

383588

P.- 45.747

3200
SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>A22</u>
SUBCLASE <u>C</u>

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GENERAL MILLS, INC.

entidad / de nacionalidad ~~XXXXXXXXXXXX~~ norteamericana

con domicilio en 9200 Wayzata Boulevard, Minneapolis,
Minnesota, Estados Unidos de América

por: " UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN ARTICULO
PROTEINICO MOLDEADO " (Clase Internacional B29d
A22e)

17.10.70

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar artículos de diversas formas, mediante la extrusión de ciertas composiciones que contienen proteínas simples coagulables sin calor. Se refiere también a los artículos moldeados resultantes y en especial a envolturas comestibles de embutidos.

Se ha descubierto recientemente, que ciertas masas plásticas que contienen queratina, pueden extruirse directamente en un medio gaseoso proporcionando artículos moldeados útiles. También se ha descubierto recientemente, que ciertas masas plásticas que contienen gluten, pueden extruirse, asimismo, de manera similar proporcionando diversos artículos moldeados, útiles.

Se ha descubierto que proteínas simples, coagulables sin calor, pueden emplearse, generalmente, para formar masas plásticas que pueden extruirse directamente en un medio gaseoso, proporcionando artículos moldeados útiles. La invención tiene especial valor para proporcionar películas de empaquetado y envolturas tubulares, comestibles.

Las proteínas simples se definen en las páginas 30 y 31 de "Processed Plant Protein Foodstuffs", por Aaron M. Altschul, 1.958, Academic Press Inc., 111 Fifth Avenue, Nueva York, N. Y. Las globulinas, prolaminas y escleroproteínas, son preferidas para su uso en la presente invención, entre el grupo general de proteínas simples coagulables sin calor. Las propiedades de los artículos moldeados preparados conforme a la presente invención pueden variar algo, lo que depende de la proteína o proteínas simples utilizadas en particular, en la formación de las masas plásticas.

cas. Así pues, por ejemplo, la resistencia, la capacidad de extensión o flexibilidad y el valor alimenticio de los artículos moldeados, variará con la selección de las proteína o proteínas simples, en partículas, de partida.

5 En términos generales, el procedimiento de la presente invención comprende (1) formar una masa plástica, extrusionable, partiendo de un líquido que comprende agua y una sustancia proteica que comprende un material de una fuente de proteína simple, coagulable sin calor, en partí-
10 culas, que posee un contenido en proteína del 65 % en peso, aproximadamente, por lo menos, y (2) someter a extrusión la masa plástica en un medio gaseoso para formar el artículo proteínico moldeado, sustancialmente exento de huecos. La proporción en peso de proteína a líquido (sin
15 incluir plastificantes líquidos, si es que se utilizan), en las masas plásticas extrusionables, está comprendida entre 1 : 4 y 6 : 1, aproximadamente, lo que depende algo de la sustancia proteica empleada en particular.

 El principal o único constituyente de la sustan-
20 cia proteica es el material de origen proteínico simple, coagulable sin calor, en partículas, que tiene un contenido en proteína del 65 % en peso, aproximadamente, por lo menos, y, preferentemente, del 75 % en peso, aproximadamen-
25 te, por lo menos. Varios de tales materiales pueden adquirirse comercialmente o pueden prepararse por procedimientos conocidos. Por ejemplo, el gluten de trigo se obtiene separándole del trigo por cualquier medio conveniente, y el mismo puede adquirirse comercialmente con facilidad. Gluten de trigo secado por atomización y por secado instánta-
30 neo, son formas que pueden adquirirse comercialmente, y

que son adecuadas para su empleo en la Invención. Un producto de gluten de trigo preferido, que puede adquirirse comercialmente, es el Pro-80, de la firma General Mills, Inc. Este producto es un gluten de trigo esencial; deseca-
5 do por desecación instantánea, que puede contener diversos porcentajes de humedad y que, sobre base anhidra, está compuesto, aproximadamente, de 80 % de gluten de trigo esencial, 5 - 10 % de grasa y 10 - 15 % de almidón. Se prefiere que la fuente de gluten contenga, al menos, aproximadamente
10 80 % de gluten de trigo esencial, siendo el resto materiales diluyentes tales como grasa o lípidos residuales, almidón, harina y semejantes. Pueden emplearse también materiales procedentes de gluten de trigo que contengan hasta el 35 %, aproximadamente, de materiales diluyentes, con tal
15 de que se obtenga la proporción global de proteína a líquido, y de que los materiales diluyentes no hagan que la masa no sea capaz de extrusión, o afecten de manera adversa a las propiedades deseadas de los artículos moldeados, en un grado excesivo.

20 La proteína queratínica útil en el procedimiento de la presente Invención, puede aislarse de las fuentes naturales de la misma, por diversos procedimientos conocidos que incluyen, preferiblemente, el empleo de un agente reductor. El agente reductor parece efectuar una diversidad de fun-
25 ciones que incluyen el aumento de la solubilidad o capacidad de dispersión de la queratina y/o la mejora del olor y/o el sabor de la sustancia aislada, recogida. Cuando se emplea durante la etapa de aislamiento inicial, el agente reductor aumenta, aparentemente, la solubilidad o capaci-
30 dad de dispersión de la queratina, mediante la ruptura de

varios enlaces disulfuro, tanto en las cadenas polipeptídicas (intracadena) como en la reticulación de diferentes cadenas polipeptídicas (intercadena). Cuando se emplea un sulfuro de metal alcalino, como agente solubilizante alcalino, le queratina que se precipita, subsiguientemente, por ácidos, tiene frecuentemente un mal olor, que indica que se está desprendiendo sulfuro de hidrógeno. Adicionalmente, puede desprenderse sulfuro de hidrógeno durante la misma etapa de precipitación. En este caso, un agente reductor, tal como un sulfito de metal alcalino, parece que no solamente rompe algunos enlaces disulfuro, si no que también produce ácido sulfuroso que reacciona con el sulfuro de hidrógeno y el azufre libre formado durante la solubilización con sulfuro o subsiguiente precipitación de la queratina. Los productos resultante de esta reacción son, teóricamente, compuestos solubles en agua tales como $H_2S_2O_3$, $H_2S_3O_6$ y/o $H_2S_4O_6$. Estos compuestos no son volátiles y no precipitan con la proteína al añadir el agente ácido precipitante.

Un procedimiento preferido para aislar la queratina, como se ha indicado anteriormente, comprende la extracción de la misma de las fuentes naturales, con una solución acuosa de un sulfuro de metal alcalino, el tratamiento del extracto acuoso resultante con un sulfito de metal alcalino y la precipitación posterior de la proteína, mediante la adición de un ácido. El producto resultante puede desecarse, también, si se desea. Este procedimiento puede utilizarse para obtener proteína queratínica de cualquier material de origen queratínico, que se presente naturalmente, y es particularmente valioso para la obtención de proteína queratínica, de alta calidad, procedente de plumas.

La primera etapa de este procedimiento preferido, consiste en extraer el material de origen queratínico con una solución acuosa de un sulfuro de metal alcalino. Son sulfuros representativos del sulfuro sódico y el sulfuro potásico. Preferiblemente, la fuente queratínica se encuentra en una forma relativamente subdividida, para favorecer la extracción. Por ejemplo, pueden extraerse plumas enteras con la solución de sulfuro, pero se obtiene una mejor extracción si las plumas se cortan en pedazos pequeños. La extracción se lleva a cabo, preferiblemente, a temperaturas de unos 20 a 50° C. El sulfuro de metal alcalino se utiliza, preferiblemente, en una cantidad del 2,5 al 20 % en peso, aproximadamente, basada en el peso del material que está siendo extraído. Se prefiere, también, utilizar soluciones relativamente diluidas del sulfuro de metal alcalino. De esta forma la proteína queratínica extraída se disuelve más fácilmente en el medio de extracción. Así pues, las soluciones acuosas contiene, preferiblemente, de 0,25 a 2 % en peso, aproximadamente, del sulfuro de metal alcalino y se utiliza bastante cantidad de la solución para que la concentración de la proteína queratínica extraída, contenida en ella, permanezca por debajo del 15 % en peso, aproximadamente, y se encuentre, preferiblemente, en el intervalo de 1 a 10 % en peso. El sulfuro sódico (Na_2S) es la sustancia extractiva preferida.

