



NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 138870

(51) Int. Cl.² A 23 B 4/04, A 22 C 13/00

(21) Patentsøknad nr. 741297
(22) Inngitt 08.04.74
(23) Løpedag 08.04.74

(41) Alment tilgjengelig fra 25.10.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.08.78
(30) Prioritet begjært 24.04.73, USA, nr. 354053

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av et spiselig kollagenhylster hvor røkevæske inkorporeres i kollagenet før ekstrudering.

(71)(73) Søker/Patenthaver DEVRO, INC.,
Somerville, NJ,
USA.

(72) Oppfinner ALBERT THOMAS MILLER,
Somerville, NJ,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 1122505 (B 29 d 23/06)
B.R.D. (DE) off. skrift nr. 1692197 (53c 3/02)
U.S. (US) patent nr. 3664844 (99-18)

138870

Foreliggende oppfinnelse angår en ny fremgangsmåte til fremstilling av et spiselig kollagenhylster inneholdende røkevæske, ved å ekstrudere en masse av syresvellet kollagen til ønsket form og tørke nevnte spiselige kollagen.

Det er kjent en rekke fremgangsmåter for fremstilling av spiselige kollagenhylstre og spiselige kollagenfilmer. Mer spesielt har fremstillingen av hylstre ved ekstrudering av svellede kollagenfibre vært kjent siden 1930 årene, f.eks. i U.S. patent 2.046.541 og U.S. patent 2.056.596. Siden den gang er det i U.S. patent 3.123.653 beskrevet fremstilling av meget tynnveggede kollagenhylstre fra en flytende ekstruderingsmasse av syresvellet kollagenfibre med et innhold av faste stoffer fra 2,5-6,0%, hvor den flytende massen (som gel eller dispersjon) i rørform har vært ekstrudert inn i en konsentrert oppløsning av ammoniumsulfat som koagulerer og herdner det rørformede legemet som deretter vaskes, garves, myknes i flytende bad hvoretter det tørkes i oppblåst tilstand med gass under trykk. Ifølge U.S. patent 3.535.125 ble denne fremgangsmåte forbedret ved å ekstrudere massen av syresvellede kollagenfibre i rørform inn i en gassformet ammoniakkatmosfære som koagulerte røret og understøttet dette på et bevegende belte inntil ammoniakken hadde nøytralisert den syre som var tilstede i ekstruderingsmassen. Sistnevnte U.S. patent beskriver i virkeligheten to fremgangsmåter. Den første (som er angitt i eksemplene 1-3 i nevnte patent) er det tilfelle hvor et eventuelt mykningsmiddel som skal være tilstede, blir tilsatt ekstruderingsmassen og hvor det ikke er nødvendig med noen behandling av det rørformede legemet med væskebad før selve rørhylsteret blir tørket i oppblåst tilstand med gass under

trykk, dvs. at man bruker en fullstendig tørrprosess. Det annet tilfelle (eksemplene 5-7 i U.S. patent 3.535.125) er det hvor røret som skal dannes fra ekstruderingsmassen av de syresvellede kollagenfibrene ikke inneholder noe mykningsmiddel på det tidspunkt når det dannes, men behandles med flytende vaskebad og mykningsbad før det tørkes. Spiselige kollagenfilmer er blitt fremstilt slik det er angitt i U.S. 3.664.844 ved å ekstrudere en syresvellet kollagenekstruderingsmasse inneholdende kollagen behandlet med sopp-protease, vann og mykningsmiddel.

De fremgangsmåter som er angitt i U.S. patent 3.535.125 har imidlertid visse ulemper. I den første fremgangsmåten viste det seg at hylstrets våtstyrke etter koagulering i ammoniakkatmosfæren er relativt lav, og dette gjør det vanskelig og bearbeide hylstret, f.eks. å transportere det gjennom tørkeren uten brekkasje. I den annen fremgangsmåte hadde det resulterende hylster en tendens (når det f.eks. ble brukt som et hylster for pølser og rehydratisert, noe som opptrer når hylstret absorberer fuktighet fra visse kjøttémulsjoner som ble fylt i hylstret, spesielt når man ønsket å fremstille pølser av den såkalte "hot dog"-typen), til å bli svakt melkeaktig i utseende ved henstand, noe som forbrukerne anså for å være en vesentlig ulempe. Fremgangsmåten i U.S. patent 3.664.844 hadde også den ulempe at produktet mistet klarhet når det ble kontaktet fuktige matkomponenter i lengre tidsrom. Alle disse ulemper unngås ved foreliggende fremgangsmåte ved at man bruker en røkevæske i den syresvellede kollagenekstruderingsmassen.

Røkevæske er et velkjent materiale eller gruppe av materiale som ofte også betegnes som "flytende røkeoppløsning", "trerøkkondensat", "vandig trerøkkondensat", "røkevæske", "trerøkdestillat", "kondensert røk", "kondensert røkeoppløsning", "naturlig trerøkssmak", "destillat oppnådd fra celluloseholdige stoffer" og "flytende vandig oppløsning av røkssmaksstoffer". Det er kjent forskjellige typer røkevæsker og alle ansees å kunne brukes i foreliggende oppfinnelse.

