



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤① Int. Cl.³: C 08 H 1/00
C 08 G 12/02
C 08 L 89/06
A 22 C 13/00



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

635 357

②① Gesuchsnummer:	11157/75	⑦③ Inhaber:	Elastin-Werk Aktiengesellschaft, Triesen (LI)
②② Anmeldungsdatum:	28.08.1975		
③③ Priorität(en):	29.08.1974 DE 2441419	⑦② Erfinder:	Bruno Stahlberger, Buchs SG Werner von Dach, Triesen (LI)
②④ Patent erteilt:	31.03.1983		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.03.1983	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ **Verfahren zur Herstellung flüssiger Lösungen von Reaktionsprodukten von festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen.**

⑤⑦ Feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen, wie Kollagen, werden durch Umsetzung mit einer wässrigen Glyoxallösung verflüssigt. Die Reaktionsprodukte fallen als wässrige Lösungen an. Sie können als Härtungsmittel für Formmassen auf Basis tierischer Hautfasermassen verwendet werden. Diese Formmassen eignen sich für die Herstellung von Formkörpern, insbesondere Schlauchfolien zur Verpackung von Wurstwaren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung flüssiger Lösungen von Reaktionsprodukten von festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen, gekennzeichnet durch die Verflüssigung von festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen durch Umsetzung derselben mit in Wasser gelöstem Glyoxal zu gelösten Reaktionsprodukten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Erwärmen und/oder Rühren erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Umsetzung auf Temperaturen bis zu 100°C, vorzugsweise auf etwa 60°C, erwärmt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Glyoxal als 40 gew.-%ige wässrige Lösung verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,5 bis 3 Stunden lang erwärmt und/oder rührt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen Amine, Amide, Imine und/oder Proteine einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen Gelatine, Kasein, Kollagen, Keratin, Horn, Wolle und/oder Seide einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen Kollagen in Form von Hautblößen, Hautfasermassen, gehärteten Hautfaserdärmen, Leder und/oder Naturdarm einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Kollagenabfälle einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen vor der Umsetzung in Wasser und/oder verdünnter Säure, gegebenenfalls unter Erwärmen, quellen lässt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man in der anfallenden wässrigen Lösung von Reaktionsprodukten hochmolekulare organische Stoffe, wie Proteine, Cellulose und/oder Kunststoffe, wie lineare und/oder vernetzte Polykondensations- und Polyadditionsverbindungen, auflöst.

12. Verwendung von Reaktionsprodukten aus einer wässrigen Glyoxallösung und festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen zur Herstellung von Formmassen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsprodukt in eine Kollagenmasse einarbeitet.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsprodukt in eine Kollagenmasse mit einem Trockengehalt von 2 bis 15, vorzugsweise 6 bis 15 Gew.-% Kollagen einmischt.

14. Verwendung nach Anspruch 12 oder 13 zur Herstellung von Formmassen, die als weitere Zusätze Fremdfasern, wie Cellulose, Farbstoffe, Weichmacher, wie Glycerin, Sorbit oder Carboxymethylcellulose, und/oder fungistatische Mittel enthalten.

15. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man Reaktionsprodukte aus einer wässrigen Glyoxallösung und Kollagen einarbeitet.

16. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein in einer wässrigen Glyoxallösung gelöstes Reaktionsprodukt einarbeitet.

17. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die feste, NH Gruppen enthaltende, organische Verbindung ein Amin, Amid, Imin und/oder Protein ist.

18. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Reaktionsprodukt aus einer wässrigen Glyoxallösung und Gelatine, Kasein, Kollagen, Keratin, Horn, Wolle und/oder Seide verwendet.

19. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Reaktionsprodukt aus einer wässrigen Glyoxallösung und Kollagen in Form von Hautblößen, gehärteten Hautfaserdärmen, Leder und/oder Naturdarm verwendet.

20. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsprodukt aus wässriger Glyoxallösung und festen, NH-Gruppen enthaltenden organischen Verbindungen in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Trockengehalt an Kollagen, einarbeitet.