La solución que contiene proteína, se separa del residuo insoluble por medios convencionales, tales como decantación, filtración o medios semejantes. Posteriormente el residuo insoluble puede extraerse o lavarse con agua o con solución acuosa nueva de sulfuro, y los líquidos resul-

tantes pueden tratarse separadamente o combinarse con la primera solución que contiene proteína, obtenida. De esta forma el rendimiento final en proteína aumenta algo, aunque la mayor cantidad de la proteína se obtiene, normalmente, en la etapa de extracción inicial.

La solución que contiene proteína, se trata, a continuación, con el sulfito de metal alcalino. Son sulfitos representativos los sulfitos y bisulfitos de sodio y potasio. Un agente de tratamiento preferido es el sulfito sódico (Na_2SO_3). Los bisulfitos de metal alcalino, tales como el bisulfito sódico (NaHSO_3), son menos preferidos, dado que liberan dióxido de azufre, más rápidamente y de este modo pueden ocasionar alguna precipitación prematura localizada, a menos que se añadan más lentamente que el sulfito sódico. El sulfito se emplea en un exceso molar en relación con la cantidad de sulfuro de metal alcalino, utilizada en la etapa de extracción inicial. Preferiblemente, la proporción molar del sulfito al sulfuro, está comprendida en el intervalo de 1,01-10,0 : 1,0. El sulfito, en forma seca o en forma de solución acuosa del mismo, se añade, sencillamente, a la solución que contiene proteína, en la cantidad designada. La solución que contiene proteína puede agitarse durante o después de la adición, para efectuar una distribución más uniforme del sulfito contenido.

Después de la etapa descrita de tratamiento con sulfito, se precipita la proteína mediante la adición de ácido, de la forma habitual. Puede emplearse cualquiera de una diversidad de ácidos inorgánicos u orgánicos. Son ácidos representativos ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido fosfórico y semejantes. El ácido se

utiliza en cantidad suficientemente para hacer descender el pH de la solución que contiene proteína, hasta el punto isoeléctrico o por debajo del punto isoeléctrico de la proteína. Preferiblemente, el pH se reduce a un valor inferior a 4,5 aproximadamente, y el intervalo de 3,0 a 4,5 es especialmente adecuado.

La proteína precipitada se separa del líquido sin valor proteínico, mediante técnicas convencionales, es decir, decantación, filtración y técnicas semejantes. En todas estas etapas del procedimiento, la temperatura no es crítica, pero está comprendida, preferiblemente, entre 20 y 50° C.

La proteína precipitada y separada puede secarse, si se desea. Puede emplearse cualquiera de las técnicas habituales de desecación, es decir, secado por atomización, en tambor, en bandejas, por congelación, o técnicas semejantes. La proteína queratínica resultante es un producto de alta calidad que tiene buen color, olor y sabor característicos.

Los siguientes ejemplos específicos, sirven para ilustrar este procedimiento preferido de recuperación de la queratina de fuentes naturales.

EJEMPLO A

Se añadieron cien gramos de plumas de pavo, cortadas, a 1333 ml. de una solución acuosa de sulfuro sódico (la solución estaba constituida por agua y 32 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). La mezcla resultante se mantuvo a 40° C durante dos horas y después se centrifugó durante 20 minutos a 2.000 rpm. El líquido sobrenadante se decantó y guardó. El residuo

se mezcló con 1.333 ml. de agua y se centrifugó después como se indica anteriormente. El segundo líquido sobrenadante se decantó y guardó. El residuo se desechó. Cada uno de los líquidos sobrenadantes se hizo 0,3 molar con respecto a sulfito sódico (se añadió a cada uno 50,4 g. de sulfito sódico). El pH de cada uno de los líquidos se ajustó a pH 4,2, por adición de ácido clorhídrico 6 N (el primero requirió 81 ml. y el segundo 53 ml. del ácido). Durante la acidificación de los líquidos no se liberó sulfuro de hidrogeno ni se percibió olor de dióxido de azufre. Los precipitados resultantes se separaron de los líquidos, mediante centrifugación, y se lavaron una vez con ácido clorhídrico 0,01 N (un litro) y 3 veces con porciones de un litro de acetona. Se dejó entonces que la proteína se secara al aire, a temperatura ambiente. Se obtuvieron 60,4 g. de proteína, procedente del primero de los líquidos sobrenadantes y 8,1 g. de proteína procedente del segundo de los líquidos sobrenadantes. La proteína era ligeramente coloreada, blanda y sustancialmente desprovista de olor.

20

EJEMPLO B

Se aisló queratina de plumas de pollo, mediante la siguiente operación, a escala de planta piloto. Se mezclaron 20,6 kgs. de plumas de pollo limpias y secas, con 341 litros de agua que contenían 3,67 kgs. de sulfuro sódico de calidad comercial (60 % de Na_2S). La temperatura de la mezcla fue de 39° C. La mezcla se agitó durante dos horas y la temperatura de la mezcla en digestión resultante fue de 37° C. La mezcla en digestión se hizo pasar a través de un tamiz grueso, para separar los fragmentos de

30

los residuos de plumas sin digerir. A la mezcla de digestión se añadieron 409 litros de agua que contenían 10,7 kgs. de sulfito sódico de calidad comercial. Se hizo descender el pH de la mezcla de digestión hasta 8,2 añadiendo 45,3
5 kgs. de ácido clorhídrico 1 N. La mezcla de digestión se filtró después a través de un filtro prensa utilizando 12,7 kgs. de auxiliar de filtración y un tejido filtrante de 1 x 1. El tiempo de filtración fué de 2 horas. El filtrado transparente de color ámbar recogido, tenía un pH de 8,7.
10 Al filtrado se añadieron 86 kgs. de HCl 1 N durante unos 130 minutos para bajar el pH a 4,2. El precipitado de proteína resultante se dejó en reposo durante la noche, y se separó el líquido sobrenadante. El precipitado se lavó con 273 litros de agua y se dejó reposar en el agua de lavado
15 sobrenadante durante 5 horas, después de cuyo tiempo se separó el líquido sobrenadante. Se añadieron al precipitado otros 273 litros de agua adicionales y se dejó en reposo durante la noche. El líquido sobrenadante se separó y el precipitado proteínico se recogió por filtración. La torta
20 proteínica así formada se liofilizó obteniéndose 5,23 kgs. de proteína queratínica seca.

Pueden utilizarse para aislar queratina en forma adecuada para su empleo en la presente Invención, procesos o procedimientos adicionales, diferentes del preferido, antes descrito. Uno de tales procedimientos lleva consigo la
25 digestión de materiales de origen queratínico (por ejemplo plumas de ave) en una mezcla alcohol-agua que contiene sulfito amónico. En otro procedimiento satisfactorio para la obtención de queratina adecuada para su empleo en la presente Invención, se digieren materiales de origen queratí-
30

nico en una mezcla de mercaptoetanol-alcohol-agua, se filtra para separar impureza, y se obtiene la queratina mediante centrifugación de la mezcla de gel resultante. En otro procedimiento satisfactorio para la obtención de queratina, se sigue el último de los métodos citados, excepto que la mezcla de mercaptoetanol-alcohol-agua se hace alcalina mediante la adición de una base tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico y semejantes. En estos procedimientos para aislar queratina, los agentes reductores de sulfito amónico y mercaptoetanol, actúan, principalmente, como auxiliares para aumentar la solubilidad o capacidad de dispersión de la proteínica queratínica.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar estos procedimientos adecuados adicionales, que se han empleado para obtener aislados de queratina, útiles en la presente Invención.

EJEMPLO C

Una mezcla constituida por 370 g. de plumas de pollo húmedas (200 g., base anhidra), 29,7 g. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 221 ml. de ácido clorhídrico 1 N, 715 ml. de agua y 1.110 ml. de alcohol metílico, se ajustó a un pH de 6 por adición de NaOH 1 N y se calentó a ebullición, y después se mantuvo a reflujo durante 40 minutos. La mezcla se centrifugó entonces para separar una fracción líquida. La porción no líquida resultante, de la mezcla, era una masa semejante a un gel. A esto se añadieron 1.000 ml. de agua y 1.000 ml. de alcohol metílico, y la mezcla resultante se calentó hasta ebullición y después se filtró en caliente, a través de estopilla, para separar los residuos de pluma sin digerir.

