

91/67



**336190**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PALENTE DE INVENCION

formulada el 28 de Enero de 1.967, con el nº 336.190

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES D'AUBY y SOCIÉTÉ ANONYME DES ÉTABLISSEMENTS BRISSEURIEAU ET LOZÉ, entidades francesas, establecidas en 46, Rue Jacques Dulud, Neuilly-sur-Seine (Hauts de Seine), Francia y 8, Rue Bellini, París, Francia, respectivamente, por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION Y DE ACCONDITIONAMIENTO DE SUS SANCIAS COMERCIALES PROTEGIDAS"

5 En las industrias alimenticias, y especialmente en la industria de la pesca, es conocido proceder, eventualmente después de haber sacado partido directamente de los elementos comercialmente más nobles, a la preparacion de subproductos a su vez comercializables. Por ejemplo, en la industria de la pesca, se ha tratado de explotar bajo diversas formas los pescados no comerciales y ciertos desechos pro-



cedentes de la preparación de los pescados comerciales en forma de harina de pescado, autolizados y solubles de pescados, etc. ... Pero, principalmente a causa del hecho de que las instalaciones de tratamiento conocidas no son bastante sencillas para ser montadas en los barcos, las materias tratadas, que son a base de proteínas acompañadas de elementos muy inestables (entre otros los lípidos fuertemente insaturados) se degradan transfiriendo a los productos acabados caracteres organolépticos tales que estos productos se adaptan mal al consumo. Por otra parte, entre otros inconvenientes suplementarios, los procedimientos actuales no aprovechan más que muy parcialmente los elementos proteicos nutritivos contenidos en la materia prima (pescados u otros). El presente invento, que se debe a la iniciativa de la Asociación para el Estudio de los Problemas de la Nutrición y a las investigaciones preliminares de los señores profesores Jean FLOQUIN y Max SCHIETT, tiene especialmente por finalidad paliar estos inconvenientes y permitir una explotación completa, racional y óptima de cualesquiera materias primas con proteínas, en particular de orígenes naturales, vegetales o animales, y especialmente de los productos de la pesca.

Con esta finalidad, el invento recae, en primer lugar, sobre un procedimiento de preparación y de acondicionamiento de sustancias comerciales con proteína, especialmente alimenticias y nobles, en particular a base de pescados, caracterizándose este procedimiento, principalmente, por los puntos siguientes, aplicados separadamente o en cualesquiera combinaciones:

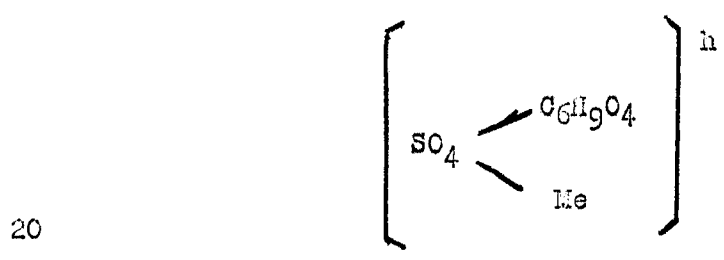
a) La parte protéica de la materia prima (así como los



5 productos de hidrólisis de las proteínas) constituye el objeto de, por lo menos, una precipitación y fijación, en principio en el lugar de origen o en la proximidad inmediata, en su estado de frescura inicial, por la incorporación a la dispersión y/o solución, de al menos una sustancia coloidal de carácter aniónico o con predominio aniónico;

10 b) por aplicaciones repetidas de esta operación de precipitación, los diversos elementos del proteolizado son fraccionados y separados, en particular los diversos constituyentes peptídicos y los amino-ácidos;

15 c) como sustancia coloidal aniónica de tratamiento, se eligen ventajosamente uno o varios cuerpos, eventualmente en mezcla, en la familia de los ésteres ácidos de polisacáridos, o de sus derivados, en particular de los carragenanos (asociados o no con otros coloides) y que responden a la fórmula general



en la cual n es un índice de polimerización y M es el catión, siendo éste uno o varios de los metales alcalinos: Na, Ca, Mg, K;

25 d) como otro ejemplo de familia de cuerpos coloidales aniónicos aplicables, se pueden citar todavía los derivados de función ácida de la celulosa, de preferencia en forma de sales o de ácidos;

30 e) el porcentaje en peso de los coloides precipitantes con relación a las proteínas varía normalmente de 1% a



10%, de preferencia entre 2 y 5%.

