



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 340 606**

⑤1 Int. Cl.:  
**C08L 89/06** (2006.01)  
**C08H 1/06** (2006.01)

①2

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑨6 Número de solicitud europea: **06723377 .5**  
⑨6 Fecha de presentación : **13.03.2006**  
⑨7 Número de publicación de la solicitud: **2004753**  
⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

⑤4 Título: **Polvo de colágeno y composición termoplástica basada en colágeno para preparar artículos conformados.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.06.2010**

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.06.2010**

⑦3 Titular/es: **Naturin GmbH & Co.**  
**Badeniastrasse 13**  
**69469 Wienheim, DE**

⑦2 Inventor/es: **Etayo Garralda, Vicente;**  
**Kotlarski, Oliver;**  
**Maser, Franz y**  
**Meyer, Michael**

⑦4 Agente: **Carpintero López, Mario**

**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

Polvo de colágeno y composición termoplástica basada en colágeno para preparar artículos conformados.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una nueva tecnología basada en colágeno y, en particular, a un nuevo precursor basado en colágeno, al procedimiento para su preparación, y a su uso en la preparación de una composición basada en colágeno homogénea que funciona como un termoplástico. La presente invención también se refiere a artículos sólidos con forma conformados a partir de dicha composición termoplástica, y a los procedimientos para su fabricación.

**Antecedentes de la invención**

El colágeno es una de las proteínas más exitosamente aplicadas, usado, entre otros campos, en la industria alimenticia como proteína formadora de películas que produce películas comestibles y/o biodegradables planas o tubulares usadas como material de envoltura en el envasado de alimentos. “Colágeno” es el término genérico para una familia de proteínas, cuyos representantes pueden encontrarse en cualquier organismo multicelular. Hasta la fecha, se han descrito más de 20 tipos diferentes de colágeno en la bibliografía. Para fines industriales hay fuentes de colágeno que son particularmente favorables para la recuperación de colágeno desde el punto de vista de la disponibilidad, arquitectura tisular y economía. Una de dichas fuentes es el cuero bovino.

Una de las tecnologías basadas en colágeno actualmente más prominentes está relacionada con la fabricación de envolturas basadas en colágeno para las salchichas. Esta tecnología intenta en gran medida de evitar que las fibras de colágeno pierdan su estructura molecular nativa, ya que una parte sustancial del éxito del procesamiento y las propiedades mecánicas de las películas tubulares o planas de colágeno resultantes, depende de su estructura fibrilar. Por tanto, un objetivo principal de esta tecnología es la conservación de la estructura fibrosa del colágeno, durante todas las etapas industriales para extraer y purificar el colágeno de tejidos animales brutos, como cuero bovino o piel porcina. Por lo tanto, existen en el estado de la técnica procedimientos diseñados cuidadosamente en los que se obtienen pastas de fibras de colágeno hinchadas con ácido básicamente intactas, altamente hidratadas, que pueden extruirse formando películas planas o tubulares. Es bien sabido que el control de la temperatura durante la preparación de pastas de colágeno y en la extrusión es un factor muy importante para evitar que las fibras de colágeno se hidrolicen y por lo tanto gelatinicen.

Aunque dichas pastas acuosas de colágeno fibroso hinchadas con ácido han demostrado excelentes propiedades en la preparación de películas por extrusión a bajas temperaturas, la enorme viscosidad de la pasta, incluso a una concentración baja de sólidos (colágeno), provoca que este material no muestre propiedades reológicas que permitirían procesarlas fácilmente mediante un equipo de extrusión convencional conocido del procesamiento de plásticos. Las Patentes de Estados Unidos 3.123.482 y 3.346.402, por ejemplo, pueden dar una impresión de lo complejo y especializado que es el equipo de extrusión y las condiciones usadas en la fabricación de envolturas de colágeno.

Además, después de pasar a través del orificio de la salida del cabezal de extrusión, la película tubular o plana formada a partir de la pasta de colágeno debe estabilizarse por coagulación y secado, lo que significa que tiene que retirarse una gran cantidad de agua del gel con forma, lo que supone un elevado coste energético. En dicho procedimiento, las fibras de colágeno se orientan físicamente y en muchos casos en línea o en un tratamiento químico posterior se reticular para producir una matriz tridimensional con una estructura de red de fibrillas irreversiblemente incrustadas. Esto, por otro lado, presenta la desventaja de que el producto obtenido por este tipo de tecnología no puede recuperarse y reutilizarse para repetir el procedimiento. Además, cualquier otro artículo tridimensional moldeado diferente de los obtenidos por extrusión en películas, tubos o cuerdas no son factibles, salvo que se pretenda utilizarlos como artículos poco hidratados, tales como cebos y señuelos para pescar de acabado suave de colágeno, o lentes ópticas, dado que, después del secado y en los procedimientos de curado, dicho artículo tridimensional moldeado se encoge drásticamente hasta perder su forma original. Además, las dispersiones altamente hidratadas de colágeno fibroso, aunque son útiles en sus formas clásicas de aplicación, no tienen propiedades adecuadas para formar artículos sólidos tridimensionales por técnicas de procesamiento termoplástico convencionales como extrusión por calor y moldeado por inyección sin correr el riesgo de hidrolizar hidrotérmicamente el colágeno hasta un grado tal que se vuelvan soluciones gelatinosas muy diluidas. Como resultado, aún no se han conseguido exitosamente artículos moldeados basados en colágeno sólidos con un bajo nivel de contenido en agua.

Por tanto, los hidrogeles derivados de colágeno, aunque son capaces de funcionar como materiales termoplásticos, no tienen la estructura, estabilidad o resistencia para funcionar como un artículo moldeado sólido; incluso cuando se secan, con los costes resultantes, no funcionarán de forma estable en condiciones húmedas.

Otra tecnología basada en colágeno, se caracteriza por la degradación de colágeno formando gelatina, pegamentos animales e hidrolizados. Dichos productos de hidrólisis obtenidos del colágeno, que difieren en su grado de hidrólisis, se usan en una amplia diversidad de industrias como alimentos, como ingredientes para cosméticos y pegamentos animales. De acuerdo con esta tecnología, las moléculas de colágeno se hidrolizan, por ataque enzimático o tratamiento con calor de una dispersión ácida o alcalina de colágeno fibrilar en agua, hasta que las unidades estructurales básicas se destruyen produciendo una gelatina. El peso molecular medio de estos nuevos productos pépticos es variable, y siempre por debajo de 500 kD. Para fines prácticos, la característica principal de la gelatina es su capacidad de ge-

nerar hidrogeles físicos, incluso a una concentración de sólidos muy baja, que son termorreversibles a temperaturas de aproximadamente 40°C. Esta capacidad implica ciertas ventajas en los procesos de tratamiento y moldeo ya que los hidrogeles de gelatina pueden calentarse por encima del punto de fusión para verterse o inyectarse en un molde, y después solidificarse por enfriamiento. Sin embargo, su fuerza y resistencia de gel es baja y depende del contenido de agua y del grado de reticulación. En el intento de formar artículos con forma, también surgen problemas técnicos debido al gran encogimiento que sucede durante el secado del producto hidratado. La fabricación de artículos moldeados formados por gelatina o hidrolizado de gelatina con un peso molecular medio de menos de 3 kD es imposible.

Se han propuesto algunos procesos nuevos para transformar la gelatina en un producto de tipo termoplástico para moldear artículos (véanse las Patentes de Estados Unidos 4.992.100 y 5.316.717) plastificando una gelatina en polvo, con la adición de agua, en un dispositivo de extrusión y sometiénolo a elevadas temperaturas y fuerzas de cizalla, para producir un fundido homogéneo fluido que, después de retirarse del troquel ranurado de la extrusora, puede granularse. Los granulados pueden procesarse como un producto de tipo termoplástico, lo que presenta la ventaja de funcionar a un bajo contenido de agua y conservar algunas propiedades de la gelatina, mientras que el encogimiento de los artículos moldeados fabricados con dichos granulados es muy ligero y puede ajustarse añadiendo de aditivos, por ejemplo, plastificantes. No obstante, la gelatina es un producto a fabricar primero a partir del colágeno, con los consiguientes costes de producción y adquisición. Además, su estructura molecular implica un mal comportamiento con el envejecimiento de los artículos moldeados o en condiciones húmedas, lo que ha provocado la consecuencia de que en realidad nunca, según el conocimiento de los inventores, se ha encontrado aplicación industrial en el moldeo de artículos.

Para acortar el procedimiento de fabricación de gelatina y de precursores de pegamento (también llamados materiales glutinosos), se ha propuesto otro procedimiento en la Patente Alemana N° DE 19712400. Este procedimiento comienza con una materia prima rica en colágeno, y es capaz de evitar todas las etapas húmedas y termoquímicas, que llevan mucho tiempo, de elevado coste de funcionamiento y antiguamente necesarias, consiguiendo las etapas de: a) moler la materia prima de colágeno en fibras; b) llevar este material a un contenido de humedad del 5%-40%; c) someter el material húmedo durante no más de 60 min e introduciendo calor a fuerzas de cizalla hasta que las fibras pierden su estructura tridimensional nativa, para convertirla en una masa hidroplástica esencialmente homogénea, teniendo el componente principal un peso molecular medio de al menos 500 kD y que es total o parcialmente soluble en agua por encima de 45°C; d) procesar esa masa hidroplástica para formar un granulado, hebras o láminas que pueden procesarse directamente para obtener gelatina o pegamentos. Esos materiales están considerados como precursores de gelatina y pegamentos y tienen una consistencia dura y quebradiza, son hasta cierto grado solubles en agua templada y no son capaces de formar películas flexibles y artículos que podrían sustituir el funcionamiento de las películas de colágeno existentes hoy en día.

Un avance importante en la búsqueda de nuevas aplicaciones industriales del colágeno como material biodegradable y (en principio) comestible, sería conseguir una nueva tecnología para moldear artículos, partiendo de un colágeno nativo que no requiera la fabricación previa de gelatina. Por lo tanto, un importante avance en la fabricación de artículos basados en colágeno, tales como películas tubulares o planas extruidas y artículos sólidos moldeados, sería el desarrollo de un procedimiento capaz de evitar la etapa de fabricación de una masa "húmeda" plástica precursora basada en dispersiones acuosas de fibras de colágeno hinchadas con ácidos o bases. Ese tipo de dispersiones de tipo gel tienen elevados costes de producción, tienen baja fluidez (altamente viscosas), por consiguiente son difíciles de procesar y necesitan que se elimine el agua después del moldeo y/o extrusión.

En vista de lo indicado anteriormente existe la necesidad en la técnica de una tecnología basada en colágeno alternativa para la producción de artículos basados en colágeno de diferentes formas incluyendo películas planas o tubulares y artículos tridimensionales de diferentes formas y tamaños. Ventajosamente, dicha tecnología debe evitar, por un lado, la fabricación de intermedios de gelatina asociados con procesos que consumen mucho tiempo y de elevado coste. Por otro lado, dicha tecnología también debe evitar las desventajas asociadas con el uso de colágeno nativo indicado anteriormente, y las desventajas asociadas con dispersiones acuosas de fibras de colágeno que son difíciles de procesar como se ha mencionado anteriormente.

Por lo tanto existe la necesidad en el estado de la técnica de un nuevo precursor de colágeno que pueda usarse en la preparación de una composición basada en colágeno que funcione como un termoplástico.