Esta mezcla filtrada y la fracción líquida procedente de la etapa de centrifugación, se calentaron, cada una, para reforzar la homogeneidad, y cada mezcla se ajustó a un pH de 4,5 mediante la adición de ácido clorhídrico 1 N. Se dejaron en reposo las dos mezclas durante la noche, y después se filtraron juntas a través de estopilla, para separar el líquido hidro-alcohólico, y el producto queratínico así aislado se secó en una estufa de vacío. El rendimiento fué de 129 g.

10

EJEMPLO D

Una mezcla constituida por 370 g. de plumas de pollo húmedas (200 g, base seca), 1.830 ml. de agua, 2.000 ml. de alcohol etílico del 95 % y 20 ml. de mercaptoetanol) se calentó a 80 ° C y se mantuvo a reflujo a esta temperatura durante 20 minutos. La mezcla se filtró en caliente a través de estopilla para separar los residuos de pluma sin digerir. La mezcla filtrada se dejó en reposo durante unas 60 horas, durante cuyo tiempo la mezcla adquirió el carácter de un gel blanco. Esta mezcla de gel se centrifugó para separar una fracción de líquido en exceso, y después se secó en vacío a 50° C. El producto seco se molió hasta obtener una consistencia de polvo fino. El rendimiento fué de 105 g. de queratina aislada.

25

EJEMPLO E

Una mezcla de 370 g. de plumas de pollo, húmedas (200 g, base seca), 2.230 ml. de agua, 9,6 g. de hidróxido sódico, 1.600 ml. de alcohol etílico del 95 % y 40 ml. de mercaptoetanol, se calentó a ebullición y se mantuvo así

durante 20 minutos. La mezcla se filtró mientras estaba caliente y se centrifugó para separar los residuos de pluma sin digerir. Se redujo el pH de la mezcla a 6 - 7 mediante la adición de ácido clorhídrico 1 N, y se dejó en reposo la mezcla durante la noche. La mezcla, que había adquirido un caracter semejante a un gel, se centrifugó para separar los disolventes en exceso, y la fracción sólida se secó en vacío a 50° C, obteniéndose 121,6 g. de queratina.

EJEMPLO F

10

Se separaron siete tandas de queratina de plumas, según el procedimiento siguiente. Se calentó a reflujo durante 40 minutos una mezcla de 200 g. de plumas secas, 970 ml. de agua, 29,7 g. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60 ml. de ácido clorhídrico 1 N y 1.110 ml. de etanol del 95 %, que tenía un pH de 6, aproximadamente. A la mezcla mantenida a reflujo se añadieron 1.110 ml. de agua y 1.110 ml. de etanol del 95 %. La mezcla resultante se filtró en caliente a través de estopilla y se ajustó a un pH de 4,5 mediante la adición de ácido clorhídrico. Se dejó enfriar la mezcla y adquirir, durante la noche, el caracter de un gel, y después se centrifugó para separar el líquido en exceso. La fracción sólida, después de la centrifugación, se lavó con porciones de agua y se volvió a centrifugar tres veces. El producto queratínico resultante se liofilizó. La queratina total aislada de este modo, procedente de las siete tandas de plumas se molió hasta obtener una consistencia de polvo fino, y pesó 710 g.

15

20

25

30

Otras proteínas simples, coagulables sin calor, preferidas, pueden adquirirse comercialmente. Así pues,

puede adquirirse colágeno en partículas, siendo un producto adecuado el colágeno microcristalino Avitene H (que puede adquirirse de la FMC Corp.). Diversos aislados y concentrados obtenidos de semillas oleaginosas, y en particular soja, pueden adquirirse comercialmente con facilidad o prepararse mediante métodos conocidos, es decir, extracción alcalina de harinas desengrasadas, seguida de precipitación con ácido. Uno de tales productos, adquirible comercialmente, es la Promine R, que puede obtenerse de la Central Soya, siendo tal producto un aislado de soja que tiene un contenido en proteína del 95 % en peso, aproximadamente. También pueden adquirirse proteínas de soja y pueden prepararse mediante procedimientos similares a los utilizados en el aislamiento de proteínas de harinas de semillas oleaginosas. Diversos procedimientos están indicados en el citado libro "Processed Plant Protein Foodstuffs", en las páginas 54 y 55.

En general, se admite la teoría de que por extrusión de la masa plástica en el medio gaseoso, se forman o reforman diversos enlaces entre las moléculas de las proteínas. Los materiales diluyentes excesivos, parecen inhibir la formación de tales enlaces y, así, la sustancia proteica debe tener un contenido proteínico del 65 %, aproximadamente, por lo menos, y, preferiblemente del 80 % y superior. Adicionalmente, la proteína no debe ser excesivamente desnaturalizada, o bien química o físicamente, por calor, dado que la desnaturalización inhibe también la formación o reformación de enlaces entre las moléculas de proteína.

Como se ha indicado anteriormente, la sustancia

proteica está compuesta, principal o unicamente, por la proteína o proteínas simples coagulables sin calor, descritas. Sin embargo, es posible y está comprendido dentro de la extensión de la Invención, el utilizar otras proteínas en combinación con la proteína o proteínas simples, coagulables sin calor, para obtener ciertas propiedades. Así pues, pueden utilizarse fosfoproteínas (un miembro del grupo de proteína conjugadas), por ejemplo, para efectuar cambios en la solubilidad en agua de los artículos conformados. Tales proteínas se emplean en una cantidad menor del 50 % en peso, aproximadamente, de la sustancia proteica total y preferiblemente, en una cantidad menor del 30 % en peso, aproximadamente.

Las masas plásticas extrusionables pueden contener también auxiliares de extrusión, tales como agentes de reducción y bases, alcoholes, agentes plastificantes y semejantes.

Los agentes reductores y las bases mejoran o hacen óptima la capacidad de extrusión de las masas plásticas que contienen proteínas simples, coagulables sin calor. Aunque no se desea quedar sujeto por la teoría siguiente, se cree que los agentes anteriores mejoran la capacidad de extrusión de las masas plásticas, atacando diversas fuerzas químicas existentes en las proteínas. Los agentes reductores se cree ayudan a crear masas capaces de someterse a extrusión, relativamente homogéneas, principalmente por su acción de desdoblamiento de enlaces disulfuro en las moléculas de proteínas o polipeptidos, aumentando de este modo la capacidad de dispersión de la proteína. También se cree que tal desdoblamiento produce grupos sulfhidrilo sobre

las proteínas, que más tarde regeneran nuevos enlaces cuando se expone al medio gaseoso, por extrusión de la masa plástica. Por consiguiente, la incorporación de un agente o agentes reductores en las composiciones, tiene el efecto de desdoblarse, temporalmente, diversos enlaces disulfuro de la proteína o proteínas, de tal manera que se forman masas plásticas, capaces de extrusión, mas homogéneas, pero de tal forma que pueden regenerarse nuevos enlaces disulfuro, en la extrusión, que ayudan a la formación de artículos moldeados, fuertes y flexibles.

Puede utilizarse en la formación de las masas plásticas extrusionables, cualquier agente reductor seleccionado de una extensa variedad de agentes reductores. Son agentes reductores representativos, mercaptanos tales como el mercaptoetanol, cisteína, cisteammina y compuestos semejantes, ácido ascórbico, sulfito amónico y sulfitos, bisulfitos y nitritos de metal alcalino, tales como sulfito sódico, bisulfito sódico y nitrito sódico. Son agentes reductores solubles en agua, especialmente preferidos, sulfito sódico y sulfito amónico.

