



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.²: A 22 C 13/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

616 564

②① Numéro de la demande: 11828/76

⑦③ Titulaire(s):
Teepak, Inc., Chicago/IL (US)

②② Date de dépôt: 17.09.1976

③① Priorité(s): 03.11.1975 US 628260

⑦② Inventeur(s):
Noel Ian Burke, Danville/IL (US)

②④ Brevet délivré le: 15.04.1980

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.04.1980

⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

⑤④ Procédé de production d'enveloppes en collagène comestibles.

⑤⑦ On extrude une pâte aqueuse de collagène dans un liquide coagulant aqueux, obtenant ainsi une enveloppe en collagène, puis on tanne l'enveloppe dans un bain de tannage contenant du sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium et du sulfate d'aluminium monobasique dans un rapport molaire compris entre 1:2 et 2:1, la concentration du sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium étant inférieure à 3 % et le bain étant exempt d'agent chélatant l'aluminium.

Grâce à ce bain de tannage, l'enveloppe résiste bien aux déchirures lors du bourrage et on évite la pollution causée par les rejets de bains de tannage contenant de l'acide citrique.

On utilise l'enveloppe notamment comme boyau de saucisse.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'une enveloppe en collagène comestible qui comprend l'extrusion d'une suspension ou d'une pâte aqueuse de collagène à travers une filière dans un milieu de coagulation aqueux de manière à former une enveloppe en collagène, le tannage de l'enveloppe dans un bain de tannage contenant des sels d'aluminium et le séchage de manière à obtenir une enveloppe comestible, caractérisé en ce que le tannage de l'enveloppe en collagène comprend l'immersion de l'enveloppe coagulée dans un bain de tannage qui ne comporte pas d'agents de chélation de l'aluminium et contient un mélange de sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium et de sulfate d'aluminium monobasique dans un rapport compris entre 1:2 et 2:1, le sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium étant présent dans le bain à une concentration inférieure à 3% en poids.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire du sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium au sulfate d'aluminium monobasique est d'environ 1:1.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium est présent dans le bain de tannage à une concentration entre 1,0 et 2,5% en poids.

4. Procédé selon la revendication, caractérisé en ce que le sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium est présent dans le bain de tannage à une concentration comprise entre 1,25 et 2,25% en poids.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sulfate d'aluminium monobasique est présent dans le bain de tannage à une concentration comprise entre 0,25 et 0,85% en poids.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sulfate d'aluminium monobasique est présent dans le bain de tannage à une concentration comprise entre 0,35 et 0,70% en poids.

Les boyaux (ou les enveloppes) en collagène ont été largement utilisés ou acceptés comme boyaux (ou enveloppes) comestibles pour les saucisses ou saucissons de porc.

Pour la préparation des boyaux (ou des enveloppes) comestibles en collagène, on met du collagène provenant de peaux d'animaux sous une forme de fibrilles finement divisées et on effectue l'extrusion d'une suspension ou d'une pâte diluée de collagène. Habituellement, on fait passer le collagène extrudé dans un bain de coagulation de sulfate de sodium ou de sulfate d'ammonium qui produit la déshydratation de la suspension ou pâte de collagène et forme une pellicule cohérente de collagène. A ce stade du traitement, on peut manipuler la pellicule de collagène coagulée au sel. Cependant, l'élimination du sulfate d'ammonium ou d'un autre sel de coagulation de la pellicule par lavage au moyen d'eaux de lavage produit la retransformation de la pellicule de collagène en une pâte ou suspension.

Il est de ce fait nécessaire de durcir ou de tanner la pellicule de collagène extrudée afin de permettre un traitement ultérieur de cette pellicule par des opérations de lavage, de séchage, de plissage et de bourrage.

L'un des procédés les plus répandus de tannage de boyaux en collagène est décrit dans le brevet des Etats-Unis N° 3123481, selon lequel on utilise un bain de tannage contenant de 3 à 18% en poids d'un complexe de citrate et de sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium (alun). Un inconvénient de ce procédé réside dans le fait que les boyaux (ou les enveloppes) tannés à l'alun sont quelque peu rigides et difficiles à lier après le bourrage et ont tendance à se fendre pendant le bourrage. L'agent de chélation ou de formation de complexe à acide citrique présent dans le bain se

trouve finalement dans l'effluent du procédé et doit être éliminé de celui-ci, étant donné que sa présence peut être à la base de problème de pollution, l'acide citrique étant l'une des sources les plus importantes de carbone pour la croissance des bactéries dans les réservoirs de traitement.

