición de fuerza de ruptura. Para ello, se utilizó un procedimiento de medición que se basa en la norma ASTM D3528. El aparato utilizado es una máquina comercializada por la empresa Zwick Roell con la referencia UTS Test System type BCZ asociado con el programa Text-expert VII 02, software comercializado por la empresa TestXpert Machine. Las probetas se someten a un desplazamiento impuesto siguiendo una velocidad de 0,005 mm/s hasta la ruptura y la fuerza de ruptura F se mide también para cada probeta.

**[0087]** A partir de la fuerza de ruptura, se calculó la resistencia al cizallamiento de cada composición adhesiva ejemplificada expresada en MPa y resultante de la siguiente fórmula matemática, extraída de la teoría de Volkersen (Volkersen, Luftfahrtforschung, 15, 1938, págs. 41-47):

$$\tau(0) = \frac{G_c \sigma_0}{\sinh(\lambda_i L) e_c \lambda_i E_1} \left( \frac{E_1 e_1}{E_2 e_2} + \cosh(\lambda_i L) \right)$$

55 en la que:

$$\sigma_0 = F/S,$$

S es la sección de los elementos 1,

F corresponde a la fuerza de ruptura de la probeta,

5 e<sub>1</sub> y e<sub>2</sub> corresponden a los espesores de los elementos 1 y 2,

e<sub>c</sub> corresponde al espesor de la composición adhesiva,

E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> corresponden a los módulos de Young de los elementos 1 y 2,

L corresponde a la longitud de recubrimiento de los elementos 1 y 2,

$$\lambda_i = \sqrt{\frac{G_c}{e_c} \left( \frac{1}{e_1 E_1} + \frac{1}{e_2 E_2} \right)},$$

10

en la que:

15  $G_c = E_c / (2(1 + \nu))$  y corresponde al módulo de cizallamiento de la composición adhesiva. Para su cálculo, se supone que el coeficiente de Poisson  $\nu$  es igual a 0,3 y el módulo de Young E<sub>c</sub> se midió a 2 GPa.

**Ejemplo 1: evaluación de la resistencia al cizallamiento de las composiciones adhesivas según la invención**

20 **[0088]** Se realizaron 3 probetas utilizando una composición según la invención que comprende, respectivamente, 6 % de quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual al 75 %, 2 % de ácido acético y un contenido variable de citrato de trisodio dihidratado al 0,08, 0,14 y 0,5 %. La prueba de control se realizó utilizando una composición que comprende 6 % de quitosano desacetilado con un grado de desacetilación superior o igual al 75 % y 2 % de ácido acético.

25 **[0089]** Los valores de resistencia al cizallamiento se presentan en la tabla I.

Tabla I

Composición adhesiva	Resistencia al cizallamiento (MPa)
Control	16,5
6 % de quitosano 2 % de ácido acético 0,08 % de citrato	28,4
6 % de quitosano 2 % de ácido acético 0,14 % de citrato	29,8
6 % de quitosano 2 % de ácido acético 0,5 % de citrato	24,5

30 **[0090]** Los resultados muestran que las composiciones según la invención muestran una resistencia al cizallamiento mejorada.

**Ejemplo 2: evaluación de la resistencia al cizallamiento de composiciones adhesivas según la invención**

35 **[0091]** Se realizaron 3 probetas utilizando una composición según la invención que comprende, respectivamente, 6 % de quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual al 75 %, 2 % de ácido acético y un contenido variable de glicerol igual al 0,5, 1 y 1,5 %. La prueba de control se realizó utilizando una composición que comprende 6 % de quitosano desacetilado con un grado de desacetilación superior o igual al 75 % y 2 % de ácido acético.

40 **[0092]** Los valores de resistencia al cizallamiento se presentan en la tabla II.



Tabla II

Composición adhesiva	Resistencia al cizallamiento (MPa)
Control	16,5
6 % de quitosano 2 % de ácido acético 0,5 % de glicerol	25
6 % de quitosano 2 % de ácido acético 1 % de glicerol	26,2
6 % de quitosano 2 % de ácido acético 1,5 % de glicerol	24,7

**[0093]** Los resultados muestran que las composiciones según la invención muestran una resistencia al cizallamiento mejorada.

**Ejemplo 3: evaluación de la resistencia al cizallamiento de composiciones adhesivas según la invención**

**[0094]** Se realizaron 5 probetas utilizando una composición según la invención que comprende, respectivamente, 5 % de quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual al 75 %, 1 % de ácido acético, un contenido variable de glicerol igual al 0,5, 1 y 1,5 % y un contenido variable de citrato de sodio dihidratado igual a 0,11, 0,14 y 0,17 %. La prueba de control se realizó utilizando una composición que comprende 5 % de quitosano desacetilado con un grado de desacetilación superior o igual al 75 % y 1 % de ácido acético.