Otros agentes que encuentran empleo como auxiliares de extrusión en la formación de masas plásticas relativamente homogéneas, incluyen bases. Tales sustancias básicas se cree ayudan a formar las masas extrusionables aminorando o anulando el efecto del enlace de hidrógeno entre grupos polares en los polipéptidos proteínicos y/o disminuyendo ciertas interacciones de carga de residuos ionizados en la proteína, lo que contribuye al carácter cohesivo de la proteína. Puede utilizarse una extensa variedad de bases orgánicas e inorgánicas. incluyendo aminas, hidróxidos,

óxidos, sales básicas y compuestos semejantes. Las bases preferidas son los hidróxidos solubles en agua, y en especial los hidróxidos de metal alcalino, - es decir, los hidróxidos sódico y potásico, - y el hidróxido amónico. El

5 hidróxido amónico es la base preferida debido a su volatilidad que favorece una desecación más inmediata de los productos recién obtenidos de la extrusión. Su empleo elimina también la necesidad de una etapa de neutralización, obteniéndose un producto de pH casi neutro.

10 Se prefiere incluir un auxiliar de extrusión en las composiciones. Como tal, al mismo se emplea en cantidad suficiente para ayudar a la formación de una masa plástica extrusionable, relativamente homogénea, a partir de la proteína y del líquido. A este respecto la cantidad óptima puede variar algo, lo que depende de si el auxiliar

15 de extrusión es un agente reductor o una base, o ambos, y también en cuanto al agente preciso utilizado. El agente reductor se utiliza, preferiblemente, en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 5,0 % en peso, aproximadamente,

20 basada en el peso de la proteína. La base se utiliza, preferiblemente, en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 45 % en peso, aproximadamente, basada en el peso de la proteína. Como se ha indicado anteriormente, el sulfito sódico es uno de los agentes reductores preferidos y se uti-

25 liza, preferiblemente, en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 2,0 % en peso, basada en el peso de la proteína. La base preferida es el hidróxido amónico como se ha indicado anteriormente. Se prefiere en especial, utilizar una combinación de los dos auxiliares de extrusión indicados,

30 al preparar los artículos conformados.

Puede incluirse también en las mezclas extrusio-
nables, alcoholes alifáticos monohidroxilados. Cuando se
utilizan en combinación con los auxiliares de extrusión
descritos, tales alcoholes ayudan también a la dispersión
5 de la proteína en las masas plásticas, presumiblemente por
aminorar el efecto de los enlaces hidrófobos entre los res-
tos no-polares en la proteína. Los alcoholes contienen me-
nos de 10 átomos de carbono, aproximadamente, y contienen,
preferiblemente, de 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos
10 de los alcoholes preferidos, el metanol, etanol, isopropa-
nol, propanol, n-butanol y semejantes. Si bien pueden emplear-
se alcoholes que contienen más de cinco átomos de carbono,
estos no son preferidos dado que tienden a ocasionar la ne-
cesidad de temperaturas más elevadas para formar una masa
15 plástica que sea homogénea, no-cérea y adecuada para la ex-
trusión. El etanol es un alcohol especialmente preferido
para su empleo. El alcohol puede utilizarse para reempla-
zar hasta el 95 % en volumen, aproximadamente, del agua
existente en la porción líquida de las composiciones.

20 Ciertos ingredientes pueden ser incluidos en las
composiciones, lo que comunica a los artículos moldeados,
obtenidos por la extrusión, una flexibilidad aumentada. Ta-
les ingredientes pueden denominarse "plastificantes", e
incluyen una diversidad de alcoholes polivalentes y alcoho-
25 les de peso molecular superior, tales como la glicerina,
propilenglicol, diglicerol, polietilenglicoles, 1,2,6-hexa-
natriol, trietanolamina y semejantes. Donde se pretenden
aplicaciones alimenticias para los productos extruidos de
esta invención, no deben utilizarse plastificantes que pue-
30 dan comunicar a los productos, olor o sabor indeseables. Los

plastificantes preferidos comprenden glicerina, diglicerol, propilenglicol, y 1,2,6-hexanotriol. Por ejemplo, la glicerina ha sido utilizada en cantidades hasta del 50 % en peso de la proteína, aproximadamente, aunque se prefieren cantidades hasta del 33 %, aproximadamente.

5 Cuando no se incluye en las composiciones plastificantes, pueden ser extruidos, inicialmente, productos flexibles y expandibles. Sin embargo, tales productos tiende a hacerse algo quebradizos al secar. Así pues, cuando se desea
10 obtener formas que puedan retener su flexibilidad, es necesario o bien incluir un plastificante en la masa plástica extrusionable o someter el producto obtenido de la extrusión a un tratamiento plastificante. Cuando se incluye un plastificante en la composición extrusionable, debe utilizarse una cantidad suficiente para obtener la flexibilidad
15 deseada. Así pues, cuando se incluye un plastificante, se prefiere que la relación en peso de proteína a plastificante esté comprendida, aproximadamente, entre 5 : 1 y 2 : 1,

20 Cuando la flexibilidad deseada en el producto extruido se consigue sometiendo el producto a un tratamiento plastificante, se llega a este resultado con medios que sirvan para poner en contacto el plastificante con el producto. Por ejemplo, una solución del 10 al 80 % en peso, aproximadamente, de glicerina en agua, o hasta 95 % de etanol,
25 proporciona un baño plastificante adecuado al que pueden someterse los productos extrusionados.

Aún otras variaciones de la presente Invención incluyen el empleo de materiales inertes y otros agentes modificadores y aditivos. Uno de tales agentes modificadores
30 es el ácido cítrico que tiende a mejorar la resistencia en

húmedo de los artículos conformados.

La masa plástica extrusionable se prepara mezclando y calentando los ingredientes antes citados. Tal mezcla puede llevarse a cabo a mano o con ayuda de cualquiera de las máquinas de mezclar que pueden adquirirse en el comercio. Los ingredientes se calientan a una temperatura suficiente para formar la masa plástica extrusionable relativamente homogénea, y tales temperaturas se mantienen esencialmente hasta extrusionar la masa obteniéndose artículos moldeados. La temperatura se mantiene por debajo del punto en que la masa, por extrusión, podría inflarse en cualquier extensión apreciable, dado que tal inflado podría dar como resultado, vacíos o huecos en el artículo obtenido en la extrusión. Se prefieren temperaturas comprendidas entre unos 70 y 190° C, para la formación de la masa plástica extrusionable, y para la extrusión subsiguiente.

La formación de la masa plástica extrusionable y la extrusión pueden llevarse a cabo, preferiblemente, en una operación, utilizando una extrusionadora equipada con medios para mezclar y calentar los ingredientes, y con un tornillo para hacer avanzar continuamente la masa que se forma, hasta el orificio de extrusión. A escala de laboratorio (es decir, hasta varios cientos de gramos) se ha encontrado conveniente, pero no necesario, mezclar en primer lugar los ingredientes distintos de la proteína y después mezclar la proteína. Tal pre-mezcla está esencialmente completa en unos minutos, es decir, uno a cinco minutos, aproximadamente.

Los ingredientes se calientan después a las temperaturas necesarias para formar las masas plásticas extru-

sionables, y se somete a extrusión. Los ingredientes pre-me-
zclados forman composiciones que, frecuentemente, pueden ca-
racterizarse, además, como "pegajosas". En otros casos las
composiciones pueden caracterizarse, además, como "desmenu-
5 zables" o "granulares", lo que depende algo de la proteína
o proteínas utilizadas en particular, y de la relación es-
pecífica de proteína a líquido en tales composiciones. Los
ingredientes pre-mezclados pueden almacenarse durante perio-
dos sustanciales, empleando medios que eviten la evaporación
10 de porciones líquidas de las mezclas. Es conveniente, a me-
nudo, dejar en reposo las mezclas durante unos minutos, al
menos, para favorecer un humedecimiento mas completo de la
proteína.

En los Ejemplos que siguen, se utiliza una extru-
15 sionadora Brebender, tipo 200. Esta extrusionadora tiene
tres zonas en que puede aplicarse calor a la mezcla de in-
gredientes. En la primera zona, la primera porción del cuer-
po de la extrusionadora, la mezcla se calienta a una tempe-
ratura inferior a la de las zonas siguientes, y comprendi-
20 da entre unos 30° C y unos 85° C. En la segunda zona, la
segunda parte del cuerpo de la extrusionadora, la tempera-
tura durante la extrusión se mantiene comprendida entre
unos 40° C y unos 190° C, y en la tercera zona, la boquilla
de salida de la extrusionadora, la temperatura es de unos
25 70° C a unos 190° C. Como se ha indicado anteriormente, se
necesita bastante calor para favorecer un mezclado completo,
la reacción y dispersión de los ingredientes, pero si la
masa plástica resultante está demasiado caliente, puede te-
ner lugar la inflamación de los disolventes o el fenomeno
30 de inflado, durante la extrusión, lo que da como resultado

huecos, burbujas y/o manchas debiles en el producto conformado.

