

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NÚMERO	463665	(10) A3
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INTRODUCCION

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL D01F
--------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO CON SU DISPOSITIVO DE REALIZACION PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES DE COLAGENO"
--

(69) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente francesa número 1 596 789 del 27 de Noviembre de 1.968
--

(71) SOLICITANTE (ES) CENTRE TECHNIQUE DU CUIR

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 181, avenue Jean-Jaurés - LYON 7ème - Rhône - Francia
--

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES) CENTRE TECHNIQUE DU CUIR

(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.
--

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento y a un aparato para la preparación de dispersiones y gels de colágeno que deban ser utilizados bajo la forma de hilos, filamentos, crines, películas, hojas uniformes y todos los demás productos análogos:

5. Las proteínas fibrosas, entre las cuales se encuentra el colágeno, pueden ser solubilizadas o puestas en forma de dispersión en agua o en ciertos disolventes orgánicos, según métodos ahora bien conocidos. La preparación de soluciones o de dispersiones de estas proteínas requiere el conocimiento bien definido de su estructura y principalmente de su carácter anfótero. La presencia conjuntamente de agrupaciones ácidas carboxílicas y de agrupaciones básicas aminadas confiere al colágeno y a las proteínas fibrosas cargas eléctricas positivas y negativas que, según su número, se anulan para un cierto valor de pH, llamado "punto isoeléctrico". Para el colágeno, este valor se sitúa entre 5 y 6,5 según sea la edad, la raza o el estado fisiológico del órgano que lo contiene. En la mayor parte de los casos, la puesta en solución o dispersión de colágenos en agua o en un disolvente orgánico se realiza por medio de agentes químicos minerales u orgánicos, ácidos o básicos, que desplazan en un sentido o en otro el equilibrio de las cargas eléctricas positivas o negativas.

25. Un tratamiento de esta clase es acompañado de una hinchazón más o menos pronunciada de las moléculas de proteína, debida a la atracción de las moléculas de agua por las cargas eléctricas puestas en libertad, y de una visco-

sidad que puede ser grande. Debido a este hecho, las concentraciones para las cuales el colágeno puede ser dispersado o solubilizado son relativamente débiles, aproximándose generalmente al 1%. Además, la purificación de las soluciones o de las dispersiones, frecuentemente, no puede ser realizada más que a concentraciones inferiores al 1%.

- Por lo demás, la utilización del colágeno bajo la forma de artículos transparentes, exentos de burbujas de aire, tales como hilos, crines, películas, o cualquier otro producto análogo, requiere que sean obtenidas dispersiones o gels de mayor concentración, que van del 1 al 5% en un medio acuoso y del 1 al 15% en los disolventes orgánicos. La preparación de dispersiones de esta clase, de concentración variable, no puede hacerse más que con una agitación vigorosa, que asegure una buena homogeneización y esto tiene como consecuencia la introducción de aire en forma de emulsión más o menos fina. La cantidad de aire introducida y la estabilidad de la emulsión son generalmente funciones crecientes de la concentración del colágeno. A título indicativo, dispersiones de colágeno teniendo una concentración próxima al 3% tienen una estabilidad correcta para un contenido máximo de aire emulsionado del orden del 20%.

- La eliminación del aire incluido en dispersiones o gels de colágenos destinados a la obtención de artículos transparentes homogéneos como hilos o películas, ofrece pues numerosas dificultades que van en aumento con la concentración de colágeno. Si para los contenidos de proteína inferiores al 1%, un sencillo reposo, por ejemplo de algunas horas, es suficiente para eliminar las burbujas de aire, no su-

cede lo mismo para las concentraciones que alcancen el 2 a 5%. Es entonces necesario operar bajo un vacío bastante fuerte y con una fuerte agitación durante tiempos más o menos largos, que dependen simultáneamente del contenido de protei-