También existe la necesidad de una composición basada en colágeno alternativa que pueda procesarse ventajosamente por técnicas plásticas convencionales conocidas en la técnica, y sea adecuada para conformarse en artículos sólidos con forma que sean comestibles y biodegradables. Además, dichos artículos son termosellables, y muestran propiedades mejoradas frente a los artículos basados en colágeno conocidos a partir del estado de la técnica tales como, entre otros, resistencia al agua, resistencia a la tensión, y encogimiento mínimo de los artículos conformados.

## Sumario de la invención

Por lo tanto un objeto principal de la presente invención es proporcionar un precursor de colágeno para su uso en una nueva tecnología basada en colágeno. Se ha descubierto sorprendentemente que es posible preparar un polvo de colágeno seco, como precursor de colágeno. Cuando se mezcla este polvo de colágeno seco con agua y se somete a condiciones adecuadas de fuerzas de cizalla, temperatura y presión se obtiene una composición basada en colágeno homogénea que se comporta de forma ventajosa como un termoplástico. Esta composición por lo tanto puede procesarse de acuerdo con procedimientos para plásticos comunes y conformarse en artículos sólidos mejorados. Por tanto

otro objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar dicho precursor de colágeno, que es un polvo de colágeno seco.

Un objeto adicional es proporcionar una composición basada en colágeno termoplástica y homogénea compuesta por un polvo de colágeno seco, para su uso en la fabricación de artículos sólidos con forma.

Un objeto adicional es un artículo sólido con forma conformado a partir de la composición basada en colágeno termoplástica homogénea.

Otro objeto adicional más de la invención es proporcionar un procedimiento para fabricar la composición basada en colágeno termoplástica y homogénea de la invención. Otro objeto más es proporcionar un procedimiento de fabricación de un artículo sólido con forma.

## Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un polvo de colágeno seco como precursor adecuado para la preparación de una composición basada en colágeno termoplástica y homogénea. Este polvo de colágeno seco, a partir de ahora el polvo de colágeno seco de la invención, se basa en un colágeno que forma fibrillas que está desnaturalizado o parcialmente desnaturalizado, que presenta un peso molecular medio de al menos 500 kD, una solubilidad igual o mayor del 25% en agua a 60°C y un tamaño de partícula medio comprendido entre 30  $\mu\text{m}$  y 350  $\mu\text{m}$ . En una realización preferida, el polvo de colágeno seco de la invención presenta un tamaño de partícula medio comprendido entre 50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .

La expresión “colágeno que forma fibrillas” incluye colágeno de tipo I, tipo II, tipo III, tipo V, tipo IX y mezclas de los mismos.

La expresión “parcialmente desnaturalizado” como se usa en esta descripción significa un grado de desnaturalización del colágeno de al menos el 30%, más preferiblemente mayor del 70% y mucho más preferiblemente mayor del 90%. La desnaturalización puede determinarse fácilmente mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) por rehidratación de una muestra de colágeno durante una noche con agua; la introducción del producto obtenido de este modo en un recipiente de DSC, que está precintado herméticamente y registrando la DSC con un índice de calentamiento de 5 K/min. Para un colágeno completamente nativo se observa un pico en la gráfica de la DSC de aproximadamente 60°C, mientras que para un colágeno completamente desnaturalizado no se observa ningún pico cerca de 60°C y no se observa ninguno o solamente se observa un pequeño pico entre 25°C y 40°C. A partir de las áreas relativas por debajo del pico cerca de 60°C puede hacerse una evaluación con respecto al grado de desnaturalización de la muestra de colágeno.

Como se usa en la descripción, la expresión “seco” significa un contenido de agua, expresado en porcentaje de peso con referencia al peso total del polvo de colágeno seco, comprendido entre el 3% en peso y el 15% en peso, preferiblemente el 6% en peso y el 10% en peso.

El polvo de colágeno seco de la invención se obtiene por el siguiente procedimiento, que también es otro objeto de la presente invención. Dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) trocear una materia prima de colágeno en partículas cilíndricas;
- b) secar dichas partículas cilíndricas a una temperatura igual o por encima de la temperatura de desnaturalización del colágeno hasta que la sección transversal completa de las partículas individuales se sequen y quiebren;
- c) moler las partículas obtenidas de la etapa b);
- d) obtener el polvo de colágeno seco de la invención.

La materia prima de colágeno está “basada en un colágeno que forma fibrillas”, independientemente del origen del tejido del que se recupera. De acuerdo con la invención, la materia prima de colágeno incluye colágeno nativo, y colágeno que forma fibrillas química o enzimáticamente modificado. La materia prima de colágeno adecuada para poner en práctica la presente invención puede obtenerse de cualquier fuente de colágeno adecuada que comprende un tejido, tal como piel, cuero, oseína obtenida de huesos, tendones, tripas y cartílago, de animales que comprenden vacas, cerdos, terneras, corderos, ovejas, cabras, caballos, canguros, camellos, pollos, avestruces, cocodrilos, y peces como salmón y arenques. En una realización preferida se usa cuero o piel que son conocidos en el estado de la técnica por ser particularmente favorables para la recuperación de colágeno desde el punto de vista de disponibilidad, arquitectura tisular y economía para fines industriales. En una realización preferida dichos tejidos se seleccionan entre cuero bovino y piel porcina.

Las fuentes de colágeno generalmente se pretratan por procedimientos conocidos en la técnica para obtener la materia prima de colágeno. En este sentido, las fuentes de colágeno no se usan directamente como tales en las industrias del colágeno, pero se purifican en primer lugar por tratamientos mecánicos y/o químicos conocidos en la técnica. En una realización particular, dichos tratamientos mecánicos y/o químicos son los típicamente empleados en curtidurías.

## ES 2 340 606 T3

Un ejemplo de una etapa de purificación mecánica simple es la división de la piel porcina para retirar la parte interna altamente cargada de grasas de la piel porcina como se describe en la solicitud de patente WO 2004/073407. Otro ejemplo de un tratamiento químico típicamente empleado son los realizados en curtidurías para quitar el pelo del cuero bovino o la combinación de etapas de procesos alcalinos y ácidos administrados a los trozos de cuero bovino en el transcurso de su purificación para su uso en la fabricación de envolturas comestibles para salchichas como se describe en el documento DE 972854.

El grado necesario de purificación de la materia prima de colágeno conseguido por estos tratamientos mecánicos y/o químicos dependerá de los requisitos relacionados con el procesamiento adicional de la materia prima de colágeno. De acuerdo con la presente invención el grado de purificación de la materia prima de colágeno dependerá de los requisitos relacionados con el artículo sólido con forma basado en colágeno a obtener, que se describirá con más detalle a continuación.

Las materias primas de colágeno preferidas son cuero no tratado con cal, trozos de cuero tratado con cal, pellejos de piel bovina y trozos de piel porcina.

En una realización más preferida de la invención, dicha materia prima de colágeno son trozos de cuero bovino tratado con cal como los usados en la fabricación de envolturas de colágeno para salchichas o en la industria de la gelatina, que están fácilmente disponibles en las curtidurías.

La etapa a) del procedimiento definido anteriormente comprende trocear la materia prima de colágeno en partículas cilíndricas.

La expresión “partículas cilíndricas” se refiere a hebras con forma de gusano con un diámetro de sección transversal de aproximadamente 2 mm.

Esta etapa a) se realiza usando un equipo adecuado conocido por los especialistas en la técnica, tal como el típicamente usado en la fabricación de envolturas de colágeno para salchichas. En una realización particular, dicho equipo es un molino, tal como un molino Wolfking.

En una realización particular, la etapa a) comprende remojar los trozos o pellejos de cuero bovino tratado con cal como materia prima de colágeno, en agua a temperatura ambiente en un tambor de curtido, hasta que la materia prima de colágeno se sature completamente; retirar por drenado el agua de remojado; trocear la materia prima de colágeno rehidratada en trozos que tengan un diámetro de aproximadamente 10 mm; pasar el material obtenido de este modo a elevada presión a través de una serie de placas con orificios, teniendo el último disco orificios con un diámetro de 2 mm; recuperar el material troceado resultante compuesto por partículas cilíndricas. La refrigeración del equipo se ajusta de modo que la temperatura del material de colágeno no exceda aproximadamente 50°C.

La etapa b) se realiza a una temperatura suficientemente alta para desnaturalizar o desnaturalizar parcialmente el material de colágeno por cualquier medio de calentamiento adecuado conocido en la técnica. La temperatura de desnaturalización del colágeno, que es habitualmente igual o superior a aproximadamente 65°C, se sabe en la técnica que depende de factores como el contenido de agua, la presencia o ausencia de aditivos hidrotrópicos como cloruro cálcico, urea y similares, y el grado de reticulación natural. De acuerdo con esta etapa b) el colágeno se desnaturaliza o se desnaturaliza parcialmente a un grado de al menos el 30%, preferiblemente más del 70% y más preferiblemente más del 90%. En una realización particular, la etapa b) se realiza secando al aire las partículas cilíndricas obtenidas de la etapa a) a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C. Puede usarse cualquier equipo adecuado en la etapa b). En una realización particular adicional, la etapa b) se realiza en un horno, tal como un horno de tipo núcleo. Típicamente las partículas cilíndricas se secan después de 16 horas a 80°C en un horno como se describe en el Ejemplo 1. La etapa b) se realiza en condiciones que proporcionan partículas cilíndricas que muestran una sección transversal completa que está seca y es quebradiza, que muestra un contenido de agua en porcentaje en peso comprendido entre el 3% en peso y el 15% en peso, preferiblemente entre el 4% en peso y el 8% en peso.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que las partículas sometidas a la etapa b) alcanzan un grado adecuado de fragilidad, que se ha descubierto que es un prerrequisito para moler las partículas cilíndricas en un polvo de colágeno molido suficientemente finamente de acuerdo con la presente invención, mostrando un tamaño de partículas comprendido entre 30  $\mu\text{m}$  y 350  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ . Los inventores han descubierto también, por otro lado, que las partículas secadas en condiciones suaves tales como temperatura ambiente también muestran una estructura fibrilar no desnaturalizada de colágeno, y no consiguen el grado requerido de fragilidad para molerse adicionalmente obteniendo un polvo con partículas que tengan el tamaño preferido.

Finalmente, la etapa c) del procedimiento se realiza moliendo finamente las partículas secas y quebradizas obtenidas en la etapa b) para obtener el polvo de colágeno seco de la invención, con un tamaño de partícula medio comprendido entre 30  $\mu\text{m}$  y 350  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ . La molienda puede realizarse mediante cualquier equipo adecuado conocido en la técnica, tal como un molino turbo rotor (TMR, Görgens Company, Alemania). La distribución de tamaños de partículas del polvo de colágeno seco puede variarse ajustando las diferentes velocidades de rotación del turbo rotor. En una realización particular, se descubrió que a un caudal de 200 g/min a través del molino y a una velocidad de rotación de 4221 rpm del turbo rotor, el tamaño de partícula medio del polvo era menor de 60  $\mu\text{m}$ .

## ES 2 340 606 T3

En una realización particular del procedimiento para la preparación del polvo de colágeno seco de la invención, previo a la etapa a), la materia prima de colágeno puede pretratarse para conseguir la desnaturalización o desnaturalización parcial del colágeno. Por consiguiente, la materia prima de colágeno se lava antes de procesarla adicionalmente y se consigue su desnaturalización o desnaturalización parcial por calentamiento convencional o, por ejemplo, mediante calentamiento con microondas del agua de lavado a una temperatura por encima de la temperatura de desnaturalización del colágeno durante un tiempo comprendido típicamente entre 10 a 120 minutos. El material de colágeno obtenido después se trocea adicionalmente, se seca hasta que las partículas cilíndricas se vuelvan quebradizas y se muelen de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Para el procedimiento de la preparación del polvo de colágeno seco de la invención es importante que la materia prima de colágeno se desnaturalice o desnaturalice parcialmente, para conseguir el grado adecuado de fragilidad como se ha mencionado anteriormente con respecto a la etapa b). Esta desnaturalización puede tener lugar antes de que se realice la etapa a) o durante la etapa b).