5 f) El coloide se disuelve en el proteolizado a pH neutro o ligeramente ácido, por ejemplo y de preferencia, en el caso del tratamiento de los pescados, entre pH6 y pH9, siendo entonces llevada la solución coloidal a una fuerza iónica y a un pH tales que el complejo formado precipite, siendo determinado el pH de precipitación por el punto isoeléctrico del complejo o de los complejos formados;

10 g) Los productos acabados, de preferencia de uso para nutrición, alimenticio o dietético, obtenidos en un estado natural y de gran pureza, pueden ser corregidos, o bien para que presenten nuevos caracteres, o bien para que vuelvan a encontrar, más o menos completamente, sus caracteres originales, por ejemplo, en el caso de los pescados, por reintroducción de los elementos que les confieren su sabor característico tales como los aminoácidos, lípidos, vitaminas, etc. ..., pero habiendo sido estos purificados por los tratamientos según el invento;

20 Otras características del invento resaltarán de la descripción siguiente, que se refiere, a título de ejemplo, a la puesta en práctica del invento en la industria de la pesca.

25 El procedimiento según el invento incluye, en primer lugar, una proteólisis, ya sea por autólisis, ya sea por siembra con uno o varios fermentos hexógenos tales como proteasas, pepsinas, fermentos proteolíticos, etc., con el fin de llevar las proteínas y lipo-proteínas a un estado de estructura conveniente, es decir, que sean precipitables.



La hidrólisis puede ser realizada igualmente por los procedimientos químicos (catalisis ácida o alcalina), pero sin ventajas particulares. La descomposición que se inicia puede ser mas o menos avanzada según las finalidades buscadas: péptidos fácilmente asimilables o producción de aminoácidos o simplemente separación mas fácil de los lípidos (ácidos grasos libres y/o esterificados) y de las sustancias nitrogenadas. Para cada caso particular y, habida cuenta de la naturaleza de la materia prima utilizada y del producto deseado, la realización de la hidrólisis responde a normas que son conocidas y estan precisadas en la bibliografía y en la experiencia científica (naturaleza de los fermentos, pH, temperatura, activador, etc.... ).

Habiendo sido obtenido el proteolizado, llegado el caso, después de la extracción parcial de los lípidos por las técnicas clásicas, y después de la filtración, se le añade, conforme al invento, un coloide aniónico, por ejemplo, del tipo de las sales o ácidos derivados de la celulosa, o del tipo polisacáridos mas especialmente derivados de ester sulfúrico de polizacáridos. Este coloide se disuelve en el proteolizado a pH neutro o ligeramente ácido ( $5 < \text{pH} < 11$ ), de preferencia entre  $\text{pH} = 6$  y  $\text{pH} = 9$ . La solución coloidal obtenida se lleva entonces a una fuerza iónica y a un pH tales que el complejo formado entre el coloide aniónico y la proteína (o mejor, sus productos de degradación) precipite. El pH de precipitación se determina por el punto isoelectrico del complejo o de los complejos formados. En la práctica, cuando se trata de precipitar los productos de degradación peptídicos de un proteolizado, basta llevar el pH a un valor comprendido entre

336190

16 FEB



5 1, 3 y 4,5, de preferencia entre 2,5 y 3,5. Pero si se trata de fraccionar un proteolizado en sus diversos constituyentes, se deberá hacer variar el pH por saltos sucesivos, entre cada valor de los puntos isoeléctricos que corresponden a cada uno de los complejos individuales formados por los constituyentes. Después de cada precipitación, comenzando por el lado alcalino, una centrifugación, una filtración a vacío o una filtración separará el complejo interesante del resto del medio de reacción. Por una nueva acidificación en el punto isoeléctrico siguiente, se precipitará y separará el segundo complejo, y así sucesivamente. Se pueden obtener igualmente estas mismas separaciones por otros métodos, por ejemplo, utilizando la congelación fraccionada.