5. nary de la viscosidad de la dispersión. Estas se conducen de modo diferente según sea la naturaleza del disolvente, según se trate de agua o de disolvente orgánico.
10. Por otra parte, la preparación de artículos de colágeno esponjosos puede ser realizada partiendo de dispersiones o de gels de colágeno. Frecuentemente se ha preconizado el empleo de técnicas que recurran al socado con frío bajo vacío, tal como la liofilización, pero es posible también obtener tales artículos, particularmente esponjas o hilos esponjosos, por medio de dispersiones o de gels de gran contenido de burbujas de aire. En tales casos no es necesario o indispensable la adición de productos llamados "porómeros" que, por descomposición física o química, producen un desprendimiento gaseoso que se traduce por la inclusión de burbujas de gas en las dispersiones o en los gels utilizados y que presentan el inconveniente, para ciertas aplicaciones, de quedar presentes en los artículos acabados. El mismo resultado puede ser obtenido con aire comprimido o con un gas, como el oxígeno, el nitrógeno o cualquier otro gas inerte frente a la proteína. En tal caso, la introducción homogénea de burbujas de aire o de gas deben ser controlada perfectamente por la presión y la solubilidad del gas, así como por la naturaleza y la temperatura de las dispersiones.
- 15.
- 20.
- 25.

Dado el comportamiento del colágeno en el agua o en los disolventes orgánicos, resulta frecuentemente difícil

- obtener dispersiones o gels perfectamente homogéneos que tengan una viscosidad relativamente estable. Además, la introducción o la eliminación de burbujas de aire de modo adecuado no puede ser siempre controlada de modo satisfactorio, y esto tiene una gran importancia para el tipo de aplicación ulterior buscado.
- 5.

- La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes. Para este fin, se refiere a un procedimiento y a un aparato para la preparación de dispersiones, de gels y de soluciones de proteínas, y más particularmente de colágenos.
- 10.

- Este procedimiento consiste en preparar una suspensión de fibras de colagénicas, húmedas o secas, regeneradas o tomadas del estado nativo, en agua o en un disolvente orgánico,
- 15.

- en introducir esta suspensión en el aparato de dispersión por medio de vacío,

- en crear una presión determinada en la cámara de tratamiento,

20. - en transformar la suspensión en dispersión o gel homogéneo por acidificación controlada por medio de un ácido mineral u orgánico,

- y, eventualmente, en añadir a las dispersiones o gels obtenidos los agentes químicos necesarios para las transformaciones ulteriores o correspondientes a los productos acabados que se deseen, como colorantes, materias grasas, plastificantes, agentes curtientes, antisépticos, resinas sintéticas o naturales.
- 25.

Todas estas operaciones pueden ser realizadas ya

sea sucesivamente, ya sea simultáneamente, en el mismo aparato y en un tiempo relativamente corto.

- La presión creada en la cámara de tratamiento puede ser subatmosférica, si se quieren eliminar las burbujas de aire por medio del vacío y bajo agitación, e inversamente, sobreatmosférica si se desea introducir aire a presión.
- 5.

El aparato utilizado comprende un reactor de tipo industrial, resistente al vacío o a la presión, teniendo preferentemente una forma cilíndrica, de eje vertical, constituido en su parte inferior por una tubería, provista de una válvula de vaciado y provisto en su parte superior de un reborde alrededor del cual hay adaptado un dispositivo de apriete adecuado para permitir la fijación de una tapa rígida que comprende:

10.

15. - una junta elástica que asegura la unión estanca entre la tapa y el reactor anteriormente citados,

- tres tuberías de distintos diámetros, que desembocan en la cámara de tratamiento, y destinadas respectivamente a la introducción de la suspensión del colágeno y de los agentes reactivos y a la aplicación del vacío y del aire comprimido.

20.

- y un eje vertical montado sobre dos cojinetes coaxiales, que atraviesa la tapa a través de un aro de estanquidad y unido, por una parte, al eje de un motor eléctrico de corriente trifásica de dos velocidades de rotación, y por la otra parte a un eje de turbina dispersora de acero inoxidable y alojado en el interior de la cámara de tratamiento. Preferentemente, la tapa descansa sobre un soporte trípode más largo que el reactor, que permita que éste sea

25.

eventualmente bajado para operaciones de mantenimiento.

De todos modos, la invención será mejor comprendida por medio de la descripción que sigue, reforzada al plano esquemático adjunto, representando a título de ejemplo no limitativo, una forma de realización de este aparato.

