

227766

227766

PATENTE DE INVENCION

# MEMORIA

*descriptiva sobre* "PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE CUERPOS  
ARTIFICIALES FABRICADOS DE COLAGENO U OTRAS PROTEINAS".

**A FAVOR DE:**

FIBRAN, S.A.

San Juan de las Abadesas.

(Gerona)

*Presentada el:*

227766



PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE CUERPOS ARTIFICIALES  
FABRICADOS DE COLAGENO U OTRAS PROTEINAS".

Solicitante: FIBRAN, S.A.

Sociedad española, establecida en  
SAN JUAN DE LAS ABADESAS (Gerona).

Inventor: Don Wilhelm Müller.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para el endurecimiento de cuerpos artificiales fabricados a base de masas fibrosas obtenidas de la substancia de pellejos animales o de proteínas, por ejemplo de caseína o de proteína de soja. La forma en sí del cuerpo artificial es indiferente, ya que tanto pueden endurecerse y hacerse resistentes al agua por el procedimiento según la invención, hilos, láminas y tubos, como también planchas y otros

227766



cuerpos moldeados.

Se conocen diversos procedimientos para hacer resis-  
tentes al agua y a la ebullición cuerpos artificiales, por  
ejemplo tripas artificiales, fabricados de materias fibrosas  
5 de procedencia animal, por ejemplo de pellejos animales.  
Así, tejidos impregnados con masas cárnicas o soluciones  
gelatinosas han sido tratados con humo de madera o con  
productos destilados de materias celulósicas. También ha  
sido propuesto ya fabricar tripas artificiales de material  
10 fibroso animal, por ejemplo de pieles o tendones, trans-  
formando este material mediante tratamiento con productos  
químicos de acción hinchante y por desfibración mecánica  
en una masa plástica constituida por fibras hinchadas, y  
forzando esta masa a través de toberas anulares para for-  
15 mar tubos sin fin. Estos tubos se secan después en aire  
caliente y se rocían con líquidos ahumantes tales como se  
obtienen por ejemplo en la destilación seca de materias  
celulósicas como madera, turba, paja, etc. En lugar de  
utilizar los productos crudos o purificados obtenidos en  
20 la destilación seca de materias celulósicas, pueden tam-  
bién emplearse ciertos componentes de estos productos  
destilados, por ejemplo formaldehido, acetaldehido o  
aldehidos superiores, así como mezclas de estos produc-  
tos con otras substancias absorbentes del yodo, para la  
25 operación de endurecimiento. Incluso se ha admitido siempre  
hasta la fecha que con los procedimientos conocidos sólo  
podía conseguirse un endurecimiento uniforme si los pro-  
ductos destilados de materias celulósicas contenían, aparte

227766



de un pequeño tanto por ciento de aldehidos, una determi-  
nada cantidad de otras substancias absorbentes del yodo.  
La fabricación de productos destilados de materias celuló-  
sicas, que como queda dicho se consideraban indispensables,  
5 es muy costosa y requiere mucho tiempo. Debido a la compo-  
sición variable, motivada por la diferente procedencia y  
el diferente contenido en resina de las virutas, se produ-  
cen siempre otra graduación y continuamente un color dife-  
rente, originado por los residuos de alquitrán, todo lo  
10 cual se manifiesta en forma desfavorable. Una diferencia  
en el color del líquido de endurecimiento conduce inevita-  
blemente también a diferencias en el color del producto  
final. Además, estos líquidos de endurecimiento pueden  
aplicarse únicamente por rociado sobre el tubo de tripa  
15 artificial previamente secado, ya que si se adicionaran  
por ejemplo a la pasta fibrosa antes de su transformación  
en tubo, actuarían demasiado rápidamente y dificultarían  
entonces el proceso de moldeo. Se comprende también fácil-  
mente que al aplicar dichos líquidos por rociado o pulveriza-  
20 do, se presentan considerables dificultades de dosificación.  
Al proceder de este modo puede suceder que una cantidad  
demasiado grande de aldehidos quede adherida sobre la tripa  
artificial y provoque después un ulterior endurecimiento.  
Un sobreendurecimiento perjudica la tripa y se manifiesta  
25 en una mayor fragilidad de los productos. Por tanto, era  
indispensable hasta la fecha eliminar el exceso de líquido  
de endurecimiento mediante un lavado ulterior con agua y,  
a la vez, tenía que procederse a un nuevo secaje. El varia-