15 El aumento de la fuerza iónica puede ser, a veces, necesario, en particular para los fraccionamientos mas finos, pero en general la precipitación de un proteolizado parcial (que no contiene unicamente aminoácidos libres) por un coloide aniónico conveniente no necesita ninguna adición particular de sal, habiendo sido obtenida ya una fuerza iónica suficiente para realizar la proteolisis. En el caso del tratamiento de los pescados, el agua de mar puede ser utilizada para dar a la dispersión o a la solución de la materia tratada el estado y la densidad apropiados. Conforme al invento, la acción de los coloides se ejerce no solo sobre las proteínas, sino también sobre los productos de degradación. De esto se deriva que el pH de precipitación del complejo debe ser próximo al que corresponde al punto isoeléctrico del complejo mismo (y no solo a la parte proteica o peptídica), es decir, de preferencia comprendido

336190



entre 2,5 y 3,5.

5 Con el fin de evitar que los coloides aniónicos de los tipos citados como agentes para precipitar y fijar las proteínas disueltas y/o sus productos de hidrólisis apor-  
ten a la masa tratada una viscosidad excesiva desfavorable, hay que trabajar en condiciones tales que ni la velocidad  
de reacción ni la velocidad de separación (filtración o  
10 centrifugación) sean desaceleradas; llegado el caso, deberán ser diluidas soluciones demasiado viscosas. Igualmente, las adiciones de electrolitos que favorecerían la formación de un gel mas bien que de un precipitado, deben de ser evita-  
das. Dada la diversidad de las posibilidades experimenta-  
les, es difícil precisar la extensión de las gamas de con-  
centración que pueden ser empleadas; solo los rendimientos  
15 o la facilidad de puesta en práctica limitan estas posi-  
bilidades. Sin embargo, en la práctica, no parece que sea ventajoso utilizar una relación coloides aniónicos/proteí-  
nas (péptidos o aminoácidos) ni inferior a 1% ni superior a 10%, situándose los valores mas favorables entre 2% y 5%.  
20 Si se obtuviera una viscosidad exagerada del medio, debida al coloide empleado, el polisacárido en exceso podría ser hidrolizado por caldeo, y ser así eliminado.

El complejo precipitado y separado de su medio lí-  
quido por filtración, centrifugación puede ser luego aro-  
25 matizado, coloreado, protegido contra los desarrollos bac-  
terianos y fúngicos, por los medios legales clásicos y ser luego, o bien acondicionado tal cual, o bien secado y acondi-  
cionado en polvo, comprimidos, tabletas, albóndigas, em-  
butidos o cualesquiera otras presentaciones comerciales  
30 habituales.

336190

16 FEB



Tres ejemplos de realización se dan a continuación para ilustrar las posibilidades de realización del invento, y solo a título indicativo y no limitativo.

5

EJEMPLO I

Durante una operación de pesca costera efectuada en invierno a lo largo de Saint Nazaire, 100 kg de pescados corrientes del Atlántico, pescados no comerciales o falsos pescados (60 kg) y desechos de pescados comerciales (21,5 kg de vísceras y residuos de pesca con red + 18,5 kg de cabezas aproximadamente) han sido molidos, cor-  
10 tados en trozos de algunos centímetros, y luego reducidos a pulpa en 50 litros de una solución a 2% de carbonato de sosa ( pH = 8). El conjunto ha sido llevado a una cuba calentada al baño de María a 42°C durante una hora; la masa ha comenzado a licuarse y el análisis ha mostrado que  
15 aproximadamente 1/3 de las proteínas estaba hidrolizado. Se ha sembrado con 10 gramos de proteasa fúngica N° 627 (proporcionada por la Société La Rapidase) dispersos con 200 ml  
20 de agua. El pH fué controlado (7,8) y el conjunto agitado suavemente (40 rpm aproximadamente) durante tres horas a la misma temperatura. La masa se ha fluidificado entonces progresivamente. El conjunto ha sido centrifugado, lo que  
25 ha separado 120 litros de proteolizado límpido ligeramente opalescente, una fase oleosa que contiene la mayoría de las materias grasas, y un depósito sólido.