5.

La figura 1 es una vista en planta, desde arriba, de este aparato;

La figura 2 es una vista en sección axial según 2-2 de la figura 1;

10.

La figura 3 es una vista en sección transversal según 3-3 de la figura 2;

La figura 4 ilustra los programas comparados del gel de colágeno desaireado y aireado, de una misma concentración.

15.

Este aparato comprende un reactor 1, de tipo industrial, realizado con un material resistente simultáneamente al vacío y a la presión, tal como el vidrio templado, el acero inoxidable o cualquier otro material metálico o plástico anticorrosión. Es de forma cilíndrica, pero puede adoptar

20.

cualquier otra forma que asegure una excelente resistencia a la acción del vacío o de la presión. En la parte inferior de este reactor 1, está fijada una tubería 2 provista de una válvula de vaciado 3. La tapa 4 es hecha solidaria del reactor 1 por medio de una junta elástica 5 que asegura la estan-

25.

queidad y por medio de un dispositivo de apriete clásico 6. La turbina de dispersión 7 y su eje 7a de acero inoxidable, están fijados sobre el motor 8 por medio de un manguito cónico 9. El eje 8 está montado sobre dos rodamientos cónicos 10, estando asegurada la estanqueidad en el paso del eje a

través de la tapa 4 por una junta constituida por una anilla de grafito 11. El conjunto, ejes 7a, 8 y turbina 7 está accionado por un motor eléctrico para corriente trifásica 12 de dos velocidades de rotación, 1500 y 3000 revoluciones por minuto, unido al eje 8 por una unión de acoplamiento elástico 13.

La tapa 4 lleva, además, tres tuberías 14, 15 16 de distintos diámetros y equipadas con válvulas 14a, 15a, 16a, para las operaciones, respectivamente, de introducción de las suspensiones fibrosas y de los reactivos y de aplicación del vacío y del aire comprimido. Todas las piezas en contacto directo con las dispersiones de colágeno están realizadas en acero inoxidable. El conjunto reactor-tapa está montado sobre un soporte trípode 17, antivibratorio, que permite el fácil mantenimiento del reactor.

El procedimiento y el funcionamiento del aparato para la preparación de dispersiones o de gels de colágeno exentos de burbujas de aire y destinados a la obtención ulterior de artículos transparentes y homogéneos es el siguiente:

El reactor 1 estando cerrado por su parte superior por la tapa 4 estanqueizada, una suspensión de fibras de colágeno en agua o en un disolvente orgánico, de concentración deseada, es introducida en el reactor 1 situado bajo depresión o presión negativa, por medio del vacío a presión subatmosférica, por la tubería 14, habiéndose realizado un vacío de aproximadamente 25 mm de mercurio en el aparato a través de la tubería 15, por medio de una bomba de gran capacidad, y la suspensión es agitada a poca velocidad (1500 revolucio-

nos por minuto) por medio de la turbina dispersora 7. Se desarrolla una espuma abundante como consecuencia de la eliminación de las burbujas de aire. Esta operación dura tan sólo unos pocos minutos.

5. La agitación es entonces parada y, siempre con presión subatmosférica, se introduce por la tubería 14 una solución de ácido mineral u orgánico, como el ácido clorhídrico, el ácido fórmico, el ácido cítrico, el ácido acético, el ácido láctico o cualquier otro ácido cuya concentración esté bien definida.

10. El aparato es nuevamente situado bajo vacío y la dispersión es agitada a gran velocidad (3000 revoluciones por minuto) durante algunos minutos. La viscosidad del medio aumenta considerablemente por la transformación de la suspensión en dispersión.

15. Cuando ha terminado la solubilización, lo que no requiere más que algunos minutos con agitación y con un vacío próximo a los 25 mm de mercurio, la agitación es parada y se corta la producción de vacío mediante el cierre de la válvula 15a. El aparato es entonces colocado bajo presión con aire comprimido y la dispersión homogénea es evacuada por la válvula de vaciado 3.