Røkevæske er ofte en oppløsning av naturlig trerøkssmaksstoffer fremstilt ved å brenne tre, f.eks. hickory eller lønn, og så fange de naturlige røkssmaksstoffer i et flytende medium, f.eks. i vann. Alternativt kan man bruke røkevæsker avledet fra nedbrytende destillasjon av tre, dvs. en nedbrytning

eller krakking av trefibre til forskjellige forbindelser som så destilleres ut av treresten. De fleste røkevæsker er svært sure, skjønt det også er tilgjengelig visse delvis nøytraliserte væsker. Røkevæsken kan brukes ved full styrke slik den markedsføres, eller kan fortynnes med vann eller et annet passende fortynningsmiddel.

Den røkevæske som foretrekkes i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er en oppløsning av naturlig trerøksmakstoffer. Denne røkevæske fremstilles ved begrenset brenning av løvved og ved at man absorberer den utviklede røk i en vandig oppløsning under regulerte betingelser. Den begrensede forbrenning holder noen av de uønskede hydrokarbonforbindelser eller tjærestoffer i en uoppløselig form, hvorved man kan fjerne disse bestanddeler fra den ferdige røkevæsken. Ved denne fremgangsmåte kan således de ønskelige bestanddeler absorberes i oppløsningen i et balansert forhold, mens de uønskede bestanddeler kan fjernes. Den resulterende røkevæskeoppløsning er representativ for hele det foretrukne spektrum av røksmakstoffer uten at man prefererer i en eller annen type. Apparater og fremgangsmåter for fremstilling av typiske røkevæsker av den foretrukne type, er mer detaljert beskrevet i U.S. patent nr. 3.106.473.

Visse røkevæsker er blitt anbefalt for anvendelse i matvarer av U.S. Food and Drug Administration og the Meat Inspection Division i U.S. Department of Agriculture, og mange er tilgjengelige kommersielt, f.eks. som "Charsol" og "Charoil", "Liquid Hickory Smoke" og "Griffith's Natural Smoke Flavor".

Røkevæske har tidligere vært anvendt som et garvemiddel for kollagenhylstre, men har aldri tidligere vært anvendt slik det er beskrevet i foreliggende oppfinnelse. U.S. patent 2.103.138, 2.157.319 og U.S. patent 2.852.812 beskriver således at røkevæske brukes som et herdningsmiddel for å belegge et allerede dannet kollagenhylster og kan påføres ved vasking, sprøyting, maling eller nedsenking i et dypebad, på den ytre overflaten av et utdrevet hylster, som er et fibrøst hudkollagenhylster.

Britisk patent nr. 1.122.505 beskriver garving av et utdrevet hylster som består av hudkollagenfibrer ved at det allerede dannede hylster kontaktes ved oppløsning av røkevæske ved en pH fra 4,0-7,0.

U.S. patent 3.413.129 beskriver bruken av røkevæske i et mykningsbad som en erstatning for et reduserende sukker for et allerede dannet kollagenhylster.

Tysk patent nr. 671.953, som angår utnyttelsen av svellede fibermasser fra animalske hudstoffer for fremstilling av forskjellige "formelementer" og hvor man spesielt utelukker "pølseskin" (hylstre), inneholder en generell angivelse uten videre detaljer for mulig bruk av røkkondensater som en additiv til en kollagenfibermasse som skal dannes eller utformes til et element. Det beskrives videre at røkkondensatet ikke begynner å gi noen herdning eller garvende effekt på kollagenet inntil man når et senere trinn i prosessen når det dannede element tørkes.

Ingen tidligere patenter beskriver bruken av røkevæske i et kollagenhylster før det tidspunkt da hylstret virkelig ekstruderes og dannes. I foreliggende fremgangsmåte blir røkevæskan ført inn i den flytende masse av det syresvellede kollagen før dette ekstruderes som et rør eller en film (hvor det begynner å vise sine effekter på det svellede kollagen slik dette kan vises ved reologiske undersøkelser). Andre kjente ingredienser som normalt brukes ved fremstillingen av hylstre eller filmer, f.eks. cellulose, stivelse, karboksymetylcellulose, albumin etc., kan også være tilstede hvis dette er ønskelig, og de kan brukes på samme måte og i samme mengde som om røkevæskan ikke ble brukt.

Selve røkevæskan kan blandes med det syresvellede kollagen på en hver ønsket måte. Fortrinnsvis bør det enten blandes med syren (som kan være en hver syre av den type som vanligvis brukes, fortrinnsvis melkesyre eller saltsyre) som brukes for å fremstille gelen, eller etter at den svellede kollagenmassen eller gelen allerede er blitt dannet. Den ønskede mengde røkevæske kan tilsettes blandingen og homogent fordeles i denne. Etter som røkevæske vanligvis er sterkt sur (ofte har en pH på 2,5 eller mindre), er den forenlig med gelsystemet og kan ofte erstatte en viss mengde av den svellende syre som normalt brukes.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebrakt en fremgangsmåte til fremstilling av et spiselig kollagenhylster inneholdende røkevæske ved å ekstrudere en masse av syresvellet kollagen til ønsket form og tørke nevnte spiselige kollagen, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at man inkorporerer

røkevæske i nevnte masse av syresvellet kollagen før ekstruderingen, idet det anvendes en mengde røkevæske i området 0,01-2,0 deler for hver del kollagen-faststoff i ekstruderingsmassen. Vanligvis benyttes en mengde røkevæske i området 0,1-0,2%.