227766



ble poder absorbente por la tripa de líquido de endurecimiento según el contenido de humedad y el endurecimiento superficial durante el secaje, puede dar lugar, por otra parte, a una absorción demasiado pequeña de materias cur-  
5 tientes, con la consiguiente obtención de productos insuficientemente endurecidos, es decir, demasiado poco resistentes al agua. En ambos casos, los productos no resisten a la prueba de ebullición. (Para tripas artificiales: Resistencia durante 30 minutos a una sobrepresión interior  
10 de 0,15 atm y 90°C. Para otros productos: Comportamiento en agua hirviente, según empleo, durante determinados tiempos y determinadas exigencias con respecto a la resistencia superficial, tendencia a resquebrajarse, etc.).

Aparte de un tiempo de almacenaje muy prolongado, a  
15 temperaturas bien determinadas, que se requiere para la curación de los productos fabricados de este modo, tiene que procederse en todos los casos de absorción excesiva de agente de endurecimiento a la eliminación de éste mediante lavado en agua, ya que de lo contrario sería  
20 inevitable un sobreendurecimiento. En el caso contrario, es decir insuficiente absorción de agente de endurecimiento, tiene que procederse a un tratamiento posterior con agentes de endurecimiento líquidos o gaseiformes, lo que en todo caso requiere mucho tiempo y resulta costoso. Por tanto,  
25 se opta generalmente por la sobredosificación y ulterior eliminación de las materias de endurecimiento, lo que adicionalmente trae consigo una comprobación continua de los productos.

227766



Mediante detenidos ensayos ha podido comprobarse con sorpresa, que el endurecimiento de tales masas albuminoideas es un puro curtido de aldehido, totalmente paralelo al endurecimiento de las conocidas masas de resinas artificiales aminoplásticas. Habida cuenta de este hecho, pueden obtenerse mejores productos y más uniformes, a pesar de los medios más sencillos, en tiempos de fabricación considerablemente más cortos de lo que ha sido posible hasta la fecha.

Al igual que en el caso de las resinas aminoplásticas, tiene que agruparse también aquí a cada una de las distintas moléculas, al principio con enlace suelto, una parte alícuota, a determinar empíricamente, de uno o varios aldehidos, que mediante adición de inhibidores apropiados y conocidos se hacen poco activos o prácticamente inactivos a temperatura baja o temperatura normal del ambiente durante el almacenaje. La agrupación de los aldehidos apropiados, que prácticamente corresponde a la condensación previa de las resinas sintéticas, se realiza convenientemente durante la homogeneización de las materias colágenas o protéicas, por ejemplo en mezcladores, con adición simultánea de catalizadores apropiados de endurecimiento, inhibidores y otras sustancias tales como plastificantes, colorantes, etc., si su presencia es necesaria. En este proceso es particularmente importante la determinación exacta de la proporción, adaptada al empleo deseado del producto final, entre el o los aldehidos utilizados y el o los catalizadores de endurecimiento y el o los inhibidores adicionados.

Como es sabido, en los procedimientos de prensado de

227766



resinas sintéticas se produce en primer lugar un ablandamiento como consecuencia del calentamiento. Al propio tiempo, sin embargo, se inicia también el endurecimiento por efecto de la acción del calor que provoca una reacción

5 química que da lugar al enlace en forma de redes de las moléculas dispuestas en cadenas. Por tanto, el proceso de endurecimiento queda terminado cuando ya no pueden producirse reacciones químicas. Por ensayos efectuados ha podido comprobarse que el enlazamiento de valencias químicas resulta

10 muy variable según empleo de las materias primas y según los aldehidos utilizados. Tanto la procedencia de los materiales utilizados y su tratamiento previo, como igualmente los catalizadores e inhibidores utilizados, ejercen una influencia decisiva sobre la reacción. Finalmente

15 juega también un papel muy importante la temperatura y la duración del tratamiento, así como el contenido en humedad de las materias a endurecer.