21. Verwendung einer Formmasse, die

a) tierische Hautfasermasse und

b) Reaktionsprodukte

enthält, in denen von festen, NH-Gruppen enthaltenden organischen Verbindungen stammende Reste an von Glyoxal stammende Reste gebunden sind und zu deren Herstellung feste, NH-Gruppen enthaltende organische Verbindungen mit in Wasser gelöstem Glyoxal umgesetzt worden sind, zur Herstellung von Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man die Formmasse verformt und trocknet.

22. Verwendung nach Anspruch 21 zur Herstellung von Schlauchfolien zur Verpackung von Wurstwaren.

23. Verwendung nach Anspruch 21 zur Herstellung von Folien oder Fäden.

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verformen und Trocknen erhitzt und/oder mit Weichmachern, Härtungsmitteln und/oder Neutralisationsmitteln behandelt.

25. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse Reaktionsprodukte, in denen von festen, NH Gruppen enthaltenden organischen Verbindungen stammende Reste an von Glyoxal stammende Reste gebunden sind, und zu deren Herstellung feste, NH-Gruppen enthaltende organische Verbindungen mit in Wasser gelöstem Glyoxal umgesetzt worden sind, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Trockenkollagen, enthält.

26. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse als Reaktionsprodukte, in denen von festen, NH-Gruppen enthaltenden organischen Verbindungen stammende Reste an von Glyoxal stammende Reste gebunden sind, und zu deren Herstellung feste NH-Gruppen enthaltende organische Verbindungen mit in Wasser gelöstem Glyoxal umgesetzt worden sind, ein Reaktionsprodukt aus einer wässrigen Glyoxallösung, einer festen, NH-Gruppen enthaltenden organischen Verbindung und einem hochmolekularen organischen Stoff, wie einem Protein, Cellulose und/oder einem Kunststoff, wie lineare und/oder vernetzte Polykondensations- und Polyadditionsverbindungen, enthält.

55

Gegenstand der CH-PS Nr. 606 248 ist eine Formmasse zur Herstellung von Folien, insbesondere Schlauchfolien zur Verpackung von Wurstwaren, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie

a) tierische Hautfasermasse und

b) Aminoplast-Vorkondensate von freie Aminogruppen enthaltenden Verbindungen mit Aldehyden und gegebenenfalls Polyhydroxyverbindungen

enthält. Sie kann auch weitere Zusätze enthalten.

Gegenstand der CH-PS Nr. 606 248 ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen und deren Ver-

wendung zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Schlauchfolien zur Verpackung von Wurstwaren.

Bei der Herstellung von Reaktionsprodukten aus einer wässrigen Glyoxallösung und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass Glyoxal feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen, wie Amine, Amide, Imine, ja sogar Proteine, aufzulösen vermag. Damit wurde ein Verfahren gefunden, um feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen zu verflüssigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Lösungen von Reaktionsprodukten von festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen, gekennzeichnet durch die Verflüssigung von festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen durch Umsetzung derselben mit in Wasser gelöstem Glyoxal zu gelösten Reaktionsprodukten.

Derartige Reaktionsprodukte können in eine Kollagenmasse eingearbeitet werden, um eine Formmasse herzustellen, die ihrerseits zur Herstellung von Folien, insbesondere Schlauchfolien zur Verpackung von Wurstwaren, verwendet werden kann.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass die erfindungsgemäss erhältlichen Reaktionsprodukte aus einer wässrigen Glyoxallösung und festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen als härtender Zusatz zu Kollagenmassen bereits in geringen Anteilen wirksam sind und Folien oder Schläuche mit bisher nicht erreichter Nassfestigkeit liefern. Die Reaktionsprodukte können somit Massen aus tierischer Hautfaser in geringen Mengen als Härtemittel zugesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiter die Verwendung einer Formmasse, die a) tierische Hautfasermasse (Kollagen) und b) Reaktionsprodukte enthält, in denen von festen, NH-Gruppen enthaltenden organischen Verbindungen stammende Reste an von Glyoxal stammende Reste gebunden sind und zu deren Herstellung feste, NH-Gruppen enthaltende organische Verbindungen mit in Wasser gelöstem Glyoxal umgesetzt worden sind, zur Herstellung von Formkörpern, vorzugsweise Schlauchfolien, insbesondere Wursthüllen, durch Verformen und Trocknen der Formmasse. Die Komponente b) entspricht den Aminoplast-Vorkondensaten in der Formmasse nach der CH-PS Nr. 606 248 und wirkt dabei als Härtemittel. Die Formmassen können in an sich bekannter Weise (z.B. durch Nass- oder Trockenextrudieren) verformt und die erhaltenen Folien auf ebenfalls bekannte Weise getrocknet und weiteren Behandlungen, wie Härtung und/oder Gerbung und Weichmachung, unterworfen werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann auf einfache Weise ausgeführt werden, indem man eine wässrige Lösung von Glyoxal, die vorzugsweise 40 gew.-%ig ist, mit der festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindung vermischt und die Mischung dann bis zur vollständigen Auflösung der genannten Verbindung stehen lässt. Der Lösungsvorgang kann durch Erwärmen und/oder Rühren beschleunigt werden.

Man erwärmt dabei zweckmässig nicht wesentlich höher als 100°C, da sich mit steigender Temperatur die Lösungen dunkler färben. Vorteilhaft erhitzt man auf etwa 60°C, wobei der Lösungsvorgang allerdings etwas länger dauert. Dafür werden aber vergleichsweise helle Lösungen erhalten.

Die Dauer des Lösungsvorgangs hängt vom eingesetzten Material, d.h. von der Art der festen, NH Gruppen enthaltenden, organischen Verbindung, und von den sonstigen Bedingungen, wie Erhitzen und/oder Rühren, ab und beträgt in der Regel etwa $\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden.

Als feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen kommen z.B. Amine, Amide, Imine und auch Proteine in Frage. Bevorzugt werden feste, NH-Gruppen enthaltende, organische hochmolekulare Materialien mit einem Molekulargewicht von wenigstens 20.000, z.B. Proteine.

Als Beispiele für geeignete feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen seien Gelatine, Kasein, Kollagen, Keratin, Horn, Wolle und Seide genannt, die sämtlich erfindungsgemäss verflüssigt werden können. Kollagen kann dabei in seinen verschiedensten Erscheinungsformen, z.B. in Form von Hautblößen, Hautfasermassen, gehärteten Hautfaserdärmen, aber auch in Form von Leder oder Naturdarm verwendet werden. Auch Abfallkollagen, wie Abfälle von gehärteten Hautfaserdärmen und Lederabfälle, können verflüssigt und als härtende Komponente verwendet werden. Als feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindungen sind ferner auch Pflanzenproteine, wie Sojakasein und Pflanzenglobuline, geeignet.

Die vernetzenden Eigenschaften der erfindungsgemäss erhältlichen Reaktionsprodukte lassen sich noch weiter dadurch variieren, dass man in ihnen weitere Stoffe löst. Die Reaktionsprodukte aus einer wässrigen Glyoxallösung und fester, NH-Gruppen enthaltender, organischer Verbindung zeigen nämlich überraschenderweise die Fähigkeit, wiederum andere Stoffe auflösen zu können. Aufgelöst werden eine grosse Zahl teilweise hochmolekularer organischer Stoffe (wozu man gegebenenfalls erhitzen muss), so beispielsweise Proteine, wie Gelatine, Kollagen, Elastin, Keratin, Fibroin, Serin (Horn, Wolle, Seide), ferner auch Cellulose und Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Stärke, Holz (Lignin), Kunststoffe, wie Polyamide, Aminoplaste, Polyester, Polyurethan, Polyamide (Nylon 6, Nylon 11, Nylon 12), Caprolactam usw.