15 **[0095]** Los valores de resistencia al cizallamiento se presentan en la tabla III.

Tabla III

Composición adhesiva	Resistencia al cizallamiento (MPa)
Control	22,2
5 % de quitosano 1 % de ácido acético 0,5 % de glicerol 0,14 % de citrato	31,8
5 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,14 % de citrato	33,9
5 % de quitosano 1 % de ácido acético 1,5 % de glicerol 0,14 % de citrato	28,4
5 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,11 % de citrato	33
5 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,17 % de citrato	34,7

**[0096]** Los resultados muestran que las composiciones según la invención muestran una resistencia al cizallamiento mejorada.

**Ejemplo 4: comparación de la resistencia al cizallamiento entre una composición adhesiva según la invención y un adhesivo estructural sintético**

25 **[0097]** Se realizaron 2 probetas:

- la primera probeta utilizando una composición según la invención que comprende 6 % de quitosano desacetilado con un grado de desacetilación superior o igual al 75%, 2 % de ácido acético al y 1 % de glicerol,
- la segunda utilizando un adhesivo estructural a base de epóxidos comercializado bajo el nombre adhesivo epoxi E-504 por la empresa EPOTECHNY. Los elementos de aleación de aluminio que forman la segunda probeta se fijaron a otros y se mantuvieron durante 40 h a una temperatura de 40 °C.

**[0098]** Los valores de resistencia al cizallamiento se presentan en la tabla IV.

Tabla IV

Composición adhesiva	Resistencia al cizallamiento (MPa)
Composición según la invención 6 % de quitosano 2 % de ácido acético 1 % de glicerol	39,4
Adhesivo epoxi E-504	39,1

10

**[0099]** Los resultados muestran que las propiedades de adhesión de una composición según la invención son equivalentes a las de un adhesivo a base de epóxidos y por lo tanto las composiciones según la invención representan una alternativa a los adhesivos estructurales de origen sintético.

**15 Ejemplo 5: evaluación del espesor de adhesión de las composiciones adhesivas según la invención**

**[0100]** Se determinó el espesor de adhesión para las siguientes composiciones adhesivas:

- composición que comprende 4 % de quitosano (Sigma Aldrich; peso molecular:  $3,308 \cdot 10^5$  g/mol) y 1 % de ácido acético,
- composición que comprende 6 % de quitosano, 1 % de ácido acético, 1 % de glicerol y 0,14 % de citrato,
- composición que comprende 6 % de quitosano, 1 % de ácido acético, 1 % de glicerol, 0,14 % de citrato y 10 % de almidón de trigo soluble.

**25 [0101]** Las mediciones de espesor adhesivo se realizaron en un vaso de precipitados de 50 ml, en componentes de madera ( $27 \times 27 \times 9$  mm<sup>3</sup>) y en probetas de aluminio tratadas con sosa como se presenta en la figura 1 (dimensión de cada elemento 1 y 2:  $350 \times 20 \times 2$  mm<sup>3</sup>; dimensión de cada zona de revestimiento entre los elementos 1 y 2: 1.000 mm<sup>2</sup>).

**30 [0102]** La composición adhesiva se aplicó de una manera idéntica para cada uno de los soportes y el espesor final se midió utilizando un calibrador.

**[0103]** Los valores del espesor adhesivo se presentan en las tablas V, VI y VII a continuación y se expresan en mm:

35

Tabla V: vaso de precipitados

Volumen aplicado (ml)	2,5	5	7,5
Composición adhesiva			
4 % de quitosano 1 % de ácido acético	0,085	0,155	0,29
6 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,14 % de citrato	0,215	0,47	0,66
6 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,14 % de citrato 10 % de almidón	0,225	0,515	0,83

Tabla VI: componentes de madera

Volumen aplicado (ml)	2,5	5	7,5
Composición adhesiva			
4 % de quitosano 1 % de ácido acético	0,07	0,1	0,315
6 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,14 % de citrato	0,051	0,061	0,236
6 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,14 % de citrato 10 % de almidón	0,3	0,08	0,9

Tabla VII: probetas de aluminio

Volumen aplicado (ml)	2,5	5	7,5
Composición adhesiva			
4 % de quitosano 1 % de ácido acético	0,04	0,02	0,02
6 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,14 % de citrato	0,035	0,02	0,045
6 % de quitosano 1 % de ácido acético 1 % de glicerol 0,14 % de citrato 10 % de almidón	0,6	0,51	0,2

5

**[0104]** Los resultados anteriores muestran que el espesor de la composición adhesiva de la invención después de la aplicación se mejora con respecto a una composición que comprende solamente quitosano y ácido acético, así como la composición de la invención posee mejores propiedades relativas a la contracción.