Al proteolizado así separado, se han añadido poco a poco 3,600 kg de éster sulfúrico de poligalactosa en polvo  
30 que responde a la fórmula general citada, en la cual el ca

336190

16 FEB.



5            tión es de predominio Na y de índice de viscosidad 250 +  
20 (determinado en una solución acuosa a 1% y 25°C, uti-  
lizando un viscosímetro Mac Michael a 20 rpm). Se ha agi-  
tado constantemente y llevado la temperatura a 60-65°C. Des-  
pués de disolución completa, se ha ajustado el pH a 3,3-3,2  
por adición de ácido clorhídrico con precaución a conse-  
cuencia de la formación de espuma al comienzo (desprendi-  
miento de gas carbónico procedente del carbonato de sosa).  
La temperatura ha sido mantenida a 60-65°C durante todavía  
10 una hora bajo agitación. Luego, la solución y el precipita-  
do formados, mantenidos en suspensión por la agitación,  
han sido transferidos a la centrifugadora, lo que ha sepa-  
rado las aguas madres y el precipitado húmedo en forma de  
una pasta espesa cuyo pH fue llevado entre 5,5 y 6,5 con fos-  
fato de sosa.  
15

La pasta así obtenida puede ser coloreada y aromati-  
zada a voluntad. Puede ser acondicionada en tubos o en bo-  
tes, como leche concentrada, y esterilizada, o incluso pre-  
sentada en cualesquiera otras formas habituales, teniendo  
20 en cuenta las preferencias de los consumidores: albóndigas,  
embutidos, etc. ...

#### EJEMPLO II

25            Igual proceso y condiciones que en el ejemplo I, sal-  
vo que la proteólisis se consigue directamente con ayuda  
de un fermento proteolítico de estreptomices (pronase P pro-  
porcionada por la Société de Commerce et d'Alimentation  
Baudoin & Cie), a un pH de 8, obtenido por adición de le-  
jía de sosa, a una temperatura de 50°C durante tres horas.  
30 El proteolizado filtrado está constituido principalmente

336190



por péptidos de bajo peso molecular. El proteolizado  
ligeramente alcalino (pH = 7,5) se añaden, respectivamen-  
te, 1,800 kg y 0,500 kg de dos carregenanos análogos al  
del ejemplo precedente, pero de índices de viscosidad res-  
pectivos  $200 \pm 20$  y  $600 \pm 20$ , bajo agitación constante y  
5 a una temperatura de 65 a 70°C. El pH es llevado en primer  
lugar a 4,7-4,6 y por centrifugación, se separa un primer  
precipitado P<sub>1</sub> que se lava en la centrifugadora con 50 li-  
tros de agua. El pH de las aguas madres y de las aguas de  
10 lavado reunidas es llevado entonces a 3,5-3,4, lo que per-  
mite separar un nuevo precipitado P<sub>2</sub> que es también filtra-  
do a vacío o centrifugado. Se añade a las aguas madres y  
de lavado reunidas 1,200 kg de carregenanos de índice de  
viscosidad  $450 \pm 20$  y se mantiene todo a 70°C. El precipi-  
15 tado formado se recoge y se lava (P<sub>3</sub>). Las aguas madres  
son recicladas o eventualmente evacuadas. Los precipitados  
P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> se secan separadamente, por que representan  
tres fracciones peptídicas diferentes (por electroforesis  
en medio alcalino) creciendo las movilidades principales  
20 que corresponden a las partes peptídicas, en el orden de  
P<sub>3</sub> - P<sub>2</sub> - P<sub>1</sub>).

### EJEMPLO III

Igual proceso y condiciones que anteriormente, sal-  
vo que solo es practicada la autólisis; se opera a 55-60°C  
25 y a pH = 7,6 - 7,8 en medio fosfato de sosa. Al cabo de  
una treintena de minutos, la masa está diluida con su vo-  
lumen de agua, se agita todavía durante 15 minutos a  
55-60°C y se pasa bajo presión sobre un tamiz filtrante  
30 (módulo 26). Se añaden poco a poco 5,400 kg de carragena

336190



no (éster sulfúrico de poligalactosa) de índice de vis-  
cosidad  $550 \pm 20$  y se lleva la temperatura a  $70-75^{\circ}\text{C}$ , que  
se mantiene durante una hora. El precipitado obtenido se  
filtra en la prensa, se seca sobre cilindro hasta 15-12%  
5 de humedad, se corta en tortas y éstas son acondicionadas  
bajo polietileno.