20. Para permitir la introducción de materiales fibrosos y de los reactivos por la tubería 14, la válvula 14a es una válvula de tres vías. La dispersión del colágeno puede ser entonces filtrada de modo continuo sobre una tola metálica inoxidable y almacenada en una cuba donde efectúa una maduración durante algunas horas, la cual le confiere las características de un gel.

El procedimiento y el aparato para la preparación de dispersiones o de gels de gran contenido de aire y destinados a la obtención ulterior de artículos esponjosos es el siguiente:

5. El reactor 1 estando cerrado como anteriormente, una suspensión de fibras de colágeno en agua, con la concentración deseada, es introducida en el reactor 1 bajo depresión por la tubería 14. La suspensión es agitada a pequeña velocidad durante algunos minutos por medio de la turbina dispersora 7 y se introduce, siempre bajo depresión, y por la misma tubería, una solución de ácido mineral u orgánico de concentración adecuada para obtener una dispersión de composición determinada.

15. El aparato es entonces situado bajo presión por introducción de aire comprimido o de gas inerte en relación con el colágeno, por la tubería 16, y la suspensión es agitada a gran velocidad durante algunos minutos, por medio de la turbina 7. Así que la suspensión se ha transformado perfectamente en dispersión, se para la agitación y la dispersión homogénea, llena de burbujas de gas, es evacuada por la válvula de vaciado 3.

25. La dispersión de colágeno puede ser entonces filtrada de modo continuo sobre una tela inoxidable y almacenada en una cuba donde realiza una maduración de algunas horas. El aire incluido bajo forma de burbujas es repartido de modo uniforme en el seno de la dispersión.

La invención viene ilustrada por los siguientes ejemplos citados a título no limitativo:

Ejemplo 1:

A 375 gramos de fibras de colágeno secas procedentes de piel de vaca, se añaden 13,5 litros de agua, y la suspensión así obtenida es introducida en el reactor de dispersión 1. Después de haber efectuado un vacío de aproximadamente 30 mm de mercurio en el aparato, la suspensión es agitada durante 5 minutos por medio de la turbina dispersora 7 girando a la velocidad de 1500 revoluciones por minuto. Se forma una espuma abundante que desaparece después de 5 minutos de agitación. Se para entonces la agitación y, con depresión, se introduce en el reactor una solución de 30 gramos de ácido acético en 1095 gramos de agua.

Se hace nuevamente el vacío en el aparato y la suspensión es transformada en dispersión por medio de la turbina 7 girando a 3000 revoluciones por minuto durante 10 minutos. Se para entonces la agitación y se corta el vacío.

Se obtienen así 15 kgs de dispersión de colágeno oxenta de burbujas de aire. El contenido de colágeno es del 2,5% y la tasa de ácido está próxima al 0,2%. La viscosidad de la dispersión es de 44,6 poises a la velocidad de resbalamiento de 5,5 segundos⁻¹ como lo ilustra la curva I de la figura 4, que da la fuerza de cizallamiento F en dinas/cm² en función de la velocidad de resbalamiento D en seg⁻¹, según la ecuación:

25.
$$\eta_1 = \cot \alpha_1 = \frac{F_1}{D} = 44,6 \text{ P.}$$

Esta dispersión es almacenada en una cuba de material anticorrosivo, donde es transferida directamente por presión de aire desde el reactor y donde realizará una maduración

durante varias horas.

Ejemplo 2:

Una suspensión de 375 gramos de fibras secas de colágeno, procedentes de piel de vaca en 12 litros de agua es introducida en el reactor de dispersión 1 por puesta bajo depresión de éste. A continuación, el reactor es puesto a una presión de aire de 1 kg/cm² y la suspensión es agitada durante 5 minutos por medio de la turbina 7 girando a 1500 revoluciones por minuto. Se para la agitación y se extrae la presión de aire.

Una solución de 75 gramos de ácido láctico en 2550 gramos de agua es entonces introducida en el reactor y éste es puesto otra vez bajo una presión de aire de 1 kg/cm². La suspensión es transformada en dispersión aireada por agitación durante 10 minutos, a una velocidad de 3000 revoluciones por minuto. Las burbujas de aire se distribuirán uniformemente en el seno de la dispersión y, cuando ésta sea homogénea, se para la agitación.