El polvo de colágeno seco de la invención, preparado de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, después puede almacenarse en condiciones adecuadas tales como en un tanque de almacenamiento adecuado. En almacenamiento, el polvo de colágeno seco de la invención puede captar agua. Por ejemplo, en condiciones de almacenamiento típicas de 22°C/humedad relativa del 60% y durante 48 horas, el polvo de colágeno seco capta aproximadamente un 7% en peso de agua. Como alternativa, el polvo de colágeno seco puede usarse adicionalmente de forma directa en la preparación de una composición termoplástica basada en colágeno homogénea, que es otro objeto de la presente invención.

Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención es el uso del polvo de colágeno seco de la invención en la preparación de una composición basada en colágeno termoplástica y homogénea. En este sentido se ha descubierto sorprendentemente que un polvo de colágeno seco que muestra un tamaño de partícula medio igual o por debajo de 350  $\mu\text{m}$ , es necesario para preparar una composición termoplástica basada en colágeno homogénea.

Un objeto adicional de la presente invención es una composición basada en colágeno termoplástica y homogénea, en lo sucesivo "la composición de la invención", que comprende un polvo de colágeno seco de la invención y agua. Como se usa en este documento y salvo que se indique otra cosa, los porcentajes de los componentes se expresan en peso y se mencionan como peso de la composición total de la invención. En una realización particular, la composición de la invención comprende de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 95% en peso del polvo de colágeno seco de la invención y de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 80% en peso de agua, preferiblemente de aproximadamente el 50% en peso a aproximadamente el 85% en peso del polvo de colágeno seco de la invención y de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 50% en peso de agua, y más preferiblemente de aproximadamente el 60% en peso a aproximadamente el 75% en peso del polvo de colágeno seco de la invención y de aproximadamente el 25% en peso a aproximadamente el 40% en peso de agua.

En una realización preferida, la composición de la invención comprende un aditivo adicional que es un plastificante. Los plastificantes útiles en la composición de la invención incluyen aunque sin limitación polioles y alcoholes de peso molecular mayor, por ejemplo, glicerol, propilenglicol, sorbitol, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles de bajo peso molecular y polipropilenglicoles, y mezclas de los mismos. En una realización más preferida dicho plastificante es glicerol. En una realización particular de la invención dicho plastificante está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 5% en peso y aproximadamente el 50% en peso.

En general, los plastificantes pueden funcionar como humectantes que se unen a agua en la composición de la invención, evitando que se sequen durante el tratamiento y almacenamiento de los mismos al aire. Sin embargo, algunos plastificantes no sólo pueden funcionar como humectantes sino también como plastificantes en sí mismos, para proporcionar ciertas propiedades tales como plasticidad, flexibilidad, procesabilidad y elasticidad a la composición de la invención y/o a los artículos comprobados a partir de la composición de la invención.

Los plastificantes que funcionan como humectantes que se unen a agua pueden evitar que un artículo sólido con forma obtenido de la composición de la invención como se describe a continuación adicionalmente, se seque por debajo de un contenido de agua deseado. Generalmente, cuanto más seco está el artículo sólido con forma basado en la composición de la invención, menos flexible y más quebradizo es. Por tanto, ajustando el contenido de agua de la composición en cuestión, pueden verse influidas significativamente las propiedades mecánicas del artículo sólido con forma. Un modo de conseguir dicho ajuste es añadir la cantidad precisa de agua a la composición de la invención y, después de que se haya fabricado el artículo sólido con forma, envasar dicho artículo en un envase impermeable al vapor para evitar la pérdida de agua si fuera necesario. Otra posibilidad es introducir una cantidad eficaz de un plastificante en la composición de la invención que funciona como humectante que retiene el contenido de agua deseado en el artículo sólido con forma obtenido, evitando que se seque.

En una realización preferida, la composición de la invención comprende: (i) de aproximadamente el 40% en peso a aproximadamente el 65% en peso del polvo de colágeno seco de la invención; de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 40% en peso de agua; y de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 20% en peso de un plastificante. En una realización más preferida dicho plastificante es glicerol.

La composición de la invención puede comprender adicionalmente uno o más aditivos diferentes seleccionados entre el grupo de proteínas, polímeros biodegradables, agentes de soplado, modificadores, cargas, lubricantes, reticulantes, conservantes, colorantes, mejoradores de la fluidez, agentes aromatizantes y aromas, agentes nutricionales y

sus mezclas. Dichos aditivos pueden añadirse para modificar o regular propiedades de los artículos sólidos con forma de la invención que se describen adicionalmente a continuación.

Las proteínas adecuadas se seleccionan entre una proteína obtenida de animales, una proteína obtenida de plantas, una proteína microbiana y sus mezclas. En una realización particular de la invención el contenido de polvo de colágeno de la composición de la invención, mencionada como contenido de proteínas total, está comprendido entre aproximadamente el 30% en peso a aproximadamente el 100% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 50% en peso a aproximadamente el 90% en peso. En una realización preferida el contenido de polvo de colágeno seco es de más del 50% en peso del contenido de proteínas total. Las proteínas obtenidas de animales incluyen, aunque sin limitación, caseínas o proteínas del suero obtenidas de la leche, albúmina obtenida de la sangre o huevo, clara de huevo, gelatina, queratina, elastina y sus mezclas. Las proteínas obtenidas de plantas incluyen, aunque sin limitación, soja, gluten, gliadina, glutenina, zeína, proteínas leguminosas, proteínas de la alfalfa, proteínas aisladas de guisantes, semilla de algodón, semilla de girasol, semilla de altramuza y similares, proteínas obtenidas de cereales y sus mezclas. En una realización preferida se usa gluten. Además, las proteínas microbianas son adecuadas como aditivo de la composición de la invención. En una realización particular se añade proteína de levaduras a la composición de la invención.

Puede añadirse un polímero biodegradable a la composición de la invención para regular las propiedades mecánicas o de degradación de los artículos sólidos de la invención descritos adicionalmente a continuación. Los polímeros biodegradables adecuados son termoplásticos naturales o sintéticos que incluyen un polihidroxialcanoato, tal como un polihidroxibutirato (PHB) o un copolímero tal como un polihidroxibutirato-valerato (PHBV), un polialquilénéster, un poli(ácido láctico) (PLA), una polilactida (PLLA), una poli-ε-caprolactona (PCL), un poli(éster de vinilo), un poli(alcohol vinílico) y sus mezclas.

Los agentes de soplado también son adecuados para usarlos en la composición de la invención. Puede añadirse un agente de soplado a la composición de la invención para formar artículos sólidos espumados expandidos a una baja proporción que se describen adicionalmente a continuación. El agua puede funcionar como agente de soplado principal, pero se usan preferiblemente agentes físicos y químicos de soplado como agentes de soplado auxiliares. Los agentes de soplado físicos incluyen, aunque sin limitación, gases inertes como nitrógeno, dióxido de carbono o gases raros; y agentes que son líquidos a temperatura ambiente y tienen bajos puntos de ebullición, como alcoholes tales como etanol, 2-propanol, hidrocarburos tales como butanos, o combinaciones de los mismos. Los agentes de soplado químicos son en general más difíciles de controlar que los agentes físicos, que por lo tanto se usan preferiblemente en el procedimiento. Dichos agentes químicos incluyen aunque sin limitación carbonato amónico, hidrogenocarbonato sódico, azida sódica y combinaciones de ácidos y carbonatos conocidos para los especialistas en la técnica. En una realización particular el agente de soplado es un gas comprimido que se mezcla y dispersa en la composición de la invención. En una realización particular dicho agente es dióxido de carbono. Una concentración preferida de dióxido de carbono es de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 5% en peso, en base al peso de la composición de la invención. El dióxido de carbono se disuelve en la composición de la invención.

Pueden añadirse modificadores a la composición de la invención y se usan para mejorar ciertas propiedades mecánicas de los artículos sólidos con forma de la invención, tales como elasticidad, resistencia a rotura y otras propiedades relacionadas con características de textura y organolépticas. En una realización particular, se añade un modificador en el caso de algunos artículos sólidos con forma comestibles o masticables conformados a partir de la composición de la invención, para aumentar la aceptación animal. Los modificadores también pueden usarse para mejorar algunas propiedades de procesamiento, tales como rendimiento de espumado. Los modificadores típicos que pueden usarse en la composición de la invención incluyen, aunque sin limitación, polímeros sintéticos, tales como poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico), poli(caprolactona), poli(esteramida), biopolímeros naturales, tales como gomas y otros hidrocoloides.

Pueden añadirse cargas para mejorar las propiedades mecánicas, y para proporcionar un refuerzo estructural de los artículos sólidos con forma conformados a partir de la composición de la invención como se describe adicionalmente a continuación. Las cargas reducen, en general, los costes de su fabricación. En una realización particular, la composición contiene de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 25% en peso de una carga, preferiblemente de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 10% en peso al 15% en peso. Preferiblemente, la carga se selecciona entre un derivado de celulosa, un colágeno fibrilar, reticulado, una fibra de celulosa; un almidón nativo, un almidón modificado química o físicamente, materiales inorgánicos, como carbonato cálcico y dióxido de silicio, y sus mezclas.

Puede añadirse un lubricante en una cantidad eficaz para proporcionar un efecto lubricante en el molde o troquel cuando se conforma la composición de la invención en el artículo sólido con forma deseado, por ejemplo, ayudando a la liberación del molde del artículo sólido con forma conformado. Los lubricantes insolubles en agua también pueden aumentar la resistencia al agua de los artículos sólidos con forma de la invención. Los ejemplos de lubricantes adecuados que pueden usarse en las composiciones incluyen, aunque sin limitación, compuestos conocidos por los especialistas en la técnica tales como aceite de semilla de soja, aceite de semilla de colza, aceite de girasol, aceite de palma, fosfolípidos tales como lecitina, mono y diglicéridos de ácidos grasos, preferiblemente ácidos grasos saturados; aceite vegetal, preferiblemente derivados de ácido fosfórico hidrogenados de los ésteres de compuestos polihidroxi, lípidos animales, preferiblemente hidrogenados para evitar la oxidación, aceites minerales, y similares,

## ES 2 340 606 T3

y sus mezclas. Los lubricantes preferidos son aceite de semilla de soja y lecitina. En una realización particular, la cantidad de lubricante incluido en la composición de la invención es de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 5% en peso.

Los reticulantes pueden proporcionar un grado mayor de resistencia mecánica a los artículos sólidos con forma preparados a partir de la composición de la invención. Los ejemplos de agentes reticulantes útiles ("endurecedores") que pueden añadirse a una cantidad de aproximadamente el 0,05% a aproximadamente el 5% en peso incluyen, aunque sin limitación, formaldehído, dialdehídos como glutaraldehído o glioxal, almidón dialdehído, moléculas con múltiples funciones aldehído conocidas por los especialistas en la técnica, diisocianatos, como diisocianato de hexametileno, carbodiimidas, tales como clorhidrato de *N,N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-carbodiimida, cianimida, éteres de poliglicidilo, como diglicidil éter de 1,4-butanodiol, azúcares reductores como ribosa, compuestos poliepoxi, ácidos dicarboxílicos, suberimidato de dimetilo, difenil fosforil azida, clorotriazina, genipina y acroleína. La reticulación también puede conseguirse de forma enzimática por ejemplo usando transglutaminasas u otras enzimas adecuadas conocidas por los especialistas en la técnica.

