
Octrooiraad



10 A Terinzagelegging 11 8003401

Nederland

19 NL

- 54** **Gevormd, respectievelijk gevormd eetbaar materiaal alsmede werkwijze voor de vervaardiging daarvan.**
- 51** Int.Cl³: A23L1/34.
- 71** Aanvrager: Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha te Tokio.
- 74** Gem.: Ir. A. Siedsma c.s.
Octrooibureau Arnold & Siedsma
Sweelinckplein 1
2517 GK 's-Gravenhage.

-
- 21** Aanvraag Nr. 8003401.
- 22** Ingediend 11 juni 1980.
- 32** Voorrang vanaf 12 juni 1979.
- 33** Land van voorrang: Japan (JP).
- 31** Nummer van de voorrangsaanvraag: 73689/79 .
- 23** --
- 61** --
- 62** --

-
- 43** Ter inzage gelegd 16 december 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Br/B1/lh/9

Gevormd, respectievelijk gevormd eetbaar materiaal alsmede werkwijze voor de vervaardiging daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op een gevormd materiaal, in het bijzonder een uit collageen en gelatine vervaardigd gevormd materiaal.

Collageen-houdende gevormde materialen zijn tot-nogtoe op de volgende wijze geproduceerd: de huid van een zoogdier wordt op geschikte dikte gesneden en voor het ont-haren behandeld met een waterige 0,1-3%'s alkalische oplos-sing van bijvoorbeeld calciumhydroxide, natriumhydroxide of natriumsulfide en na het fijnsnijden met behulp van een vleesmachine tot zwellling gebracht in een zuur of alkalisch milieu. Het gezwollen materiaal wordt geopend met behulp van een pletinrichting om daarna als een waterige dispersie van collageen-houdende vezels te worden verzameld. Bij de volgende trap worden diverse gevormde materialen, zoals foelies, draden en vlies-vormige doekmaterialen, uit de genoemde dispersie van collageen-houdende vezels gevormd.

In de gevallen dat de fijngesneden huid van zoog-dieren door krachtig roeren of pletten mechanisch wordt behandeld in een waterig milieu met een pH binnen het tra-ject, waarbij collageen vatbaar is voor oplossing of zwel-ling, kunnen de collageenhoudende vezels van de huid echter worden afgebroken of tot fibrillen worden verdeeld. De op deze wijze verkregen dispersie van collageenhoudende fibril-5 len vertoont vele gebreken met betrekking tot de verwerk-baarheid alsmede thermische denaturering tengevolge van wrijvingswarmte, indien een mechanisch roeren of pletten wordt toegepast. Daar de lengte van de collageenhoudende fibrillen niet gelijkmatig en kort is zijn bovendien de mechanische eigenschappen van een uit een dergelijke colla-0 geenhoudende dispersie vervaardigd gevormd materiaal, in het bijzonder de scheursterkte daarvan ongunstig.

In het geval van het vormen van collageenvezels tot bijvoorbeeld een eetbare foëlie is daarom totnogtoe

8003401

een verbetering van de mechanische sterkte van foelie, in het bijzonder de scheursterkte daarvan bereikt door de dikte van de foelie te verhogen.

5 Wanneer met de volgens deze methode verkregen foelie omhuld voedsel in de mondholte wordt genomen wordt echter het vreemde funktionele element sterker geproefd bij toenemende dikte van de foelie. Het verdient daarom niet de voorkeur de foelie te versterken door de dikte daarvan te verhogen en het is gewenst een dunne foelie met een grotere
10 sterkte te vervaardigen.

 Bij pogingen een gevormd materiaal van collageen vezels, in het bijzonder een foelie met een grote scheursterkte te verkrijgen werkt na onderzoeken van de ont-
15 haringsstap en de trap van het verlenen van de gewenste vorm volgens de uitvinding gevonden dat de mechanische sterkte van het gevormde materiaal in aanzienlijke mate wordt verbeterd door het iso-elektrische punt van het collageen van de onthaarde, gezuiverd en fijngesneden huid in te
20 stellen op een pH van minder dan 6,2 en tevens gelatine in de dispergerende vloeistof op te nemen waarin de collageenvezels bij het uitvoeren van de vormgeving zijn gedispergeerd.

