



317183

317183

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, Rotterdam, Holanda,

ENUNCIADO: "UN METODO PARA FORTALECER UN PRODUCTO COLAGENOSO".

Prioridad: Patente británica n.º 36781/64 del 8.9.64

317183 -7



1 Este Invento se refiere al tratamiento de colágeno y derivados de colágeno insolubles en agua fría.

5 El colágeno se utiliza de ordinario en la preparación de materiales para envases artificiales, como por ejemplo - envases para embutido, pero la fabricación de tales productos resulta con frecuencia complicada por la fragilidad del producto cuando éste precipita por vez primera. Por ello, y debido a la probabilidad de deterioro mecánico, los envases artificiales para embutido producidos de forma ordinaria no pueden generalmente manejarse hasta que han seguido algún -  
10 tratamiento de desecación mediante el cual se les hace menos frágiles. Por conveniencia, en esta memoria nos referiremos a los productos formados por colágeno o derivados de colágeno insolubles en agua fría como productos colagenosos. Se excluye el tratamiento de compuestos solubles en agua fría tales como la gelatina.

15 El invento proporciona un método para fortalecer los productos colagenosos que comprende tratar el producto con un derivado polisacárido que tiene repetidos agrupamientos aldehídicos en su molécula. Con preferencia, el aldehído posee un peso molecular mayor de 1.000 aprox. y más preferentemente superior a 2.000.

20 Es conveniente que el aldehído sea uno en el que existan grupos electrofílicos, por ejemplo radicales carboxilo, estando dispuestos de tal modo en la molécula que realcen la reactividad de los grupos aldehído. Esto es en particular preferible cuando el fortalecimiento del producto ha de ser  
25 llevado a cabo bajo condiciones ácidas o en presencia de una sal, como por ejemplo después de la extrusión de una pasta  
30 ácida colagenosa en una solución de sal.



1           Con preferencia, el aldehído se deriva de un polisacá-  
rído que comprende unidades monosacáridas con una configura-  
ción piranosa, y que posee un grupo electrofílico en la posi-  
ción-6, en la cual se obtiene al menos un grupo aldehído me-  
5           diante oxidación de un grupo alcohólico secundario en un an-  
llo piranoso monosacárido. Como ejemplos de compuestos apro-  
piados para uso de acuerdo con el invento pueden citarse los  
compuestos dialdehído solubles en agua, tales como ácido al-  
gínico de aldehído, goma arábica de aldehído, ácido péctico  
10          de aldehído y goma tragacanto de aldehído, y sus sales cuan-  
do sean apropiadas. Al seleccionar el aldehído a emplear,  
debe considerarse por supuesto la cuestión de toxicidad si  
ha de ser ingerido el producto colagenoso.

15           La solubilidad del aldehído puede limitar el alcance  
de las condiciones bajo las cuales puede emplearse con el -  
máximo de efectividad, y deben por tanto tenerse en cuenta  
tales limitaciones de solubilidad. Por ejemplo, la efectivi-  
dad del ácido algínico de aldehído en solución de cloruro  
sódico saturado no es muy elevada y se ha comprobado que es  
20          conveniente emplear esta sustancia, cuando el producto cola-  
genoso a fortalecer ha sido precipitado en cloruro sódico,  
bien en solución separada que contenga una pequeña cantidad  
de cloruro sódico o en forma de pulverización del ácido al-  
gínico de aldehído en una solución acuosa aplicada después  
25          de la retirada del producto colagenoso del baño de cloruro  
sódico.