De ordinario y preferiblemente, la masa plástica se extrusiona en aire u otro medio gaseoso, a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Como es lógico, se aplica a la masa plástica suficiente presión, para forzar a la misma a pasar a través de la boquilla u orificio de extrusión. Por otra parte, la presión de extrusión no es crítica. Aunque no hay razón alguna para hacer lo mismo, la extrusión de la masa plástica puede tener lugar en aire u otro medio gaseoso, a presiones superiores o inferiores a la presión atmosférica. Cuando tales presiones son superiores a la presión atmosférica, pueden emplearse masas o temperaturas de fusión más altas que los intervalos preferidos indicados anteriormente, sin ocasionar inflamación del disolvente o inflado en el producto obtenido en la extrusión. Sin embargo, aún con tales presiones superiores, la temperatura de la masa plástica no debe ser tan alta que descomponga o degrade indebidamente la proteína u otros ingredientes de la masa, o causa la carbonización de la misma. Tambien puede emplearse la extrusión en atmosferas que tienen presiones inferiores a la presión atmosférica. Sin embargo, aun cuando puede llevarse a cabo alguna reducción en la temperatura, la temperatura todavia debe ser suficiente para producir la masa plástica extrusionable, relativamente homogénea. El medio en que se extrusiona la masa plástica, se mantiene, de preferencia y lo mas prácticamente, a temperatura ambiente. Sin embargo, si se desea pueden emplearse temperaturas superiores o inferiores.

Ha de comprenderse que la extrusión de la presen-

te Invención puede llevarse a cabo en cualquier aparato de extrusión que pueda equiparse con una boquilla de salida o tenga un orificio de extrusión que proporcionan el artículo de la forma deseada, y en el que la masa plástica
5 pueda someterse a extrusión a las temperaturas descritas.

La masa plástica puede extruirse de forma que se obtenga cualquiera de una diversidad de formas, que incluyen, por ejemplo, cintas, varillas, láminas o películas de muy diferentes espesores (es decir de 0,006 a 1,25 mm.),
10 y anchos, tubos o envolturas y formas semejantes. La forma particular deseada para el artículo, se controla mediante la boquilla de extrusión. Para la preparación de las envolturas preferidas, se emplea una boquilla de salida anular. Tal boquilla produce, preferiblemente, un tubo que tiene
15 un diámetro interior de unos 5 a 100 mm. y un espesor de pared de unos 0,006 a 1,25 mm., a cualquier expansión lateral deseada del tubo. A este último respecto, la extrusora puede estar equipada con una soplante para aire u otro gas en la circunferencia interior de la boquilla circular. Con ello puede ser insuflado aire u otro gas dentro
20 del tubo según se está extrusionando, y si el primer extremo de salida (o alguna otra zona subsiguiente) del tubo se estrecha conjuntamente, la presión de gas así originada dentro puede utilizarse para expandir el tubo nuevamente extraído a cualquier diámetro deseado. La soplante puede ser regulada de manera que el gas fluya y coordinada con la velocidad de extrusión para dar tubos expandidos de diámetro razonablemente uniforme. Se prefiere que los tubos se expandan a aproximadamente 1 a 10 veces su diámetro inicial.
25 Además, la soplante puede usarse para introducir saporife-

ros gaseosos al tubo que sale. Por ejemplo, humo de madera dura (esto es, nogal) puede soplar en el tubo o envoltura para comunicar un sabor a "humo" al producto conformado.

5 Los siguientes ejemplos, que no han de ser considerados como limitativos, ilustran realizaciones preferidas del presente invento utilizando diversas proteínas sencillas coagulables sin calor.

10 EJEMPLO I

A un mezclador Warning que contenía 50 g. de queratina de plumas preparada según el método del Ejemplo B se añadió una solución de 18 ml. de agua, 10 ml. de hidróxido amónico 6N, 14 ml. de etanol del 95 %, 25 g. de glicerina y 1,5 g. de sulfito sódico. Se mezclaron la queratina y la solución durante un minuto aproximadamente, hasta que la masa desmoronable resultante se mezcló uniformemente. Esta mezcla se dejó equilibrar dejándola en reposo durante la noche en un recipiente cerrado a temperatura ambiente.

15 La mezcla se conformó en una masa plástica y se extrusionó mediante una extrusora Brabender tipo 200 según se ha descrito anteriormente, siendo accionado el tornillo sin fin a 26 rpm. Las temperaturas en las tres zonas de calentamiento fueron 35° C, 85° C, y 70° C respectivamente. La

20 masa plástica relativamente homogénea, calentada se extrusionó a través de una boquilla de salida anular de 0,50 mm., que tenía un diámetro de 12,7 mm., en aire a presión atmosférica y temperatura ambiente (unos 24° C). El tubo así obtenido por extrusión se expandió lateralmente hasta un diámetro de unos 7,5 cm. insuflando aire a través del centro

25

30

de la boquilla hacia el tubo, que se mantenía cerrado en el extremo. El tubo expandido que tenía un espesor de pared promedio de 0,025 mm, aproximadamente, era flexible. También era inodoro y tenía un aspecto transparente, claro.

5

EJEMPLO II

Se repitió el Ejemplo I, excepto que la solución estaba constituida por 19 ml de agua, 1 ml de etanol (95%) 10 ml de hidróxido amónico 6 N, 25 g de glicerina y 1,5 g de sulfito sódico, y las temperaturas de las zonas de la extrusora eran de 80°C, 95°C y 90°C, respectivamente. El tubo resultante era claro, expansible y flexible.

10

EJEMPLO III

Se repitió el Ejemplo II excepto, que el etanol se reemplazó por un volumen igual de agua. El tubo tenía las mismas propiedades finas que en el Ejemplo II.

15

EJEMPLO IV

Se repitió el Ejemplo I, excepto que la solución estaba constituida por 30 ml de hidróxido amónico 6N, 25 g de glicerina y 0,85 g de sulfito sódico, y las temperaturas de las zonas de la extrusora eran de 75°C, 105°C y 105°C, respectivamente. Se formaron de este modo películas tubulares que tenían propiedades como las del Ejemplo I, y que eran útiles como envolturas de embutidos.

20

25

EJEMPLO V

Se repitió el Ejemplo I, utilizando 45 g de que-

30

ratina de plumas, como se preparó en el Ejemplo B, 5 g de
glúten de trigo esencial (Pro-80) una solución constituida
da por 20 ml de agua, 10 ml de hidróxido amónico 6 N, 25
g de glicerina y 1,5 g de sulfito sódico, y temperaturas
5 de las zonas de la extrusidora de 85°C, 100°C y 100°C,
respectivamente. Los tubos expandidos resultantes eran
opalinos, pero, por otra parte, tenían esencialmente las
mismas propiedades de las envolturas del Ejemplo I.

EJEMPLO VI

10

Se repitió el Ejemplo V, excepto que el gluten
de trigo esencial, se reemplazó con proteína de soja ais-
lada (promine R-aproximadamente 95% en peso de proteína).
Se obtuvieron de este modo, envolturas tubulares que te-
15 nían propiedades similares a las del Ejemplo V.

EJEMPLO VII

A un mezclador "Waring" que contenía 80 g de
queratina de plumas, preparada como en el Ejemplo B y 120
20 g de gluten de trigo esencial, como se utiliza en el Ejem-
plo V, se añadió una solución de 80 ml de agua, 40 ml de
hidróxido amónico 6 N, 100 g de glicerina y 6 g de sulfi-
to sódico. Después de mezclar completamente en el Mezcla-
dor, la composición desmenuzable resultante, se alimentó
25 a la extrusidora Brabender, que funcionaba a una veloci-
dad del tornillo de 55 rpm y que estaba equipada con una
boquilla de salida anular de 0,25 mm y que tenía un diá-
metro de 12,7 mm. Las temperaturas en las zonas 1, 2 y 3,
se mantuvieron respectivamente, en 80 °C, 100°C y 100°C.
30 durante la formación de la masa plástica y la extrusión.