10 **[0105]** Cabe destacar que la adición de almidón en la composición según la invención como una carga polisacáridica puede disminuir significativamente la contracción.

**Ejemplo 6: evaluación de la influencia de la presencia de almidón en la resistencia al cizallamiento de una composición adhesiva a base de quitosano**

15

**[0106]** Las mediciones de resistencia al cizallamiento se realizaron como en los ejemplos 1, 2, 3 y 4.

**[0105]** Se ensayaron las siguientes composiciones:

- 20 - composición que comprende 4% de quitosano y 1 % de ácido acético,
- composición que comprende 4 % de quitosano, 1 % de ácido acético y 5 % de almidón de trigo soluble,
- composición que comprende 4 % de quitosano, 1 % de ácido acético y 10 % de almidón de trigo soluble.

**[0108]** Los resultados se presentan en la tabla VIII a continuación:

25

Tabla VIII

Composición adhesiva	Resistencia al cizallamiento (MPa)
4 % de quitosano, 1 % de ácido acético	20,1
4 % de quitosano, 1 % de ácido acético, 5 % de almidón	19,5
4 % de quitosano, 1 % de ácido acético, 10 % de almidón	20,6

**[0109]** Los resultados anteriores muestran que la adición de almidón en una composición adhesiva a base de

quitosano no afecta significativamente a las propiedades adhesivas de dicha composición.

**[0110]** Estos resultados muestran de este modo que la introducción de almidón, en una composición adhesiva según la invención, no altera las propiedades adhesivas de dicha composición.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Composición adhesiva que comprende:
  - 5 (a) de 3 a 10 % en peso de al menos un quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual a 75 %;
  - (b) de 0,5 a 5 % en peso de al menos un ácido orgánico o inorgánico;
  - (c) al menos un compuesto seleccionado de entre:
    - 10 (c1) de 0,001 a 8 % en peso de un compuesto polianiónico,
    - (c2) de 0,001 a 2 % en peso de un poliol de fórmula  $C_nH_{2n+2}O_n$ , en la que n representa un número entero comprendido entre 2 y 20,
    - (d) una cantidad adicional de un soporte acuoso.
- 15 2. Composición según la reivindicación 1, que comprende de 4 a 6 % de quitosano o de 1 a 3 % de ácido o de 0,01 a 5 % de compuesto (c1) o de 0,5 a 1,5 % de compuesto (c2) o sus combinaciones totales o parciales.
3. Composición según las reivindicaciones 1 o 2, en la que el quitosano tiene una masa molar que oscila de 10.000 a 500.000 g/mol o en la que el ácido es ácido sulfúrico en solución acuosa o un ácido orgánico en solución acuosa seleccionado de entre ácidos carboxílicos.
- 20 4. Composición según las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto (c1) se selecciona de entre ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxipolicarboxílicos, polisacáridos, sus sales o sus mezclas; o en la que el compuesto (c2) es un poliol para el que n se comprende entre 2 y 10.
- 25 5. Composición según las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto (c1) es citrato de trisodio dihidratado o el compuesto (c2) se selecciona de entre glicerol o manitol.
- 30 6. Composición según las reivindicaciones 1 a 5, para la que la relación (a)/(b) oscila de 3/1 a 10/3 o la relación (a)/(c1) oscila de 1/2 a 200/1 o la relación (a)/(c2) oscila de 2/1 a 12/1.
7. Composición según las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:
  - 35 (a) de 3 a 10 % en peso de al menos un quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o igual a 75 %;
  - (b) de 0,5 a 5 % en peso de al menos un ácido orgánico o inorgánico;
  - (c1) de 0,001 a 8 % en peso de un compuesto polianiónico,
  - (c2) de 0,001 a 2 % en peso de un poliol de fórmula  $C_nH_{2n+2}O_n$ , en la que n representa un número entero
  - 40 comprendido entre 2 y 10,
  - (d) una cantidad adicional de un soporte acuoso.
8. Composición según las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además una carga polisacáridica (e) o una carga polisacáridica (e) que es diferente del compuesto (c1).
- 45 9. Composición de la reivindicación 8, en la que la carga polisacáridica (e) se selecciona de entre almidones, fracciones de almidón y harinas amiláceas.
10. Composición según las reivindicaciones 8 o 9, en la que la carga polisacáridica (e) es un almidón de cereales.
- 50 11. Composición según las reivindicaciones 8 a 10, que comprende de 0,1 a 20 % en peso de carga polisacáridica (e).
- 55 12. Composición según las reivindicaciones 8 a 11, para la que la relación (a)/(e) oscila de 1/10 a 1/1.
13. Composición según las reivindicaciones 8 a 12, que comprende:
  - (a) de 3 a 10 % en peso de al menos un quitosano desacetilado que tiene un grado de desacetilación superior o

igual a 75 %;