30           La conversión del polisacárido al aldehído se lleva a  
cabo con preferencia mediante oxidación periódica. Se supone  
que el ácido algínico de aldehído obtenido por oxidación pe-  
riódica, según se describe en el ejemplo 1, tiene la estruc-

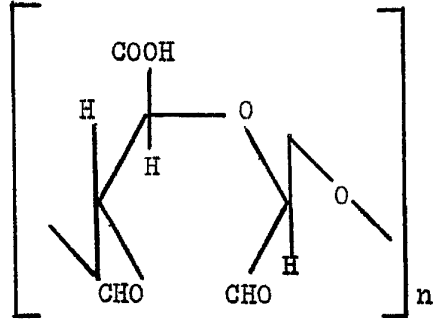
317183



1

tura:

5



10

15

El efecto fortalecedor del aldehído se refiere al número de grupos aldehído que contiene. Para obtener máxima efectividad, debe ser tal el grado de oxidación que cada anillo piranoso en la molécula polisacárida tenga sus grupos alcohólicos secundarios oxidados hasta dar aldehído, pero en la práctica se han obtenido resultados completamente satisfactorios con menores grados de oxidación, por ejemplo 20% a 80%, de los grupos alcohólicos secundarios de anillo piranoso oxidado hasta dar aldehído.

20

La concentración de la solución de aldehído empleado puede variar considerablemente dentro de los límites impuestos por la solubilidad, si bien se prefieren en particular concentraciones entre 1% y 5%, en particular 2% a 3%.

25

El procedimiento de fortalecimiento del invento puede aplicarse también al tratamiento de envases colagenosos formados "in situ" por ejemplo para fortalecer los envases para embutido que han sido formados sobre éste. Durante tal proceso puede formarse el envase sobre el embutido en tanto se procede a extrusionar la carne embutida, y el agente fortalecedor del invento puede pulverizarse o ponerse en contacto con el envase en otra forma.

30

A continuación se citan ejemplos para la preparación del aldehído de un polisacárido y su uso como agente endurecedor para un envase colagenoso manufacturado para embutido.

317183



1

EJEMPLO I

Preparación de ácido algínico de dialdehido

Se dispersaron 20 gm. de ácido algínico en 400 ml. de agua que contenía 30 gm. de ácido yódico.

5

Se colocó la dispersión en una celda provista de electrodos que permitió que el ácido yódico se oxidara electrolyticamente hasta dar peryodato utilizando 6 amps. durante 8 horas. El peryodato formado oxidó el ácido algínico y fue a su vez reducido nuevamente a ácido yódico.

10

Se liberó la mezcla resultante de material insoluble mediante centrifugación, y se dializó para retirar los iones inorgánicos y los productos de degradación. La solución final fue 2% aldehido polimérico.

EJEMPLO 2

15

Preparación alternativa de ácido algínico de dialdehido

Se dispersaron 18 gm. de ácido algínico en 500 ml. de agua que contenía 35 gm. de ácido yódico. Se oxidó la mezcla electroliticamente durante 18 minutos con una corriente de 10 amps.

20

Se recogió el ácido algínico de dialdehido sólido y se recuperó el ácido yódico para nuevo uso. Se solubilizó el aldehido sólido, mediante reflujo, con ácido clorhídrico Molar 0,1. La extensión de la oxidación fue aproximadamente de un 30% del máximo teórico.

25

EJEMPLO 3

30

A. Se sumergieron 5 kg. de colágeno calcáreo (recortes de piel de ganado) durante una hora a temperatura ambiente en 20 lt. de agua que contenían 200 p.p.m. de cloro libre. Se trasladaron a continuación los recortes a 20 lt. de una solución al 10% de cloruro sódico. Después se añadió HCl al valor pH. 3,0.

3171837



1 Cuando el centro de una pieza cortada de recorte fue ácido hasta dar fenolftaleína estuvo completo el lavado con ácido, y entonces los recortes fueron lavados en agua hasta que el centro de uno de ellos mostrara una reacción neutra.

5 A continuación se empaparon los recortes en 20 lt. de una solución saturada de sulfato sódico a 20°C durante 24 - horas. Se añadió después hidróxido sódico con el fin de hacer la solución de sal molar con respecto al hidróxido sódico, esto es, 4%, y se agitaron suavemente los recortes en este baño durante otras 28 horas a 20°C.