I de foretrukne utførelser av foreliggende oppfinnelse brukes røkevæsken for fremstilling av en syresvellet kollagenutdrivningsmasse som så ekstruderes og behandles slik det er beskrevet i U.S. patent 3.525.125 og hvor man bruker detapparat som er beskrevet der, så må imidlertid ikke oppfinnelsen ansees å være begrenset kun til dette, etter som en ekstruderingsmasse inneholdende røkevæske også kan bearbeides på andre kjente måter, f.eks. slik det er angitt i de tidligere nevnte patenter. Det syresvellede kollagen som brukes her kan enten være i form av kollagenfibriler eller kollagenfibre etter som fordelene ved foreliggende oppfinnelse oppnås med begge typer. Det vil fremgå at bruken av røkevæske i ekstruderingsmasser i foreliggende oppfinnelse har vid anvendbarhet ettersom man antar at røkevæske kan med hell brukes i alle tidligere kjente syresvellede kollagenekstruderingsmasser enten kollagenet er av fibrilløs eller fibrøs natur og enten kollagenet oppnås fra ferske huder, kalkbehandlede huder, ubehandlede huder, saltede huder eller er enzymbehandlet, og enten de rørformede hylstrer eller filmer etter ekstruderingen koaguleres i bad, f.eks. ved hjelp av ammoniumsulfat, natriumsulfat eller i en ammoniakk-gass eller på annen måte, og uten hensyn til hvilke andre herdnings- eller garvingstrinn som brukes og hvilke mykningsbad som brukes. Det er selvsagt slik at videre bearbeiding av den ekstruderte film eller det ekstruderte hylster må utføres med apparater og ved fremgangsmåter som er tilpasset den spesielle form for ekstruderingsmasse som brukes. Når hylstret, da spesielt pølseskinn, fremstilles ved foreliggende fremgangsmåte, så kan det enten brukes i varmeherdet form eller i uherdet form alt avhengig av bruksområdet.

Røkevæsken synes å utøve en tilsynelatende tverrbindende effekt på det syresvellede kollagen før ekstrudering, noe som fremgår av sammenlignende reologiske undersøkelser på syresvellede kollagenekstruderingsmasser som er identiske bortsett fra at den ene inneholder røkevæske, mens den andre ikke gjør dette. I tillegg til dette er det en markert effekt av røkevæsken på

kollagenet etter ekstrudering, men før tørking, noe som fremgår ved å sammenligne strekkfastheten i våt tilstand i kollagenhylstret og filmer som er under fremstilling og bearbeiding.

Det resulterende spiselige kollagen som inneholder røkevæske intimt og relativt jevnt fordelt i massen, gir forbedret strekkefasthet og forbedret filmklarhet, noe som er viktig for mange formål, f.eks. i pølseskinns og i spiselige filmer.

Følgende eksempler illustrerer visse foretrukne produkter samt fremgangsmåter for gjennomføring av foreliggende oppfinnelse og vil sammenligne forskjellige egenskaper for spiselig kollagen fremstilt ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte og andre fremstilt uten anvendelse av røkevæske i ekstruderingsmassen. Ved bestemmelse av forskjellige egenskaper ble de følgende prøver anvendt.

(1) Våtbruddstyrke. Etter hvert våtbearbeidingstrinn ble stykker av det våte hylstret skåret ut fra det kontinuerlige røret og belastet i et enkelt belastningsapparat (Chatillon Dial Gauge Model DPP) inntil man fikk brudd. Den maksimale belastning (i gram) ved bruddpunktet ble notert, og midlet av fra 5 til 10 bestemmelser ble angitt som våtbruddstyrken.

(2) Varmsyrebruddstyrke. Denne prøve ble utformet for å vise økende grad av styrke som et resultat av behandlinger som fremmer en herdning eller en tverrbindende effekt. Prøven består i at man behandler hylstret i ett minutt i 0,1N saltsyre ved 70°C. Hylstret ble fjernet, montert i et enkelt strekkapparat (Chatillon Dial Gauge Model DPP) og strukket med konstant hastighet inntil man fikk brudd. Resultatene ble angitt som varmsyrebruddstyrke i gram.

(3) Våtbristestyrke. Denne prøven er et mål for filmprøvens våtstyrke og er definert som filmprøvens evne til å holde en 25 ml's kolonne destillert vann ved 30°C. Prøven måles ved å angi det tidsintervall som går før en filmprøve ikke bærer en 25 ml's kolonne av destillert vann ved 30°C. Prøven utføres på en filmprøve som bæres mellom to sirkulære plater som eksponerer et overflateareal av ubåret film på 9,6 cm². De første tegn til at filmen skiller seg eller ikke greier å holde på vannet ansees som bristepunktet. Disse resultater blir vanligvis angitt i minutter.

(4) Isometrisk krympespenning (IST). Denne prøven er basert på det faktum at hvis kollagen oppvarmes til en høy temperatur (over dens krympetemperatur), så vil den undergå en rask krymping. Hvis denne krymping hemmes ved raskt å montere prøven, så utvikles det en betydelig spenning. Denne spenningen som kalles den isometriske krympespenningen, er et direkte mål for mengden av intramolekylære tverrbindinger i kollagenet.

Når man prøvet stykker av huder, ble prøvene tatt på den sentrale del av ryggen parallelt med ryggraden ca. 1 cm brede og 16 cm lange.