Ein Beispiel für das weitgehende Auflösungsvermögen der erfindungsgemäss erhältlichen Reaktionsprodukte ist die Auflösung eines kompletten Tierkörpers [Maulwurf (*Talpa europaea*)] in einem Reaktionsprodukt aus einer wässrigen Glyoxallösung und gehärteten Hautfaserdärmen. Dabei ging der Tierkörper vollständig in Lösung, einschliesslich Haut und Haar, Krallen, Zähnen, Knochen und Innereien.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird das Glyoxal vorzugsweise im Überschuss über die feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindung verwendet. Geeignete Molverhältnisse von Glyoxal zu der genannten Verbindung liegen im Bereich von 0,5 bis 5,0, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 Molen Glyoxal : 1,0 bis 5,0, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Molen der Verbindung, bezogen auf die Aminogruppe. Die wässrigen Glyoxallösungen können in der Konzentration von 25 bis 80, vorzugsweise von 30 bis 50 Gew.-% variieren. Eine Konzentration von etwa 40 Gew.-% wird bevorzugt.

Die zu verflüssigende feste, NH-Gruppen enthaltende, organische Verbindung wird vor der Umsetzung mit der wässrigen Glyoxallösung vorteilhaft in Wasser, besser noch in verdünnter Säure, vorgequollen. Hierdurch wird der Lösungsvorgang beschleunigt.

Die Vernetzung von Proteinen, wie Gelatine, Kollagen usw., mit Aldehyden, wie Formaldehyd, Glyoxal, Methylglyoxal usw., ist bekannt. Die erfindungsgemäss erhältlichen Reaktionsprodukte aus einer wässrigen Glyoxallösung und festen, NH-Gruppen enthaltenden, organischen Verbindungen, wie Proteinen, beispielsweise Kollagen, weisen aber überraschenderweise eine höhere Vernetzungsaktivität als die entsprechende Menge Glyoxal auf. Die Vernetzungsaktivität dieser Reaktionsprodukte nimmt mit zunehmender Reaktionsdauer bei gleichbleibender Reaktionstemperatur (meist um ca. 100°C) zu. Weiter nimmt die Vernetzungs-

aktivität des Reaktionsproduktes im Gegensatz zu derjenigen von Aldehyden mit abnehmendem pH-Wert zu.

Die Verwendung der erfindungsgemäss erhältlichen Reaktionsprodukte als härtende Komponente in Formmasse auf Basis von Kollagen bietet neben den bereits erwähnten Vorteilen der hohen Nassfestigkeit und der Möglichkeit, auch Abfallkollagen zu verwerten, den weiteren Vorteil, dass auf zusätzliche Weichmachungsmittel, wie Glycerin, Sorbit und andere, verzichtet werden kann, wobei der bekannte Nachteil vermieden wird, dass zusätzliche Weichmacher die Nassfestigkeit von Kollagenfolien vermindern.

Wie bereits erwähnt, sind die erfindungsgemäss erhältlichen Reaktionsprodukte bereits in vergleichsweise geringen Mengen als härtende Komponente in Kollagenmassen wirksam. Für diesen Zweck genügen Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Trockenkollagen. In der Regel arbeitet man mit Mengen von 0,2 bis 4 Gew.-%, wobei Mengen von 1 bis 3 Gew.-% bevorzugt werden. Zusätze in diesen Mengen beeinträchtigen die Lagerfähigkeit der so hergestellten Formmasse hinsichtlich ihrer Extrusionseigenschaften nicht. Bevorzugt werden Kollagenmassen mit Trockengehalten von 2 bis 15, vorzugsweise 6 bis 15 Gew.-% Kollagen. Man kann auch noch weitere Zusätze zugeben. Das Einarbeiten kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