 De uitvinding heeft nu een doel een gevormd materiaal te verschaffen bestaande uit één gedeelte collageen,
25 dat een iso-elektrisch punt bij een pH van niet meer dan 6,2 vertoont, alsmede 0,05 tot 2 gew.delen gelatine. Tevens heeft de uitvinding ten doel een eetbaar gevormd materiaal te verschaffen, dat verkregen is door een elektrische stroom te leiden door een waterige dispersie, die collageen en
30 gelatine bevat. Bovendien heeft de uitvinding ten doel een werkwijze te verschaffen voor het vervaardigen van een gevormd materiaal uit collageen en gelatine, waarbij het gevormde materiaal een hogere mechanische sterkte bezit dan in hoofdzaak uit collageen vervaardigd gevormd materiaal
35 volgens welke werkwijze gelatine gemengd wordt met een waterige dispersie van collageen, dat een iso-elektrisch punt bij een pH van niet meer dan 6,2 vertoont, de pH van de gemengde waterige dispersie door toevoeging van een waterige

8003401

zuuroplossing op 3-3,5 wordt ingesteld en de op deze wijze ingestelde waterige dispersie verwerkt wordt tot het gevormde materiaal.

5 Het collageen ten gebruike bij de werkwijze en in het materiaal volgens de uitvinding wordt op de volgende wijze bereid:

10 Gewoonlijk bezit uit de huid van zoogdieren gewonnen collageen een iso-elektrisch punt bij een pH van 6,2-7,5, welk iso-elektrisch punt, naar wordt gesteld, een lagere waarde bezit naar mate het dier ouder is welk iso-elektrisch punt van het uit de huid van zoogdieren afkomstige collageen nu volgens de uitvinding wordt verlaagd door acetylering of verknoping tot een pH van minder dan 6,2. In de gevallen dat het iso-elektrische punt van het collageen van de als uit-
15 gangsmateriaal gebruikte huid reeds bij een pH beneden 6,2 ligt, kan de bovenvermelde acetylerings- of verknopingsbehandeling worden weggelaten.

20 De acetylering wordt uitgevoerd door het huidmateriaal onder te dompelen in azijnzuuranhydride of een mengsel van azijnzuuranhydride en azijnzuur, nadat de huid is fijngesneden tot vierkante stukjes van 3-15 mm, bij voorkeur 5-8 mm. Door deze behandeling wordt het iso-elektrische punt van het collageen van de huid geleidelijk verlaagd tot een konstante waarde bij een pH van ongeveer 3,8. Bij de
25 werkwijze volgens de uitvinding is het echter voldoende het iso-elektrische punt te verlagen tot een pH van minder dan 6,2. In het geval van verknoping wordt een verknopend middel gebruikt om het iso-elektrische punt te verlagen tot een pH van minder dan 6,2. De verknopingsomstandigheden zijn
30 afhankelijk van de aard van het collageen van de huid, hoewel het in dit geval gewoonlijk de voorkeur verdient het verknopende middel te gebruiken in een hoeveelheid van 0,1-10 gew.delen per 100 gew.delen collageen van de huid en de verknoping uit te voeren bij een temperatuur beneden 30°C.
35 en bij voorkeur in verloop van de behandelingsperiode van 3-24 uren. Als verknopingsmiddel wordt een aldehyde, zoals formaldehyde, glyoxal, glutaraldehyde, dialdehyde-zetmeel en/of dialdehyde-dextrine gebruikt, terwijl bovendien een

8003401

meerwaardige alcohol, zoals ethyleenglycol, glycerol, sorbitol en/of suikers, wordt toegepast.

Het op deze wijze behandelde collageen van de huid, waarvan het iso-elektrische punt ingesteld is op een pH beneden 6,2, wordt met zuur tot zwelling gebracht en geopend volgens een algemeen bekende methode voor het verkrijgen van een waterige dispersie ten gebruike bij de vervaardiging van het gevormde materiaal. Daartoe wordt het collageen van de huid, waarvan het iso-elektrische punt is ingesteld, bijvoorbeeld gedurende 5-30 uren ondergedompeld in een waterige zoutzuuroplossing met een pH van 2-6 om het collageen in voldoende mate tot zwelling te brengen, waarna het onderworpen wordt aan behandelingen voor het losmaken, aanmaken tot een brij en fijnwrijven om het materiaal te openen. Bij deze behandeling wordt het collageen van de huid, waarvan het iso-elektrische punt is ingesteld, geopend tot lange vezels zonder dat het fijner wordt verdeeld tot fibrillen of een moleculaire toestand. Zelfs in het geval de op deze wijze verkregen dispersie van geopende collageenvezels tot een gevormd materiaal wordt verwerkt na een direkte vacuumontluchting, kan een gevormd materiaal met een grotere sterkte worden verkregen in vergelijking met een gevormd materiaal, dat vervaardigd wordt uit een dispersie van collageen, dat niet onderworpen is aan de instelling van het iso-elektrische punt. Het is echter mogelijk de sterkte van het gevormde materiaal te verbeteren door aan de bovenvermelde dispersie voor het verlenen van de vorm gelatine toe te voegen en dit daarmee te mengen. De met de dispersie gemengde hoeveelheid gelatine bedraagt 0,05-2 gew. delen, bij voorkeur 0,2-1,5 gew. delen, per gew. deel van de hoeveelheid collageenvezels in de dispersie.

