



20 DIC. 1978 ES

11	NÚMERO	471176	10	A1
21	FECHA DE PRESENTACION	27.6.78		

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

A1 471176 790116 A 22 C 13/00

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NÚMERO				
	810.843		28.6.77		EE.UU,

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			A22C		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO MEJORADO PARA LA FABRICACION DE UNA ENVOLTURA TUBULAR PARA ALIMENTOS"	

71	SOLICITANTE (S)	UNION CARBIDE CORPORATION	(FP-11368-SF)
----	-----------------	---------------------------	---------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)	Herman Shin-Gee Chiu
----	---------------	----------------------

73	TITULAR (ES)	
----	--------------	--

74	REPRESENTANTE	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.- 69.223)
----	---------------	--------------------------------	--------------

La presente invención se refiere a métodos de tratamiento de una envoltura tubular o tripa alimenticia para impartir un color ahumado hidrosoluble a la envoltura tubular y también se refiere a la envoltura tratada mejorada resultante, que puede impartir color ahumado a los productos alimenticios procesados dentro de la misma.

En particular esta invención se refiere a un método de recubrimiento de una envoltura alimenticia tubular de celulosa regenerada fibrosa o no fibrosa con una solución acuosa de un aminoácido y un azúcar reductor denominados en adelante reactivos de Maillard no reaccionados, que reaccionan in situ en la envoltura para producir un color castaño ahumado hidrosoluble en la envoltura tubular, que finalmente se transfiere desde la envoltura a la superficie de un producto cárneo encerrado subsiguientemente en ella, dando al producto cárneo un rico color castaño ahumado.

Una modalidad de realización alternativa de la presente invención es recubrir la envoltura directamente con un producto de reacción de Maillard de un aminoácido y un azúcar reductor, eliminando la necesidad de la reacción in situ.

Esta invención también se refiere a envoltura tubular de colágeno tratada por los métodos de esta invención.

Las envolturas alimenticias tubulares son utilizadas extensivamente para el procesamiento de una gran variedad de productos cárneos y otros artículos alimenticios. Las en-

volturas alimenticias son generalmente tuberías de pared delgada de diversos diámetros preparadas por métodos bien conocidos en el arge a partir de materiales reconstituidos, y particularmente derivados de celulosa tales como celulosa regenerada. Las envolturas alimenticias de celulosa también se pueden preparar con láminas continuas fibrosas insertadas en la pared de las mismas, denominándose a tales envolturas comúnmente como "envolturas alimenticias fibrosas". Las envolturas comestibles se pueden preparar a partir de colágeno y se las conoce como "envolturas de colágeno". Los procedimientos típicos para la producción de envoltura de colágeno se revelan en las patentes estadounidenses 3.551.535 emitida el 29 de diciembre de 1970 y 3.782.977 emitida el 1 de enero de 1974, ambas a nombre de W. E. Henderson y otros y la patente estadounidense 3.956.512 emitida el 11 de mayo de 1976 a nombre de T. E. Higgins.

Las muchas diferentes recetas y modalidades de procesamiento que se emplean en la industria de los alimentos procesados para satisfacer los diferentes gustos y hasta preferencias regionales generalmente hacen necesario el uso de envolturas para alimentos con una variedad de características. En algunos casos, por ejemplo, se requiere que las envolturas para alimentos tengan usos multifuncionales en los cuales sirven como recipientes durante el procesamiento de un producto alimenticio encerrado en las mismas y luego también sirven como en-

voltura protectora para el producto terminado. En la industria de la carne procesada, no obstante, las envolturas para alimentos, especialmente aquellas derivadas de la celulosa, usadas en la preparación de muchos tipos de productos cárneos, tales como diversos tipos de salchichas, arrollados de carne, jamones y lo similar, con frecuencia son removidas de alrededor del producto cárneo procesado antes de cortarlas en rebanadas y/o de su envasado final.

El aspecto superficial es un factor importante en la aceptación comercial y por el consumidor de la mayoría de los productos cárneos procesados y una característica común de la mayor parte de las variedades de tales productos comprende el uso del "ahumado" para impartir un característico color castaño a los mismos. Anteriormente, el ahumado de los productos alimenticios generalmente era realizado por los elaboradores de alimentos sometiendo al producto alimenticio a un contacto real con humo en forma gaseosa o de rube. Tales procedimientos de ahumado, sin embargo, han sido considerados insatisfactorios por una variedad de razones que incluyen las ineficiencias y falta de uniformidad de la operación de ahumado. Debido a los inconvenientes experimentados, la tendencia ha sido emplear diversos tipos de soluciones acuosas líquidas de colores ahumados denominadas "soluciones de humo líquido" que han sido desarrolladas y usadas comercialmente por el elaborador de alimentos en el procesamiento de muchos

tipos de carne y otros productos alimenticios.

La aplicación de soluciones de humo líquido a los productos cárneos es llevada a cabo generalmente en una variedad de maneras, incluso la pulverización o la inmersión de un producto alimenticio envuelto o encerrado en la envoltura durante el procesamiento del mismo o por incorporación de la solución de humo líquido en la receta misma. La operación real del ahumado por pulverización o inmersión no es completamente satisfactoria debido a los gastos de equipos y el limitado grado de control que se ha encontrado, y la incorporación de soluciones de humo líquido en la receta cárnea no siempre proporciona el deseado aspecto superficial debido a la dilución de los ingredientes del humo.

También se ha sugerido, como por ejemplo se revela en la patente estadounidense No. 3.330.669 a nombre de Hollenbeck, que la aplicación de una solución viscosa de humo líquido a la superficie interna de una envoltura tubular para alimentos por parte del elaborador de alimentos inmediatamente antes del embutido de la misma con una emulsión de salchicharía da por resultado la preparación de productos alimenticios procesados que exhiben buen color después de su cocción y la remoción de la envoltura.

Sin embargo, hasta ahora, se ha encontrado que la provisión de envolturas para dar un tratamiento o características estructurales especiales al producto alimenticio puede

ser realizada más uniformemente y económicamente por el fabricante de envolturas. Esto resulta especialmente así con el advenimiento y la utilización comercial amplia de equipos automáticos de embutido y procesamiento en la industria de los alimentos procesados.

Se conocen diversos métodos de provisión de envolturas alimenticias con recubrimientos aplicados a una superficie de la misma y se los describe en la bibliografía de patentamiento. Se revela, por ejemplo, en la patente estadounidense No. 3.451.827, un método de pulverización para aplicar una variedad de materiales de recubrimiento sobre la superficie interna de envolturas de pequeño diámetro y en la patente estadounidense No. 3.378.379 a nombre de Shiner y otros, un método de "tarugo" usado para aplicar materiales de recubrimiento a la superficie interna de envolturas de gran diámetro. Si bien se han utilizado tales técnicas y otras para preparar cantidades comerciales de envolturas para alimentos recubiertas, las envolturas preparadas con las mismas se usan, en general para satisfacer requerimientos comerciales particulares y dentro del mejor conocimiento del solicitante, ninguna de las envolturas recubiertas reveladas en el arte es completamente satisfactoria ni está destinada a impartir específicamente color ahumado a productos cárneos procesados dentro de la misma.

En las patentes estadounidenses Nos. 3.360.383 a nombre de Rose y otros, y 3.383.223 y 3.617.312 a nombre de Rose, por

ejemplo, se revelan composiciones de recubrimiento que emplean soluciones de humo líquido en cantidades que son específicamente requeridas para insolubilizar un material proteico tal como la gelatina para preparar envolturas que satisfacen propiedades especiales de adhesión requeridas para usar en el procesamiento de salchichas secas, propiedades que por lo tanto limitarían la adecuación de las mismas para otras aplicaciones de envolturas de salchichería.

La preparación de envolturas tubulares para alimentos que se podrían usar en la fabricación de una variedad de productos alimenticios procesados y le impartirían un color ahumado deseado al producto procesado sería altamente conveniente. Serían especialmente ventajosas las envolturas que se pudieran preparar usando métodos de recubrimiento convencionales y que impartieran el color deseado a productos que han sido privados de su envoltura antes del envasado o cocción final o que se venden con la envoltura sin retirar.

Los colorantes castaños, tales como el Brown HT chocolate, han sido tenidos en cuenta para el tratamiento de la envoltura, pero dicho colorante no se considera seguro para el consumo humano. Una mezcla de colorante color humo, tal como el color humo de Stange, puede ser usada para dar un color ahumado superficial a productos cárneos, pero, a causa de que es una mezcla de colorantes de colorantes rojo y azul primarios, que tienen diferentes solubilidad y difusividad, la coloración

superficial de los productos cárneos se vuelve azulada al difundirse el colorante rojo en el producto cárneo durante el almacenamiento. Así, el color ahumado inestable de Stange no es un agente colorante satisfactorio.

Las deficiencias de los agentes colorantes ahumados mencionados precedentemente han sido superadas por la presente invención, que proporciona un agente colorante ahumado no tóxico, seguro y estable que consiste en un producto de reacción de un azúcar reductor y un aminoácido.

De acuerdo con la presente invención se provee una envoltura tubular para alimentos que es apropiada para impartir color ahumado a productos alimenticios encerrados o procesados dentro de la misma que comprende una envoltura tubular de celulosa para alimentos que tiene incorporada en la misma un producto de reacción de un aminoácido y un azúcar reductor en cantidades especificadas con más detalle más adelante. Se ha descubierto que las envolturas tubulares para alimentos de la presente invención se pueden usar para impartir color ahumado transferible a una amplia variedad de productos cárneos procesados dentro de las mismas sin necesidad de ulteriores operaciones de ahumado por parte del elaborador de alimentos. Además, se ha encontrado que dichas envolturas se pueden preparar en forma de ristras de envoltura fruncidas en las cuales largas extensiones continuas de envoltura tubular para alimentos son plégadas y comprimidas en una forma sustancial-

mente acertada, o como elementos cortos de tubería aplanada.

También se provee de acuerdo con la presente invención una envoltura de colágeno coloreada de humo que comprende una envoltura alimenticia tubular de colágeno que tiene incorporada en la misma un producto de reacción de un aminoácido y un azúcar reductor en cantidades especificadas con más detalle en adelante.

Las envolturas de colágeno coloreadas de humo de acuerdo con esta invención son capaces de impartir color de humo transferible a productos alimenticios tales como productos cárneos, encerrados en las mismas. No obstante, en el uso práctico de las envolturas de colágeno comestibles, una vez que el producto es encerrado en las mismas, la envoltura no es retirada antes del consumo por el hombre, sino que es consumida con el producto cárneo encerrado. Por lo tanto, no es crítica la transferencia del color ahumado de la envoltura de colágeno comestible al producto alimenticio encerrado, o mejor dicho a la superficie de éste, porque en el uso normal, a diferencia del uso de las envolturas de celulosa pelables, el consumidor no verá la superficie real del producto alimenticio. Sin embargo, a diferencia de la transferencia del color ahumado de una envoltura de colágeno comestible, la transferencia del color ahumado de una envoltura de colágeno no comestible al producto alimenticio encerrado es crítica dado que la envoltura no comestible debe ser removida antes del consu-

mo.

También se proporcionan de acuerdo con la presente invención métodos de preparación de envolturas tubulares alimenticias que son apropiadas para impartir color ahumado a los productos encerrados o procesados dentro de las mismas que en una modalidad de realización comprenden una envoltura alimenticia tubular y la aplicación a la misma de una solución acuosa de un azúcar reductor y un aminoácido que se hacen reaccionar in situ dentro de la envoltura de acuerdo con la bien conocida reacción de Maillard. El producto de la reacción de Maillard tiene un color castaño ahumado que es hidrosoluble y se puede transferir a la superficie de un producto cárneo que es subsiguientemente embutido dentro de la envoltura tratada.

Los términos "un producto de reacción" y "producto de reacción de Maillard" tal como se emplean en esta memoria se proponen abarcar cualesquiera y todos los productos de reacción que se forman a partir de la reacción de Maillard, incluyendo cualquier azúcar reductor o aminoácido en exceso estequiométrico, pero excluyendo agua o compuestos de citrato descriptos a continuación.

En una modalidad alternativa de realización de esta invención, el producto de reacción de Maillard es recubierto directamente sobre la envoltura, obviando la necesidad de la reacción in situ.

La coloración castaña indeseada de los alimentos,

tales como el jugo de naranja, debido a la reacción de Maillard entre azúcares reductores y aminoácidos es conocida y se analiza por Wolfrom y otros en "J. Agr. Food Chem.", Vol. 22, No. 5, 1974 en las páginas 796-800. Véase además Greenshields y otros en "Process Biochemistry", Diciembre 1972, pág. 11-16. En "The Science of Meat and Meat Products", J. F. Price y otros, compiladores; 2da. edición; 1971, en las páginas 460-461 se revela que los azúcares reductores causan el oscurecimiento rápido del tocino al freír, lo cual se atribuye a la reacción de Maillard entre la glucosa y grupos amino. Ni Wolfrom y otros, ni Greenshields y otros, ni Price y otros revelan el uso de la reacción de Maillard para colorear las envolturas alimenticias o los productos cárneos encerrados en las envolturas tratadas.

Las envolturas para alimentos de la presente invención se pueden preparar a partir de envolturas tubulares que tienen variadas composiciones, tales como aquellas bien conocidas en el arte como envolturas de celulosa regenerada ya sea con refuerzo fibroso o sin él. Las primeras son conocidas en el ramo como envoltura fibrosa y está reforzada con papel y lo similar. Otras envolturas con color ahumado se pueden preparar por los métodos de esta invención, tales como aquellas fabricadas con derivados de celulosa, colágeno (comestible y no comestible), alginatos, amilosa, alcohol polivinílico insolubilizado (reforzado con fibra o sin reforzar) y lo similar.

Si bien la presente invención se refiere particularmente a envolturas tubulares para alimentos, materiales de envoltura de alimentos en otras formas tales como forma de láminas pueden ser coloreados de humo mediante modificaciones adecuadas de los métodos de tratamiento de esta invención realizadas por quienes son expertos en el arte.

Las envolturas de esta invención se pueden emplear para embutir productos cárneos incluyendo, pero no limitándose a salchichas cocidas, ahumadas, secas o semisecas tales como frankfurters, mortadela, salame, cervelat, Thüringer, y lo similar. Los productos de queso también se pueden embutir en las envolturas de esta invención.

En una modalidad preferida de esta invención que comprende el uso de reactivos de Maillard no reaccionados para recubrir envolturas, cuyos detalles específicos se establecen más adelante, una solución acuosa de por lo menos un aminoácido y por lo menos un azúcar reductor es formada primeramente. Se agrega optativamente a esta solución un compuesto de citrato para aumentar la velocidad de reacción entre el aminoácido y el azúcar reductor. La solución es entonces recubierta sobre una envoltura de gel tubular antes de secar. Durante el secado a temperaturas elevadas la reacción de Maillard se produce entre el aminoácido y el azúcar reductor in situ dentro de la envoltura, para dar a la envoltura terminada un color castaño ahumado. La envoltura de color ahumado

puede entonces ser embutida con un producto alimenticio tal como una emulsión cárnea. El color castaño ahumado de la envoltura transferiráse a la superficie del producto cárneo embutido, de manera que si la envoltura es separada de la carne encerrada en ella después de la cocción u otro procesamiento ulterior bien conocido en el arte, la superficie de la carne tendrá un color castaño ahumado.

En una modalidad preferida de realización de esta invención que comprende el uso directo de un producto de reacción de Maillard para cubrir envolturas, cuyos detalles específicos son establecidos a continuación, una solución acuosa de por lo menos un aminoácido y por lo menos un azúcar reductor es lo que se forma primeramente. Se agrega a esta solución optativamente un compuesto de citrato para aumentar la velocidad de reacción entre el aminoácido y el azúcar reductor. La solución es entonces calentada para hacer reaccionar el aminoácido y el azúcar reductor para formar un producto de reacción de Maillard y luego es calentada adicionalmente para hacer evaporar el contenido acuoso hasta los niveles deseados y si es necesario se rediluye con agua para ajustar la concentración del color antes de la aplicación a la envoltura. La composición de recubrimiento resultante es luego mezclada optativamente con agentes antibloqueantes y espesantes antes de recubrir la envoltura. La composición que contiene el producto de la reacción de Maillard es entonces recubierta sobre la

envoltura para alimento tubular seca dando a la envoltura un color castaño ahumado. La envoltura coloreada de humo puede entonces ser embutida con un producto alimenticio tal como una emulsión cárnea. El color castaño ahumado de la envoltura se transferirá a la superficie del producto cárneo embutido, de modo que si se separa la envoltura de la carne encerrada en ella después de la cocción u otro procesamiento ulterior bien conocido en el arte, la superficie de la carne tendrá un color castaño ahumado.

Muchos son los compuestos amino apropiados para su uso en esta invención. Son ejemplos de los aminoácidos que se pueden emplear en la práctica de la presente invención el ácido aminobutírico, glicina, alanina, arginina y los dímeros y los trímeros de los mismos, y lo similar. También son útiles los derivados de aminoácidos tales como las sales de aminoácidos como el glutamato monosódico y el monohidrócloro de lisina. La invención no está limitada a aquellos aminoácidos o derivados especificados en esta memoria, sino que pueden incluir otros seleccionados por quienes son expertos en el arte. Los aminoácidos o derivados se pueden usar individualmente o como mezclas de diversos aminoácidos, o como mezclas de derivados de aminoácidos, o como mezclas de aminoácidos y derivados de aminoácidos.

Son ejemplos de los azúcares reductores que se pueden emplear en la práctica de esta invención la xilosa, ara-

binosa, dextrosa (d-glucosa) y lo similar. La invención presente no está limitada a aquellos azúcares reductores especificados en esta memoria, sino que puede incluir otros, seleccionados por quienes son expertos en el arte. Los azúcares reductores se pueden usar individualmente o como mezclas de diversos azúcares reductores.