Se obtienen así 15 Kgrs de una dispersión aireada de colágeno cuyo contenido de ácido es de 0,5%. Para una concentración de colágeno igual a 2,5%, la densidad de la dispersión es de 0,80 y su viscosidad es de 37 poises a la velocidad de deslizamiento de 5,5 seg⁻¹; como lo ilustra la curva II de la figura 4, que traduce la ecuación.

25.

$$\eta_2 = \cot \alpha_2 = \frac{F_2}{D} = 37,7 \text{ P.}$$

Esta dispersión puede ser entonces almacenada en una cuba por medio de una sencilla transferencia bajo presión

de aire. La viscosidad de esta última dispersión es menor como lo ilustra la figura 4, que la de una dispersión de concentración análoga, pero oxenta de burbujas de aire.

- Los topos 18 son pivotantes y deslizables sobre
5. los pies del trípode 17, de modo a permitir el soporte del reactor 1 y su liberación de la tapa 4.

= . =

REIVINDICACIONES
=====

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.
- 10.

- 1.- Procedimiento con su dispositivo de realización para la preparación de dispersiones de colágeno, caracterizado porque comprende la formación de una suspensión de fibras colagónicas, húmedas o secas, regeneradas o tomadas en estado
15. nativo, en agua o en un disolvente orgánico, introduciéndose esta suspensión en el aparato de dispersión por medio de vacío, creando en la cámara de tratamiento una presión determinada, y en transformar la suspensión en dispersión o gel homogéneo por acidificación controlada por medio de un ácido
20. mineral u orgánico y añadiendo eventualmente a las dispersiones o geles obtenidos los agentes químicos necesarios para las transformaciones ulteriores o los correspondientes a los productos acabados que se desea obtener, tales como colorantes,
25. materias grasas, plastificantes, agentes curtientes, anti-sépticos, resinas naturales o sintéticas.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que si se desea eliminar las burbu-

ME

jas de aire por vacío, la presión creada en la cámara de tratamiento es subatmosférica.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el caso de desearse introducir aire a presión en el material, la presión creada en la cámara de tratamiento es sobreatmosférica.
- 5.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el dispositivo para su realización comprende un reactor de tipo industrial, resistente al vacío o a la presión, que tiene, preferentemente, una forma cilíndrica, de eje vertical, cerrado en su parte inferior por una tubería provista de una válvula de vaciado y provisto en su parte superior de un reborde plano alrededor del cual está adaptado un dispositivo de apriete, adecuado para permitir la fijación de una tapa rígida provista una junta elástica que asegura la unión estanca entre la tapa y el reactor anteriormente citados, tres tuberías de distintos diámetros, que desembocan en la cámara de tratamiento y destinadas, respectivamente, a la introducción de la suspensión de colágeno y de los reactivos, y a la aplicación del vacío y del aire comprimido, y un eje vertical montado sobre cojinetos coaxiales que atraviesa la tapa a través de un anillo de estanqueidad y unido, de una parte por medio de una junta de acoplamiento elástico, al eje de un motor eléctrico para corriente trifásica de dos velocidades de rotación, y por la otra parte, a un eje provisto de una turbina dispersora de acero inoxidable, alojado en el interior de la cámara de tratamiento.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en el dispositivo para su realización por el hecho

ME

de descansar la tapa sobre un soporte de trípode más largo que el reactor, permitiendo que éste pueda ser bajado eventual-
tamente para operaciones de mantenimiento.

5. 6.- Procedimiento con su dispositivo de realización para la preparación de dispersiones de colágeno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

10.