In het geval de toegevoegde hoeveelheid gelatine minder dan 0,05 gew. delen per gew. deel collageen bedraagt, wordt de sterkte van het uit de dispersie vervaardigde gevormde materiaal niet veel verbeterd, terwijl daarentegen in het geval de hoeveelheid meer dan 2 gew. delen per gew. deel collageen bedraagt, het watergehalte van het gevormde materiaal hoger wordt en de vorm van het verwerkte materiaal

8003401

niet in voldoende mate in stand kan worden gehouden. Bovendien kan de aan de dispersie toegevoegde gelatine in plaats van een gelatine van handelskwaliteit een ruwe gelatine zijn, die verkregen wordt door onthaarde en gezuiverde koeienhuid ruw te pletten en de geplette huid gedurende meer dan 24 uren op een temperatuur van ongeveer 80°C te houden.

De sterkte, in het bijzonder de scheursterkte van het gevormde produkt, dat vervaardigd is door extrusie of afzetting langs elektrische weg van de dispersie van het collageen, die de daarnaast aanwezige gelatine bevat, wordt na het instellen van de concentratie, resp. van de pH van de dispersie op de tevoren bepaalde waarden in aanzienlijke mate verbeterd in vergelijking met de sterkte van het gebruikelijke produkt.

De uitvinding wordt nader in bijzonderheden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden en vergelijkende voorbeelden.

Voorbeeld 1

Uit Noord Amerika afkomstig Stea-huidprodukt met een iso-elektrisch punt bij een pH van 6,5 werd onthaard en gezuiverd en fijngesneden tot stukken van 5-8 mm in het vierkant. Vervolgens werden 40 g (10 g droge stof) van de huidstukken gedurende 3 uren ondergedompeld in 500 ml van een waterige 0,25%'s glutaraldehyde-oplossing, waarna de huidstukken tweemaal met telkens één liter gedeïoniseerd water werden gewassen en in verloop van 15 uren tot zwellling gebracht in een waterige zoutzuuroplossing bij een pH van 2. Het iso-elektrische punt van het collageen in de met het aldehyde-behandelde huid werd verlaagd tot een pH van 5,7.

De op deze wijze met zuur behandelde huid werd in 1 liter gedeïoniseerd water gedispergeerd onder toepassing van een sapmenger waarna hetgeen werd gevolgd door filtratie, waarbij een waterige dispersie van collageen met een concentratie van 1% werd verkregen.

Nadat met de bovenvermelde dispersie van het collageen 40 g (10 g droge stof) ruwe gelatine was gemengd, werd

8003401

de pH van de dispersie ingesteld op 3-3,5 onder toepassing van een waterige 3 n. zoutzuuroplossing, waarna de dispersie in vacuüm werd ontlucht en voor filmvorming gebruikt door afzetting langs elektrische weg in de vorm van een elektroforetisch afgezette film aan de kathodezijde. De op deze wijze verkregen film met een afmeting van 5 cm x 10 cm werd in natte toestand op de scheursterkte onderzocht op een inrichting voor het bepalen van de scheursterkte volgens Elmendorf. Uit het bereikte resultaat bleek, dat de film met een dikte van 15 μm in natte toestanden scheursterkte van 40g.cm/cm vertoonde.