También pueden incluirse conservantes en la composición de la invención. También puede incluirse un agente antimicrobiano compatible tal como un fungicida o bactericida en una cantidad eficaz para evitar el crecimiento de microorganismos en la composición de la invención y en el artículo sólido con forma conformado a partir de la composición de la invención. Los ejemplos de conservantes útiles incluyen, aunque sin limitación, ácido propiónico, ácido sórbico y sus sales sódicas o potásicas, parabenos, ácido benzoico y/o benzoatos conocidos en el estado de la técnica, ácido acético, vinagre, diacetato sódico, ácido láctico, y mezclas de los mismos. La composición puede incluir de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,3% en peso de un conservante.

La composición de la invención puede incluir adicionalmente un agente colorante. Los agentes colorantes adecuados para su uso en las presentes composiciones incluyen, aunque sin limitación, colorantes sintéticos tales como Bismarck Brown 2R y Direct Green B; agentes colorantes naturales tales como clorofila, xantofila, caroteno, azafrán, kermes, cúrcuma, cochinilla e índigo, colorantes alimenticios típicos como annatto, carmín, eritrosina, tartrazina, rojo allura, amarillo puesto de sol, y óxidos metálicos tales como óxidos de hierro y titanio. En una realización particular, se incluye de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 3% en peso de un agente colorante en la composición de la invención.

También pueden añadirse mejoradores de la fluidez como ácidos orgánicos tales como ácido cítrico. Influyen en las propiedades reológicas de la composición de la invención que, como se explica adicionalmente a continuación, se fabrica bajo fuerzas de cizalla, condiciones de presión y temperatura. El impacto sobre las propiedades reológicas se interpreta como una hidrólisis parcial ácida en línea de la proteína presente en la composición de la invención. En una realización particular se añade de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,5% en peso al 5% en peso de ácido cítrico.

Pueden añadirse agentes aromatizantes y aromas y sus mezclas a la composición de la invención, e incluyen, aunque sin limitación, un agente aromatizante comestible tales como cacao, vainilla, extractos frutales, tales como fresa y banana, y similares, caramelo colorante ahumado, bacón, entre otros. Potencian el sabor de la composición comestible de la invención. En una realización particular se usa un agente colorante apropiado para el agente aromatizante. La composición de la invención puede comprender un agente nutricional como por ejemplo vitaminas o minerales.

Una composición preferida de la invención consta de aproximadamente el 56% en peso de polvo de colágeno seco; aproximadamente el 24% en peso de agua; aproximadamente el 17,5% en peso de glicerina; y aproximadamente el 2,5% en peso de ácido cítrico.

Otra composición preferida de la invención consta de aproximadamente el 50% en peso de polvo de colágeno seco; aproximadamente el 25% en peso de agua; aproximadamente el 15% en peso de glicerina; aproximadamente el 5% en peso de polvo de cochinilla y aproximadamente el 5% en peso de etanol.

Otra composición preferida de la invención consta de aproximadamente el 50% en peso de polvo de colágeno seco; aproximadamente el 25% en peso de agua; aproximadamente el 15% en peso de glicerina; aproximadamente el 5% en peso de gluten de trigo; aproximadamente el 2% en peso de cochinilla en polvo; aproximadamente el 2% en peso de aroma de vainilla; y aproximadamente el 1% en peso de ácido cítrico.

Otra composición preferida de la invención comprende polvo de colágeno seco; aproximadamente el 15% en peso de agua que comprende aproximadamente el 10% en base al agua de caramelo colorante; aproximadamente el 10% en peso en base al agua de aroma de bacón; y aproximadamente el 6% en peso en base al agua de aroma de caramelo colorante ahumado; aproximadamente el 20% en peso de glicerina; y aproximadamente el 2,5% en peso de ácido cítrico.

Otra composición preferida de la invención consta de aproximadamente el 50% en peso de polvo de colágeno seco; aproximadamente el 25% en peso de agua; aproximadamente el 20% en peso de glicerina; y aproximadamente el 5% de etanol.



## ES 2 340 606 T3

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición de la invención. De acuerdo con el procedimiento, la composición de la invención puede prepararse en forma de una masa o en forma de gránulos sólidos. El procedimiento comprende las siguientes etapas:

- 5 (i) mezclar el polvo de colágeno seco de la invención y agua;
- (ii) someter la mezcla obtenida en la etapa (i) del polvo de colágeno seco y agua a fuerzas de cizalla, condiciones de temperatura y presión hasta que los componentes se transformen en una composición basada en colágeno termoplástica y homogénea que está en forma de una masa; y opcionalmente
- 10 (iii) transformar dicha composición basada en colágeno termoplástica y homogénea en forma de una masa, en gránulos.

En la etapa (i) el polvo de colágeno seco obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente anterior se pone en contacto y se mezcla por cualquier medio adecuado con agua. La cantidad de agua se calcula para conseguir los porcentajes de peso de la composición de la invención, teniendo en cuenta que el polvo de colágeno seco puede contener agua restante o puede captar agua en almacenamiento. En una realización particular, el polvo de colágeno seco y el agua primero se ponen en contacto y se mezclan manualmente, y después se transfieren a una mezcladora de laboratorio rápida donde se mezclan adicionalmente hasta que se obtiene aglomerado granulado (véanse los Ejemplos 2 y 3a). El aglomerado granulado después puede procesarse adicionalmente de acuerdo con la etapa (ii) para obtener la composición basada en colágeno termoplástica y homogénea de la presente invención.

En la etapa (ii), sometiendo la mezcla de polvo de colágeno seco y agua obtenida en la etapa (i) a fuerzas de cizalla en condiciones adecuadas de temperatura y presión, la mezcla se transforma en una composición basada en colágeno termoplástica y homogénea en forma de una masa. Los especialistas en la técnica pueden variar fácilmente las condiciones de procesamiento para conseguir un mezclado eficaz y la transformación en una composición basada en colágeno termoplástica y homogénea en forma de una masa.

El procedimiento para la preparación de la composición de la invención comprende opcionalmente la etapa (iii) para transformar dicha composición basada en colágeno termoplástica y homogénea en forma de una masa, en gránulos, que son sólidos. La masa de composición se extruye en consecuencia a través del puerto de descarga o un troquel, en aire u otro medio gaseoso. El extruido después se secciona en gránulos de tamaño deseado, se secan o se deja que se ajuste su contenido de humedad, se enfrían y se almacenan para su uso posterior si fuera necesario. La mezcla extruida solidifica en unos pocos minutos, dependiendo, por ejemplo, del tamaño de la parte extruida, los ingredientes de la composición de la invención, la temperatura de la composición, y otros factores. En una realización particular, las hebras continuas de dicha masa se extruyen a través de uno o varios troqueles ranurados, preferiblemente troqueles con una sección transversal circular, proporcionados en la extrusora y, después de enfriar en una corriente de aire, se granulan con granuladores o granuladores de hebra en gránulos habitualmente usados en el estado de la técnica para procesar materiales plásticos, al mismo tamaño de gránulo o diferente. El tamaño del gránulo está típicamente comprendido entre aproximadamente 0,1 y 10 mm, preferiblemente por encima de 1 mm y más preferiblemente por encima de 2 mm. Por tanto, los gránulos sólidos pueden almacenarse y, conformarse después, en artículos sólidos con forma. En una realización preferida, dichos gránulos se almacenan en una bolsa herméticamente precintada.

El procedimiento para la preparación de la composición de la invención puede realizarse por un sistema de amasado de alta cizalla adecuado. En una realización preferida, el procedimiento se realiza en una extrusora seleccionada entre una extrusora de tornillo único y una extrusora de doble tornillo, preferiblemente una extrusora de doble tornillo. Las extrusoras de doble tornillo adecuadas son extrusoras de doble tornillo co-rotatorias tales como Krupp Werner & Pfleiderer ZSK25, o la extrusora de doble tornillo AVP Tipo MP 19 TC. En forma de tornillo único, puede usarse una extrusora tal como Rheomex 302.

El procedimiento para la preparación de la composición de la invención puede comprender adicionalmente la adición de uno o más aditivos seleccionados entre plastificantes, proteínas, polímeros biodegradables, agentes de soplado, modificadores, cargas, lubricantes, reticulantes, conservantes, colorantes, mejoradores de la fluidez, agentes aromatizantes y aromas, agentes nutricionales y sus mezclas como se ha descrito anteriormente. La selección del aditivo o aditivos y sus cantidades añadidas pueden variarse dependiendo de las propiedades deseadas del artículo sólido con forma a conformar a partir de la composición de la invención.

El aditivo o aditivos pueden añadirse simultáneamente o por separado en cualquier momento durante el procedimiento de la invención o antes del procedimiento. En este sentido, el aditivo o aditivos de la invención ya pueden estar añadidos al polvo de colágeno seco, o pueden estar añadidos al agua, antes de que se pongan en contacto en la etapa (i). El aditivo puede añadirse en la etapa (i) junto con el polvo de colágeno seco y el agua, o puede añadirse después, durante la etapa (ii) en cualquier momento. El aditivo se integra homogéneamente en la composición basada en colágeno termoplástica y homogénea que puede obtenerse en forma de una masa, o en forma de gránulos como en los ejemplos 3b), 3c) y 4). Puede añadirse más de un aditivo independientemente en diferentes etapas y en diferentes modos como se ha explicado anteriormente.

En una realización particular, los componentes de la composición de la invención incluyendo el polvo de colágeno seco, agua y, opcionalmente, uno o más aditivos se mezclan antes de suministrarlos a una extrusora de tornillo único.

## ES 2 340 606 T3

En otra realización particular, el polvo de colágeno seco se suministra a una extrusora de doble tornillo equipada con tolvas de suministro lateral que permiten la adición separada a la misma, de diversas cantidades de agua, según se desee, y uno o más aditivos. En otra realización particular, pueden mezclarse cantidades deseadas de los aditivos seleccionados al polvo de colágeno seco en sitios de medición especiales. Pueden suministrarse otros aditivos en la extrusora desde tolvas individuales en secciones predeterminadas de la extrusora de doble tornillo. En una realización particular, el procedimiento se realiza en un sistema de mezclado continuo.

Como se ha mencionado anteriormente en relación al procedimiento para la preparación del polvo de colágeno seco de la invención, puede almacenarse el polvo de colágeno seco en un tanque de almacenamiento adecuado después de su preparación. Por tanto, en una realización particular, el polvo de colágeno seco después se transporta desde dicho tanque de almacenamiento a una velocidad de transporte constante a un sistema de mezclado de alta cizalla, preferiblemente una extrusora. En una zona adyacente al suministro del polvo de colágeno seco, se añade agua en una proporción adecuada para conseguir el contenido de agua deseado, mediante una bomba de medición ajustada al flujo del polvo de colágeno seco.

Dependiendo de las cantidades seleccionadas y los componentes seleccionados a procesar de acuerdo con el procedimiento de la invención, son necesarios diferentes tiempos de procesamiento, para preparar la composición termoplástica homogénea de la invención. En una realización particular, la mezcla de componentes se procesa en una extrusora durante un periodo de tiempo típicamente comprendido entre 2 segundos y 5 minutos, preferiblemente entre 5 segundos y 3 minutos.

Las temperaturas de funcionamiento adecuadas están comprendidas entre 30°C y 160°C, preferiblemente entre 75°C y 90°C. Durante la transformación en una composición termoplástica, se ejerce una presión entre 2 MPa y 35 MPa (20 bar y 350 bar), preferiblemente de 3 MPa a 10 MPa (30 bar a 100 bar) sobre la mezcla.