Al igual que en el caso de las masas sintéticas moldeables ha podido comprobarse con sorpresa que aparte de la

20 clase y cantidad de los aldehidos utilizados, son decisivos para el rápido y conveniente endurecimiento de masas fibrosas que contengan colágeno o proteína, la clase y cantidad de catalizadores apropiados de endurecimiento. No podía preverse en absoluto que el endurecimiento rápido y satisfactorio

25 tuviera lugar únicamente en presencia de materias de acción catalítica y que mediante empleo de inhibidores apropiados podía impedirse la acción prematura de los catalizadores de endurecimiento, como asimismo que la obtención



de valores óptimos de resistencia mecánica y particularmente la resistencia a la ebullición podían conseguirse únicamente con tratamiento mediante temperaturas correspondientemente elevadas y durante el tiempo necesario para la concatenación total de los aldehidos utilizados. Por ejemplo, si en la fabricación de piezas moldeadas se utiliza un tiempo de prensado más corto a la misma temperatura, el objeto moldeado no está totalmente endurecido, es decir, no resistirá a la ebullición durante 15 minutos sin presentar defectos superficiales apreciables, y en proporción al acortamiento del tiempo de moldeo quedará más o menos rápidamente atacado e incluso totalmente disuelto. Análogamente se hallan las condiciones en el endurecimiento de las citadas masas albuminoideas. Si volvemos a la consideración inicial y si se supone que por concatenación de las distintas moléculas se forma un cuerpo cada vez más rígido, ha de esperarse que al completarse el endurecimiento debe haber cesado la movilidad recíproca de las distintas partículas, y que por tanto se tiene un cuerpo completamente quebradizo. La fragilidad, sin embargo, es para casi todos los empleos una característica no deseada y, por tanto, se efectuará el endurecimiento tan solo hasta el grado deseado. Este grado de endurecimiento tiene que ser tal, que por una parte no se produzca modificación alguna del material al someterlo a esfuerzos mecánicos, térmicos y físico-químicos normales y que, por otra parte, tenga todavía una elasticidad suficiente. Ello puede conseguirse tan solo si la cantidad de aldehidos, cataliza-

227766



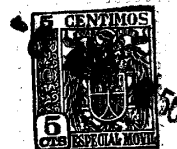
dores, inhibidores, temperatura y duración del tratamiento, así como humedad están graduados de tal modo que aparte de buenas cualidades mecánicas se obtenga todavía una resistencia suficiente a la ebullición, y que el total enlazamiento de las materias utilizadas quede asegurado para que posteriormente no puedan producirse alteraciones de los productos. Los inhibidores tienen que asegurar una capacidad de almacenaje suficiente de los materiales, puesto que la eficacia de los catalizadores de endurecimiento adicionales debe manifestarse únicamente bajo la influencia del calor, es decir, las masas almacenadas no deben perder su plasticidad a temperatura baja o a la temperatura del ambiente. Estos inhibidores, por tanto, tienen que ser materias que a la temperatura normal anulen la eficacia de los catalizadores de endurecimiento y que bajo la influencia del calor se descompongan, como por ejemplo hexametilentetramina, carbonato de guanidina y muchas otras materias similares que se conocen en la industria de resinas sintéticas.

Como catalizadores de endurecimiento se utilizan preferentemente ácidos orgánicos, principalmente ácido bicarbónico y sus sales y ésteres, que bajo la influencia del calor resulten eficaces, es decir, se descompongan, permitiendo entonces un rápido y total enlazamiento de las moléculas de aldehído y albúmina. Tales materias no deben disasociarse al principio en la masa, o solo muy poco, es decir deben quedar impedidas de disasociarse por los inhibidores.



Como materias de endurecimiento pueden utilizarse todos los aldehidos o aldehidos superiores conocidos, siempre que su utilización no quede descartada para productos alimenticios y ciertos artículos de uso como consecuencia de una eventual venenosidad.