Madrid, a 28 OCT. 1977

p.a.

p.p.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JOSÉ F. NIETO

mpc.

m/c

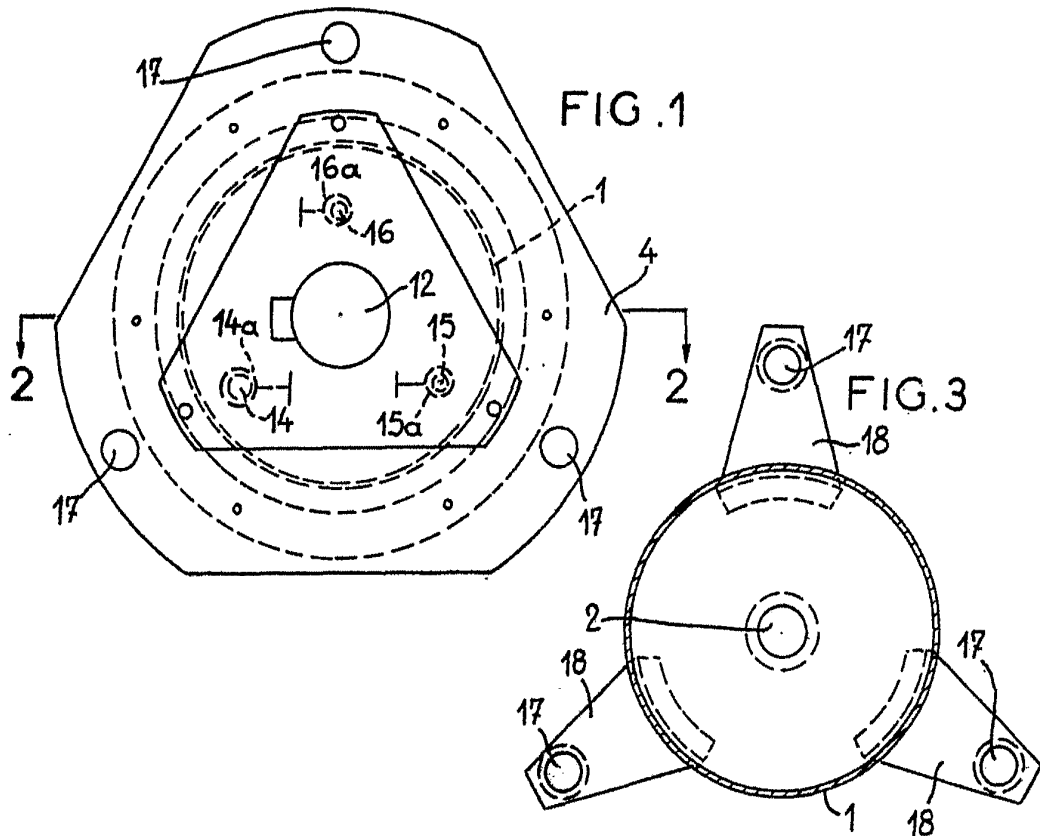
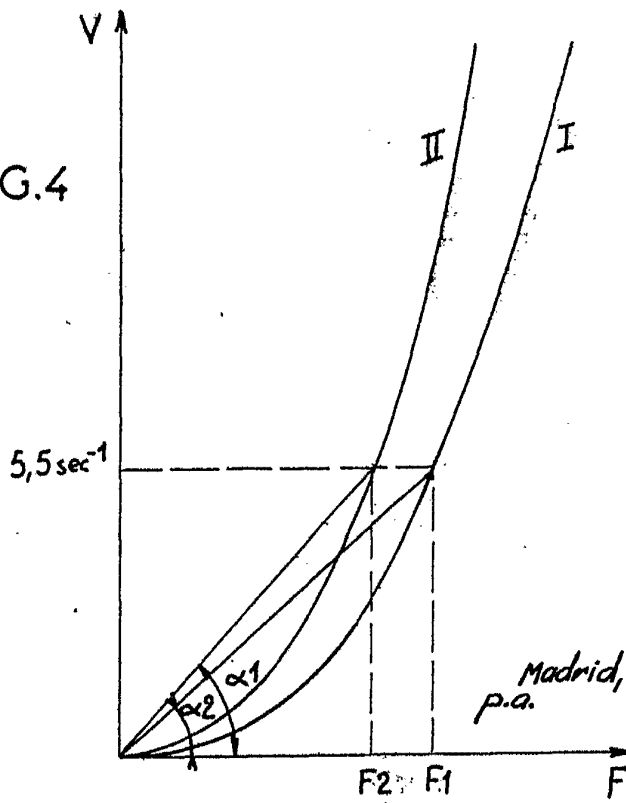