L'invention vise un procédé de production d'une enveloppe, en général sous forme de boyau, en collagène comestible. Ce procédé comprend l'extrusion d'une suspension ou d'une pâte aqueuse de collagène à travers une filière dans un milieu de coagulation aqueux de manière à former une enveloppe de collagène, le tannage de l'enveloppe dans un bain de tannage contenant des sels d'aluminium, et le séchage de manière à obtenir une enveloppe comestible, caractérisé en ce que le tannage de l'enveloppe en collagène comprend l'immersion de l'enveloppe coagulée dans un bain de tannage qui ne comporte pas d'agents de chélation de l'aluminium et contient un mélange de sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium et de sulfate d'aluminium monobasique dans un rapport molaire compris entre 1:2 et 2:1, le sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium étant présent dans le bain à une concentration inférieure à 3% en poids.

L'enveloppe comestible résultante en collagène, qui a été tannée conformément à la présente invention, présente des caractéristiques améliorées de résistance à la déchirure et on constate nettement moins de fendillements pendant le bourrage. Le procédé de la présente invention présente également l'avantage supplémentaire de simplifier la préparation de l'enveloppe et d'éviter les problèmes en ce qui concerne l'effluent de l'installation de traitement contenant l'acide citrique utilisé pour préparer le complexe citrique de l'alun.

Le collagène qui est approprié pour la préparation d'enveloppes comestibles est habituellement obtenu à partir de peaux de bovins. Le collagène est formé d'un grand nombre de fibres qui, de leur côté, consistent en un nombre bien plus grand de fibrilles de dimensions très petites. Les fibrilles du collagène ont un diamètre de l'ordre de 10 à 50 Å et des longueurs allant de plusieurs milliers à plusieurs millions d'angströms. Les brevets récents décrivant la production de boyaux comestibles en collagène ont insisté sur la nécessité d'utiliser des sources de collagène qui n'ont pas été soumises à un traitement à la chaux du fait que le traitement à la chaux empêche, comme on le prétend, l'éclatement des fibres de collagène avec libération des fibrilles, ce qui est nécessaire pour la formation des pellicules à fibrilles. Cependant, on a également trouvé que des boyaux comestibles peuvent être fabriqués à partir de sources de collagène qui ont été soumises à un traitement à la chaux. Un tel procédé est décrit dans le brevet suisse N° 613606.

Dans la mise en œuvre du procédé de la présente invention, on peut préparer des boyaux (ou des enveloppes) comestibles de collagène à partir de collagène obtenu à partir de peaux traitées à la chaux ou non. Lors de la préparation des boyaux (ou des enveloppes) de collagène comestibles à partir de peaux non traitées à la chaux, on découpe des parties de peau en petits morceaux et on les fait passer dans un broyeur de viande jusqu'à réduction à de très petites dimensions. On fait alors gonfler le collagène broyé dans une solution diluée d'un acide organique tel que l'acide lactique ou l'acide citrique de manière à produire une suspension ou une pâte ayant une teneur en collagène comprise entre environ 2 à 6% en poids.

Si les fragments de peaux sont obtenus à partir de peaux traitées à la chaux, on lave ces fragments de peaux avant de les broyer et de les faire gonfler, de manière à éliminer la chaux présente dans les peaux, ou le fragment est neutralisé par traitement avec un acide non toxique tel que l'acide lactique, de manière à former des sels de calcium solubles dans l'eau. La peau neutralisée est alors lavée à l'eau pour éliminer la plus grande partie des sous-produits constitués par des sels. On prépare alors des suspensions ou des pâtes des peaux lavées en suivant le même

mode opératoire que celui utilisé pour les peaux non traitées à la chaux.

Lors de la préparation de boyaux (ou d'enveloppes) tubulaires, on soumet à l'extrusion la suspension ou la pâte gonflée de collagène, obtenue comme décrit ci-dessus à partir de collagène non traité à la chaux ou de collagène traité à la chaux, à travers une filière annulaire. De préférence, la suspension de collagène est extrudée à travers une filière comportant des pièces ou des parties intérieures ou extérieures ou les deux, à contre-rotation, ce qui est bien connu dans la technique antérieure de la préparation des boyaux ou des enveloppes en collagène, comme indiqué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2046541.