Hasta ahora no era conocido que la curtición de masas que contengan colágeno o proteínas era exclusivamente un endurecimiento de aldehido y que para ello podían utilizarse todas las clases conocidas de aldehidos. Tampoco era sabido que la presencia de catalizadores apropiados de endurecimiento, de carácter principalmente ácido, era indispensablemente necesaria para conseguir un rápido y suficiente endurecimiento. Una adición de los aldehidos a la pasta tampoco era posible, puesto que el empleo de inhibidores, que dejaran iniciar el endurecimiento tan solo en el momento deseado, no era conocido ni probado. Sin la presencia de inhibidores apropiados, los catalizadores de endurecimiento no son estables durante el almacenaje, es decir, las masas empezarían ya a endurecerse lentamente en ambiente frío y, por tanto, no podrían almacenarse más que durante un tiempo muy corto. Precisamente el empleo de catalizadores apropiados de endurecimiento con utilización simultánea de inhibidores permite graduar exactamente la dosificación de la cantidad necesaria de aldehido antes del moldeo del producto. Además, tampoco era sabido hasta la fecha que el endurecimiento puede lograrse perfecta y totalmente tan solo si el tratamiento se efectúa a temperatura suficientemente elevada y durante



un lapso de tiempo suficientemente largo con presencia simultánea de una determinada humedad (contenido en agua).

N O T A.

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de  
10    Invención, por veinte años, en España, sus Colonias y Protectorados, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

15            1ª.- Procedimiento para el endurecimiento de cuerpos artificiales fabricados de colágeno u otras proteínas, caracterizado por emplearse para el endurecimiento exclusivamente aldehidos y aldehidos superiores, ya sean individualmente o varios de ellos combinados entre sí, siempre que su empleo para determinados productos no quede descartado por su eventual venenosidad.

20            2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque masas fibrosas que contengan colágeno obtenidas de pellejos animales o de proteínas se endurecen con el o los aldehidos en combinación con catalizadores de endurecimiento tales como ácidos orgánicos, principalmente  
25    ácido bicarbónico, o sus sales o ésteres, que resulten eficaces tan solo bajo la influencia del calor.

            3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque los catalizadores de endurecimiento



se estabilizan contra la acción prematura mediante inhibidores apropiados que se descompongan o resulten ineficaces por la acción del calor, de modo que antes del proceso de moldeo y la acción del calor no pueda producirse endurecimiento alguno a temperatura baja o a temperatura normal del ambiente.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el o los aldehidos, el o los catalizadores de endurecimiento, el o los inhibidores se añaden a los materiales antes del proceso de moldeo, individual o conjuntamente, en proporciones determinadas empíricamente, preferentemente durante la homogeneización en mezcladores, para asegurar una repartición uniforme en las masas.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque los aldehidos y los catalizadores de endurecimiento, así como los inhibidores se seleccionan y dosifican de modo que la eficacia de dichos aldehidos y catalizadores de endurecimiento, así como la descomposición o ineficacia de los inhibidores se produzcan solamente bajo correspondiente acción de calor, preferentemente entre 50 y 100°C, y que el contenido de agua en los productos, necesario para la realización de las reacciones, quede mantenido.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque para el endurecimiento se emplean los aldehidos tan solo en tal cantidad, que los productos obtenidos presenten, aparte de una resistencia suficiente a la ebullición, las características deseadas de resistencia



mecánica y elasticidad; que los catalizadores de endurecimiento permitan la total concatenación en un tratamiento de duración lo más corta posible, evitando con ello todo tratamiento ulterior de los productos para eliminar el exceso de aldehído; y que la comprobación de aldehídos libres con fucsina resulte por tanto negativa, señal de que los aldehídos utilizados han sido totalmente absorbidos y enlazados con las moléculas de albúmina, lo que es particularmente conveniente en el empleo de los productos para la industria alimenticia.

7ª.- PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE CUERPOS ARTIFICIALES FABRICADOS DE COLAGENO U OTRAS PROTEINAS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de doce hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid,

FIBRAN S.A.  
E.P.

- 6 ABR. 1956

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET