

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 480**

51 Int. Cl.:

A22C 13/00 (2006.01)

A23J 1/00 (2006.01)

A23J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2008** **E 08021410 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015** **EP 2071959**

54 Título: **Concentrado de colágeno, uso y método de preparación**

30 Prioridad:

19.12.2007 DE 102007061710

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.01.2016

73 Titular/es:

**KALLE GMBH (100.0%)
RHEINGAUSTRASSE 190-196
65203 WIESBADEN, DE**

72 Inventor/es:

**BÜKER, MARION;
BÜKER, GERT y
GROLIG, GERHARD, DR.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 557 480 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Concentrado de colágeno, uso y método de preparación

La invención hace referencia a un concentrado de colágeno así como a su uso en la fabricación de envoltorios para productos alimenticios, artificiales y preferiblemente comestibles.

El colágeno es una proteína fibrosa, que se encuentra en la corteza, el cartílago, el hueso y la piel. En la actualidad existen 28 tipos diferentes. En unas condiciones fisiológicas el colágeno no es soluble pero puede ser hidrolizado por el calor, las bases o los ácidos débiles. Cuando un colágeno hidrolizado se purifica, concentra, esteriliza, seca y tritura, se forma la gelatina cuya característica esencial es poder unirse a cantidades considerables de agua, y por ese motivo encuentra aplicación en una serie de alimentos y medicamentos.

En contraste con todo esto existen los hidrolizados de colágeno que consisten en colágeno hidrolizado por vía enzimática, que también es soluble en agua, que a diferencia de la gelatina no puede unirse a cantidades de agua considerables. Sin embargo, se dispersa bien y es capaz de estabilizarse al formar una emulsión, por lo que se emplea asimismo en la industria cosmética, al igual que en el sector textil y de la alimentación, por ejemplo, en la industria de las bebidas, de las golosinas y de la carne. En la industria farmacéutica el colágeno se emplea como elemento para fabricar envases, pastillas y como medio de relleno.

La finalidad del uso del colágeno tiene un papel decisivo en la fabricación de la masa de colágeno. Esto sirve especialmente en el empleo del colágeno para envoltorios de embutidos. La materia prima para fabricar tripas de colágeno (= tripas de fibras cutáneas), que pueden ser también adecuadas según el grosor del envoltorio para el consumo, se obtiene partir de piel animal, preferiblemente piel de vacuno. Por el lado interior de la piel depilada y piel ligeramente salada o bien piel tratada ligeramente con cal se separa la hendidura de la piel (=disociada). La "hendidura inferior" producida es sometida inicialmente a una disgregación alcalina, a un valor de pH de aproximadamente 13, por ejemplo con hidróxido potásico o cálcico acuoso. Se liberaliza por tanto la matriz principal y se flexibiliza. Mediante la adición de ácido hasta alcanzar un valor de pH inferior a 3,5 se consigue terminar con la liberalización. Las "cortezas de colágeno" así obtenidas se desintegran a trozos y el material desintegrado se oprime a través de varios aros de agujeros dispuestos uno tras otro, de manera que el diámetro de cada uno de los orificios se reduce de disco a disco. De este modo se obtiene una pasta de colágeno, que es trasladada a un mezclador o amasador más grande.

En la fabricación de las tripas de colágeno que deben ser rellenadas inicialmente con embutido curado o con algún otro alimento extrusionable, la masa de colágeno se mezcla frecuentemente con fibras de celulosa, que aportan a las tripas una mayor solidez. El porcentaje de fibras de celulosa es aproximadamente del 10 al 25% en peso, respecto al peso de colágeno. La masa es estrusionada luego a través de una boquilla ranurada y a continuación se estabiliza el envoltorio formado sellado en los extremos. Por tanto se puede emplear un procedimiento de hilado en mojado o en seco. En el procedimiento de hilado en seco se emplea una masa de colágeno con un contenido relativamente alto de sustancia seca. De ese modo el envoltorio posee después del proceso de extrusionado una estabilidad suficiente. En general se emplea para ello una masa de extrusión con un porcentaje de sustancia seca-colágeno del 8 al 15% en peso, en particular del 9% en peso (DE 2314767; DE 2336 561). Los envoltorios de colágeno extrusionado en seco se pueden moldear por la acción del calor. Se pueden fabricar también tripas comestibles con el procedimiento de hilado en húmedo. En este caso el contenido en sustancia seca en la masa de colágeno es inferior. En general se consigue de un 3 a un 6% en peso. En este caso se extrusiona un baño de coagulación que contiene una solución acuosa de sulfato de amonio o de cloruro sódico y además amoníaco como medio coagulante (ver B.A. Lang, G. Effenberger, Wursthüllen-kunstdarm, Deutscher Fachverlag, Frankfurt a.M., tercera edición(2006) páginas 58-63).

Para la fabricación de tripas de colágeno comestibles adecuadas para el consumo se emplean habitualmente masas de colágeno acuosas de pH ácido, con un contenido en sustancia seca-colágeno del 3 al 6% en peso y con un contenido en fibras de celulosa del 0,6 hasta el 1,2% en peso (US-A 4 615 889; EP-B 0 821 878). Durante el almacenamiento y el transporte deben mantenerse en frío, para evitar la propagación de microorganismos de acción infecciosa. Cuanto más largo es el tiempo del almacenamiento y del transporte mayor es el peligro de que el ácido contenido en la masa ataque el colágeno y lo desintegre químicamente. Otro inconveniente es que la masa consta de hasta un 95% en peso de agua, por lo que los gastos de transporte son elevados si se tiene en cuenta el valor del porcentaje de colágeno. Puesto que una gran parte del colágeno del mercado procede de Sudamérica, los gastos de transporte son un factor económico esencial. Además el almacenamiento es también costoso. Se necesitan almacenes y contenedores frigoríficos. Alternativamente las pieles o pellejos pueden ser transportados ya secados o desalados. Sin embargo, la sal se debe lavar antes de llevar a cabo el tratamiento. Se conoce además un procedimiento en el cual un alimento, en particular, un embutido curado es extrusionado y se extrusiona una capa de gel de colágeno alrededor del alimento (EP 0 618 771 B1). El gel de colágeno acuoso contiene preferiblemente alrededor de un 4 hasta un 10% en peso de colágeno, pero puede contener además cantidades todavía inferiores (0,1 hasta 2,0% en peso) de celulosa. Preferiblemente tiene un valor de pH de 1 hasta 4. En este intervalo del pH el gel de colágeno absorbe mucha agua (90 hasta 95% en peso). El gel de colágeno es reticulado químicamente, por ejemplo por medio de un agente reticulante mezclado con el gel de colágeno, como el glutaraldehído, glioxal, azúcar

o bien un curtierte mineral. Se puede coagular también mediante el tratamiento con una solución salina que elimina el agua del gel de colágeno, o bien aumentando el pH hasta que éste se sitúa en un intervalo isoeléctrico del colágeno. Métodos similares se han documentado en las patentes americanas 6 153 234 y 6 016 862.

Un procedimiento de coextrusión muy similar se describe en la EP 1 130 978 B1. En este procedimiento se emplea un humo líquido incoloro, previamente tratado con carbón activo, con un pH de 5 a 7 para endurecer el colágeno. En el procedimiento de coextrusión conforme a WO 2006/051278 se emplea una solución salina acuosa para endurecer el envoltorio fabricado a base de gel de colágeno en lugar de humo líquido o bien otro reticulante, que además contiene ácido tartárico.

En el procedimiento de coextrusión mencionado se emplea un gel de colágeno fabricado según el método ya conocido. Las fibras de colágeno son por tanto trituradas hasta que éstas forman una suspensión fina (WO 2006/051278). No se informa sobre los concentrados de colágeno en relación con el procedimiento de coextrusión.

El cometido consistía en concentrar una masa de colágeno para poder compensar los inconvenientes descritos. El concentrado debe presentar un porcentaje alto de sustancia seca, poder ser transportado y almacenado en recipientes no frigoríficos y mantenerse estable a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo mínimo de 6 meses. Debe poder transformarse de forma rápida y fácil en una masa extrusionable y co extrusionable, que sirva para la fabricación de las tripas de colágeno comestibles.

El cometido mencionado se resolvió con un concentrado de un colágeno en forma de película (denominado de ahora en adelante "concentrado de colágeno que forma una película") conforme a la reivindicación 1, que es insoluble en agua, en ácido acuoso diluido, como en ácido acético diluido, pero que es hinchable. La proteína en el concentrado consta principalmente de fibras de colágeno unidas por un enlace covalente o no covalente, que son visibles a simple vista. Más del 80% de los componentes de una suspensión homogénea de concentrado con un porcentaje en sustancia seca del 0,5% en peso se pueden separar mediante su centrifugado. El objetivo de la invención consiste en obtener un concentrado de colágeno en forma de película que se caracterice por que al menos un 18% en peso es colágeno en forma de sustancia seca, respecto al peso total del concentrado, de manera que al menos un 50% en peso de la proteína de una suspensión homogénea fabricada a partir del concentrado en un tampón acuoso de fosfato dihidrógeno potásico 0,15 molar con pH 7 y con un porcentaje en sustancia seca del 0,5% en peso se puede separar centrifugando durante 15 minutos a 1780 RFC a 15°C en forma de precipitado. Esto demuestra que la mayoría del concentrado de colágeno se encuentra como proteína de alto peso molecular.

Para determinar la distribución ponderal de la proteína se disolvió o suspendió una muestra del concentrado en un tampón acuoso de fosfato dihidrógeno potásico 0,15 molar ajustada a pH 7 hasta que la suspensión alcanzó un porcentaje en sustancia seca de colágeno del 0,5% en peso. Seguidamente la suspensión se agitó durante 1 hora a 500 U/min en un vaso de precipitados a 20°C, obteniéndose una masa homogénea macroscópicamente. La suspensión se centrifugó entonces (1780 RFC; 15°C; 15 min; (RFC=Relative Force of Centrifugation-parámetro sin dimensiones). El residuo se decantaba con cuidado y se filtraba inicialmente a través de un tamiz con un ancho de malla de 60 µm, y seguidamente a través de un tamiz de 1,2 µm de ancho de malla. El filtrado así obtenido se filtraba de nuevo, esta vez a través de un tamiz con un tamaño de malla de 0,45 µm y luego de 0,2 µm. El precipitado así como los residuos del filtrado se secaban (durante 1,5h a 40°C, a 60°C y a 80°C, y luego durante 16h a 101°C) y se pesaban. El peso de cada una de las fracciones se indica en los ejemplos aclaratorios.

En general al menos un 50% en peso del colágeno tiene un peso molecular medio elevado, que permite que se pueda separar mediante un procedimiento de centrifugación. Se puede separar al menos un 60, 65, 70, 75, 80% en peso, un 82,5, 85, 87,5, 90 o 92,5% en peso.

Mediante el centrifugado a 1780 RFC (15°C, 15 min) y el aspirado a través de un filtro con un tamaño de malla de 60 µm se puede separar al menos un 60% en peso, preferiblemente al menos un 75% en peso del colágeno. Se prefiere especialmente al menos un 80% en peso, 85% en peso, 87,5% en peso, 90% en peso, 92,5% en peso o 95% en peso.

Una determinación de la distribución del peso molecular mediante una cromatografía SEC (Size Exclusion Chromatographie) o bien mediante una electroforesis en gel, en particular mediante la electroforesis en gel SDS-PAGE, es posible pero únicamente de forma limitada. Por un lado la mayoría de proteínas tienen un peso molecular tan alto que no pueden desplazarse a través del gel por la acción del campo eléctrico, incluso cuando este tiene un poro grande. Dichas proteínas se quedan en el punto de origen. Además en la práctica no existe ninguna proteína (estirada a lo largo) con un peso molecular definido, que pueda ser empleada para la calibración. En definitiva, el tratamiento con solución SDS (SDS=dodecil sulfato sódico), en particular por la acción del calor, produce una desnaturalización de la proteína. Con ello se descomponen las triples hélices del colágeno en ramificaciones dobles e individuales. En la electroforesis en gel tienen las proteínas otro peso molecular diferente al del material de partida, de manera que no se obtiene un resultado fiable en este ensayo.