10 Los recortes tratados se lavaron con agua y a continuación se añadió HCl diluido, pero no se permitió que el valor pH descendiera por debajo de 3,0. Los recortes fueron nuevamente lavados en agua hasta que el centro de una pieza cortada fue neutro, y se desmenuzaron después haciéndolos pasar a través de una máquina de desmenuzar provista de una plancha con orificios de 8 mm. El colágeno desmenuzado contenía en esta fase aproximadamente 20% de sólidos. El colágeno desmenuzado se trituró después mediante tres pases a -

15

20 través de un molino hasta proporcionar una pasta con una consistencia cremosa. Se añadió agua para reducir la concentración colágena a 6,0%.

25 A continuación se mezcló completamente el colágeno en una mezcladora de pasta planetaria, mientras se añadía ácido láctico para reducir el valor pH a 3,0. La pasta así obtenida fue desaireada mezclándola al vacío en una mezcladora de palas en Z durante 20 minutos.

30 Se introdujo la pasta libre de aire, con una viscosidad de 50 púises, en una tobera de extrusión contra-rotativa que poseía una abertura anular de 0,5 mm. La presión de ex-

317183<sup>-7</sup>



1 trusión indicada empleada para una pasta con un contenido de  
un 6% de colágeno fue 11,2 kg/cm<sup>2</sup>, cuando se extrusionó a 5  
metros por minuto. El envase formado fue forzado hacia arri-  
ba al interior de una solución acuosa que contenía cloruro  
5 sódico (saturada). Inmediatamente después de la precipita-  
ción en la solución saturada de cloruro sódico se extrajo -  
el envase del baño de precipitación y se le pulverizó con -  
una solución acuosa al 2% de ácido algínico de dialdehído -  
preparada como en el ejemplo I. Se infló el envase con aire  
10 y se hizo circular en el interior del tubo la solución de  
ácido algínico de cloruro sódico/dialdehído.

Se secó el envase inflado en aire caliente hasta que  
el contenido de humedad fue inferior a un 30%, y entonces  
se lavó con agua, se secó de nuevo en aire caliente y se de-  
15 jó equilibrar en atmósfera con una humedad relativa de un  
80% durante 24 horas.

B. Se preparó un envase según se describe en A, ex-  
cepto que se omitió la pulverización con ácido algínico de  
dialdehído. Las resistencias de los envases, medidas como  
20 resistencias al estallido, fueron las siguientes:

Envase tratado con ácido algínico de dialdehído  
según A - 1,5 kg.

Envase no reforzado según B - 0,8 kg.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
25 recaerá sobre las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

1. Un método para fortalecer un producto colagenoso  
caracterizado por el hecho de que dicho producto es tratado  
con un derivado polisacárido que posee una pluralidad de agru-  
30 pamientos aldehídicos en su molécula.



1                   2. Un método según la reivindicación 1, caracteri-  
zado por el hecho de que el aldehído posee un peso molecular  
superior a 1.000, y con preferencia mayor de 2.000.

5                   3. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, ca-  
racterizado por el hecho de que la molécula de aldehído posee  
grupos electrofílicos de tal modo dispuestos que realzan la  
reactividad de los grupos aldehído.

10                  4. Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3,  
caracterizado por el hecho de que el aldehído se deriva de  
un polisacárido que comprende unidades monosacáridas con una  
configuración piranosa y que posee un grupo electrofílico -  
en la posición-6.

15                  5. Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes anteriores, caracterizado por el hecho de que el aldehído  
es ácido algínico de dialdehído o una sal correspondiente.

6. Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el aldehído es  
ácido péptico de dialdehído o una sal correspondiente.

20                  7. Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el aldehído es  
goma arábiga de dialdehído.

8. Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el aldehído es  
goma tragacanto de dialdehído.

25                  9. Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes anteriores, caracterizado por el hecho de que el aldehído  
aplicado al producto colagenoso lo es en solución acuosa  
de concentraciones entre 1% y 5%, con preferencia 2% a 3%.

30                  10. Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes precedentes, caracterizado por el hecho de que el trata-

317183



1 miento del producto colagenoso se lleva a cabo a un valor  
pH de ácido.

5 11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el producto colagenoso presenta la forma de un envase para embutido que contiene carne embutida.

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
"UN METODO PARA FORTALECER UN PRODUCTO COLAGENOSO".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 7 de setiembre 1.965

ALFONSO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30