Målingen av den isometriske krympespenningen ble utført ved å feste en ende av prøvestykket til en overførende celle og fastmontere den annen ende. Prøven ble så plassert i varm olje (95°C) og den spenningen som utviklet seg ble opptatt på en potensiometrisk skriver. IST-verdien ble beregnet ved å dele den kraft en prøve utvikler med tverrsnittsarealet på prøven. Tverrsnittsarealet av prøven er prøvens bredde multiplisert med dens tykkelse, og kraften som utvikles er sluttkraften minus den kraft som ble påsatt prøven når denne ble montert.

$$IST = \frac{F}{A} = \frac{F_f - F_i}{wt}$$

hvor F er kraften som utvikles i kilogram,
A er tverrsnittsarealet i kvadratcentimeter,
w er prøvens bredde i centimeter,
t er prøvens tykkelse i centimeter,
F_f er sluttkraften i kilogram,
F_i er den begynnende kraft i kilogram, og
IST er den isometriske krympespenningen i kilogram/cm²
(kg/cm²).

(5) Reologiske prøver (skjærspenning). Denne prøve ble utformet for å få et mål for den effektive viskositeten på gelen eller ekstruderingsmassen og er et nyttig mål for å følge forandringer som opptrer i materialet som et resultat av kjemiske eller fysiske effekter. Disse verdier er også brukbare for å kunne forutsi gelens ekstruderbarhet og ensartethet.

En prøve av gelen ble ekstrudert med regulert hastighet (skjærhastighet) gjennom et kapillært rør (diameter 0,4 mm,

138870

lengde 2,5 cm) og den kraft (skjærspenning) som var nødvendig for å få utført dette, ble notert. Vanligvis noterte man seg bare skjærspenningen ved en skjærhastighet på 6827 sek^{-1} , skjønt det i noen tilfelle utviklet seg skjærspenninger under slike betingelser som var så høye at de ikke kunne måles. I slike tilfeller ble skjærspenningen bestemt ved tre lavere skjærhastigheter (3414, 1707 og 638 sek^{-1}). Det ble så laget et diagram av log skjærspenning i forhold til log skjærhastighet, og den resulterende kurve ble ekstrapolert til en skjærhastighet på 6827 sek^{-1} for å finne verdien på dette punkt.

Et Instron-prøveapparat (model TM) og en kompressjonsbelastningscelle (CCTM-Gold) ble brukt i denne prøve. Før prøvingen ble gelprøven ekvilibrert ved en temperatur på $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Hvis man skulle utføre en sammenligning mellom flere forskjellige typer geler, så må den målte skjærspenning korrigeres for forskjeller med hensyn til faste hudstoffer og syreinnhold. Skjærspenningsverdien er angitt i dyn/cm^2 ved en skjærhastighet på 6827 sek^{-1} .

Eksempel I - Hudpreparering, avhåring og kalkbehandling.

Huder fra nylig slaktede dyr ble trimmet og rensset. De ble vasket og lagt i vann over natten i vanlig vann ved 16°C . Den følgende dag ble de rensset for kjøtt og veiet.

Et rørekar med en kapasitet på 4950 liter ble tilsatt 3300 kg vann og 1270 kg av rensset hud. Fireogførtiogenhalv kilo (3,0%) hydrert kalk og 32 kg (2,5%) natriumsulfid ble tilsatt karret og dette ble rørt i 15 timer. Karret ble så hensatt i 9 timer uten røring, hvorefter det ble tappet for væske og hudene ble vasket i vanlig vann (16°C) i 15 minutter. Karret ble så igjen oppfylt med 1,0% kalkopløsning, rotet i 5 minutter, og så hensatt i ytterligere 1 time. De vaskede hudene ble så splittet på en lærsplittingsmaskin. De bearbeidede hudene er karakterisert ved en isometrisk krympespenningsverdi på mindre enn $3,2 \text{ kg/cm}^2$.

Koriumlaget ble ytterligere bearbeidet for fremstilling av kollagen for ekstrudering. Et stort trekar (kapasitet 16200 liter) ble tilsatt 2600 kg hudkorium fremstilt som beskrevet ovenfor, samt 4950 liter vann. Hudene ble vasket i karret i 30 minutter ved en strømningshastighet på 150 l pr. minutt. Vaske-

vannet ble ført ut og det vaskede korium ble behandlet i karret med 4950 l vann inneholdende 13 kg ammoniumsulfat i 2 timer, karret ble tappet og fylt opp igjen med ammoniumsulfatoppløsningen. Etter røring i ytterligere 2 timer ble karret tappet, og hudkoriumet ble vasket i 3 timer ved en hastighet på 150 l pr. minutt. Vannet ble igjen tappet fra hudene, og disse ble behandlet i karret med 4950 l vann inneholdende 18 kg vandig sitronsyre og 24,5 kg natriumcitratdihydrat. Karret ble rotert i 16 timer og hver time justerte man oppløsningens pH til 4,6. Etter denne 16 timers behandlingsperioden ble citratoppløsningen kastet av og hudene vasket i 4 timer i rennende vann ved en strømningshastighet på 150 l pr. minutt.

Hudene som nå var avhåret med kalk og så vasket ble så oppmalt og revet til en partikkelstørrelse på ca. 6 mm.

Eksempel II - Fremstilling av huddispersjon.

En blanding av 109,73 kg (31,13 kg tørre hudstoffer) av nevnte hudpartikler (diameter ca. 6 mm) ble fremstilt som beskrevet i eks. I og 265,27 l vann ved 14°C ble ført gjennom en hurtigkuttende mølle hvor hudpartiklene ble revet med raskt roterende kniver slik at man fikk dannet en hydratisert masse av fibrøs karakter.