En general, los especialistas en la técnica pueden controlar fácilmente las condiciones de procesamiento tales como distribución de temperatura a lo largo de la extrusora, presión, velocidad de tornillo y configuración, velocidad de suministro del polvo de colágeno seco, del agua y los aditivos, y velocidad de procesamiento.

La composición de la invención muestra un comportamiento similar a un material termoplástico y una fluidez adecuada para conformarse o moldearse en artículos por técnicas de procesamiento termoplástico convencionales tales como extrusión y moldeo por inyección.

Dependiendo de los aditivos de la composición de la invención, puede ser comestible cuando comprende solamente ingredientes de calidad alimenticia. Por tanto, la composición de la invención es adecuada para la preparación de una diversidad de artículos alimenticios. Además, la composición de la invención es biodegradable y/o reciclable y por lo tanto también puede usarse adecuadamente para obtener una gran diversidad de artículos conformados de bajo coste.

Por tanto, un objeto adicional de la presente invención es el uso de la composición de la invención en la fabricación de artículos sólidos con forma. La composición de la invención obtenida en forma de una masa adicionalmente puede, después su preparación, procesarse directamente para conformar un artículo sólido con forma por cualquier técnica de moldeo conocida en la técnica. En una realización alternativa, los gránulos sólidos obtenidos en la etapa (iii) se pueden usar para conformar artículos sólidos con forma. Esta alternativa presenta la ventaja de que los gránulos se pueden almacenar y conformar después en artículos.

Por tanto, un objeto adicional de la invención es artículos sólidos con forma conformados a partir de la composición de la invención en muchas formas, tamaños y dimensiones diferentes que encuentran múltiples aplicaciones en una gran diversidad de campos. Un artículo sólido con forma incluye, aunque sin limitación, un artículo para deporte al aire libre, tal como tees de golf; una hoja; una bolsa, como una bolsa de basura; una bandeja; una botella; una tubería; vajilla, comprendiendo una taza, un plato, una fuente; una cubertería comprendiendo un cuchillo, un tenedor, una cuchara u otro utensilio para comer; un juguete para mascotas; un mordedor para mascotas; un artículo alimenticio que comprende un caramelo, un dulce o un tentempié; pienso para animales; una película plana; una película tubular; un cebo de pesca; un señuelo de pesca; un producto de tipo gominola; un artículo espumado; un material de envoltorio para otros artículos; gránulos poco compactados; un material de envasado de alimento y un recipiente. En una realización particular, el mordedor para mascotas es un mordedor para perros conformado a partir de la composición de la invención que comprende aditivos que hacen que el artículo sólido con forma sea atractivo para perros. En una realización preferida, la composición de la invención comprende un aditivo seleccionado de caramelo como colorante, ahumado como aroma y bacón como sabor y sus mezclas, estando dicha composición preferiblemente conformada con forma de un hueso.

En una realización particular, el artículo sólido con forma es una película plana o tubular, que es termosellable que, por tanto, es particularmente útil para precintado por calor por máquinas termoselladoras convencionales. La posibilidad de películas de precintado por calor hechas a partir de la composición de la invención resulta ser particularmente ventajosa, ya que la capacidad del precintado por calor es una propiedad ausente de las películas de colágeno preparadas de acuerdo con la tecnología de procesamiento de colágeno clásica. Esto se puede ver en el Ejemplo comparativo 12, en el que una película tubular conformada a partir de una composición termoplástica de acuerdo con la presente invención es termosellable, mientras que una película de colágeno disponible en el mercado "Coffi" (Naturin GmbH & Co. KG, Alemania) no se puede soldar.

## ES 2 340 606 T3

En una realización preferida, el artículo sólido con forma es un artículo espumado que se conforma a partir de una composición de la invención que comprende un agente de soplado en una diversidad de formas, dimensiones y tamaños que son adecuados para diferentes aplicaciones.

5 De forma ventajosa, los artículos sólidos con forma de la invención son comestibles cuando se conforman a partir de una composición de la invención que consiste exclusivamente de ingredientes de calidad alimenticia que se pueden consumir a niveles no tóxicos por un animal, tal como un mamífero incluyendo seres humanos, de forma que los artículos sólidos de la invención se pueden consumir de forma segura. Los productos comestibles sólidos resultantes son, por ejemplo, caramelos, dulces, y similares. En el estado de la técnica, los productos correspondientes habitualmente se basan en gelatina y mezclas hidrocoloides, azúcares y agentes de sabor y/o aromatizantes. Tales composiciones comestibles de la invención son útiles para hacer, por ejemplo, un artículo alimenticio para su consumo por un ser humano u otro animal tal como un tentempié o un alimento para mascotas domésticas o de otro animal, y similares; un artículo de envasado que se puede consumir por el usuario junto con el contenido del envase, vajillas y cubiertos que se pueden ingerir después de una comida. De acuerdo con la presente invención, un artículo sólido con forma puede incluir un aroma, un agente aromatizante comestible tal como cacao, vainilla, extractos de frutas tales como fresa y banana, y similares, para potenciar el sabor de dicho artículo comestible, y un agente colorante que puede ser apropiado para el aroma. La composición también se puede reforzar nutricionalmente, como por ejemplo por la inclusión de vitaminas o minerales.

20 Los artículos sólidos con forma de la invención son biodegradables. Por tanto, artículos tales como recipientes, bolsas tales como bolsas de basura, utensilios para servir alimentos, juguetes para mascotas, tees de golf y otros artículos se pueden desechar sin contaminación o daño del medio ambiente. Además, artículos sólidos con forma, tales como por ejemplo, materiales de envasado de alimentos usados o recipientes, se pueden recoger y pasteurizar de este modo, molerse y granularse como pienso para animales, tal como pienso para peces. Como las composiciones dentro del alcance de la presente invención tienen un alto contenido en nitrógeno orgánico, los artículos de la invención se pueden añadir a la tierra para mejorar o fertilizar la tierra.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para fabricar un artículo sólido con forma que comprende conformar la composición de la invención. En una realización particular, la composición de la invención en forma de una masa obtenida en la etapa (ii) se conforma posteriormente en el artículo sólido con forma deseado en un procedimiento llamado de una única etapa. En una realización alternativa, el procedimiento para fabricar un artículo sólido con forma comprende conformar los gránulos obtenidos en la etapa (iii).

35 Los artículos sólidos con forma de la presente invención se pueden fabricar por cualquier procedimiento de conformación conocido por los especialistas en la técnica relacionada con materiales plásticos. Tales procedimientos incluyen, aunque sin limitación, moldeo por compresión, extrusión de película de soplado, coextrusión de película de soplado, moldeo por soplado, moldeo por rotación, moldeo de transferencia, moldeo por extrusión, moldeo por coextrusión, formación al vacío, formación por presión, moldeo por inflado y moldeo por inyección. En una realización preferida, el procedimiento de conformación es moldeo por inyección. Después de que la composición de la invención con forma de una masa se haya enfriado y solidificado, la unidad de moldeo se abre y se obtiene un artículo sólido que tiene la forma de la cavidad del molde.

En una realización particular, un artículo de espuma expandida de baja proporción conformado a partir de la composición de la invención se prepara usando una extrusora de doble tornillo contra-rotatoria equipada con un troquel de espuma. La estructura de doble tornillo realiza el procedimiento para la preparación de la composición de la invención, y las funciones de extrusión de espuma. Una extrusora sencilla útil adecuada para la preparación de espuma expandida de baja proporción es una extrusora Rheomex 302 con un único tornillo convencional y un troquel de espuma, L/D de 30:1. El artículo espumado puede conformarse por cualquier técnica de moldeo o extruirse para proporcionar artículos espumados tales como materiales de embalaje, embalajes poco compactos, platos y tazas espumados, y similares. En una realización particular, el agua presente en la composición de la invención puede usarse adecuadamente como agente de soplado. De acuerdo con otra realización particular de dicho procedimiento, se bombea dióxido de carbono a una zona de medición de una extrusora de doble tornillo co-rotatoria, tal como la AVP de tipo MP19 TC, a una presión de aproximadamente 3 a 9 MPa (30 bar a 90 bar). El dióxido de carbono se disuelve en la composición de la invención. Una concentración actualmente preferida de dióxido de carbono es de aproximadamente el 0,2% en peso al 5% en peso, basada en la composición de la invención.

En una realización particular la composición de la invención se conforma en una lámina plana, comprendiendo el procedimiento de fabricación (i) comprimir la composición a través de un troquel ranurado, (ii) obtener una película primaria; (iii) laminarlo en un sistema de calandrias calentadas hasta conseguir el espesor de pared y la anchura de película deseados. En otra realización particular la composición de la invención se conforma en una película tubular, comprendiendo el procedimiento de fabricación (i) comprimir la composición a través de un troquel anular; y (ii) formar una película tubular mediante extrusión de la película de soplado. La película tubular obtenida de esta manera puede orientarse mono o bi-axialmente mediante las tecnologías conocidas de la fabricación de tubos de plástico por la persona especialista, tales como la producción de la lámina exterior para salchichas a partir de películas basadas en poliamida. En otra realización particular la composición de la invención se conforma en una cinta, comprendiendo el procedimiento de fabricación (i) comprimir la composición a través de un troquel plano y formar una cinta. En otra realización particular la composición de la invención se conforma en un cuerpo hueco, comprendiendo el procedimiento de fabricación (i) comprimir la composición a través de un troquel de parisón; y (ii) soplarlo en una forma de

cuerpo hueco. En otra realización particular, la composición de la invención se conforma mediante la co-extrusión de dos o más películas superpuestas planas o tubulares, que pueden conformarse de diferente en color, composición y/o dotarse con diferentes propiedades químicas y/o físicas, para hacer una película multicapa plana o tubular. La película tubular, a su vez, puede incluir una parte inerte de la misma o de diferente naturaleza que se ha extruido simultáneamente a través del orificio central del troquel de película de soplado multicapa. Las películas co-extruidas multicapa de composición termoplástica pueden obtenerse combinando capas de diferentes composiciones de la invención o combinando capas de la composición de la invención con otras capas hechas de materiales poliméricos naturales o sintéticos.

Además, después de que se haya fabricado un artículo sólido con forma, opcionalmente puede someterse a un baño de curado o a una atmósfera de curado conocida en la técnica, que comprende un reticulante químico. Los agentes reticulantes típicos usados en un baño de curado incluyen, aunque sin limitación formaldehído, aldehídos bifuncionales, transglutaminasa, carbodiimidas, ciertos iones polivalentes tales como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Una atmósfera de curado típica comprende un agente de reticulación gaseoso tal como acroleína. Este procedimiento de curado puede conferir diferentes propiedades a los artículos sólidos con forma conformados a partir de la composición de la invención, tales como por ejemplo una reducción en la capacidad de hinchado, un aumento en la resistencia al agua, una modificación de las propiedades físicas y/o mecánicas para hacerlos insolubles.

Ventajosamente, los artículos sólidos con forma conformados a partir de la composición de la invención muestran una alta resistencia al agua, son capaces de tolerar la exposición a agua durante un periodo de tiempo prolongado. Los artículos hechos a partir de la composición de la invención se degradarán con el tiempo cuando se exponen a humedad, originada, por ejemplo a partir de los contenidos incluidos en dicho artículo tales como carne o una emulsión de carne, o partir de la inmersión en agua u otro contacto directo con agua, aunque los artículos permanecen sustancialmente intactos con una disgregación mínima o ninguna disgregación durante un periodo de tiempo suficientemente prolongado. Dicho tiempo puede predeterminarse dependiendo de la formulación de la composición de la invención seleccionada para conformar el artículo sólido con forma, y para el tratamiento de curado opcional del artículo.