La extrusión fué excelente, formándose tubos, muy largos que se enrollaron sobre un carrete.

EJEMPLO VIII

5 A un Mezclador "Waring" que contenía 20 g de
queratina de plumas, preparada como en el Ejemplo B, 25
g de gluten de trigo esencial, tal como se emplea en el
Ejemplo V y 5 g de proteína de soja aislada (Promine R),
se añadieron 20 ml de agua, 10 ml de hidróxido amónico 6 N
10 1,5 g de sulfito sodico y 25 g de glicerina. Los ingredien-
tes se mezclaron completamente y la composición resultan-
te se transformó en una masa plástica que se sometió a
extrusión mediante la extrusionadora Brabender, que se hi-
zo funcionar a 26 rpm y que estaba equipada con una boqui-
15 lla de salida anular de 0,50 mm y que tenía un diámetro de
12,7 mm. La temperatura en las tres zonas de la extrusio-
nadora fueron de 80°C, 100°C y 100°C, respectivamente.
Mediante esta extrusión se obtuvieron tubos excelentes.

EJEMPLO IX

20 A un Mezclador "Waring" que contenía 80 g de
queratina de plumas, como se preparó en el Ejemplo B, y
20 de proteína de soja, se añadió una solución de 36 ml
de agua, 20 ml de hidróxido amónico 6 N, 28 ml de etanol
25 del 95% y 3 g de sulfito sódico. La solución y las protei-
nas se mezclaron hasta que se formó una masa desmenuzable
semi-seca. Esta masa desmenuzable se mantuvo en un reci-
piente cerrado, durante la noche, a temperatura ambiente
para favorecer el equilibrio. Con la mezcla se formó una
30 masa plástica y se sometió a extrusión, como en el Ejemplo

VIII, manteniéndose las temperaturas en las respectivas zonas de calentamiento en 35°C, 85°C y 85°C. El tubo obtenido de la extrusión fué plastificado durante 20 minutos a una temperatura de 50°C, en un baño compuesto por 5 30% de glicerina, 0,02% de dextrosa y 69,98% de etanol. Los tubos plastificados eran flexibles y translúcidos.

EJEMPLO X

Se añadió a 50 g de queratina de plumas, como
10 la obtenida en el Ejemplo B, una solución de 33 ml de agua
17 ml de alcohol etílico del 95%, 10 ml de hidróxido amó-
nico 6 N, 20 g de glicerina y 10 g de sulfito sódico. La
mezcla preparada a partir de esta solución y la queratina,
se transformó en una masa plástica y se sometió a extru-
15 sión como en el Ejemplo VIII, manteniéndose las tempera-
turas en la extrusora en 35°C, 90°C y 75°C, respecti-
vamente, en las tres zonas de calentamiento. La película
tubular obtenida en la extrusión tenía buena capacidad
de expansión y tenía un aspecto opaco, blanco.

20

EJEMPLO XI

A un Mezclador "Waring" que contenía 23,8 g de
queratina de plumas como se preparó en el Ejemplo B, se
añadió una solución de 9 ml de agua, 5,2 ml de hidróxido
25 amónico al 6%, 7,6 ml de etanol del 95%, 15 g de glicerina
y 0,75 g de sulfito sódico. La queratina y la solución
se mezclaron para formar una masa desmenuzable, semi-seca.
Se dejó equilibrar esta mezcla durante la noche en un re-
cipiente cerrado, a temperatura ambiente. Con la mezcla
30 se formó una masa plástica y se sometió a extrusión como

en el Ejemplo VII, manteniéndose la temperatura en las tres zonas de la extrusora en 80°C , 80°C y 115°C, respectivamente. Los tubos resultantes eran transparentes y flexibles.

5

EJEMPLO XII

Se preparó una película o envoltura tubular, de queratina, formando una masa plástica y sometiendo a extrusión, como en el Ejemplo I, una mezcla que estaba constituida por 200 g de queratina de plumas, como se preparó en el Ejemplo B, 72 ml de agua, 56 ml de etanol del 95%, 40 ml de hidróxido amónico 6 N, 4 g de sulfito sódico y 100 g de glicerina. La envoltura obtenida en la extrusión se trató durante 15 minutos en una cámara de humo, en la que se generó humo quemando astillas de madera de nogal. La temperatura durante el tratamiento con humo fue de 40°C en la cámara. Las envolturas tratadas con humo retenían un olor característico a nogal, y se encontró que tenían una resistencia a la tensión ligeramente mejorada, con comparación con las envolturas de este ejemplo que no se trataron con humo de nogal.

15

20

EJEMPLO XIII

Se preparó una película tubular de queratina, como en el Ejemplo I, utilizando una mezcla compuesta de 50 g de producto queratínico, preparado en el Ejemplo F, 20 ml de agua, 10 ml de hidróxido amónico 6 n, 25 g de glicerina y 1,5 g de sulfito sódico. Las temperaturas en las tres zonas de calentamiento de la extrusora fueron 80°C, 110°C y 110°C, respectivamente. Las películas tubulares

25

30

resultantes eran resistentes, expansibles y de color blanco.

EJEMPLO XIV

Se repitió esencialmente el Ejemplo XIII excepto
5 que el hidróxido amónico se reemplazó por 10 ml de agua. Se
obtuvieron envolturas tubulares que tenían un color más
oscuro que las del Ejemplo XIII.

EJEMPLO XV

10 Se mezcló una solución de 0,5 g. de sulfito sódico
en 64 ml. de agua, con 50 g. de glicerina y 20 ml. de hi-
droxido amónico 6 N. La solución resultante se mezcló en-
tonces durante un minuto, aproximadamente, con 100 g. de
gluten de trigo (Pro-80) y se dejó en reposo brevemente.
15 La mezcla tenía color aceitunado ligero y pudo caracteri-
zarse como una mezcla pastosa pegajosa. La mezcla se trans-
formó en una masa plástica y se sometió a extrusión median-
te la extrusora Brabender, haciendose funcionar el
tornillo a 95 rpm. Las temperaturas en las tres zonas de
20 calentamiento fueron de 50° C, 132° C y 123° C, respectiva-
mente. La masa plástica relativamente homogénea, calenta-
da, se sometió a extrusión a través de una boquilla de
salida, anular, de 0,50 mm. y que tenía un diámetro de
12,7 mm, en aire a presión atmosférica y temperatura ambiente
25 (unos 24° C). El tubo obtenido en la extrusión, de esta
manera, se expandió hasta un diámetro de 2,5 cm., aproxi-
madamente, insuflando aire a través del centro de la bo-
quilla en el tubo que se mantenía cerrado por el extremo.
El tubo expandido tenía un espesor promedio de pared de
30 unos 0,10 mm. y era transparente y flexible.

EJEMPLO XVI

5 Se repitió el Ejemplo XV; excepto que la solución inicial estaba constituida por 0,5 g de sulfito sodico en 84 ml de ácido acético 0,05 N, mezclado con 50 g de glicerina y las temperaturas de las zonas de la extrusionadora eran de 50°C, 145°C y 142°C, respectivamente. Los tubos resultantes eran flexibles, como en el Ejemplo XV, pero ligeramente opacos.

10

EJEMPLO XVII

15 Se repitió el Ejemplo XVI, excepto que el ácido acético acuoso, diluido, se reemplazó con el mismo volumen de agua, la velocidad del tornillo era de 55 rpm y las temperaturas en las tres zonas de la extrusionadora eran 50°C, 146°C y 134°C, respectivamente. Se obtuvo una envoltura de embutidos flexible y transparente.

EJEMPLOS XVIII-XXV

20 Se repitió el procedimiento seguido en el Ejemplo XV, con las variaciones que se indican en la Tabla I que figura seguidamente. En todos los casos se obtuvieron tubos expandidos que eran transparentes y flexibles.