(b) de 0,5 a 5 % en peso de al menos un ácido orgánico o inorgánico;

(c1) de 0,001 a 8 % en peso de un compuesto polianiónico;

- 5 (c2) de 0,001 a 2 % en peso de un poliol de fórmula  $C_nH_{2n+2}O_n$  en la que n representa un número entero comprendido entre 2 y 10,
- (d) una cantidad adicional de un soporte acuoso, y
- (e) de 0,1 a 20 % en peso de una carga polisacáridica.

14. Objeto compuesto que comprende una composición adhesiva según las reivindicaciones 1 a 13 y al
- 10 menos un elemento que comprende otro material seleccionado de entre madera, un producto derivado de madera, un subproducto de madera o una aleación de aluminio.

15. Procedimiento de adherencia que comprende la aplicación de una composición según las reivindicaciones 1 a 13.

15

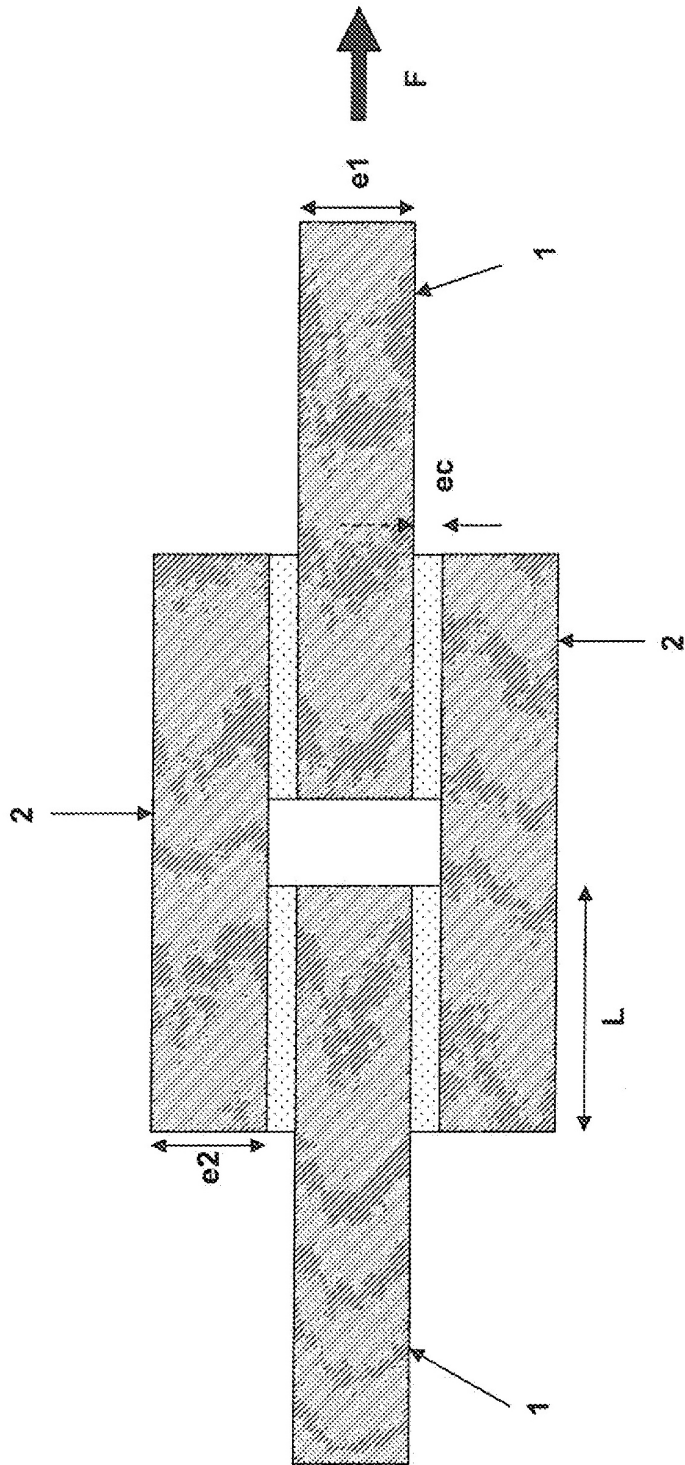


Figura 1