Vergelijkingsvoorbeeld 1

Na het bereiden van een dispersie van het collageen, dat geen toegevoegde gelatine bevatte, uit hetzelfde uitgangsmateriaal volgens dezelfde voorschriften als beschreven in voorbeeld 1 werd de dispersie aan een afzetting langs elektrische weg onderworpen voor het verkrijgen van een collageenfilm, die door elektroforese van de collageenvezels op de kathode werd afgezet. Naar het drogen aan de lucht van de op deze wijze verkregen collageenfilm met een afmeting van 5 cm x 10 cm werd de scheursterkte van de film in natte toestand bepaald met behulp van de inrichting volgens Elmendorf. De scheursterkte van de op deze wijze vervaardigde collageenfilm met een dikte van 15 μm bedroeg 25,5 g.cm/cm.

De scheursterkte van een andere collageenfilm met een dikte van 15,3 μm , die vervaardigd was uit hetzelfde uitgangsmateriaal volgens dezelfde voorschriften als beschreven in voorbeeld 1 evenwel zonder het onderwerpen aan de omzetting met glutaraldehyde, bedroeg 8,4 g.cm/cm.

Voorbeeld 2

Volgens dit voorbeeld werden 40 g van een onthaarde en gezuiverde koeienhuid (Stea-huid, produkt van Noord Amerika) die fijngesneden was tot stukken van 5-8 mm in het vierkant en een iso-elektrisch punt bij een pH van 6,5 vertoonden, gedurende 8 uren ondergedompeld in 100 ml azijnzuuranhydride bij een temperatuur beneden 20°C teneinde het huidmateriaal te acetyleren.

De op deze wijze verkregen geacetyleerde huid werd

gedurende 6 uren met stromend gedeïoniseerd water gewassen en daarna gedurende 15 uren aan een zure zwelling onderworpen in 500 ml van een waterige zoutzuuroplossing met een pH van 2.

Na de acetylering was het iso-elektrische punt van het collageen in de behandelde huid verlaagd tot een pH van 3,8.

De met zuur tot zwelling gebrachte en geacetyleerde huid werd in 1 liter gedeïoniseerd water gedispergeerd onder toepassing van een menginrichting, waarna de op deze wijze verkregen dispersie werd afgefiltreerd, waarbij een collageendispersie met een concentratie van 1 gew.% werd verkregen.

Nadat met de bovenbeschreven collageendispersie 20 g (5 g droge stof) ruwe gelatine, zoals toegepast bij voorbeeld 1, was gemengd, werd de pH van de dispersie op 3-3,5 ingesteld door toevoeging van een waterige 3 n. zoutzuuroplossing, waarna de dispersie in vacuum werd ontluicht en de op deze wijze behandelde dispersie aan een filmvorming werd onderworpen volgens de in voorbeeld 1 beschreven methode. De scheursterkte van de op deze wijze verkregen film in natte toestand bedroef 50 g.cm/cm, terwijl de dikte van de film 20 μ m bedroeg.

Vergelijkingsvoorbeeld 2

De scheursterkte van de collageenfilm, die uit hetzelfde uitgangsmateriaal en volgens dezelfde methoden als beschreven in voorbeeld 2 werd vervaardigd, afgezien van het mengen met de ruwe gelatine, en een dikte van 20 μ m bezat bedroef in natte toestand 34,5 g.cm/cm.

Voorbeeld 3

Volgens dit voorbeeld werden 40 g (10 g droge stof) Holstein-koeienhuid, die onthaard en gezuiverd en fijngesneden was tot stukken met een afmeting van 5-8 mm in het vierkant en een iso-elektrisch punt bij een pH van 5,3 vertoonde, gedurende 15 uren aan een zure zwelling onderworpen in 500 ml van een waterige zoutzuuroplossing met een pH van 2, waarna het huidmateriaal in 1 liter gedeïoniseerd water werd gedispergeerd onder toepassing

8003401

van een menginrichting, waarbij een collageendispersie met een concentratie van 1 gew.% werd verkregen.

Nadat met de bovenbeschreven dispersie 12 g (3 g droge stof) van de ruwe gelatine, zoals toegepast bij voorbeeld 1, was gemengd en de pH van het mengsel op 3-3,5 was ingesteld door toevoeging van een waterige 3 n. zoutzuuroplossing, werd de verkregen dispersie ontlucht en aan filmvorming onderworpen volgens dezelfde methode als beschreven in voorbeeld 1. De scheursterkte van de op deze wijze vervaardigde film met een dikte van 17,5 μm bedroeg in natte toestand 45 g.cm/cm.