Die Herstellung von tierischer Hautfasermasse ist dem Fachmann bekannt; sie wird z.B. in den DRP 641 169 und 659 490 (Naturin) beschrieben. Zweckmässig wird das Reaktionsprodukt aus einer wässrigen Glyoxallösung und fester, NH-Gruppen enthaltender, organischer Verbindung mittels beliebiger bekannter Mischvorrichtungen in die Kollagenmasse eingeknetet, wenn es sich um Kollagenmassen mit einem vergleichsweise hohen Trockenstoffgehalt von mehr als etwa 6 Gew.-% handelt (z.B. ca. 8 bis 14 Gew.-%), die nach dem Extrudieren keiner Verfestigung durch spezielle Koagulationsbäder bedürfen. Werden Kollagenaufschlammungen mit geringeren Trockenstoffgehalten an Kollagen verwendet (z.B. in der Grössenordnung von 0,5 bis 4 Gew.-% Trockenkollagen), so können solche wässrigen Aufschlammungen nur nach dem Nassspinnverfahren (beispielsweise beschrieben in der DE-PS 1 444 997 und der US-PS 3 123 653) verformt werden, wobei der Schlauch nach der Extrusion zunächst in einem oder mehreren Koagulationsbädern verfestigt werden muss, bevor er weiteren Behandlungen, wie Trocknung, Gerbung und/oder Weichmachung, unterworfen werden kann. Solchen wässrigen Aufschlammungen kann das erfindungsgemäss erhältliche Reaktionsprodukt ebenfalls direkt zugesetzt werden.

Als weitere Zusätze kommen Fremdfasern, wie Cellulose, Farbstoffe, Weichmacher, wie Glycerin, Sorbit oder Carboxymethylcellulose, und/oder fungistatische Mittel in Frage. Die Mengen dieser weiteren Zusätze hängen von der Art des Zusatzes ab. Fasern mischt man in der Regel in Mengen bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% zu, Weichmacher in geringerer Menge bis zu etwa 10 Gew.-%, Farbstoffe in Mengen bis zu etwa 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf Trockenkollagen. Der Kollagenmasse kann weiter ein Bindemittel für überschüssigen Aldehyd, vorzugsweise Harnstoff und/oder Kasein, zugesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Formmassen können in an sich bekannter Weise, z.B. durch Nass- oder Trockenspinnen, verformt werden, vorzugsweise zu Schlauchfolien, die als Wursthüllen geeignet sind. Die Verformung von Kollagenmassen ist ebenfalls bekannt. Wie bereits erwähnt, können nach dem Trockenspinnverfahren Kollagenmassen mit höheren Feststoffgehalten von z.B. 10 bis 15 Gew.-% durch Ringschlitzdüsen verschiedener Bauart extrudiert werden, worauf der Schlauch getrocknet wird. Solche Trockenspinnkühlt und mit Wasser 1:1 verdünnt (Lösung II).

verfahren sind in den oben genannten DRP 641 169 und 659 490 und die verwendeten Düsenkonstruktionen beispielsweise in der DRP 694 902 beschrieben.

Beim Nassspinnverfahren werden bekanntlich wässrige Kollagenaufschlammungen eines geringeren Trockenstoffgehalts zunächst zur Fixierung der Schlauchform in Koagulierbäder extrudiert, ehe der Schlauch dann weiter behandelt wird.

Nach dem Verformen wird der Schlauch getrocknet, wobei das Kollagen gehärtet wird und sich Vernetzungsbrücken zwischen Aminoplast und Kollagen bilden.

An die Trocknungsbehandlung können sich weitere an sich bekannte Behandlungen mit Härtungsmitteln, Weichmachern u. dgl. anschliessen. Der fertige Schlauch kann einer Konditionierungsbehandlung unterworfen werden, worauf er gegebenenfalls gerafft bzw. auf Transportrollen aufgewickelt wird.

Zur Herstellung von Kollagenmassen und ihrer Verformung wird auf das Buch «Sausage Casing Technology» von Karms, Noys Data Corporation, Park Ridge, New Jersey (1974), verwiesen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht.

25

Beispiel 1

100 g körnige Gelatine werden in 1000 ml Wasser bei Raumtemperatur 30 Minuten lang vorgequollen und dann auf 100°C erhitzt. Nun werden 100 ml Glyoxal (40 gew.-%ige wässrige Lösung, d 1,29) zugegeben und während einer Stunde weiter auf 100°C erhitzt (Lösung I).

Eigenschaften der Lösung I:

Farbe dunkelbraun

Viskosität 50" Fordbecher, 2 mm, 20°C

35 V(red/ox) — 120 mV

pH 7,2

Gelationszeit (TECAM Gelation Timer) 20°C

10% HCl (18 gew.-%ig) = 7 Min.