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>XVIII</u>	<u>XIX</u>	<u>XX</u>	<u>XXI</u>	<u>XXII</u>	<u>XXIII</u>	<u>XXIV</u>	<u>XXV</u>
Gluten de trigo (Pro-80)	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.
Glicerina	50 g.	50 g.	25 g.	50 g.	50 g.	50 g.	50 g.	50 g.
Agua	64 ml.	64 ml.	64 ml.	32 ml.	—	84 ml.	84 ml.	82 ml.
Sulfito sódico	—	—	0,5 g.	0,5 g.	—	0,5 g.	—	0,5 g.
Nitrito sódico	—	0,5 g.	—	—	—	—	—	—
Bisulfito sódico	0,5 g.	—	—	—	—	—	0,5 g.	—
Hidroxido sódico 6N	—	—	—	—	—	—	—	2 ml.
Hidroxido amónico 6N	20 ml.	20 ml.	20 ml.	20 ml.	84 ml.	—	—	—
Velocidad del tornillo (rpm)	110	95	65	102	40	76	76	26
Temp. de la 1ª zona, °C	50	50	50	50	47	47	47	44
Temp. de la 2ª zona, °C	127	134	137	142	105	111	121	110
Temp. de la 3ª zona, °C	110	132	130	124	129	138	140	136

EJEMPLO XXVI

Se preparó tubo según el método indicado en el Ejemplo XV, excepto que se utilizó 1,5 g. de ácido ascórbico en lugar del sulfito sódico. La composición pre-mezclada era menos pegajosa que la obtenida en el Ejemplo XV, y tenía una calidad semejante a un gel. Con esta mezcla se formó una masa plástica y se sometió a extrusión, a una velocidad del tornillo de 40 rpm., siendo las temperaturas de las respectivas zonas de calentamiento de 50° C, 135° C y 132° C, formandose una película tubular flexible, transparente.

EJEMPLO XXVII

Se preparó tubo según el método del Ejemplo XV, excepto que se incluyó una cantidad adicional de 1,5 g. de sulfito sódico, y que 28 ml. de agua del Ejemplo XV se reemplazaron con etanol del 95 %. La extrusionadora se hizo funcionar a una velocidad del tornillo de 40 rpm., y a temperaturas de 50° C, 120° C y 100° C, en las tres zonas de calentamiento, respectivamente. El tubo así preparado era transparente y flexible.

EJEMPLO XXVIII

Se preparó tubo, según el método del Ejemplo XV, excepto que se utilizaron 20 g. de aislado de soja (Promina R) para reemplazar a 20 g. de los 100 g. de glúten de trigo, y excepto que se utilizaron 33 g. de glicerina en lugar de 50 g. La extrusionadora se hizo funcionar a una velocidad del tornillo de 55 rpm., y a temperaturas de 47° C,

125^o C y 135^o C, respectivamente, en las tres zonas de calentamiento. El tubo así preparado era flexible pero mas opaco que el del Ejemplo XV.

EJEMPLO XXIX

5

Se preparó tubo según el método del Ejemplo XV excepto que no se incluyó glicerina en la mezcla de glúten de trigo. La extrusora se hizo funcionar a una velocidad del tornillo de 95 rpm., y a temperaturas de 67^o C, 10 135^o C y 131^o C, respectivamente, en las tres zonas de calentamiento. El tubo obtenido de la extrusión se sumergió durante dos minutos en un baño plastificante que estaba constituido por 20 g. de glicerina en 80 ml. de etanol del 76 %, y se secó al aire. El tubo era fuerte, transparente 15 y flexible.

EJEMPLO XXX

Se trataron cien gramos de glúten de trigo (Pro-80), mezclandoles con 10 ml. de agua, calentando la 20 mezcla resultante en un autoclave a 121^o C, durante 10 minutos, secando la mezcla y moliendo el glúten de trigo seco. El glúten de trigo así tratado se empleó para preparar películas tubulares, según el método utilizado en el Ejemplo XV. La composición pre-mezclada era desmenuzable y 25 granular, mas que pegajosa. Las propiedades de las películas tubulares eran las mismas que las de las preparadas en el Ejemplo XV. Resultados igualmente buenos han sido obtenidos, como en este Ejemplo, en los casos en que no se añadió agua, antes del calentamiento en autoclave del glúten.

EJEMPLO XXXI

Se repitió el Ejemplo XXX, excepto que se utilizaron 85 g. del glúten de trigo seco y 15 g. de zeína de maiz, se emplearon 33 g. de glicerina en lugar de 50 g., el
5 tornillo de la extrusionadora se hizo funcionar a 26 rpm. y las temperaturas de las zonas de calentamiento fueron 40^o C, 119^o C y 132^o C, respectivamente. El tubo tenía buenas propiedades, semejantes a las del tubo del Ejemplo XXX.

10

EJEMPLO XXXII-XLI

Se repitió el procedimiento del Ejemplo XV, con las variaciones que se indican en la Tabla II que figura a continuación. En todos los casos se obtuvieron tubos o envolturas, expandidos, que tenían buenas propiedades.

TABLE II

Ejemplo	XXXII	XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII	XXXVIII	XXXIX	XL	XLI
Glúten trigo (Pro-80)	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.	100 g.
Agua	64 ml.	64 ml.	64 ml.	64 ml.	64 ml.	64 ml.	64 ml.	64 ml.	64 ml.	64 ml.
Sulfito sódico	---	0,5 g.	0,5 g.	0,5 g.	0,5 g.	0,5 g.	0,5 g.	---	---	---
Cisteamina	0,5 g.	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Sulfito amónico	---	---	---	---	---	---	---	0,5 g.	---	---
Merceptoetanol	---	---	---	---	---	---	---	---	0,5 g.	---
L-cisteina HCl	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,5 g.
Glicerina	33 g.	---	---	---	---	---	---	33 g.	33 g.	33 g.
Diglicerina	---	50 g.	33 g.	---	---	---	---	---	---	---
1,2,6-Hexanotriol	---	---	---	50 g.	33 g.	---	---	---	---	---
Trietanolamina	---	---	---	---	---	33 g.	---	---	---	---
Propilenglicol	---	---	---	---	---	---	33 g.	---	---	---
Hidróxido amónico 6N	20 ml.	20 ml.	20 ml.	20 ml.	20 ml.	20 ml.	20 ml.	20 ml.	20 ml.	20 ml.
Velocidad del tor- nillo (rpm)	55	55	55	120	55	76	55	55	55	55
Temp.de la 1ª zona°C	42	42	42	42	42	42	47	50	48	45
Temp.de la 2ª zona°C	112	112	112	112	112	112	112	112	113	111
Temp.de la 3ª zona°C	135	135	135	135	135	135	134	135	133	135

EJEMPLO XLII

Se mezcló completamente una solución de 0,25 g. de Na_2SO_3 en 32 ml. de H_2O , 10 ml. de NH_4OH 6N y 16,5 g. de glicerina, con 50 g. de colágeno microcristalino (Avitene
5 H). Con esta mezcla se formó una masa plástica y se sometió a extrusión utilizando una extrusora Brabender, funcionando el tornillo a 76 rpm. Las temperaturas en las tres zonas de calentamiento eran de 40°C , 115°C y 144°C , respectivamente. La masa plástica se extrusionó a través de la
10 boquilla de salida anular de 0,50 mm. y que tenía 12,7 mm. de diámetro, utilizada en el Ejemplo I, en aire a presión atmosférica y temperatura ambiente (unos 24°C). El tubo resultante tenía paredes gruesas y un aspecto áspero.

EJEMPLO XLIII

15

Se repitió, esencialmente, el Ejemplo XLII, excepto que no se utilizó el sulfito sódico, la cantidad de glicerina se redujo a 5 g. y las temperaturas de la segunda y tercera zonas de calentamiento fueron 75°C y 130°C ,
20 respectivamente. El tubo resultante tenía, esencialmente, las mismas propiedades que las del tubo del Ejemplo XLII.

EJEMPLO XLIV

Se repitió esencialmente el Ejemplo XLII, excepto
25 to que el sulfito sódico y el hidróxido amónico no fueron utilizados, que la cantidad de H_2O se aumentó a 42 ml. y que las temperaturas de la segunda y tercera zonas fueron de 120°C y 153°C . El tubo tenía esencialmente las mismas propiedades que en el Ejemplo XLII.