Si se usan reactivos de Maillard no reaccionados a fin de tratar envolturas, entonces la cantidad de solución de tratamiento aplicada a la envoltura es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 miligramos por cada $6,45 \text{ cm}^2$ de pared de envoltura, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente $30 \text{ mg}/6,45 \text{ cm}^2$. Correspondientemente, la cantidad de azúcar reductor aplicada es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente $14,0 \text{ mg}/6,45 \text{ cm}^2$ de pared de envoltura, preferiblemente de aproximadamente $3,7$ a aproximadamente $7,5 \text{ mg}/6,45 \text{ cm}^2$, y el aminoácido aplicado es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente $7,0 \text{ mg}/6,45 \text{ cm}^2$ de pared de envoltura, preferiblemente de aproximadamente 1,3 a aproximadamente $2,7 \text{ mg}/6,45 \text{ cm}^2$.

Si una composición de recubrimiento que contiene un producto de reacción de Maillard es recubierta directamente sobre la envoltura, la cantidad de la composición de recubrimiento aplicada debe ser de aproximadamente 9 a aproximadamente $35 \text{ mg}/6,45 \text{ cm}^2$ de pared de envoltura, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente $20 \text{ mg}/6,45 \text{ cm}^2$, depen-

diendo de que se empleen agentes antibloqueantes y/o espesantes. Correspondientemente, la cantidad de producto de reacción de Maillard aplicado es de aproximadamente 2,7 a aproximadamente 14 mg/6,45 cm² de pared de envoltura, preferiblemente de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 7,0 mg/6,45 cm².

La envoltura que contiene el color castaño ahumado es subsiguientemente embutida con un producto cárneo. El color ahumado se transfiere a la superficie del producto cárneo embutido.

La envoltura de color humo final producida por los métodos de la presente invención debe contener un producto de reacción de Maillard de un aminoácido y un agente reductor a un nivel de aproximadamente 2,7 a aproximadamente 14 miligramos de producto de reacción por cada 6,45 cm² de pared de envoltura, preferiblemente alrededor de 3,5 a aproximadamente 7,0 mg por cada 6,45 cm², a fin de impartir el color humo a un producto alimenticio embutido en la misma.

El nivel preferido de producto de reacción de Maillard en la envoltura que finalmente es transferido a la superficie del producto cárneo embutido depende de las preferencias de color individuales de los consumidores. Algunos preferirían una salchicha de color castaño oscuro mientras que otros, de color castaño más claro.

El método de aplicación de los agentes de tratamiento

para la envoltura se pueden seleccionar entre varias técnicas conocidas, tales como la de "tarugo", que también es conocida como recubrimiento por burbuja (patentes estadounidenses Nos. 3.378.379 a nombre de Shiner y otros, 3.360.383 a nombre de Rose y otros; 3.383.223 a nombre de Rose; y 3.427.169 a nombre de Rose y otros), inmersión (patente estadounidense No. 3.378.379), pulverización (patente estadounidense 3.330.669 a nombre de Hollenbeck) o recubriendo internamente la envoltura mientras que se frunce por el método revelado por Bridgeford en la Reemisión de patente estadounidense 28.281.

El método de tarugo para recubrir el interior de una envoltura comprende el llenado de una porción de la envoltura con el material de recubrimiento, de manera que el tarugo de material de recubrimiento generalmente permanece en la base de una "U" formada por la envoltura que se deja caer entre dos rodillos paralelos, y moviendo luego la extensión indefinida continua de la envoltura de manera que el tarugo de material de recubrimiento permanece encerrado dentro de la envoltura, mientras que la envoltura se mueve pasando por el tarugo y es recubierta sobre su pared interna por el material de recubrimiento contenido dentro del tarugo.

El método de inmersión para recubrir una envoltura comprende en su forma más simple sumergir la envoltura en un baño de solución de tratamiento durante un período de tiempo suficiente para recubrir el lado externo de la envoltura o

en un procedimiento continuo que hace pasar una extensión indefinida de envoltura sobre rodillos de guía a través de un baño de tratamiento.

El método de pulverización se puede usar para recubrir el exterior de la envoltura o la superficie interna de la envoltura mediante el uso de boquillas tales como las reveladas por Hollenbeck.

Dependiendo de la elección de la modalidad de realización de esta invención, la envoltura tubular puede ser recubierta sobre su superficie externa o sobre su superficie interna con la solución de tratamiento de los aminoácidos no reaccionados y azúcares reductores o la composición que ya contiene un producto de reacción de Maillard. El recubrimiento sobre la pared de la envoltura penetra a través de la envoltura para dar una distribución radial uniforme de los componentes del recubrimiento en la envoltura. Preferiblemente, la envoltura es recubierta sobre su superficie interna, para llevar al máximo el contacto del producto de reacción de Maillard con los productos cárneos subsiguientemente embutidos. Si la envoltura es recubierta sobre su pared externa, el recubrimiento penetrará hasta la pared interna, de manera que la subsiguiente transferencia del agente colorante del producto de reacción de Maillard hasta un producto cárneo embutido tenga lugar. No obstante, la superficie de la envoltura sobre la cual los agentes de tratamiento de la presente inven-

ción fueron recubiertos inicialmente tendrán una concentración ligeramente más elevada del agente de coloración de Maillard que la superficie opuesta que no recibió el recubrimiento. Por supuesto, la envoltura puede ser recubierta sobre su pared externa y luego dada vuelta del revés para su embutido, si así se lo deséa. Debido a que las envolturas utilizadas en la práctica de la presente invención son de pared delgada, generalmente de un espesor de aproximadamente 25 micrones a aproximadamente 250 micrones, la diferencia de concentración del agente de coloración entre las superficies interna y externa de la envoltura no tiene efecto significativo sobre el color de la envoltura o el color transferido al producto cárneo embutido.