I en tank av rustfritt stål ble 6,55 kg cellulosefibrer dispergert med 364,10 l vann. Denne cellulosedispersjonen ble tilsatt 4,35 l 31,45% saltsyre under fullstendig røring. Massen av fibrøs hydratisert kollagen fra den nevnte hurtigkuttende mølle og syre-cellulose-vannblandingen ble pumpet med like strømningshastigheter gjennom et vanlig rør til en lagringstank. Blandingen av kollagenpartiklene og cellulosen skjer idet de to oppløsninger beveger seg gjennom røret samtidig som man får syresvellet kollagenpartiklene. Etter lagring i en periode på 18 til 24 timer ble blandingen av cellulose og syresvellet kollagen dispergert ved hjelp av et egnet homogeniseringsapparat, f.eks. Manton-Gaulin-homogenisator (Model 125-K-5BS), utstyrt med en tottrinnsventil og som ble drevet med et trykkfall på 107 kg pr. cm² pr. trinn. Den homogeniserte blanding ble pumpet til en lagringstank og utluftet under vakuum. Den oppnådde dispersjon hadde følgende sammensetning:

138870

	<u>Prosent</u>
Faste hudstoffer	4,15
Cellulose	0,83
Saltsyre	0,18

Eksempel III - Ekstrudering og fremstilling av hylster, samt prøving av dette.

Idet man brukte det apparat og den fremgangsmåte som er beskrevet i U.S. patent 3.535.125 (samme nummerering som i nevnte patent for å oppnå bedre oversikt) og spesielt eksemplene IV-VII i nevnte eksempel, ble den homogeniserte dispersjon fremstilt som beskrevet i eks. II ovenfor, pumpet fra lagringstanken gjennom et nettfiler og så til en målepumpe med en hastighet på 500 g/minutt. På et punkt like før massen gikk inn i pumpen, ble en oppløsning av røkevæske-kondensat ført inn i dispersjonen med en hastighet på 9,4 g pr. minutt (røkevæskeoppløsningen ble ført fra en tilførselstank under trykk via en pumpe for konstant levering). Ekstruderingsmassen bestående av hud-cellulosedispersjonen og "Charsol C-6"-røkevæskeoppløsning ble pumpet ved hjelp av pumpen gjennom en statisk blander, hvor man får en intim blanding av dispersjonen og røkevæsken. Denne ekstruderingsmassen som inneholder 0,45 deler røkevæske til 1 del fast kollagen ble ekstrudert gjennom en skiveekstruder av den type som er vist på fig. 1 i U.S. patent 3.122.788. Ekstruderen ble avkjølt ved å sirkulere en væske gjennom kappen ved 9°C. Det utdrevne kollagenhylstret ble oppblåst ved hjelp av luft og vannfri ammoniakk ble ført inn i hylstrets indre med en hastighet på ca. 1,2 g pr. minutt og inn i det ytre hylstret 15 som omgir selve kollagenhylstret med en hastighet på 2,3 g/minutt. Temperaturen i det ekstruderte kollagenet øker på grunn av det arbeid som ble utført på ekstruderingsmassen ved hjelp av de roterende ekstruderende skiver og nøytralisasjonsvarmen. Den maksimale temperatur på hylstret bør ikke overstige 34°C. Diameteråpningen 23 er justert slik at diameteren på det ekstruderte hylstret er 20 ± 1 mm.

Det ekstruderte hylstret ble flatgjort mellom to valser 20 og 22 og faller ned fra enden av beltet 13 i kurvene 24 inne i vannvaskingstanken 40. Våtbruddstyrken på hylstret iden den forlater selve transportbeltet er 288 g. Hylstret ble så overført gjennom en serie avdelinger inne i tank 40 ved hjelp av

syklindrene 25,26,27,28,29,30 og 31 og kommer i intim kontakt med vaskevannet som sirkulerer gjennom åpningene 42 i veggene i hver avdeling. Den totale oppholdstid for hylstret i vasketanken 40 (se fig. 5) er 20 minutter og strømningshastigheten av friskt vaskevann gjennom tanken 40 er 15 l/minutt. Våtstyrken på hylstret etter vannvaskingen er 776 g.

Mykningsmiddelsammensetningen inne i mykningstanken 44 er en vandig oppløsning av 4,6% glycerin og 1,25% karboksymetylcellulose som sirkulerer gjennom tanken 44 med en strømningshastighet på 6 l/minutt. Den totale oppholdstid for hylstret i tanken 44 er 10 minutter. Åpningene i de vertikale vegger i avdelingene 46,48 og 50 fører inn til mykningsmiddelopløsningen i tanken 44 og sikrer intim kontakt mellom hylstret og mykningsbadet. Våtstyrken på hylstret idet den forlater dette badet er 782 g. Hylstret fra mykningsbadet blir tørket, rynket og fuktet til et fuktighetsinnhold på 17-19%.

Dette hylstret fikk ingen varmeherdningsbehandling. Hylstret har en "layflat" på 34,5 mm, en veggtykkelse på 0,02 mm og varmsyrebruddstyrke på 1338 g. (Et tilsvarende hylster fremstilt uten tilsetning av røkevæske har bare en varmsyrebruddstyrke på 326 g.) Dette hylstret ga tilfredsstillende stapping, avbinding, røking og koking slik det er beskrevet nedenfor.