EJEMPLO XLV

Se repitió esencialmente el procedimiento seguido en el Ejemplo XLII, utilizando una solución de 3 g. de Na_2SO_3 en 400 ml. de NaOH 0,5 N y 300 g. de aislado de soja (Promine D, que puede adquirirse en la Central Soya, y que contiene, aproximadamente, 96 % en peso de proteína). Las temperaturas de las zonas de calentamiento fueron 105° C, 120° C y 120° C., respectivamente. Se formó un tubo continuo y cada tubo fué capaz de ser expandido lateralmente. El tubo tenía menos resistencia que los tubos preparados a partir de las masas plásticas de queratina y glúten. Además, se hizo quebradizo al secar, dado que la masa plástica no incluía un plastificante.

15

EJEMPLO XLVI

Se repitió el Ejemplo XLV, excepto que se añadieron 120 g. de glicerina antes de la formación de la masa plástica y de la extrusión. Se obtuvo, como en el Ejemplo XLV, un tubo que permanecía flexible después del secado.

20

EJEMPLO XLVII

Se repitió el Ejemplo XLVI, excepto que los 400 ml. de NaOH 0,5 N, se reemplazaron por 350 ml. de H_2O y 50 ml. de NH_4OH 6 N. Se formó un tubo bueno, que tenía un color más pálido que el del Ejemplo XLVI.

25

EJEMPLO XLVIII

Se mezcló completamente, una solución de 2,8 g. de Na_2SO_3 en 90 ml. de H_2O , 56 ml. de NH_4OH 6 N y 92 g. de

30

glicerina, con 280 g. de proteína de hoja. Con esta mezcla se formó una masa plástica y se sometió a extrusión utilizando una extrusora Brabender, cuyo tornillo funcionaba a 30 rpm. Las temperaturas en las tres zonas de calentamiento fueron 40° C, 95° C y 93° C. La masa plástica se extrusionó a través de una boquilla de salida anular de 0,25 mm., que tenía un diámetro de 12,7 mm., en aire, a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se formó un tubo continuo, cuyo diámetro pudo aumentarse ligeramente, antes de la ruptura de la película insuflando aire en el tubo. La proteína de hoja, utilizada como sustancia de partida, se preparó como sigue: Se molieron finamente y se redujeron a una mezcla pastosa en NaOH 0,5 N, con un contenido en sólidos del 25 %, aproximadamente, hojas de alfalfa congeladas.

15 La mezcla pastosa resultante se dejó en reposo durante la noche y después se homogeneizó a 2.500 rpm. en un homogeneizador Mantax-Gaulin. Después que se separó el líquido por centrifugación, se ajustó a pH 4 con HCl diluido. El precipitado resultante se recogió por decantación y filtración.

20 Una vez seco, el material tenía un contenido en proteína del 85 % en peso, aproximadamente.

Como se ha indicado, los artículos moldeados encuentran una utilización especial como materiales de envasado comestibles, para diversos alimentos. Las envolturas tubulares pueden embutirse o rellenarse con cualquiera de las composiciones cárnicas conocidas, utilizadas en la preparación de embutidos, salchichas, y preparados semejantes.

Ha de entenderse que la Invención no se limita a los detalles exactos de operación o las composiciones exactas mostradas o descritas, ya que resultarán evidentes

30

a los expertos en la materia modificaciones obvias, y la invención queda limitada, sólomente, por la extensión de las Reivindicaciones que se acompañan.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 18 de septiembre de 1.969 con el número 859.214, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

12.- Un procedimiento de preparación de un artículo proteínico moldeado, que comprende: (1) formar una masa plástica relativamente homogénea, acuosa, extrusionable, mezclando y calentando una composición constituida esencialmente por (a) una sustancia proteica que comprende, al menos, 50 % en peso, aproximadamente, de un material proteínico simple, en partículas, coagulable sin calor, y (b) un líquido que comprende agua, en donde la proporción en peso de proteína a líquido está comprendida entre 1 : 4 y 6 : 1, aproximadamente, tanto la sustancia proteica como el material proteínico simple tienen contenidos proteínicos del 65 % en peso, por lo menos, aproximadamente, y la composición se calienta a temperaturas de unos 70° C, por lo menos, pero inferiores a la temperatura de descomposi-

ción de la proteína contenida en ella; y (2) extruir la masa plástica en un medio gaseoso para formar el artículo protéico moldeado, sustancialmente exento de huecos.

2.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición contiene también un auxiliar de extrusión, seleccionado entre agentes reductores y bases, o sus combinaciones.

3.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el auxiliar de extrusión es un agente reductor y tal agente reductor se encuentra presente en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en peso, aproximadamente, basada en el peso de la proteína en la composición.

4.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente reductor es sulfito sódico.

5.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente reductor es sulfito amónico.

6.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el auxiliar de extrusión es una base y tal base se encuentra presente en una cantidad de 0,1 a 45 % en peso, aproximadamente, basada en el peso de la proteína en la composición.

7.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la base es un hidróxido soluble en agua.

8.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el hidróxido soluble en agua es hidróxido amónico.

9.^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el líquido contiene también, un alcohol alifático monohidroxilado de menos de unos 10 átomos de carbono, en una cantidad suficiente para aumentar la capacidad de dis-

persión de la proteína en la masa plástica.

10².- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el alcohol contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5 11².- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el alcohol es etanol y el mismo se emplea en una cantidad de hasta 95% en volumen, aproximadamente, del líquido.

10 12².- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la totalidad de la sustancia proteica es el material proteínico simple, en partículas, coagulable sin calor.

15 13².- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el material proteínico tiene un contenido en proteína de, por lo menos, 75% en peso, aproximadamente.

14².- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la composición contiene también un plastificante en una cantidad suficiente para aumentar la flexibilidad del artículo proteínico moldeado.

20 15².- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que el plastificante es glicerina y la misma se encuentra presente en una cantidad de hasta el 50% en peso, aproximadamente, de la proteína.

25 16².- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el artículo proteínico moldeado se trata, además, poniendo en contacto el mismo con una solución acuosa de un plastificante.

17².- Un procedimiento según la reivindicación 16, en el que el plastificante es glicerina.

30 18².- Un procedimiento según la reivindicación

2, en el que la masa plastica se extruye a través de una boquilla de salida anular para formar un tubo.

19^o.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la masa plástica se extruye a través de una boquilla de salida, de cinta, para formar una película.

20^o.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la masa plástica se calienta a temperaturas comprendidas entre 70 y 190°C, aproximadamente, antes de su extrusión.

21^o.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el medio gaseoso es aire, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

22^o.- Un procedimiento de preparación de un artículo proteínico moldeado en particular, de una envoltura tubular para embutidos y productos similares, que comprende: (1) Formar una masa plástica, relativamente homogénea, acuosa, extrusionable, mezclando y calentando una composición que consta esencialmente de una sustancia proteica constituida por un material proteínico simple, en partículas, coagulable sin calor, que tiene un contenido en proteína de 75% en peso, por lo menos, agua y un agente reductor, en la que la relación en peso de proteína a agua está comprendida entre 1:4 y 6:1, el agente reductor se encuentra presente en una cantidad de 0,1 a 5,0% en peso, aproximadamente, basada en el peso de la proteína y la composición se calienta a temperaturas comprendidas entre unos 70 y 190°C; y (2) extruir la masa, a través de una boquilla de salida anular, en un medio gaseoso para formar la envoltura y tubular, sustancialmente libre de huecos.

23^o.- Un procedimiento según la reivindicación

22, en el que la composición contiene también un plastificante y una base en una cantidad de 0,1 a 45% en peso, aproximadamente, basada en el peso de la proteína.

5 24^a.- Un procedimiento según la reivindicación 23, donde el plastificante es glicerina, la base es hidróxido amónico, el agente reductor es sulfito sódico y el medio gaseoso es aire a temperatura ambiente y presión atmosférica.

10 25^a.- Un procedimiento según la reivindicación 24, en el que la envoltura tubular tiene un diámetro interior de 5 a 100 mm. aproximadamente, y un espesor de pared de 0,006 a 1,25 mm.

15 26^a.- Un procedimiento según la reivindicación 25, en el que la envoltura tubular se expande lateralmente hasta 1 a 10 veces, aproximadamente, el diámetro inicial de la misma, introduciendo un medio gaseoso en el interior de dicho tubo, bajo presión suficiente para producir tal expansión.

20 27^a.- Un procedimiento de preparación de un artículo proteínico moldeado.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 ENE 71

Madrid,

P.A.