Las composiciones de recubrimiento de reactivos de Maillard no reaccionados apropiadas para usar de acuerdo con las modalidades de realización de la presente invención son preferiblemente soluciones acuosas homogéneas de los aminoácidos y azúcares reductores.

La relación molar del azúcar reductor al aminoácido en la solución de tratamiento acuosa con reactivos de Maillard no reaccionados usada para recubrir envolturas alimenticias dentro de la práctica de esta invención debe ser de aproximadamente 10 a 1, hasta aproximadamente 1 a 10, preferiblemente alrededor de 1 a 1 hasta aproximadamente 1 a 5.

En la preparación de la solución de tratamiento

de reactivos de Maillard no reaccionados la cantidad de agua usada debe ser aquella cantidad mínima que apenas es suficiente para disolver todos los componentes de la solución, es decir de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 por ciento ponderal de agua sobre la base del peso total de la solución final, preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento ponderal de agua.

En la modalidad alternativa de realización de esta invención, la composición usada para recubrir directamente envolturas con un producto de reacción de Maillard es preparada preparando primeramente una solución acuosa de un aminoácido y un azúcar reductor en las mismas proporciones de aminoácido, azúcar reductor y agua descritas precedentemente para la modalidad de realización de esta invención dirigida a reactivos de Maillard no reaccionados, y luego calentar la solución a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 60°C a aproximadamente 110°C durante alrededor de 5 minutos a aproximadamente 30 minutos para que tenga lugar la reacción de Maillard, preferiblemente de aproximadamente 90°C a aproximadamente 100°C durante alrededor de 10 a alrededor de 20 minutos, y luego calentar adicionalmente durante un tiempo suficiente para que se evapore el agua de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 por ciento ponderal del agua. El producto de reacción de Maillard que contiene la composición es entonces vuelto a diluir con agua, antes de recubrir la envoltura, has

ta un contenido de agua de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento ponderal, preferiblemente aproximadamente 30 a aproximadamente 35 por ciento ponderal. La envoltura también se puede recubrir con una composición que contiene producto de reacción de Maillard no evaporado, si se desea un color más claro. La concentración del color es fácilmente controlada por quienes son expertos en el arte mediante evaporación y/o re-dilución apropiada.

Se puede agregar citrato de potasio como hidrato de citrato de potasio a la solución acuosa de un amoniácido y un azúcar reductor a fin de aumentar la velocidad del desarrollo del color en la caja por la reacción de Maillard in situ. Si se usa citrato de potasio, la relación molar de citrato de potasio a azúcar reductor en la solución acuosa de tratamiento usada para recubrir las envolturas debe ser de aproximadamente 1 a 20, hasta aproximadamente 1 a 1, preferiblemente alrededor de 3 a 4. Se puede agregar citrato de sodio como hidrato de citrato de sodio en lugar de citrato de potasio en las mismas relaciones molares con el mismo efecto.

Con respecto a la preparación de la composición de recubrimiento que ya contiene un producto de reacción de Maillard, la velocidad de la reacción de Maillard no es tan importante como en el caso del tratamiento de la envoltura con una solución no reaccionada de un azúcar reductor y un aminoácido donde la envoltura tiene que ser calentada para desarro

llar el color in situ, y preferiblemente es secado al mismo tiempo. De este modo, en la modalidad de realización de la presente invención que comprende el tratamiento de la envoltura con reactivos de Maillard no reaccionados la velocidad del desarrollo del color tiene que ser coordinada con el secado de la envoltura, mientras que en la modalidad de realización de esta invención que comprende el uso directo de un producto de reacción de Maillard para recubrir la envoltura, el desarrollo del color no está generalmente coordinado con el secado de la envoltura. En efecto el producto de la reacción de Maillard es redubierto preferiblemente sobre envoltura previamente secada. Por lo tanto, dado que el control de la velocidad del desarrollo del color no es crítico en la preparación de la composición de recubrimiento que contiene el producto de reacción de Maillard, el uso de citrato de potasio o de sodio es optativo y la concentración usada es generalmente menor que aquella usada en la preparación de la solución de tratamiento de Maillard no reaccionada. Si se usa, la cantidad de citrato de potasio o de sodio agregada en forma de hidrato para preparar la composición de recubrimiento que contiene el producto de reacción de Maillard, es expresada como una relación molar del citrato de potasio o de sodio a azúcar reductor usado y está en el orden de aproximadamente 0 a 1, a aproximadamente 1 a 1, preferiblemente alrededor de 3 a 4.

Optativamente, antes del paso de recubrimiento, se

agregan los espesantes o agentes antibloqueo a la composición de recubrimiento que contiene el producto de reacción de Maillard que también contiene aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento ponderal de agua. Los espesantes se agregan para aumentar la viscosidad de la mezcla a fin de obtener un recubrimiento más espeso sobre la envoltura, se se desea suministrar un mayor color a la envoltura. Los espesantes que se pueden emplear incluyen, pero no están limitados, a soluciones acuosas de goma de celulosa tales como las soluciones de carboximetilcelulosa, metilcelulosa y lo similar y soluciones acuosas de pectina, goma genetal o almidón o lo similar. Los agentes antibloqueo se agregan para impedir que la envoltura tratada se pegue consigo misma. Se puede emplear cualquier agente antibloqueo compatible tal como una emulsión acuosa de aceite mineral de calidad comestible, aceite vegetal, aceite de silicona, y lo similar. Si se emplea una emulsión de aceite mineral, la composición final de recubrimiento que contiene el producto de reacción de Maillard es una emulsión con el producto de reacción de Maillard disuelto en la fase acuosa. En la práctica de esta invención la diferencia entre una solución y una emulsión no es crítica. La cantidad de agentes antibloqueo y espesantes empleada en la composición de recubrimiento depende del tipo de agente. Preferiblemente se usa aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento ponderal de agente antibloqueo y aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2

por ciento ponderal de de espesantes. Si la envoltura seca es recubierta con una mezcla de este tipo que contiene agentes antibloqueo y espesantes adicionales, será necesario un secado adicional después del recubrimiento a fin de llevar el contenido de humedad de la envoltura tratada de nuevo hasta un nivel deseado de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 por ciento ponderal.