El contenido en sustancia seca en el concentrado de colágeno se determina de forma similar, es decir, una cantidad de concentrado pesada con exactitud se calienta durante 1,5 horas a 40°C, 60°C y 80°C, seguidamente se calienta durante 16 horas a 101°C (±1°C) en una estufa. El material residual se conoce como sustancia seca de colágeno. A partir de la diferencia de peso se puede calcular el porcentaje de sustancia seca (TS) en el concentrado de colágeno. A partir de un concentrado inflado con ácido diluido y por tanto diluido (tras la dilución de

aproximadamente un 3 hasta un 5% en peso) se puede fabricar una película estirable cuando se aplica en forma de una capa delgada (aproximadamente 1 mm) sobre una superficie lisa, por ejemplo una placa de vidrio, y seguidamente se trata con una solución acuosa saturada de NaCl a temperatura ambiente (durante unos 15 minutos). La película ya se puede separar por sí sola antes del secado. Esta película consta de unas fibras, que no se han unido mediante enlaces covalentes necesariamente, pero que en general están unidas por medio de enlaces iónicos o que forman puentes de hidrógeno.

De acuerdo con la invención el concentrado de colágeno es esencialmente visible desde el punto de vista macroscópico, es decir se pueden ver las fibras de colágeno a simple vista. La longitud media de las fibras de colágeno es en general de unos 3 hasta 30 mm, preferiblemente de 5 a 25 mm y en particular de 7,5 a 20 mm.

El concentrado contiene preferiblemente un 25 hasta 95% en peso, preferiblemente un 30 hasta un 80% en peso, en particular un 35 hasta un 70% en peso de sustancia seca de colágeno, respecto al peso total. La proteína se puede disgregar según el método de Kjeldahl, para poder determinar el contenido total de nitrógeno. Multiplicando por el factor 5,55 se puede averiguar el contenido de colágeno.

El concentrado puede adquirir una consistencia sólida y un color beige claro, similar al de un pegamento. Mediante un blanqueado previo, por ejemplo con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno del 1% en peso se puede obtener un concentrado blanco puro.

Desde el punto de vista microbiológico el concentrado es estable, de manera que se puede transportar y almacenar durante largo tiempo (al menos 6 meses) sin necesidad de frío. La estabilidad microbiológica se realizaba tanto mediante la tecnología microbiológica clásica (transferir, cultivar en un medio de cultivo y posteriormente evaluar) como mediante un test rápido (por ejemplo, Microarray, bioluminiscencia ATP y sondas genéticas). Incluso después de 3, 4 y 6 meses el concentrado de colágeno conforme a la invención no mostraba alteración alguna en cuanto a bacterias, hongos o levaduras y seguía siendo totalmente adecuado para fabricar envoltorios de alimentos. El concentrado conforme a la invención muestra un pH de 2,5 hasta 3,5 al diluirse en agua. Contiene además sales, en particular NaCl, que reducen la actividad del agua, es decir el valor a_w . Estos factores contribuyen también a su estabilidad microbiológica.

La fabricación de masas de colágeno con un porcentaje de colágeno (calculado a partir de la masa seca) de 3 hasta 15% en peso es bien conocida y se ha descrito en las patentes americanas US-A 3 535 125 y 3 821 429. Como material de partida sirven las pieles o pellejos del ganado bovino y porcino, especialmente del ganado porcino. Tal como se ha mencionado al principio, se separa la piel, se eliminan los álcalis y se acidifica. La masa de colágeno ácida (pH 3) acuosa así obtenida se concentra. Mediante la adición de sales como cloruro sódico, sulfato de amonio, sulfato sódico o cloruro de amonio, que se añaden incrementando el valor del pH de 3,5 a 7,0 en lo que se refiere al campo isoelectrónico, las fibras de colágeno precipitan. Una precipitación de las fibras de colágeno se puede conseguir únicamente ajustando el valor del pH a un valor dentro del intervalo ya mencionado. Finalmente las fibras de colágeno pueden precipitar al añadir disolventes orgánicos como el etanol o la acetona. En todos los casos el colágeno obtenido se pasa por una prensa o filtro. Puesto que las fibras de colágeno son relativamente gruesas (un promedio de 3 hasta 25 mm), es suficiente con un filtro tipo tamiz o una tela normal. En el filtro se obtiene un concentrado de colágeno sólido en forma de paralelepípedos (placas) con un grosor de unos 15 a 40 mm y una longitud y anchura de incluso varios metros (preferiblemente de 0,3 a 3m). De este modo es fácil su transporte y almacenamiento. En principio el concentrado de colágeno se puede fabricar también dejándolo secar al aire.

A partir del concentrado se pueden fabricar masas de revestimiento mediante su hinchamiento con ácido acuoso diluido, por ejemplo con ácido acético acuoso diluido (aproximadamente 0,5 hasta 2% en peso), que son adecuadas para la producción del envoltorio alimenticio. Si se extrusiona la masa a través de una tobera anular se pueden obtener envoltorios de embutidos comestibles y sin costuras. Preferiblemente los envoltorios se endurecen después de la extrusión para que sean más estables. Esto se puede lograr mediante su tratamiento con humo o amoníaco.

A la masa de revestimiento se añaden además los aditivos convencionales, por ejemplo fibras de celulosa, colorantes, pigmentos, materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos.

El objetivo de la presente invención es por lo tanto también hallar un procedimiento para fabricar un envoltorio de alimentos utilizando concentrado de colágeno en forma de película conforme a la reivindicación 7.

El método consta de las siguientes etapas

- a) Fabricar una masa de colágeno acuosa a base de pellejos de animales o bien otras fuentes animales;
- b) Concentrar esta masa de colágeno hasta que se componga de fibras de colágeno visibles macroscópicamente y tenga un porcentaje en materia sólida del 18% en peso o más, preferiblemente del 25 al 95% en peso, en especial del 30 al 65% en peso, respecto al concentrado;
- c) Mezclar el concentrado con ácido orgánico y/o inorgánico, acuoso, diluido, para obtener una masa de colágeno que sea extrusionable y capaz de fundirse.
- d) Moldear la masa de colágeno de c) para obtener un envoltorio mediante un procedimiento de co-extrusión o fundido
- e) Solidificar el envoltorio así como

f) Si fuera preciso secar el envoltorio

La fabricación de la masa de colágeno en la etapa a) se lleva a cabo mediante el procedimiento que ha sido descrito varias veces, por ejemplo en la DE 32 03 957 C2. Por ejemplo, la tira de pellejo descrita al principio se trata durante 3 días con una solución acuosa de KOH al 2%, luego se mantiene en agua fría durante 30 minutos, se lava tres veces con una solución acuosa de ClNa al 10% y seguidamente se lava de nuevo con agua. Con la solución salina diluida se ajusta un pH de 4 aproximadamente. El material así tratado se diluye luego con agua hasta obtener un peso seco de aproximadamente un 6%. Se eliminan de ese modo las proteínas y grasas que acompañan el colágeno en el pellejo.

Se concentra la masa de colágeno acuosa eliminando el agua por medio de un filtro-prensa. El filtro puede ser relativamente grueso. El ancho de masa es preferiblemente de 0,1 hasta 1,0 mm.

Una liofilización es un proceso costoso en energía. Además el porcentaje de proteínas con un peso molecular bajo en el producto es mayor que en un proceso donde se utilice el filtro-prensa (con un filtro de malla ancha).

Los envoltorios comestibles son fabricados preferiblemente en un procedimiento de co-extrusión (etapa d). La solidificación de la masa de colágeno se realiza, por ejemplo, mediante su tratamiento con humo líquido o con otros reticulantes químicos, a través de soluciones salinas que actúan deshidratando o bien incrementan el valor del pH hasta el intervalo isoeléctrico del colágeno (es decir, aproximadamente pH 4 a 7), tal como ha descrito antes y se conoce de la tecnología actual.

La solidificación del envoltorio (etapa e)) se realiza preferiblemente mediante la reticulación química, por ejemplo con un reticulante como el glutaraldehído, glioxal, humo líquido, azúcar o bien un curtiente mineral. Este medio se puede mezclar con la masa de extrusión y/o se puede emplear posteriormente.

Los envoltorios alimenticios no comestibles se pueden obtener cuando el papel, los tejidos (telas, géneros de punto, vellones...) se revisten de otro soporte plano con la masa de colágeno. En la extrusión la masa de colágeno se puede aplicar sobre una o dos caras de un soporte de forma lisa. El soporte es, por ejemplo, un papel de fibra - preferiblemente resistente en mojado - (en particular un papel de fibra de cáñamo resistente en mojado) o bien un material textil (en particular una tela, género de punto o vellón).

En la extrusión o co-extrusión se emplea una tobera anular, para poder conseguir envoltorios de alimentos en forma de bolsa sin costuras, que sean especialmente adecuados para los envoltorios artificiales para embutidos.

Se seca el envoltorio hasta que se alcanza una humedad final del 8 al 20% en peso, respecto al peso total del envoltorio. En caso de un secado excesivo se ajusta el contenido en humedad pulverizando con agua.

El envoltorio alimenticio fabricado conforme al procedimiento según la invención tiene en general un peso en seco de 20 hasta 200 g/m², preferiblemente de 35 hasta 90 g/m². Se emplea el concentrado conforme a la invención en particular en la fabricación de envoltorios artificiales de embutido, en particular de envoltorios de embutidos adecuados para el consumo. Dichos envoltorios adquieren su forma a partir de la masa de coextrusión fabricada al mismo tiempo que se fabrica el embutido.

Los ejemplos siguientes sirven para aclarar la invención. Los porcentajes son porcentajes en peso mientras no se indique lo contrario o no se deduzca directamente del contexto.

Caracterización del concentrado de colágeno

Concentrado de colágeno I (conforme a la invención):

Porcentaje de sustancia seca de colágeno (determinado tal como se ha indicado antes): 35,3%

Una muestra del concentrado se disolvía o suspendía en un tampón de dihidrógeno fosfato sódico acuoso 0,15 molar ajustado a pH 7 (tampón 1) hasta que la solución contenía un 0,5% de colágeno-sustancia seca. Luego la suspensión se agitaba durante 1 hora a 500 U/min en un vaso de precipitados a 20°C, de manera que se obtenía una masa homogénea macroscópicamente. La suspensión se centrifugaba luego a una velocidad baja (1780 RFC; 15°C; 15 min), se filtraba el residuo a continuación a través de un tamiz con un ancho de malla de 60 µm utilizando presión. El filtrado se filtraba entonces a través de una tela con un ancho de malla de 1,2 µm. El filtrado así obtenido se hacía pasar por un tamiz con un ancho de malla de 0,45 µm. El sedimento así como los residuos del filtro se secaban y se pesaban (1,5 h a 40°C, a 60°C y a 80°C, luego durante 16h a 101°C). Los pesos de cada una de las fracciones después del secado se resumen en la tabla 1 siguiente.

En otra muestra se repetían las etapas de fraccionamiento descritas, por lo que en lugar de un tampón acuoso de dihidrógeno fosfato de sodio se empleaba un tampón de carbonato de amonio acuoso 0,15 molar a un pH de 7 (tampón 2).

En una tercera muestra se repetían de nuevo las etapas de fraccionamiento de tal forma que se ajustaba el valor del pH a un valor de 3,5 añadiendo ácido acético (tampón 3).

Tabla 1

Tampón	1(pH 7)	2(pH 7)	3(pH 3,5)
No centrifugado/filtrado	0,3528 g	0,4502 g	0,4502 g
Sedimento después del centrifugado (1789 RFC;15°C;15 min)	0,3386 g	0,4146 g	0,4012 g
Residuo del filtro tras la filtración 60 µm	0,0013 g	0,0008 g	0,0016 g
Residuo del filtro tras la filtración 1,2 µm	0,0072 g	0,0011 g	0,0151 g
Residuo del filtro tras la filtración 0,45 µm	0,0036 g	0,0028 g	0,0017 g
Residuo del filtro tras la filtración 0,2 µm	0,0002 g	0,0004 g	0,0039 g

En el sedimento tras el centrifugado se hallaba un 3,48% de sustancia seca de colágeno, mientras que el 96% de sustancia seca de colágeno presenta un peso molecular tan elevado que incluso se puede separar mediante una centrifugación relativamente moderada.

Más del 99,5% del colágeno se podía separar centrifugando y filtrando tal como se ha descrito.