Le boyau (ou l'enveloppe) est extrudé dans un bain de coagulation tel que ceux consistant en une solution concentrée, de préférence saturée, de sulfate de sodium ou de sulfate d'ammonium, réglée à un pH compris entre 7 et 9, au moyen d'un agent alcalin tel que la soude ou l'ammoniaque pour la neutralisation de l'acide. Tout bain capable de coaguler la suspension ou la pâte de collagène extrudée de manière à former une pellicule cohérente, bain non toxique, peut être utilisé pour la mise en œuvre de la présente invention. Cependant, les bains de coagulation à sulfate d'ammonium ou de sodium sont les plus courants et on les préfère.

Après la coagulation, on fait passer le boyau (ou l'enveloppe) en collagène sous forme de gel dans un bain de tannage contenant un mélange de sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium et de sulfate d'aluminium monobasique dans un rapport molaire compris entre 1:2 et 2:1. Avantagusement, le rapport molaire du sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium au sulfate d'aluminium monobasique est compris entre 1,0:0,9 et 0,9:1,0 et de préférence les sels sont présents dans le bain dans des rapports molaires environ égaux. Il est également critique pour la mise en œuvre de la présente invention que la concentration du sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium dans le bain soit inférieure à 3% et généralement d'environ 1,0 à 2,50% en poids et, de préférence, on utilise d'environ 1,25 à 2,25% en poids de sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium. Comme cela sera décrit en détail ci-dessous, si le bain contient 3% en poids de sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium, il se produit une altération importante des propriétés physiques du boyau (ou de l'enveloppe) en collagène. Il est critique en ce qui concerne le procédé de la présente invention qu'aucun agent de chélation ou de formation de complexe ne soit incorporé dans le bain de tannage. Comme cela sera expliqué en détail ci-dessous, si l'on incorpore un agent de chélation dans le bain de tannage suivant la technique antérieure, il en résultera également une altération importante des propriétés physiques du boyau (ou de l'enveloppe) en collagène.

Le sulfate d'aluminium monobasique est généralement présent dans le bain de tannage à une concentration de 0,25 à 0,85% en poids et de préférence à une concentration comprise entre environ 0,35 et 0,70% en poids.

La durée de l'immersion du boyau (ou de l'enveloppe) dans le bain de tannage de la présente invention sera généralement comprise entre 2 et 15 mn et de préférence entre 2 et 8 mn.

La solution des mélanges de sulfate mixte d'aluminium et d'ammonium au sulfate d'aluminium monobasique peut être préparée par la dissolution séparée des sels individuels dans l'eau aux concentrations requises pour la mise en œuvre de la présente invention. Un mode opératoire plus commode et, de ce fait, plus désirable de préparation des solutions de tannage utilisées dans la mise en œuvre de la présente invention consiste à préparer une solution concentrée, par exemple de 8 à 10% en poids de sulfate d'aluminium dans l'eau. On ajoute de l'ammoniac (NH_3) au bain, en des quantités stœchiométriques par rapport au sulfate d'aluminium dans la solution, de manière à préparer une solution contenant des quantités molaires égales à $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et de sulfate d'aluminium monobasique. Le pH de la solution après l'addition d'ammoniac est compris entre 3,8 et 4,0. On ajoute

alors la solution concentrée du sulfate d'aluminium et d'ammonium au sulfate d'aluminium monobasique avec un débit tel qu'il y ait dilution de la solution saline mixte afin d'obtenir le bain avec une concentration en sulfate d'aluminium et d'ammonium inférieure à 3% en poids.

Le boyau (ou l'enveloppe) est lavé et rendu plastique dans un bain contenant à la fois un plastifiant tel que la glycérine et un agent de ramollissement tel qu'un monoglycéride acétylé selon un mode opératoire classique tel qu'il est par exemple décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3620775, après son enlèvement du bain de tannage. Le boyau, qui est préparé de cette manière, est alors gonflé à l'air ou avec un autre gaz et on le fait passer à travers un dispositif de séchage où il est séché. Le boyau (ou l'enveloppe) séché est alors plissé et on l'emballage pour son transport chez le charcutier.

L'invention sera décrite plus en détail au moyen de l'exemple suivant. Tous les pourcentages dans cet exemple sont en poids, à moins d'indications contraires.