Como se ve, el invento puede ser puesto en práctica  
con aparatos clásicos, relativamente poco voluminosos y  
de manipulaciones fáciles. Comprende en su marco, a título  
10 de productos industriales nuevos, no solo los productos  
preparados, sino naturales, procedentes de la aplicación  
de los procedimientos definidos y descritos a título de  
ejemplos, pero también los productos de tratamiento en sus  
estados sucesivos, así como los productos residuales even-  
15 tuales. Los coloides aniónicos utilizados, así como las  
sustancias de proteolisis o las otras sustancias utiliza-  
das para poner las masas tratadas en estado de tratamiento  
(pil, fermentos, etc.) pueden variar según las materias pri-  
mas tratadas, estando su elección al alcance de los técni-  
20 cos en la materia, a la luz de las indicaciones dadas en  
la precedente descripción.

La presente solicitud que corresponde a la presenta-  
da en Francia, con fecha 29 de Enero de 1.966, bajo el nú-  
mero PV 47.733, se acoge a los beneficios del artículo 51  
25 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

336190



N O T A

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

5

1.- Procedimiento de preparación y de acondicionamiento de sustancias comerciales proteínadas, especialmente alimenticias y nobles, en particular a base de pescados, caracterizado por que la parte protéica de la materia prima, así como los productos de hidrólisis de las proteínas, constituyen el objeto de por lo menos una precipitación y fijación en su estado de frescura inicial, por la incorporación a la dispersión y/o solución, de al menos una sustancia coloidal de caracter aniónico o de predominio aniónico.

10

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la precipitación y fijación tiene lugar en el punto de origen de las sustancias o en la proximidad inmediata de este lugar.

20

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado por que, por aplicaciones repetidas de la operación de precipitación, los diversos elementos del proteolizado son fraccionados y separados, en particular los diversos constituyentes peptídicos y los aminoácidos.

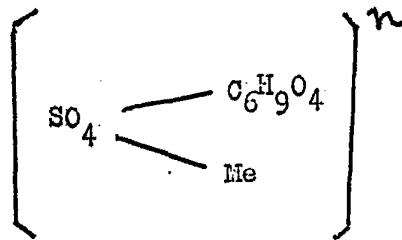
25

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, como sustancias coloi-

336190



5 dales aniónicas del tratamiento, se eligen uno o varios cuerpos, eventualmente en mezcla, dentro de la familia de los ésteres ácidos de polisacáridos, o de sus derivados, en particular de los carragenanos (asociados o no con otros coloides) y que responden a la fórmula general :



en la cual n es un índice de polimerización y Me, el catión, siendo éste uno o varios de los metales alcalinos Na, Ca, Mg, K

10 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la sustancia coloidal aniónica de tratamiento se elige entre los derivados de función ácida de la celulosa, de preferencia en forma de sales o de ácidos.

15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el porcentaje en peso de los coloides precipitantes con relación a las proteínas varía normalmente de 1% a 10 %, de preferencia entre 2 y 5 %.

20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el coloide se disuelve en el proteolizado a pH neutro o ligeramente ácido, por ejemplo y de preferencia, en el caso del tratamiento de los pescados, entre pH6 y pH9, siendo llevada entonces la solución coloidal a una fuerza iónica y a un pH tales que el complejo  
25 formado precipite, siendo determinado el pH de precipita-

336190



ción por el punto isoelectrico del complejo o de los complejos formados.

5           8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los productos acabados, de preferencia de uso nutritivo, alimenticio o dietético, obtenidos en un estado natural y de gran pureza, pueden ser corregidos, o bien para que presenten nuevos caracteres, o bien para hallar nuevamente mas o menos completamente sus caracteres originales.

10           9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que, en el caso en que las sustancias estan constituidas por pescados, se reintroducen en el producto composiciones que les confieren su sabor característico tales como los aminoácidos, lípidos, vitaminas, entre otros, pero habiendo sido estos purificados por los tratamientos  
15 según una de los reivindicaciones 1 a 7.

20           10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las sustancias tratadas, de caracteres organolépticos naturales, se presentan y acondicionan en forma de tortas, albóndigas, entre otros, con objeto de ofrecer un aspecto natural habitual, psicológicamente agradable a los consumidores.

25           11.- Procedimiento de preparación y de acondicionamiento de sustancias comerciales proteinadas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

336190

16 FEB.



La presente Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

16 FEB. 1967

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Fdo.

336190

10-2-67

IAS/.