Los artículos de la invención muestran un alto nivel de resistencia a tracción y alargamiento, una alta resistencia a desgarrar, una alta resistencia a compresión, una buena elasticidad. En una realización particular, los artículos fabricados por moldeo por inyección presentan un alto grado de resistencia a tracción de aproximadamente 20 MPa y porcentajes de alargamiento a rotura de aproximadamente el 200%. La contracción de los artículos sólidos con forma moldeados obtenidos es muy ligera, y puede ajustarse por adición de aditivos, por ejemplo, reticulantes y/o plastificantes en una cantidad eficaz. Otra ventaja de los artículos sólidos con forma de la invención puede observarse en que retienen un color ligero que es deseable para los productos de consumo. Después de usarlos, los artículos sólidos con forma de la invención tales como utensilios, platos y recipientes y similares, pueden también recogerse, pasteurizarse, molerse y fabricar con ellos productos tales como pienso para animales, acondicionadores para el suelo, entre otros.

Lo anterior es ilustrativo de la presente invención. Esta invención sin embargo no se limita a las siguientes realizaciones precisas descritas en este documento, sino que incluye todas las modificaciones equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

## 45 Ejemplos

### Ejemplo 1

#### *Preparación del polvo de colágeno seco*

Se empapan 10 kilogramos de pellejo bovino tratado con cal en 30 l de agua a temperatura ambiente en un tambor de curtido. El material se satura completamente en el transcurso de 24 horas. Después el agua de empapado se drena y la materia prima de colágeno rehidratada se corta en trozos que tienen un diámetro de aproximadamente 10 mm en una primera etapa de troceado. Para conseguir este grado de pre-trituración, la materia prima de colágeno rehidratado se trata en una cortadora durante un minuto. La materia prima de colágeno pre-troceada descargada de la cortadora se transfiere a una máquina de paso equipada con una placa de rotura que tiene orificios con un diámetro de 2 mm. El material troceado resultante son bandas con forma de gusano con un diámetro de su sección transversal de aproximadamente 2 mm.

Las partículas cilíndricas obtenidas se apilan después en una capa de 3 cm sobre placas y se ponen en un horno de tipo núcleo a 80°C. Después de 16 horas, la sección transversal completa de las partículas apiladas se seca, teniendo un contenido de agua residual de menos del 7% en peso. Este material secado es quebradizo, lo que es un requisito para molerlo en polvo de colágeno fino. Mediante un sistema de alimentación de doble tornillo las partículas quebradizas se suministran a la tolva de un molido turbo-rotor (TRM; Görgens Company, Alemania). La distribución del tamaño de partícula puede variarse ajustando diferentes velocidades de rotación del turbo rotor. A un caudal de 200 g/min a través del molino y una velocidad de rotación de 4221 rpm del turbo rotor el tamaño de partícula medio del polvo se encuentra que es menor de 60  $\mu\text{m}$ .

## ES 2 340 606 T3

Después del almacenamiento en condiciones ambiente (22°C/60% de humedad relativa/48 h) el polvo de colágeno seco tiene aproximadamente un 7% en peso de agua.

### 5 Ejemplo 2

*Preparación de un aglomerado granulado partiendo de polvo de colágeno seco fino y agua*

Se añaden 700 g del polvo de colágeno seco obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 (con un contenido de agua residual del 7%) y 300 g de agua a un recipiente y se mezclan durante un corto periodo manualmente. La mezcla resultante se transfiere después en una mezcladora de laboratorio rápida (MSHK 25, Plasttechnik Company, Greiz). Una cuchilla gira a 3000 rpm en el fondo de la mezcladora de laboratorio rápida y provoca una mezcla eficaz de los componentes. Después de 15 segundos el recipiente se vacía a través de un orificio de descarga en el fondo de la mezcladora. El resultado del procedimiento de mezcla es un aglomerado granulado que puede procesarse adicionalmente de acuerdo con la etapa (ii) del procedimiento para la preparación de una composición termoplástica homogénea de la invención.

### 20 Ejemplo 3a

*Preparación de un aglomerado granulado grueso partiendo de un polvo de colágeno seco fino, agua y plastificante*

Una solución de plastificante acuoso se prepara mezclando 300 g de agua y 175 g de glicerol en un recipiente. A continuación, 700 g del polvo de colágeno seco fabricado de acuerdo con el ejemplo 1 (con un contenido de agua residual del 7% en peso) se añaden a la solución de plastificante acuosa y todos los componentes se mezclan brevemente manualmente. La mezcla obtenida se transfiere después a una mezcladora de laboratorio rápida (MSHK 25, Plasttechnik Company, Greiz). Una cuchilla gira a 3000 rpm en el fondo de dicha mezcladora y provoca una mezcla eficaz de los componentes. Después de 15 segundos el recipiente se aclara a través de un orificio de descarga en el fondo de la mezcladora. El resultado del procedimiento de mezcla es un aglomerado granuloso grueso. El aglomerado obtenido se almacena en una bolsa cerrada herméticamente para evitar la pérdida de agua.

Este aglomerado granulado grueso se introduce además opcionalmente en una extrusora y se procesa adicionalmente de acuerdo con la etapa (ii) del procedimiento para la preparación de la composición termoplástica de la invención en forma de gránulos.

### 35 Ejemplo 3b

*Preparación de una composición de la invención basada en polvo de colágeno seco, agua y plastificante mezclando los componentes individuales en una extrusora de tornillo único*

El polvo de colágeno seco (p) preparado de acuerdo con el ejemplo 1 (con un contenido de agua residual del 7% en peso) y los componentes líquidos tales como agua (w) y glicerol (g) se suministran a la tolva de una extrusora de tornillo único (extrusora de tornillo único HAAKE RHEOMEX 302 (L/D = 30)). Los componentes introducen en cantidades relativas p/w/g = 55% en peso/30% en peso/15% en peso a una caudal total de 1 kg/h.

Los componentes individuales se mezclan transportándolos a través de las zonas de mezcla a lo largo del barril de extrusión. Una sección de homogeneización al final del tornillo provoca un procedimiento de mezcla eficaz. A lo largo del barril todas las zonas de calentamiento se ajustan a 90°C. La mezcla se extruye a través de un troquel de granulación en hebras con diámetro de aproximadamente 2 ml. Las hebras extruidas se procesan en gránulos mediante un granulador de hebras (Modelo N° 8 812 01, Brabender Company). Durante el procedimiento la presión de extrusión es de 15 MPa (150 bar). Los gránulos obtenidos se almacenan en una bolsa cerrada herméticamente para evitar la pérdida de agua.

### 55 Ejemplo 3c

*Preparación de una composición de la invención basada en polvo de colágeno seco, agua y plastificante mezclando los componentes individuales en una extrusora de doble tornillo*

El polvo de colágeno seco (p) preparado de acuerdo con el ejemplo 1 (con un contenido de agua residual del 7% en peso) se suministra a la tolva de una extrusora de doble tornillo (extrusora de doble tornillo APV de tipo MP19TC (L/D = 40:1)). Agua (w) y glicerol (g) se suministran lateralmente mediante bombas de engranajes a zonas adyacentes. Los componentes se introducen en cantidades relativas p/w/g = 55% en peso/30% en peso/15% en peso a un caudal total de 1 kg/h.

Los componentes individuales se mezclan transportándolos a través de zonas de mezcla a lo largo del barril de la extrusora. Los elementos de mezcla del doble tornillo en la zona de medición provocan un procedimiento de mezcla

## ES 2 340 606 T3

eficaz. A lo largo del barril, todas las zonas de calentamiento se ajustan a 90°C. La mezcla se extruye a través de un troquel de granulación en hebras con un diámetro de aproximadamente 2 mm. Las hebras extruidas se procesan en gránulos mediante un granulador de hebra (Modelo N° 8 812 01, Brabender Company). Durante el procedimiento la presión de extrusión es de 18 MPa (180 bar). Los gránulos obtenidos se almacenan en una bolsa cerrada herméticamente para evitar la pérdida de agua.

### Ejemplo 4

#### Preparación de gránulos

Una composición preferida de gránulos es la siguiente:

50% en peso de polvo de colágeno seco (preparado de acuerdo con el ejemplo 1)

25% en peso de agua

15% en peso de glicerol

5% en peso de gluten de trigo

2% en peso de cochinilla en polvo (como colorante)

2% en peso de aroma de vainilla (como agente aromatizante)

1% en peso de ácido cítrico (para regular las propiedades de flujo de la composición de la invención en forma de una masa).

Los gránulos se preparan usando una extrusora de doble tornillo. El polvo de colágeno seco fabricado de acuerdo con el ejemplo 1 y todos los otros componentes sólidos (gluten de trigo, cochinilla en polvo, aroma de vainilla y el ácido cítrico) se suministran a la tolva en la sección de suministro de una extrusora de doble tornillo (extrusora de doble tornillo APV de tipo MP19TC (L/D = 40:1)). El agua y el glicerol se suministran lateralmente mediante bombas de engranajes en zonas adyacentes de manera que todos los componentes se mezclan y se transforman en una masa termoplástica en un procedimiento continuo. Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C durante la transformación en una masa termoplástica y procedimiento de extrusión. La velocidad de rotación de los tornillos se ajusta a 70 rpm. Durante el procedimiento la presión de extrusión es de 18 MPa (180 bar). La mezcla se extruye a través de un troquel de granulación en hebras con un diámetro de aproximadamente 2 mm. Las hebras extruidas se procesan en gránulos mediante un granulador de hebra (Modelo N° 8 812 01, Brabender Company). Los gránulos obtenidos se almacenan en una bolsa cerrada herméticamente para evitar de pérdida de agua.

### Ejemplo 5

#### Uso de ácido cítrico para regular las propiedades de flujo de la masa

##### Ejemplo 5a

##### Ensayo sin ácido cítrico

Se preparan gránulos con la siguiente composición de acuerdo con cualquiera de los procedimientos descritos en los ejemplos 3 ó 4:

56% en peso de polvo de colágeno seco (preparado de acuerdo con el ejemplo 1)

24% en peso de agua

20% de glicerol.

Los gránulos obtenidos se introducen después en una tolva de una extrusora de tornillo único (extrusora de tornillo único HAAKE RHEOMEX 302 (L/D = 30)) a un caudal de 1 kg/h. La extrusora de único tornillo se hace funcionar en condiciones de estado estacionario. Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C durante el procedimiento de extrusión. La velocidad de rotación del tornillo se ajusta a 70 rpm. La masa termoplástica transformada se extruye en una cinta a través de un troquel plano (sección transversal del troquel: 70 mm x 0,8 mm). Con los ajustes anteriores, la presión de extrusión medida al final del barril de extrusiones de 35 MPa (350 bar).

## ES 2 340 606 T3

### Ejemplo 5b

#### *Ensayo con ácido cítrico*

- 5 Se preparan gránulos con la siguiente composición de acuerdo con cualquiera de los procedimientos descritos en los ejemplos 3 ó 4:

- 56% en peso de polvo de colágeno seco (preparado de acuerdo con el ejemplo 1)  
24% en peso de agua  
17,5% en peso de glicerol  
2,5% en ácido cítrico.

- 15 Los gránulos obtenidos se introducen después en la tolva de una extrusora de único tornillo (extrusora de único tornillo HAAKE RHEOMEX 302 (L/D = 30)) a un caudal de 1 kg/h. La extrusora de tornillo único se hace funcionar en condiciones de estado estacionario. Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C durante el procedimiento de extrusión. La velocidad de rotación del tornillo se ajusta a 70 rpm. La masa termoplástica se extruye en una cinta a través de un troquel plano (sección transversal del troquel: 70 mm x 0,8 mm). Con los ajustes anteriores la presión de extrusión medida la final del barril extrusión es únicamente 15 MPa (150 bar).

- 25 La presencia de ácido cítrico provoca una menor viscosidad de la masa termoplástica durante el procedimiento de extrusión. El cambio de las propiedades de flujo debido a la viscosidad reducida de la masa está indicado por una disminución de la presión de extrusión al compararlo con el ejemplo 5a.

### Ejemplo 6

- 30 *Fabricación de un hueso para perro a partir de una composición termoplástica de acuerdo con la invención por moldeo por inyección*

#### Ejemplo 6a

- 35 *Fabricación de un hueso para perro por extrusión de masa termoplástica y la transferencia directa de gránulos a la tolva de una unidad de moldeo por inyección*

- 40 El polvo de colágeno preparado de acuerdo con el ejemplo 1 se suministra a la tolva de una extrusora de doble tornillo (extrusora de doble tornillo APV de tipo MP19TC (L/D = 40:1)). En zonas adyacentes a lo largo del barril de la extrusora además pueden suministrarse lateralmente componentes líquidos y sólidos al flujo del polvo de colágeno.

- 45 Los componentes individuales se mezclan transportándolos a través de zonas de mezcla a lo largo del barril de la extrusora. Los elementos de mezcla del doble tornillo en la zona de medición provocan un procedimiento de mezcla eficaz. A lo largo del barril todas las zonas de calentamiento se ajustan a 90°C. La velocidad de rotación de los tornillos se ajusta a 80 rpm.

- 50 En una primera zona de suministro lateral, una premezcla de agua, “caramelo” colorante (10% en peso basado en agua); un aroma “bacón” (10% en peso basado en el agua) y un aroma “ahumado” (6% en peso basado en el agua) se añade una proporción del 15% en peso (basado en el polvo) a través de una bomba de engranajes al flujo del polvo. En otra zona de suministro lateral adyacente se añade un 20% en peso (basado en el polvo) de glicerina al flujo de polvo de colágeno seco. Durante el proceso la presión de extrusión es de 18 MPa (180 bar). La masa termoplástica se extruye a través de un troquel de granulación en hebras con un diámetro de aproximadamente 2 mm. Las hebras extruidas se procesan en gránulos mediante un granulador de hebra (Modelo N° 8 812 01, Brabender Company). Los gránulos se conducen directamente a la tolva de una máquina de moldeo por inyección (ARBURG Allrounder 221 M 350-55). Las temperaturas a lo largo de barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C. En la unidad de moldeo por inyección los gránulos se transforman en una masa termoplástica y se inyecta en un molde para obtener un artículo formado en la forma de hueso para perro. Después que la masa termoplástica se haya enfriado y solidificado, la unidad de moldeo se abre y se obtiene un artículo que tiene una forma de la cavidad de moldeo.

- 65 En el comienzo de la fase de inyección la temperatura de la herramienta se ajusta a 70°C. La cavidad del molde tiene un volumen de 140 cm<sup>3</sup>. Después de la fase de inyección la herramienta se enfría a 30°C, lo que requiere 15 minutos. Una vez que la herramienta ha alcanzado la temperatura de 30°C, se expulsa el hueso para perro moldeado.

## ES 2 340 606 T3

Ajustes de la unidad de moldeo por inyección (ARBURG Allrounder 221 M 350-55):

Temperatura del barril:	90°C
Temperatura del troquel:	90°C
Volumen de inyección:	140 cm <sup>3</sup>
Presión:	80 MPa (800 bar)
Velocidad:	80 cm <sup>3</sup> /s
Volumen de contención:	3 cm <sup>3</sup>
Presión de contención:	15 MPa (150 bar)
Tiempo de presión de contención:	3 s
Tiempo del ciclo total:	15 minutos.

Pueden conseguirse tiempos de ciclo significativamente más cortos usando una unidad de intrusión en lugar de una unidad para moldeo por inyección.

### Ejemplo 6b

*Fabricación de un hueso para perro transfiriendo gránulos preparados en la tolva de una unidad de moldeo por inyección*

Gránulos preparados de acuerdo con cualquiera de los procedimientos descritos en los ejemplos 3 y 4, aunque con la composición del ejemplo 5b, se transfieren a la tolva de una máquina de moldeo por inyección. La temperatura a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C. La cavidad del molde tiene la forma negativa de un hueso para perro con un volumen de 140 cm<sup>3</sup>. Al comienzo de la fase de inyección la temperatura de la herramienta se ajusta a 70°C.

Después de la fase de inyección la herramienta se enfría a 30°C, lo que requiere 15 minutos. Una vez que la herramienta ha alcanzado la temperatura de 30°C, el hueso para perro moldeado se expulsa.

Ajustes de la unidad de moldeo por inyección (ARBURG Allrounder 221 M 350-55):

Temperatura del barril:	90°C
Temperatura del troquel:	90°C
Volumen de inyección:	140 cm <sup>3</sup>
Presión:	80 MPa (800 bar)
Velocidad:	80 cm <sup>3</sup> /s
Volumen de contención:	3 cm <sup>3</sup>
Presión de contención:	15 MPa (150 bar)
Tiempo de presión de contención:	3 s
Tiempo del ciclo total:	15 minutos.

Pueden conseguirse tiempos de ciclo significativamente más cortos usando una unidad de intrusión en lugar de una unidad de moldeo por inyección.

### Ejemplo 7

*Formación de una película plana a partir de una composición termoplástica de acuerdo con la invención por calandrado*

Gránulos preparados de acuerdo con cualquiera de los procedimientos descritos en los ejemplos 3 y 4, pero que tienen la composición del ejemplo 5b, se suministran a un caudal de 1 kg/h a la tolva de una extrusora de doble tornillo (extrusora de doble tornillo APV de tipo MP19TC (L/D = 40:1)).

Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C durante el proceso de extrusión. La velocidad de rotación de los tornillos se ajusta a 70 rpm. La masa termoplástica se extruye en una cinta a través de un troquel plano (sección transversal del troquel 70 mm x 0,8 mm).



## ES 2 340 606 T3

Como alternativa, el polvo de colágeno seco fabricado de acuerdo con el ejemplo 1 y el ácido cítrico se suministran a la tolva en la sección de suministro. El agua y el glicerol se suministran lateralmente mediante bombas de engranajes en zonas adyacentes de manera que el polvo, ácido cítrico, agua y glicerol se mezclan y transforman en una masa termoplástica en un proceso continuo. Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C durante la transformación en una masa termoplástica y proceso de extrusión. La velocidad de rotación de los tornillos se ajusta a 70 rpm. De nuevo, la composición en forma de una masa extruye en una cinta a través de un troquel plano (sección transversal del troquel: 70 mm x 0,8 mm). Durante el proceso la presión de extrusión es 25 MPa (250 bar).

La cinta extruida generada de acuerdo con los modos mencionados anteriormente, se inserta después en el pellizco (0,03 mm) entre los rodillos calentados de una pila de pulido (Rodillo-Refrigeración 136/350 (H), COLLIN Company).

Las temperaturas de los rodillos de la pila de pulido, excepto el rodillo de refrigeración se ajustan a 60°C. Debido a la presión en el pellizco la cinta extruida se calandria en una película plana con un espesor de menos de 100 µm y una anchura de 150 mm. La película calandrada se lleva sobre rodillos de refrigeración y finalmente se bobina en una unidad de bobinado.

### Ejemplo 8

*Formación de una película tubular a partir de una composición termoplástica de acuerdo con la invención por extrusión de película de soplado*

Gránulos preparados de acuerdo con cualquiera de los procedimientos descritos en los Ejemplos 3 y 4, pero que tienen la composición del ejemplo 5b, se suministran a un caudal de 1 kg/h a la tolva de una extrusora de doble tornillo (extrusora de doble tornillo APV de tipo MP19TC (L/C = 40:1)). Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C durante el proceso de extrusión. La velocidad de rotación de los tornillos se ajusta a 70 rpm.

Como alternativa, el polvo de colágeno seco fabricado de acuerdo con el ejemplo 1 y el ácido cítrico se suministran a la tolva en la sección de suministro. El agua y el glicerol se suministran mediante bombas de engranaje laterales en zonas adyacentes de manera que el polvo, ácido cítrico, agua y glicerol se mezclan y transforman en una masa termoplástica en un proceso continuo. Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C durante la transformación y el proceso de extrusión. La velocidad de rotación de los tornillos se ajusta a 70 rpm.

La masa termoplástica generada de acuerdo con cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente se extruye en un tubo a través de un troquel de película de soplado (diámetro nominal: 30 mm, hueco anular nominal: 0,8 mm). El aire de inflado forma la burbuja de película y posteriormente la mantiene con su forma). Durante el proceso la presión de extrusión es de 26 MPa (260 bar).

La película tubular extruida se conduce sobre rodillos de arrastre a una unidad de bobinado.

### Ejemplo 9

*Formación de un producto espumado a partir de una composición termoplástica de acuerdo con la invención*

Una composición termoplástica basada en colágeno de acuerdo con la invención se genera en una extrusora de doble tornillo (extrusora de doble tornillo APV de tipo MP19TC (L/D = 40:1)) que procede de la siguiente manera:

Polvo de colágeno seco fabricado de acuerdo con el ejemplo 1, cochinilla en polvo y ácido cítrico se suministran a la primera tolva en la sección de suministro. Una solución de plastificante basada en agua y glicerol se suministra lateralmente mediante una bomba de engranajes en la zona de suministro adyacente, de manera que el polvo y la solución de plastificante se mezclan y transforman en una masa termoplástica en un proceso continuo. El etanol se suministra lateralmente mediante una bomba de engranajes en una tercera zona de suministro. Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 90°C durante la transformación y proceso de extrusión. La velocidad de rotación de los tornillos se ajusta a 70° rpm. El caudal total de composición termoplástica basada en colágeno es 1 kg/h. La composición de la masa es la siguiente:

50% en peso de polvo de colágeno seco fabricado de acuerdo con el ejemplo 1

25% en peso de agua

15% en peso de glicerol

5% en peso de cochinilla en polvo

5% en peso de etanol como agente de espumado.

## ES 2 340 606 T3

En la zona de medición tiene que alcanzarse una temperatura de espumado de al menos 80°C. El vapor de etanol liberado se dispersa homogéneamente mediante dobles tornillos equipados con discos de amasado en la zona de medición.

- 5 La masa se extruye a través de un troquel con una sección transversal circular que tiene un diámetro de 3 mm. Durante el proceso la presión de extrusión de 23 MPa (230 bar). Las hebras cilíndricas de color rojo extruidas se espuman dejando el troquel debido a la expansión del gas liberado. El diámetro de las hebras espumadas es de 8 mm.

### 10 Ejemplo 10

*Preparación de un producto con forma de botella a partir de una composición termoplástica de acuerdo con la invención mediante moldeo por soplado*

- 15 Gránulos preparados de acuerdo con cualquiera de los procedimientos descritos en los ejemplos 3 y 4, pero que tienen la composición del ejemplo 5b, se suministran a un caudal de 1 kg/h en la tolva de una extrusora de doble tornillo (extrusora de doble tornillo APV tipo MP19TC (L/C = 40:1)). Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel durante el proceso de extrusión se ajustan a 90°C. La velocidad de rotación de los tornillos se ajusta a 70 rpm.

- 20 La masa termoplástica transportada a través de la extrusora de extruye en un tubo a través de un troquel de parisón (diámetro nominal: 30 mm, hueco anular nominal: 1,0 mm). Durante el proceso de la presión de extrusión es de 21 MPa (210 bar).