Hylstret fra eks. III ble stappet med en biff-frankfurter-emulsjon og bundet av for fremstilling av pølser. De oppnådde pølser ble røket på følgende måte:

Pølsene ble plassert i en ovn ved romtemperatur. Luftsirkulasjon ble tilveiebrakt med en hastighet på 66 m/minutt. Røk fra løvved ble ført inn og temperaturen ble hevet til 66°C. Etter ytterligere 20 minutter ble temperaturen hevet til 82°C og holdt på denne temperatur i 10 minutter. Da temperaturen inne i pølsene nådde fra 71-74°C ble røkbehandlingen avsluttet og pølsene ble avkjølt til 21-27°C ved hjelp av en kaldvannsdusj og fjernet til et kaldt rom for avkjøling over natten.

Noen av pølsene ble bedømt for kokeegenskaper ved grilling ved 163°C i 20 minutter og ved småkoking i 82-93°C's vann i 10 minutter. Andre pølser ble plassert i et kjøleskap ved 2-4°C i 10 dager sammen med andre røkte frankfurterpølser som var identiske bortsett fra at de var fremstilt med kollagenhylstre som ikke inneholdt røkevæske. Pølsene ble så under-

søkt for filmklarhet. Pølsene fremstilt med et hylster inneholdende røkevæske var helt klare og lignet pølser som var fremstilt med et naturlig hylster, mens de som var fremstilt uten å bruke røkevæske hadde et hvitt melkeaktig utseende.

Eksempel IV - Hudfremstilling.

En annen porsjon hudar fra en annen kilde ble brukt for å fremstille et koriumlag som ble malt til partikler på 6 mm på samme måte som beskrevet i eks. I, bortsett fra at hudene var karakterisert ved en isometrisk krympespenning på mer enn $3,2 \text{ kg/cm}^2$.

Eksempel V - Fremstilling av huddispersjon.

En blanding av 79,01 kg (20,25 kg faste hudstoffer) av de 6 mm malte hudpartiklene fremstilt som beskrevet i eks. IV ovenfor, og 46,33 kg (13,5 kg faste hudstoffer) og de 6 mm malte hudpartiklene fremstilt som beskrevet i eks. I ovenfor, ble blandet med 249,66 l vann ved 0°C , og blandingen ble ført to ganger gjennom en hurtigkuttende mølle hvor hudpartiklene ble revet ved hjelp av raskt roterende kniver til en hydratisert masse av fibrøs karakter.

I en tank av rustfritt stål ble 3,2 kg cellulosefibrer dispergert i 357,74 l vann. Denne cellulosedispersjonen ble tilsatt 4,53 l av en 31,45% saltsyre under røring. Massen av fibrøst hydratisert kollagen og syre-cellulose-vannblandingen ble pumpet med like strømningshastigheter gjennom et rør til en lagringstank. Blandingen av kollagenpartiklene og cellulosen skjer idet de to oppløsningene beveger seg gjennom røret samtidig som kollagenpartiklene blir syresvellet. Etter lagring i fra 1/2 til 5 timer ble blandingen av cellulose og syresvellet kollagen ytterligere dispergert i en egnet homogenisator, f.eks. en Manton-Gaulin-homogenisator (Model 125-K-5BS), utstyrt med en tottrinnsventil og med et trykkfall på 107 kg/cm^2 pr. trinn. Blandingen ble eldet i ytterligere 14-20 timer, så homogenisert nok en gang ved et trykk på 145 kg/cm^2 . Blandingen ble pumpet til en lagringstank og utluftet under vakuum. Den oppnådde dispersjon hadde følgende sammensetning:

	<u>Prosent</u>
Hudstoffer	4,50
Cellulose	0,90
Saltsyre	0,23

Eksempel VI - Ekstrudering og fremstilling av hylster, samt prøving av dette.

Idet man brukte fremgangsmåten fra eks. III ble den homogeniserte dispersjon fremstilt som beskrevet i eks. VI ovenfor, pumpet fra lagringstanken gjennom en tottrinns filtreringsbenk. Etter filtreringen ble dispersjonen ført til en målepumpe med en hastighet på 500 g/minutt. På et punkt like før massen gikk inn i pumpen, ble en oppløsning av røkevæske ("Charsol C-6") ført inn i dispersjonen med en hastighet på 3,7 g/minutt. Ekstruderingsmassen bestående av hud-cellulosedispersjonen og røkevæskeoppløsningen ble pumpet fra målepumpen inn i en statisk blander hvor man fikk en intim blanding av dispersjonen og røkevæskens. Ekstruderingsmassen ble ekstrudert gjennom en skive-ekstruder av den type som er vist på fig. 1 i U.S. patent 3.122.788. Ekstruderingshastigheten var 65 g pr. m hylster og ekstruderingshastigheten var 7,5 m/minutt. Ekstruderen ble avkjølt ved sirkulasjon av væske gjennom kappen ved 9°C. Det ekstruderte kollagenhylstret ble oppblåst ved hjelp av luft og vannfri ammoniakk ble ført inn i hylstrets indre med en hastighet på ca. 1,6 g/minutt og til det ytre rom 15 som omgir hylstret med en hastighet på 0,8 g/minutt. Temperaturen på det ekstruderte kollagen er noe forhøyet på grunn av det arbeid som utføres ved ekstruderingen og på grunn av nøytralisasjonsvarmen. Den maksimale temperatur på hylstret bør ikke overstige 34°C. Diameteren på åpning 23 justeres slik at man regulerer diameteren på det ekstruderte hylstret til 31 ± 1 mm.

Det ekstruderte hylster blir flatgjort mellom valsene 22 og 20 og faller ned fra beltet 13 i en kurv 24 inne i vannvaskingstank 40. Våtbruddstyrken på hylstret idet det forlater transportbeltet er 474 g. Hylstret blir så overført gjennom en serie avdelinger inne i tank 40 ved hjelp av sylindrene 25, 26, 27, 28, 29, 30 og 31 og kommer i intim kontakt med vaskevannet som sirkulerer gjennom åpningene 42 i veggene i hver avdeling. Den totale oppholdstiden for hylstret i vanntanken 40 (se fig. 5) er 40 minutter, og strømningshastigheten av friskt vann gjennom tank 40 er 15 l/min.

Våtstyrken på hylstret etter vannvaskingen er 1171 g.

Mykningsmiddelsammensetningen inne i mykningstank 44 er en vandig oppløsning av 6,0% glycering og 1,1% karboksymetyl-

138870

cellulose som sirkulerer gjennom tank 44 med en strømningshastighet på 6 l/minutt. Den totale oppholdstid for hylstret i mykningstank 44 er 15 minutter. Åpningene i de vertikale veggene i avdelingene 46,48 og 50 står i kontakt med mykningsoppløsningen i tank 44 og sikrer intim kontakt mellom hylstret og badet. Våtstyrken på hylstret idet det forlater dette bad er 1036.

Hylstret fra beltet 13 blir oppblåst med luft og ført direkte inn i en første seksjon (24 m lang) av et tørkekammer hvor det oppvarmes til 82°C. Oppholdstiden for hylstret i nevnte første seksjon av tørkekammeret er ca. 3 minutter. Det oppblåste hylstret føres så inn i neste seksjon (7,8 m) som holdes på 60°C. Oppholdstiden for hylstret i denne andre seksjonen av tørkekammeret er ca. 1 minutt. Det oppblåste hylstret føres så inn i en tredje seksjon (4,2 m langt) av tørkekammeret. Temperaturen i denne tredje seksjon er ca. 54°C og oppholdstiden er ca. 1/2 minutt. Idet hylstret forlater tredje seksjon av tørkekammeret blir den rynket på et apparat av den type som er beskrevet i U.S. patent 3.315.300. Hylstret blir så oppvarmet i en ovn fra romtemperatur til 85°C i løpet av 12 timer og holdt på 85°C i 6 timer. Det rynkede hylstret blir så fuktet til ca. 20% fuktighetsinnhold.

Dette hylstret har en varmsyrebruddstyrke på 4436 g. Hylstret ble stappet med en røkt pølseemulsjon og avbundet på en Handtmann-vripølsemaskin. De ferdige røkte pølsene ble bedømt for farge og utseende over en 10 dagers periode i en kjøledisk med lys. Pølsene produsert med hylstre fra dette eksempel hadde utmerket farge og utseende i denne perioden, mens tilsvarende hylstre fremstilt uten røkevæske i ekstruderingsmassen hadde dårlig fargestabilitet og mistet klarheten under samme eldningsbetingelser. Kokeegenskapene ble bedømt ved å plassere pølsene i vann og koke dem i 10 minutter. Alle pølsene fremstilt ved å bruke hylster fra eks. VI overlevet denne prøve. Eksempel VII - Fremstilling av ekstruderingsmasse.

En blanding av 79,01 kg (20,25 kg tørre hudstoffer) av de 6 mm malte hudpartiklene fremstilt som beskrevet i eks. IV ovenfor, og 46,33 kg (13,5 kg tørre hudstoffer) av de 6 mm malte hudpartiklene fremstilt som beskrevet i eks. I ovenfor, ble blandet med 249,66 l vann ved 0°C, og blandingen ble ført to ganger gjennom en hurtigmølle hvor hudpartiklene ble revet

med raskt roterende kniver til en hydrert masse av fibrøs karakter.

I en tank av rustfritt stål ble 7,10 kg cellulosefiber dispergert med 357,74 l vann. Denne cellulosedispersjonen ble tilsatt 4,53 l 31,45% saltsyre og 5,63 kg "Charsol C-6"-røkevæske under fullstendig blanding. Massen av det fibrøse kollagen og syre-cellulose-vannblandingen ble pumpet med lik strømningshastighet gjennom et rør til en lagringstank. Det skjer en blanding av kollagenpartiklene og cellulose-røkevæskedispersjonen idet de to oppløsninger beveger seg gjennom røret og så gjennom en statisk blander med syresvelling av kollagenpartiklene. Etter lagring i fra 1/2 til 5 timer ble blandingen av cellulose-røkevæske og syresvellet kollagen dispergert i en egnet homogenisator, f.eks. en Manton-Gaulin-homogenisator (Model 125-K-5BS), utstyrt med en tottrinnsventil og drevet med et fall på 105 kg/cm² pr. trinn. Blandingen ble eldet i ytterligere 14 til 20 timer, så homogenisert på ny ved 150 kg/cm². Den homogene blandingen ble pumpet til en lagringstank og utluftet under vakuum. Den oppnådde ekstruderingsmasse hadde følgende sammensetning:

	<u>Prosent</u>
Faste hudstoffer	4,50
Cellulose	0,90
Saltsyre	0,19
Røkevæskedensat	0,75

Eksempel VIII - Fremstilling av hylster.