Exemple:

Dans une série d'essais, on a pompé une suspension aqueuse contenant 2,4% d'acide lactique et 5,1% de collagène provenant de fragments de peau traitée à la chaux à travers une filière d'extrusion dans un bain de coagulation contenant suffisamment de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pour qu'il y ait saturation du bain. Le pH du bain était de $8,2 \pm 0,3$. Après coagulation des boyaux (ou des enveloppes), on a enlevé les boyaux (ou les enveloppes) coagulés du bain de coagulation à sulfate d'ammonium et on a durci ces boyaux en les faisant passer dans un bain de tannage contenant de 1,32 à 1,75% de $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (alun) et de 0,41% 0,54% de AlOHSO_4 . Après environ 6 mn de contact avec le bain de tannage, on a enlevé les boyaux (ou les enveloppes) durcis et on les a rendus plastiques en les faisant passer dans une solution aqueuse à 3% de glycérine pendant environ 3 mn. Ensuite, on a gonflé les boyaux rendus plastiques et on les a séchés. On a soumis à un traitement de plissage les boyaux séchés et on les a transportés chez un charcutier pour le bourrage.

Afin de déterminer la résistance à la déchirure des boyaux (ou des enveloppes), on a trempé dans l'eau les boyaux (ou les enveloppes) séchés et on a mesuré la résistance à la déchirure Elmendorf des boyaux humides à la fois dans le sens longitudinal et dans le sens transversal.

Pour la mesure de la résistance à la déchirure Elmendorf, la résistance à la déchirure est d'autant plus grande que la valeur Elmendorf est plus élevée. Une valeur Elmendorf de 25 dans le sens longitudinal et une valeur de 18 dans le sens transversal sont acceptables pour un bourrage commercial de saucisses.

On a examiné le bourrage des boyaux chez le charcutier ou le fabricant de saucisses et le pourcentage des liens dans une longueur de boyaux de 12,2 m qui ont subi une rupture pendant le bourrage (c'est-à-dire le pourcentage de boyaux qui se sont fendus à la partie d'épaulement du boyau rempli de viande pendant l'opération de torsion pour préparer les liens de saucisses) a été observé et enregistré. Les résultats des essais de résistance à la déchirure Elmendorf et le pourcentage de rupture des liens de boyaux en collagène bourrés et liés, produits conformément au mode opératoire de l'exemple, sont indiqués dans le tableau.

Dans des buts de comparaison, on a répété les essais de l'exemple, sauf que les bains de tannage contenaient un agent de chélation à acide citrique et/ou une quantité d'alun dépassant 3%, de même qu'avec un bain ayant une concentration en alun de 3%, dans lequel on a exclu l'acide citrique. Les résultats de ces essais comparatifs sont indiqués dans le tableau et sont désignés par le symbole C:

(Tableau en fin de brevet)

Il ressort immédiatement du tableau que les boyaux (ou les enveloppes) en collagène, traités au moyen de bains de tannage ne

contenant pas d'agent de formation de complexe comportant de l'acide citrique et contenant moins de 3% d'alun et ayant une concentration molaire égale en AlOHSO_4 , présentent des caractéristiques physiques sensiblement améliorées en comparaison des

boyaux (ou des enveloppes) en collagène traités par des bains de tannage contenant de l'acide citrique ou des concentrations en alun en mélange avec AlOHSO_4 , en dehors des limites selon la présente invention.

Tableau

Essai N°	Alun dans le bain de tannage (%)	Moles	AlOHSO_4 dans le bain de tannage (%)	Moles	Acide citrique dans le bain de tannage (%)	Essai de déchirure Elmendorf		Rupture des liens
						long.	Trans.	
1	2,17	0,048	0,67	0,048	0	65,0	35,0	1,8
2	1,75	0,039	0,54	0,039	0	37,0	19,0	2,0
3	1,75	0,039	0,54	0,039	0	47,0	25,0	3,0
4	1,75	0,039	0,54	0,039	0	26,5	19,0	3,6
5	1,50	0,033	0,46	0,033	0	32,0	26,0	3,0
6	1,42	0,031	0,44	0,031	0	21,0	16,0	3,6
7	1,34	0,030	0,41	0,029	0	40,0	20,0	2,7
C ₁	2,35	0,052	0,73	0,052	0,82	12,0	10,0	12,0
C ₂	1,75	0,039	0,54	0,039	0,70	pas suffisamment résistant pour produire un boyau		
C ₃	1,42	0,031	0,44	0,031	0,45	d°	d°	d°
C ₄	3,2	0,066	0,93	0,066	0	39,0	20,0	6,0
C ₅	3,2	0,070	0,99	0,071	1,00	10,0	15,5	12,0