- 25 El parisón tubular extruido se sujeta cerrando el molde de soplado y soplando en la forma de una botella mediante aire comprimido suministrado por un mandril de soplado. La altura de la botella moldeada soplada es de 150 mm y el diámetro es 80 mm. La temperatura del molde soplado se ajusta a 20°C. La presión del aire comprimido es de 0,6 MPa (6 bar). Después de que el parisón se sopla a la forma, el molde soplado se abre y la botella se expulsa. El espesor de la pared de la botella moldeada soplada es de 300 µm.

30

### Ejemplo 11

- 35 *Uso de gránulos preparados de manera análoga a la del Ejemplo 3 (o 3a) en la formación de un producto espumado por moldeo por inyección*

Gránulos que tienen una cierta cantidad de un agente de espumado físico se preparan de manera análoga a la del ejemplo 3 o 3a. (En el caso de que los gránulos se preparen de manera análoga a la de los ejemplos 3b, 3c o 4, la temperatura de extrusión debe ajustarse por debajo del punto de ebullición del agente de espumado físico).

40

La composición de los gránulos con un agente de espumado físico es la siguiente:

50% en peso de polvo de colágeno seco fabricado de acuerdo con el ejemplo 1

- 45 25% en peso de agua

20% en peso de glicerol

5% en peso de etanol como agente de espumación.

50

Los gránulos se transfieren a la tolva de una máquina de moldeo por inyección. Las temperaturas a lo largo del barril y la temperatura del troquel se ajustan a 110°C. La temperatura de la herramienta se ajusta a 20°C. La cavidad del molde tiene la forma de una placa con las dimensiones de 180 mm x 80 mm x 8 mm. Un volumen de masa de 105 cm<sup>3</sup> se inyecta en el molde. La cavidad se llena completamente con la masa debido a la expansión del gas liberado (vapor de etanol y agua). La masa se refrigera debido al contacto con la pared del molde durante un periodo de 120 segundos. Después de la fase de inyección la placa espumada moldeada se expulsa.

55

Ajustes de la máquina de moldeo por inyección (ARBURG Allrounder 221 M 350-55):

- 60 Temperatura del barril: 110°C

Temperatura del troquel: 10°C

Temperatura de la herramienta 20°

65

Volumen de inyección: 105 cm<sup>3</sup>

## ES 2 340 606 T3

Presión de inyección: 80 MPa (800 bar)

Velocidad: 80 cm<sup>3</sup>/s

5 Tiempo del ciclo: 120 s.

Debe entenderse que las disposiciones descritas anteriormente son simplemente ilustrativas de la aplicación de los principios de la invención. Los especialistas en la técnica pueden concebir otras numerosas disposiciones fácilmente que plasmarán los principios de la invención y estarán dentro del espíritu y alcance de la misma.

10

### Ejemplo Comparativo 12

#### *Soldadura de contacto comparada usando una prensa de soldadura*

15

Trozos de una película tubular secada al aire con una anchura plana de 150 mm y un espesor de pared de 100  $\mu$ m conformada a partir de la composición de colágeno termoplástica de acuerdo con el ejemplo 8, obtenido mediante la extrusión de la película de soplado se usa para preparar bolsas por precintado por calor. El precintado por calor se realiza en una prensa de soldadura de tipo SP3, JOKE company. La prensa de soldadura tiene dos barras de precintado, 20 cuya área de contacto es de 250 mm x 3 mm. La temperatura de precintado de la barra de precintado superior se ajusta a 100°C. La barra de precintado inferior revestida con PTFE no se calienta. Un extremo abierto de la película tubular se introduce entre el hueco de las barras de precintado. Durante el proceso de soldadura la barra de precintado por calor superior se mueve hacia abajo hacia la barra revestida con PTFE. La presión de soldadura se ajusta a 300 N, el tiempo de soldadura es de 2 segundos. Posteriormente, la barra calentada se libera.

25

La fuerza de soldadura de la costura alcanza más del 100% de la resistencia a tracción del material de la película.

Se realizó la misma clase de ensayo usando una película de colágeno secado al aire disponible en el mercado ("Coffi", película fabricada por Naturin GmbH & Co. KG, Alemania) en la que el componente de colágeno de la 30 película está compuesto por colágeno intacto (nativo, fibrilar). Esta película no era soldable.

35

40

45

50

55

60

65

# REIVINDICACIONES

1. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea que comprende un polvo de colágeno seco que está basado en un colágeno que forma fibrillas que está desnaturalizado o parcialmente desnaturalizado, que presenta un peso molecular medio de al menos 500 kD, una solubilidad igual o mayor de 25% en agua a 60°C y un tamaño medio de partícula comprendido entre 30  $\mu\text{m}$  y 350  $\mu\text{m}$ .
2. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:  
aproximadamente el 20% en peso - 95% en peso de polvo de colágeno seco; y  
aproximadamente el 5% en peso - 80% en peso de agua.
3. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende además un plastificante.
4. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende entre aproximadamente el 5% en peso y el 50% en peso de un plastificante.
5. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:  
aproximadamente el 40% en peso - 65% en peso de polvo de colágeno seco;  
aproximadamente el 20% en peso - 40% en peso de agua; y  
aproximadamente el 10% en peso - 20% en peso de plastificante.
6. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que dicho plastificante es glicerina.
7. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un aditivo seleccionado entre el grupo de proteínas, polímeros biodegradables, agentes de soplado, modificadores, cargas, lubricantes, reticulantes, conservantes, colorantes, mejoradores de la fluidez, agentes aromatizantes y aromas, agentes nutricionales y sus mezclas.
8. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicha proteína se selecciona entre una proteína obtenida de animales, una proteína obtenida de plantas, una proteína microbiana y sus mezclas.
9. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el contenido en polvo de colágeno seco es más del 30% en peso del contenido de proteína total.
10. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicho polímero biodegradable es un termoplástico natural o sintético seleccionado entre el grupo constituido por un polihidroxialcanoato, un polialquilenéster, un poli(ácido láctico), una polilactida, una poli- $\epsilon$ -caprolactona, un poli(éster vinílico), un poli(alcohol vinílico) y sus mezclas.
11. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 7, que consiste en aproximadamente el 56% en peso de polvo de colágeno seco; aproximadamente el 24% en peso de agua; aproximadamente el 17,5% en peso de glicerina; y aproximadamente el 2,5% en peso de ácido cítrico.
12. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 7, que consiste en aproximadamente el 50% en peso de polvo de colágeno seco; aproximadamente el 25% en peso de agua; aproximadamente el 15% en peso de glicerina; aproximadamente el 5% en peso de cochinilla en polvo y aproximadamente el 5% en peso de etanol.
13. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 7, que consiste en aproximadamente el 50% en peso de polvo de colágeno seco; aproximadamente el 25% en peso de agua; aproximadamente el 15% en peso de glicerina; aproximadamente el 5% en peso de gluten de trigo; aproximadamente el 2% en peso de cochinilla en polvo; aproximadamente el 2% en peso de aroma de vainilla; y aproximadamente el 1% en peso de ácido cítrico.
14. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende polvo de colágeno seco; aproximadamente el 15% en peso de agua que comprende aproximadamente el 10% en peso basado en agua de caramelo colorante; aproximadamente el 10% en peso basado en agua de aroma de bacón;

## ES 2 340 606 T3

y aproximadamente el 6% en peso basado en agua de aroma de caramelo colorante ahumado; aproximadamente el 20% en peso de glicerina; y aproximadamente el 2,5% en peso de ácido cítrico.

15. Una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con la reivindicación 7, que consiste en aproximadamente el 50% en peso de polvo de colágeno seco; aproximadamente el 25% en peso de agua; aproximadamente el 20% en peso de glicerina; y aproximadamente el 5% en peso de etanol.

16. Un procedimiento para obtener una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las siguientes etapas:

mezclar polvo de colágeno seco y agua;

someter la mezcla del polvo de colágeno seco y agua obtenida en la etapa (i) a fuerzas de cizalla, a una temperatura comprendida entre 30 y 160°C y a una presión comprendida entre 20 y 350 bar hasta que los componentes se transforman en una composición termoplástica basada en colágeno homogénea en forma de una masa; y opcionalmente transformar dicha composición termoplástica basada en colágeno homogénea en forma de una masa, en gránulos.

17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, que comprende además la adición de uno o más aditivos, simultáneamente o por separado, al polvo de colágeno seco, al agua, en la etapa (i), o la etapa (ii) y en el que dicho aditivo se integra homogéneamente en la composición termoplástica basada en colágeno homogénea obtenida en forma de una masa, o gránulos.

18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el procedimiento se realiza en un sistema de mezcla continuo.

19. Uso de una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, para la fabricación de un artículo sólido con forma.

20. Un artículo sólido con forma conformado a partir de una composición termoplástica basada en colágeno homogénea de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

21. Un artículo sólido con forma de acuerdo con la reivindicación 20, seleccionado entre un artículo para deporte al aire libre; una sábana; una bolsa; una bandeja; una botella; un tubo; vajilla, que comprende una taza, un platillo, un plato; una cubertería que comprende un cuchillo, un tenedor, una cuchara, u otro utensilio para comer; un juguete para mascotas; un mordedor para mascotas; un artículo alimentario que comprende un caramelo, un dulce, un aperitivo; pienso para animales; una película plana; una película tubular; un cebo de pesca, un señuelo de pesca; un producto de tipo gominola; un artículo espumado; un material de envasado para otros artículos; un gránulo para embalaje poco compacto; un material de envasado para alimento y un recipiente.

22. Un artículo sólido con forma de acuerdo con la reivindicación 21, en el que el mordedor para mascotas es un mordedor para perros.

23. Un procedimiento para fabricar un artículo sólido con forma de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende conformar la composición termoplástica basada en colágeno homogénea.

24. Un procedimiento para fabricar un artículo sólido con forma de acuerdo con la reivindicación 23, que comprende conformar posteriormente la composición termoplástica basada en colágeno homogénea en forma de una masa obtenida en la etapa (ii) o conformar los gránulos como se obtienen en la etapa (iii) de acuerdo con la reivindicación 16.

25. Un procedimiento para fabricar un artículo sólido con forma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 23 ó 24, mediante un procedimiento de conformado seleccionado entre moldeo por compresión, extrusión en película por soplado, co-extrusión en película por soplado, moldeo por soplado, moldeo por rotación, moldeo por transferencia, moldeo por extrusión, moldeo por co-extrusión, formación al vacío, formación a presión, moldeo por inflado y moldeo por inyección.

26. Un procedimiento para fabricar un artículo sólido con forma de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el procedimiento de conformado es moldeo por inyección.

27. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, que comprende (i) comprimir una composición termoplástica basada en colágeno homogénea a través de un troquel ranurado, (ii) obtener una película primaria; (iii) laminarla en un sistema de calandrias calentadas hasta conseguir el espesor de pared y la anchura de película deseados.

28. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, que comprende (i) comprimir una composición termoplástica basada en colágeno homogénea a través de un troquel anular; y (ii) formar una película tubular mediante extrusión en película por soplado.

## ES 2 340 606 T3

29. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, que comprende (i) comprimir una composición termoplástica basada en colágeno homogénea a través de un troquel plano y formar una cinta.

30. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, que comprende (i) comprimir una composición termoplástica basada en colágeno homogénea a través de un troquel de parisón; y (ii) soplarlo en una forma de cuerpo hueco.

31. Un artículo sólido con forma obtenido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 23 a 30, que se somete adicionalmente a un baño de curado o a una atmósfera de curado.