Mischung von Hautfasermasse mit Lösung I:

40 60 kg Hautfasermasse mit 11 Gew.-% Trockenkollagen werden im Zeta-Knetter langsam zu 1200 ml Lösung I zugegeben. Das Gemisch wird während einer Stunde weiter geknetet. pH der Endmasse 4,5.

Auf einer konventionellen Anlage zur Erzeugung von Hautfaserdärmen (Extruder) wird aus der wie oben hergestellten Hautfasermasse ein Darmschlauch produziert, der keinerlei zusätzliche Behandlungen erfährt, getrocknet und am Ende der Produktionsbahn aufgewickelt wird.

Darmdaten nach 21 Tagen:

50 Wasseraufnahmevermögen 190 Gew.-%

pH 4,5

Nassreissfestigkeit 4,2 kp/mm²

e-Modul 9,5 kp/mm²

Mit Wasser Auswaschbares ca. 1 Gew.-%

55 Heisswasser-Schrumpffähigkeit bei 75°C ca. 48 Gew.-%.

Das Produkt erweist sich geeignet als Rohwurstdarm und ist sehr gut clippfähig.

60

Beispiel 2

200 g mit Rauchdestillat gehärteter Hautfaserdarm, rein gemahlen, werden 30 Minuten lang in 500 ml 1 gew.-%iger HCl bei Raumtemperatur gequollen. Die HCl kann auch weggelassen werden; die Reaktionszeiten verlängern sich dann ein wenig. Dazu werden 200 ml Glyoxal (40 gew.-%ige wässrige Lösung, d 1,29) gegeben. Das Gemisch wird auf 100°C erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Stunde lang gerührt. Die entstandene dunkelbraune Lösung wird abge-

Eigenschaften der Lösung II:

Viskosität 56" Fordbecher 2 mm, 20°C

V (red/ox) -320 bis -350 mV

pH 5,0

Bei der DC zeigen sich keine freien Aminosäuren:
kein Hydrolysat.

Mischung von Hautfasermasse mit Lösung II:

10 ml der Lösung II pro 500 g Hautfasermasse mit 11
gew.-% Trockenkollagen, pH-Wert 3,0, werden im Zeta-
Mischer eingeknetet und während 1 Stunde gemischt.

Hautfasermasse:

Trockenstoffgehalt 11,3 Gew.-%

pH 3,5.

Auf einem Walzenstuhl wurden aus der Hautfasermasse
Folien von etwa 0,1 mm Schichtdicke hergestellt. Nach 48
Stunden waren eine Wasseraufnahmefähigkeit von 280
Gew.-% und eine bei diesem Quellungszustand ungewöhn-
lich hohe Nassreissfestigkeit erreicht.

Beispiel 3

50 g altes, chromgegerbtes Leder wurden in feine Strei-
fen geschnitten und mit 125 ml HCl (2 gew.-%ig) versetzt.
Nun wurden 50 ml Glyoxal (40 gew.-%ige wässrige Lösung,
d 1,29) zugegeben; das Gemisch wurde während 3,5 Stun-
den bei 100°C gerührt. Es entstand eine dunkelbraune Lö-
sung mit geringem Bodensatz, der sich durch Glaswolle
wegfiltrieren lässt.

Mit ähnlichem Ergebnis wie in Beispiel 2 wurde die ent-
standene Lösung zu Hautfasermasse zugemischt; aus dieser
Masse wurden Folien hergestellt, die nach kurzer Zeit eine
relativ hohe Nassreissfestigkeit zeigten.

Beispiel 4

92 g Wienerwürstchen, in Scheiben geschnitten, wurden
mit 5 ml HCl (36 gew.-%ig) und 100 ml Glyoxal (40 gew.-%-
ige wässrige Lösung, d 1,29) versetzt, auf 100°C erhitzt und
bei dieser Temperatur 30 Minuten lang gerührt. Es ergab
sich eine dunkelbraune Lösung mit geringen, nicht gelösten
Fettrückständen.