FIG. 4



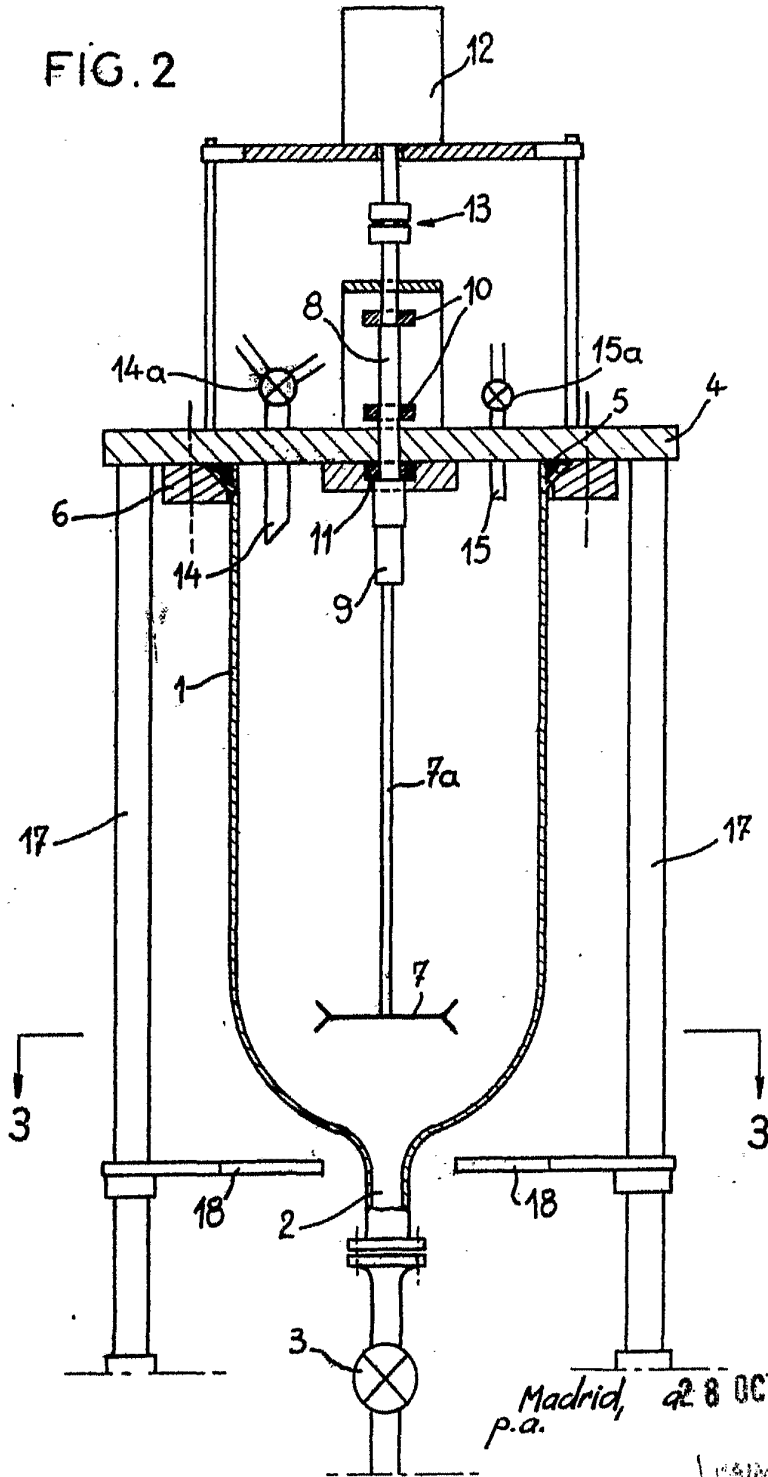
Madrid,
p.a.

2-8 OCT. 1977

p.p. JAIME ISERN

Elaborador: JOSE F. NIETO

FIG. 2



Madrid, 28 OCT. 1977
p.a.

PAUME ISENN

Firmado: JOSE F. NIETO