Los agentes antibloqueo y espesantes también se pueden emplear, si se lo desea, con la solución de recubrimiento de reactivos de Maillard sin reaccionar.

En los métodos convencionales bien conocidos para la preparación de envoltura de celulosa regenerada (envoltura no fibrosa o fibrosa) o envoltura de colágeno, el paso de procesamiento de la envoltura final es un paso de secado que abarca el pasaje de envoltura no terminada conocida comúnmente envoltura en gel a través de un secador de aire caliente donde la envoltura en gel es secada hasta un contenido de humedad deseado, típicamente entre aproximadamente 3 por ciento ponderal y aproximadamente 15 por ciento ponderal de humedad.

La envoltura puede ser recubierta con una solución acuosa de los reactivos de Maillard no reaccionados antes del secado de la envoltura en gel o después del paso de secado. Preferiblemente, la envoltura es recubierta inmediatamente antes del paso de secado de modo que la elevada temperatura del paso de secado pueda servir para secar la envoltura en gel y

hacer producir in situ en la envoltura la reacción de Maillard entre el aminoácido y el azúcar reductor, dando productos de reacción que otorgan a la envoltura un color castaño ahumado apetitoso que es fácilmente transferible de la envoltura a la superficie de un producto cárneo que es subsiguientemente embutido en la envoltura. La temperatura y el tiempo de secado son interdependientes y deben estar comprendidos desde aproximadamente 80°C por aproximadamente 24 horas hasta aproximadamente 120°C por aproximadamente 5 minutos, y preferiblemente de alrededor de 100°C a alrededor de 110°C durante aproximadamente 10 a aproximadamente 15 minutos.

Si la envoltura es recubierta después del paso de secado, se requiere un paso de calentamiento adicional aproximadamente de 30°C a aproximadamente 120°C durante alrededor de 1 minuto a alrededor de 30 días para hacer que tenga lugar la reacción de Maillard, y preferiblemente de alrededor de 70°C a alrededor de 90°C durante alrededor de 15 minutos a alrededor de 10 horas.

El tiempo y la temperatura de secado son factores interdependientes en lo que respecta a afectar el secado de la envoltura hasta los niveles deseados de humedad así como a afectar la reacción de Maillard. Si la envoltura es recubierta después del secado haciendo necesario un paso de calentamiento adicional, se deben seleccionar el tiempo y la temperatura de calentamiento interdependientes por quienes

son expertos en el arte para que sean suficientes para lograr la reacción de Maillard in situ en la envoltura a la vez que mantienen los niveles de humedad final deseados en la envoltura y lleva al mínimo la necesidad de re-humectar la envoltura.

Si se desea recubrir la envoltura con una composición de recubrimiento que ya contenga un producto de reacción de Maillard, esto también se puede realizar antes o después del paso de secado de la envoltura. Debido a que los reactivos de Maillard en este caso son pre-reaccionados, el calor del paso de secado no es necesario para hacer que tenga lugar la reacción in situ en la envoltura, y por lo tanto, la envoltura es recubierta preferiblemente después del paso de secado. Aunque se recubra después del secado, puede ser necesario cierto secado adicional, dependiendo del contenido de agua de la composición de recubrimiento que contiene al producto de reacción de Maillard. Este secado adicional se puede realizar entre aproximadamente 80°C durante alrededor de 10 minutos y aproximadamente 120°C durante alrededor de 1 minuto, y preferiblemente de alrededor de 90°C a alrededor de 100°C durante aproximadamente 2 a aproximadamente 5 minutos.

Las composiciones de recubrimiento de reactivos de Maillard no reaccionados o aquellas que contienen un producto de reacción de Maillard también se pueden usar en conjunto con humo líquido que es bien conocido en el arte como co-

lorante y agente de sabor de humo para productos cárneos.

Las composiciones de recubrimiento apropiadas también pueden contener aquellos ingredientes que son conocidos en el arte como útiles para impartir una variedad de características convenientes a envolturas alimenticias, tales como capacidad de fruncirlas, pelarlas, plegarlas, y lo similar, mejorada.

Se dan los ejemplos siguientes como simplemente ilustrativos de la invención y no es propósito, de manera alguna, que sean limitativos de la misma. Excepto cuando se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes son ponderales.

Ejemplo I

Este ejemplo ilustra el tratamiento de envoltura fibrosa con reactivos de Maillard no reaccionados que reaccionan in situ en la envoltura para dar color ahumado transferible.

Se disuelven 200 gramos de glicina, 400 gramos de xilosa y 300 gramos de hidrato de citrato de potasio en 800 gramos de agua a temperatura ambiente, 23°C.

La solución es recubierta sobre la pared interna de envoltura tubular fibrosa en gel que tiene una composición de 25 por ciento ponderal de celulosa, 65 por ciento ponderal de agua y 10 por ciento ponderal de glicerina, a temperatura ambiente por el método de tarugo. La solución es aplicada uni-

formemente a la envoltura a un nivel de 25 miligramos de solución por cada 6,45 cm² de pared de envoltura. La solución de recubrimiento penetra a través de la pared de la envoltura. La envoltura es entonces secada por aire a 105°C durante 15 minutos. La envoltura seca tiene un color castaño ahumado uniforme. La envoltura terminada tiene una composición, excluyendo los sólidos de la solución de tratamiento de esta invención, de 71,2 por ciento ponderal de celulosa, 6 por ciento ponderal de agua y 22,8 por ciento ponderal de glicerina. La envoltura coloreada de humo terminada tiene una cantidad de productos de reacción de Maillard del aminoácido glicina y el azúcar reductor xilosa de 9,0 miligramos por cada 6,45 cm² de pared de envoltura.

Ejemplo II

Este ejemplo ilustra la transferibilidad del color humo de la envoltura para alimentos, tratada con reactivos de Maillard reaccionados in situ, a un producto cárneo procesado embutido.