Concentrado de colágeno II (conforme a la invención):

Porcentaje de sustancia seca de colágeno (determinación: ver gráfico): 29,2%

Tal como se ha representado en la tabla 2, el fraccionamiento se llevaba a cabo del mismo modo que para el concentrado de colágeno I con los tres tampones distintos mencionados para dos valores distintos de pH (pH 7 y pH 3,5).

Tabla 2

Tampón	1(pH 7)	2(pH 7)	3(pH 3,5)
No centrifugado/filtrado	0,2918 g	0,3002 g	0,3002 g
Sedimento después del centrifugado (1789 RFC;15°C;15 min)	0,2613 g	0,2736 g	0,2561 g
Residuo del filtro tras la filtración 60 µm	0,0042 g	0,0012 g	0,0018 g
Residuo del filtro tras la filtración 1,2 µm	-	0,0019 g	0,0077 g
Residuo del filtro tras la filtración 0,45 µm	-	0,0008 g	0,0189 g
Residuo del filtro tras la filtración 0,2 µm	-	0,0031 g	0,0098 g

Mediante el centrifugado en las condiciones mencionadas se podía separar por tanto el 89,5% del colágeno. Mediante el centrifugado y el filtrado (en este caso hasta un tamaño de tamiz de 60 µm) se podía separar un 91% del colágeno.

Ejemplo 1

De los 5 kg de una masa de extrusión fabricada del modo convencional a base de colágeno de piel de ganado bovino precipitaban fibras de colágeno por la adición de cloruro sódico. Las fibras de colágeno se sometían a una presión en un filtro-prensa hasta que el porcentaje de colágeno (respecto al colágeno seco) era del 35%. La torta de 1 kg de peso aproximadamente se podía almacenar en fibras artificiales a 20°C durante meses sin signos de deterioro.

Para fabricar una masa co-extrusionable se mezclaba 1 kg de torta con 4 kg de huevo, 3 l de ácido acético acuoso al 4% y 15 g de un ácido láctico acuoso al 80% en una máquina picadora durante 5 minutos y seguidamente la mezcla se homogeneizaba. El valor del pH de la masa se ajustaba a 2,8 con ácido acético diluido.

Con ayuda de un dispositivo de co-extrusión tal como el disponible en Storck/Townsend Protecon se preparaba entonces la salchicha escaldada que se envolvía con un envoltorio de colágeno formado in situ en la coextrusión. Se solidificaba el envoltorio mediante su pulverizado con una solución de humo líquido. Se empleaba una solución ácida de humo líquido natural.

Varias salchichas escaldadas se colocaban en bolsa de lámina de PE, se sellaba la bolsa y se pasteurizaba (75°C).

Ejemplo 2

Tal como se ha descrito en el ejemplo 1 se fabricaba una masa de extrusión a base de colágeno de piel de ganado bovino de un modo convencional, que se precipitaba luego al añadir NaCl a las fibras de colágeno. Las fibras de colágeno se comprimían en un filtro-prensa hasta que se obtenía un porcentaje de sustancia seca de colágeno del 60%. La torta obtenida se almacenaba durante 7 meses a 20°C en bolsas de plástico para fibras. Al cabo de 3 meses así como a los 6 meses se realizaban ensayos microbiológicos y diagnósticos de los alimentos. Estos demostraban que el concentrado no presentaba trastornos que alteraran su valor debido a bacterias, hongos o levaduras y que era adecuado sin limitación alguna para fabricar envoltorios comestibles.

La fabricación de la masa co extrusionable a partir del concentrado así como la fabricación de la salchicha se realizaba tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

5 A partir del concentrado de colágeno mencionado en el ejemplo1, tal como se ha descrito, se preparaba una masa extrusionable. La masa se mezclaba con un 0,8% en peso de fibras de celulosa de una longitud media de 300 a 700 μm y se extrusionaba en un procedimiento de hilado en mojado mediante una boquilla ranurada anular hasta obtener un envoltorio. El envoltorio se solidificaba de un modo conocido y se secaba. Tenía un diámetro de 21 mm para un grosor de pared de 40 μm .

10 Las propiedades del envoltorio para embutidos fabricado utilizando el concentrado no se diferencian apenas en la práctica de las del envoltorio fabricado de un "modo directo". El envoltorio es especialmente adecuado para salchichas de Frankfurt y butifarras. Es especialmente bueno para alimentos ahumados y por eso su importancia en el caso de salchichas de Frankfurt.