Vergelijkingsvoorbeeld 3

De scheursterkte van een film met een dikte van 18 μm , die uit hetzelfde uitgangsmateriaal en volgens dezelfde voorschriften als beschreven in voorbeeld 3 was vervaardigd, afgezien van het feit, dat met de dispersie geen ruwe gelatine werd gemengd, bedroeg 33 g.cm/cm.

Voorbeeld 4

Volgens dit voorbeeld werden 120 g (30 g droge stof) Holstein koeienhuid, die aan een ontharing en zuivering was onderworpen en fijn was gesneden tot stukken van 5-8 mm in het vierkant en een iso-elektrisch punt bij een pH van 5,3 vertoonde, gedurende 15 uren aan een zure zwelling onderworpen in 1,5 liter van een waterige zoutzuuroplossing met een pH van 2, waarna het huidmateriaal in 1 liter gedeïoniseerd water werd gedispergeerd onder toepassing van een menginrichting, waarbij een collageendispersie met een concentratie van 3 gew.% werd verkregen.

Nadat met de bovengenoemde dispersie 120 g (30 g droge stof) van de ruwe gelatine, zoals toegepast bij voorbeeld 1, was gemengd, de pH van het mengsel op 3-3,5 was ingesteld door toevoeging van een waterige 3 n. zoutzuuroplossing, werd de verkregen dispersie ontlucht.

Een foelie met een dikte van 29 μm werd verkregen door de verkregen dispersie te extruderen via een spleetopening met een lengte van 10 cm en een breedte van 0,3 mm in een 0,06 n. waterige amonia-oplossing, gevolgd door neutralisering en drogen aan de lucht.

8003401

Aan de verkregen foelie werd een scheursterkte in een richting loodrecht op de extrusierichting van 69,5 g.cm/cm gemeten.

Vergelijkingsvoorbeeld 4

De scheursterkte van een foelie met een dikte van 30 μm , die uit hetzelfde uitgangsmateriaal en volgens dezelfde methoden als beschreven in voorbeeld 4 was vervaardigd, afgezien van het feit, dat met de dispersie geen ruwe gelatine werd gemaakt, bedroeg 51 g.cm/cm.

CONCLUSIES

1. Gevormd materiaal gekenmerkt door 1 gew.deel collageen met een iso-elektrisch punt bij een pH van niet meer dan 6,2 en 0,05 tot 2 gew.delen gelatine.

2. Gevormd materiaal volgens conclusie 1,
5 met het kenmerk, dat het collageen een iso-elektrisch punt bij een pH van minder dan 6 vertoont en bereid is uit koeienhuid of varkenshuid.

3. Gevormd materiaal volgens conclusie 1 of 2,
10 met het kenmerk, dat het collageen bereid is door de huid eerst te verknopen of te acetyleren teneinde het iso-elektrische punt van het aanvankelijke collageen in de huid te verlagen en het huidmateriaal vervolgens fijn te verdelen tot collageenvezels.

4. Gevormd materiaal volgens conclusie 3,
15 met het kenmerk, dat het verknopen uitgevoerd is met glutaraldehyde.

5. Eetbaar gevormd materiaal verkregen door een elektrische stroom door een waterige dispersie te leiden, die collageen en gelatine bevat.

20 6. Eetbaar gevormd materiaal volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de waterige oplossing 1 gew.deel collageen met een iso-elektrisch punt bij een pH van niet meer dan 6,2, 0,05-2 gew.delen gelatine alsmede een geschikte hoeveelheid van een verdunde zoutzuuroplossing bevat.

25 7. Eetbaar gevormd materiaal volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat de waterige dispersie een pH van 3-3,5 vertoont.

8. Werkwijze voor het vervaardigen van een gevormd collageenhoudend materiaal met een verhoogde mechanische
30 sterkte, met het kenmerk, dat men met een waterige dispersie van collageen met een iso-elektrisch punt bij een pH van niet meer van 6,2 gelatine mengt, de pH van de gemengde waterige dispersie op 3-3,5 instelt door toevoeging van
35 een waterige zuuroplossing en de ingestelde waterige dispersie aan een vormgeving onderwerpt voor het verkrijgen van het gevormde materiaal.

8003401

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het gevormde materiaal vervaardigd wordt door afzetting langs elektrische weg.

5 10. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het gevormde materiaal vervaardigd wordt volgens een extrusieproces.