La envoltura fibrosa coloreada de humo preparada según el ejemplo I, es embutida con emulsión de mortadela. La mortadela es ulteriormente procesada mediante pasos bien conocidos en el arte, pero sin un paso de ahumado convencional. La envoltura es luego pelada de la mortadela terminada revelando una mortadela con una superficie coloreada castaño ahumada. Una muestra testigo embutida en una envoltura sin

este tratamiento y procesada bajo condiciones similares no presenta el color humo.

Ejemplo III

Este ejemplo ilustra el tratamiento de envoltura no fibrosa de celulosa con una composición de recubrimiento que ya contiene un producto de reacción de Maillard que da a la envoltura un color castaño ahumado transferible.

Se disuelven 100 gramos de glutamato monosódico, 200 gramos de dextrosa y 25 gramos de hidrato de citrato de sodio en 750 gramos de agua y se calientan a 90°C durante 10 minutos para que tenga lugar la reacción de Maillard. La solución es entonces calentada adicionalmente para hacer evaporar el agua, dejando una pasta castaño oscuro. Luego se agrega suficiente agua para re-diluir la pasta de modo que la composición que contiene el producto de reacción de Maillard a ser recubierta sobre la envoltura tenga un contenido acuoso basado en el peso total de todos los componentes de 40 por ciento ponderal.

La composición de recubrimiento es entonces aplicada sobre la pared interna de la envoltura de celulosa tubular no fibrosa seca que tiene una composición del 70,3 por ciento ponderal de celulosa, 12,1 por ciento ponderal de agua y 17,6 por ciento ponderal de glicerina, a temperatura ambiente de 23°C por el método de tarugo. La composición de recubrimiento es aplicada uniformemente a la envoltura a una concentra-

ción de 20 miligramos de composición de recubrimiento por cada 6,45 cm² de pared de envoltura, lo cual es equivalente, al excluir al citrato y al agua, a 11,0 miligramos del producto de reacción de Maillard por cada 6,45 cm². La envoltura tratada presenta un rico color castaño ahumado.

Ejemplo IV

Este ejemplo ilustra la transferibilidad del color, humo desde una envoltura alimenticia, tratada con una composición de recubrimiento que ya contiene un producto de reacción de Maillard, a un producto cárneo procesado embutido.

La envoltura de celulosa no fibrosa coloreada de humo preparada según el ejemplo III, es embutida con emulsión de frankfurter.

La frankfurter es procesada a 25% de humedad relativa con una temperatura de bulbo seco mantenida a 60°C durante 30 minutos. La temperatura es luego elevada de 60°C a 82°C durante un período de 30 minutos, y luego es mantenida a 82°C hasta llegar a una temperatura interna en la frankfurter producida de 71°C. El producto es entonces bañado con agua de la canilla fría hasta una temperatura interna de 49°C y es mantenido en un enfriador a 4,4°C durante dos horas antes de pelarlo. La envoltura es entonces pelada de la frankfurter terminada revelando una frankfurter con superficie coloreada de castaño ahumado. Una muestra testigo embutida en una envoltura sin tratamiento y procesada bajo condiciones simila-

no presenta el color humo.

Ejemplo V

Este ejemplo ilustra el tratamiento de envoltura de celulosa con una composición de recubrimiento que ya contiene producto de reacción de Maillard y que también contiene agentes antibloqueo y de espesamiento.

Se disuelven 103 gramos de ácido 4-aminobutírico, 150 gramos de xilosa, y 50 gramos de hidrato del citrato de sodio en 500 gramos de agua. La solución es calentada a 90°C durante 5 minutos para que se produzca la reacción de Maillard y luego se calienta adicionalmente para hacer evaporar el agua hasta que su contenido es del 10 por ciento ponderal.

Se agregan a 43 gramos de esta composición que contiene un producto de reacción de Maillard 15 gramos de un aceite mineral de calidad comestible al 50% en emulsión acuosa como un agente antibloqueo, 28 gramos de una solución acuosa al 3% de metilcelulosa como espesante, y 20 gramos de propilenglicol como diluyente inerte. La mezcla resultante es recubierta uniformemente sobre envoltura de celulosa seca por el método de tarugo para dar un recubrimiento superficial de la mezcla de 20 mg por cada 6,45 cm² de pared de envoltura, lo que es equivalente a 7,0 mg por cada 6,45 cm² del producto de reacción de Maillard. La envoltura es vuelta a secar hasta un nivel de humedad del 15 por ciento ponderal y es embutida con emulsión de frankfurter. La envoltura embutida es

procesada convencionalmente sin aplicación de humo y es luego pelada de la frankfurter. La frankfurter tiene un color castaño ahumado sobre su superficie, mientras que una frankfurter testigo procesada de manera similar mientras estaba embutida en una envoltura sin tratamiento no lo tiene.

Ejemplo VI

Este ejemplo ilustra el tratamiento de envoltura de colágeno con reactivos de Maillard no reaccionados, que reaccionan in situ en la envoltura para dar la envoltura de color ahumado.

Se prepara una solución de reactivos de Maillard no reaccionados como en el ejemplo I y se aplica a una envoltura de gel de colágeno tubular por rociado y se seca como en el ejemplo I. La envoltura seca tiene un color castaño ahumado.

Ejemplo VII

Este ejemplo ilustra el tratamiento de envoltura de colágeno con una composición de recubrimiento que ya contiene un producto de reacción de Maillard que da a la envoltura un color ahumado.

Se prepara una composición de recubrimiento como en el ejemplo III y se aplica a una envoltura de colágeno tubular seca por pulverización de manera que el producto de reacción de Maillard es recubierto sobre la envoltura a un nivel como en el ejemplo III. La envoltura tratada tiene un rico

castaño ahumado.

Ejemplo VIII

Este ejemplo ilustra el tratamiento de envoltura celulósica con una composición de recubrimiento que contiene un producto de reacción de Maillard y humo líquido.