15

REIVINDICACIONES

1. Concentrado de colágeno capaz de formar una película que se caracteriza por, que al menos contiene un 18% de materia seca de colágeno, en base al peso total del concentrado, donde la materia seca consiste esencialmente en fibras de colágeno macroscópicamente visibles y donde al menos un 50% en peso de la proteína de una suspensión homogénea fabricada a partir del concentrado en un tampón de dihidrógenofosfato sódico acuoso 0,15 molar que tiene un pH 7 y una fracción de materia seca del 0,5% en peso, se puede separar como sedimento mediante una centrifugación de 15 minutos de duración a 1780 RFC y 15°C.
2. Concentrado de colágeno conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por, que al menos un 60 hasta 92,5% en peso de la proteína se puede separar en la suspensión mediante el centrifugado a 1780 RFC.
3. Concentrado de colágeno conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza por, que mediante la centrifugación a 1780 RFC (15°C; 15 min) y la filtración en vacío a través de un tamiz que tiene un ancho de malla de 60 µm, se puede separar al menos un 60% en peso hasta un 95% en peso de la proteína en la suspensión.
4. Concentrado de colágeno conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por, que contiene de un 25 a un 95% en peso, preferiblemente de un 30 a un 65% en peso de sustancia seca, respecto a su peso total.
5. Concentrado de colágeno conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza por, que las fibras de colágeno tienen preferiblemente una longitud de 3 hasta 30 mm, en particular de 5 hasta 25 mm, en particular de 7,5 hasta 20 mm.
6. Concentrado de colágeno conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, que se caracteriza por, que tiene la forma de un paralelepípedo con un grosor de 15 a 40 mm y una longitud y anchura de 0,3 a 3 m.
7. Procedimiento para fabricar un envoltorio alimenticio, en particular un envase artificial para embutidos, utilizando concentrado de colágeno, donde el procedimiento consiste en las etapas siguientes:
 - a) Fabricar una masa de colágeno acuosa a partir de pellejos o pieles de animales o bien otras fuentes animales;
 - b) Concentrar la masa de colágeno acuoso hasta que consista esencialmente de fibras de colágeno macroscópicamente visibles y tenga una fracción de sólidos del 18% en peso o más, preferiblemente del 25% al 80% en peso, respecto al concentrado;
 - c) Mezclar el concentrado con agua o bien con una solución acuosa diluida de ácido orgánico y/o inorgánico para conseguir una masa de colágeno extrusionable o fundible;
 - d) Moldear la masa de colágeno de c) hasta obtener un envoltorio mediante un procedimiento de extrusión o fundición;
 - e) Solidificar el envoltorio y si fuera preciso
 - f) Secar el envoltorio.
8. Procedimiento conforme a la reivindicación 7, que se caracteriza por, que en la etapa b) se emplea un filtro-prensa para el concentrado.
9. Procedimiento conforme a la reivindicación 7 u 8, que se caracteriza por, que en la etapa b) se añaden sales, preferiblemente cloruro sódico, sulfato de amonio, sulfato sódico o cloruro de amonio, que precipitan las fibras de colágeno de la masa de colágeno.
10. Procedimiento conforme a la reivindicación 7, 8 o 9, que se caracteriza por, que en la etapa b) el valor del pH se incrementa de 3,5 hasta 7,0.
11. Procedimiento conforme a la reivindicación 7 u 8, que se caracteriza por, que en la etapa b) se mezcla un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes con la masa de colágeno para precipitar las fibras de colágeno de la masa de colágeno.
12. Procedimiento conforme a la reivindicación 7, que se caracteriza por, que la masa de colágeno en la etapa a) se mezcla además con un medio de blanqueo, preferiblemente el peróxido de hidrógeno.
13. Procedimiento conforme a la reivindicación 7 u 8, que se caracteriza por, que en la etapa c) se emplea el ácido láctico o el ácido acético como ácido orgánico.
14. Uso del concentrado de colágeno conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6 en la fabricación de envoltorios artificiales de embutidos, en particular de envoltorios artificiales de embutidos comestibles.