Se prepara una pasta castaño oscuro como en el ejemplo III. A 4,0 gramos de esta pasta castaño oscuro se agrega 2,0 gramos de un aceite mineral de calidad comestible al 50% en emulsión acuosa como agente antibloqueo y 10 gramos de humo líquido. La composición de recubrimiento resultante es aplicada a la pared interior de una envoltura celulósica tubular a un nivel de aproximadamente 30 miligramos de composición de recubrimiento por cada 6,45 cm² de pared de envoltura, lo cual es equivalente a aproximadamente 8 mg del producto de reacción de Maillard y a aproximadamente 19 mg de humo líquido por cada 6,45 cm² de pared de envoltura. La envoltura tratada tiene un color castaño ahumado y olor a humo. Una frankfurter procesada dentro de la envoltura tratada también tiene color castaño ahumado y olor a humo.

Ejemplo IX

Este ejemplo ilustra el tratamiento de envoltura fibrosa con una composición de recubrimiento que contiene un producto de reacción de Maillard y humo líquido.

Una pasta castaño oscuro es preparada como en el ejemplo III. A 4,0 gramos de esta pasta castaño oscuro se

agregan 2,0 gramos de un aceite mineral de calidad alimenticia al 50% en emulsión acuosa como agente antibloqueo y 10 gramos de humo líquido. La composición de recubrimiento resultante es aplicada a la pared interior de una envoltura fibrosa tubular a un nivel de aproximadamente 30 miligramos de composición de recubrimiento por cada 6,45 cm² de pared de envoltura, lo cual es equivalente a aproximadamente 8 mg del producto de reacción de Maillard y a aproximadamente 19 mg de humo líquido por cada 6,45 cm² de pared de envoltura. La envoltura tratada tiene un color castaño ahumado y olor a humo. Una mortadela procesada dentro de la envoltura tratada también tiene color castaño ahumado y olor a humo.

1

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método mejorado para la fabricación de una envoltura tubular para alimentos, caracterizado porque comprende el tratamiento de la envoltura con un producto de reacción de un azúcar reductor y un compuesto amino se leccionado entre el grupo que consiste en un aminoácido, un derivado de aminoácido, y una mezcla de un aminoácido y un derivado de aminoácido, en cantidad suficiente para dar a la envoltura un color ahumado que es hidrosoluble y fácilmente transferible a un producto alimenticio.

15

20

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la envoltura es seleccionada entre el grupo que consiste en una envoltura celulósica, una envoltura celulósica fibrosa, una envoltura de colágeno, una envoltura de alcohol polivinílico insolubilizado, y una envoltura de alcohol polivinílico insolubilizado fibrosa.

25

30

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho producto de reacción es formado a partir de una solución acuosa que inicialmente comprende una relación molar de un azúcar reductor a un compuesto amino de aproximadamente 10 a 1 a aproximadamente 1

1 a 10.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho producto de reacción se halla en una mezcla de tratamiento que comprende de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento ponderal de agua.

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se agregan a la envoltura de aproximadamente 2,7 a aproximadamente 14 miligramos de producto de reacción por cada 6,45 cm² de pared de envoltura.

6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto amino es seleccionado entre el grupo que consiste en ácido 4-aminobutírico, glicina, monohidrocloreuro de lisina, alanina, arginina, y glutamato monosódico y porque dicho azúcar reductor es seleccionado entre el grupo que consiste en xilosa, arabinosa y dextrosa.

7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicha solución acuosa es calentada a una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 110°C durante alrededor de 5 minutos hasta alrededor de 30 minutos para causar la formación de dicho producto de reacción.

8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicha solución acuosa comprende adicionalmente un compuesto citrato.

9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8ª, caracterizado porque dicho compuesto citrato es seleccionado entre el grupo que consiste en citrato de potasio y citrato de sodio y porque la relación molar de dicho com

1 puesto citrato a dicho azúcar reductor es de aproximadamen
te 0 a 1 a aproximadamente 1 a 1.

5 10^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque comprende el tratamiento de la envoltura antes del secado con una solución acuosa de un azúcar reductor y un compuesto amino seleccionado entre el grupo que consiste en un aminoácido, un derivado de aminoácido, y una mezcla de un aminoácido y un derivado de aminoácido, el secado de la envoltura por calentamiento a
10 temperaturas elevadas de modo que simultáneamente con el secado, dichos componentes de la solución reaccionan in situ en la envoltura para formar un producto de reacción que da a la envoltura seca un color ahumado que es hidrosoluble y fácilmente transferible a un producto alimenticio.
15

11^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10^a, caracterizado porque la envoltura es seleccionada entre el grupo que consiste en envoltura celulósica, una envoltura celulósica fibrosa, una envoltura de colágeno, una envoltura de alcohol polivinílico insolubilizado, y una
20 envoltura de alcohol polivinílico insolubilizado fibrosa.

12^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10^a, caracterizado porque dicha solución acuosa de tratamiento comprende una relación molar de un azúcar reductor a un compuesto amino de aproximadamente 10 a 1, a
25 aproximadamente 1 a 10.

13^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10^a, caracterizado porque la envoltura tratada es calentada y secada a una temperatura y durante un período de
30 tiempo de aproximadamente 80°C por alrededor de 24 horas

1 hasta aproximadamente 120°C por alrededor de 5 minutos.

14ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado porque la solución acuosa de tratamiento comprende adicionalmente un compuesto citrato.

5 15ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado porque dicho compuesto amino es seleccionado entre el grupo que consiste en ácido 4-amino butírico, glicina, monohidrocloreuro de lisina, alanina, arginina, y glutamato monosódico y porque dicho azúcar reductor es seleccionado entre el grupo que consiste en xilosa, arabinosa y dextrosa.

10 16ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 14ª, caracterizado porque dicho compuesto citrato es seleccionado entre el grupo que consiste en citrato de potasio y citrato de sodio.

15 17ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 14ª, caracterizado porque la relación molar de dicho compuesto citrato a dicho azúcar reductor es de aproximadamente 1 a 20 a aproximadamente 1 a 1.

20 18ª.- UN METODO MEJORADO PARA LA FABRICACION DE UNA ENVOLTURA TUBULAR PARA ALIMENTOS.

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

25 Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27.JUN.1978

P.A.

30

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