Den homogene ekstruderingsmassen fremstilt som beskrevet i eks. VII ovenfor, ble pumpet fra lagringstanken gjennom et tottrinnsfilter. Etter filtrering ble dispersjonen utdrevet ved en hastighet på 65 g/m av hylster og en ekstruderingshastighet på 7,5 m pr. minutt. Hylstret ble så bearbeidet som beskrevet i eks. VI.

Dette hylster hadde en våtbruddstyrke på 474 g idet det forlater beltet. Våtstyrken etter vannvaskingen er 1171 g og idet det forlater mykningsbadet er den 1306 g. (Det tilsvarende hylster fremstilt uten røkevæske hadde respektive våtbruddstyrke på 306, 639 og 850 g.)

Det fremstilte hylster hadde en varmsyrebruddstyrke på 3103 g. Dette hylstret ble stappet med en røkt pølseemulsjon og avbundet til pølser på en Handtmann-pølsemaskin. De frem-

138870

stilte pølsene i hylstret hadde tilfredsstillende fargestabilitet over en 10-dagersperiode.

Eksempel IX - Fremstilling av hylster.

En kollagendispersjon med følgende sammensetning ble fremstilt som beskrevet i eks. VII ovenfor:

	<u>Prosent</u>
Faste hudstoffer	4,50
Cellulose	0,90
Røkevæskeskondensat	0,25
Saltsyre	0,23

Ekstruderingsmassen ble bearbeidet slik det er angitt i eks. VIII. Våtbruddstyrken på hylstret idet den forlater transportbeltet er 472 g. Etter vannvaskingen er styrken 1028 g og etter at hylstret forlater mykningsbadet er den 1227 g.

Dette hylster ble varmeherdet i en luftoppvarmet øvn hvor temperaturen langsomt ble hevet fra 35 til 85°C i løpet av 12 timer og varmebehandlingen ble fortsatt i ytterligere 6 timer ved 85°C.

Dette hylster hadde en "layflat" på 46 mm, en veggtykkelse på 0,4 mm og en varmsyrebruddstyrke på 4450 g.

Dette hylster ga tilfredsstillende resultater ved stapping, pølsefremstilling, røking og koking slik det er beskrevet i eks. VIII. Pølsene beholdt sin utmerkede farge i løpet av en 10-dagers lagringsperiode i en opplyst kjøledisk.

Eksempel X - Fremstilling av hylster uten å bruke væskebadstrinn.

I dette eksempel ble det brukt apparat og den fremgangsmåte som er angitt i U.S. patent 3.535.125 og da spesielt eksemplene I-III i dette patent.

Det ble fremstilt en kollagendispersjon med følgende sammensetning slik det er angitt i eks. II ovenfor:

	<u>Prosent</u>
Huder	4,35
Cellulose	0,40
Glycerin	0,90
Røkevæske	0,80
Saltsyre	0,15

Den homogeniserte masse ble pumpet fra et lagringskar gjennom et nettfiler og ekstrudert gjennom en skiveekstruder

av den type som er vist på fig. 1 i U.S. patent 3.122.788.

Med kjølevann sirkulerende gjennom kjølekappen ble den indre og ytre skivedel rotert med en hastighet på 107 omdreininger pr. minutt, og kollagenmassen ble ekstrudert med en hastighet på 247 g pr. minutt (6 m). Hylstret ble oppblåst med luft og vannfri ammoniakke ble ført inn i det indre av hylstret med en hastighet på ca. 1,2 g pr. minutt og til den ytre del som omgir hylstret med en hastighet på 2,3 g pr. minutt.

Våtstyrken på det ekstruderte hylstret økte meget raskt etter hvert som ammoniakken gjorde nøytralisasjonen fullstendig. 8 til 10 minutter etter ekstruderingen hadde hylstret en våtstrekkfasthet på 465 til 510 g (et tilsvarende hylster fremstilt uten røkevæske hadde en våtstrekkfasthet på ca. 390 g).

Hylstret var nå tilstrekkelig sterkt til at man kunne utføre en kontinuerlig hurtigtørking. Hylstret fra beltet 13 ble oppblåst med luft og ført inn i en første seksjon (24 m) av et tørkekammer som holdt en temperatur på 71°C. Oppholdstiden for hylstret i denne første seksjonen av tørkekammeret var ca. 2 til 3 minutter. Det oppblåste hylstret ble så ført inn i neste seksjon (7,8 m) som holdt en temperatur på 56°C. Oppholdstiden for hylstret i annen seksjon av tørkekammeret var ca. 1 minutt. Hylstret ble så ført inn i en tredje seksjon (4,2 m) av tørkekammeret. Temperaturen i denne tredje seksjon var ca. 32°C og oppholdstiden ca. 1/2 minutt. Idet hylstret forlater tredje seksjon av tørkeren ble det rynket på et apparat slik dette er beskrevet i U.S. patent 3.315.300. Det rynkede hylstret ble oppvarmet i en ovn fra romtemperatur til 85°C i løpet av 12 timer og så holdt på 85°C i 6 timer før fuktning.

Det oppnådde hylster hadde en varmsyrebruddstyrke på 678 g, mens et tilsvarende hylster fremstilt fra en ekstruderingsmasse uten røkevæske hadde en varmsyrebruddstyrke på bare 235 g.

Eksempel XI - Bruken av oljebasert røkevæske.

En blanding av 7,16 kg (2,0 kg tørre hudstoffer) og de 6 mm malte hudpartiklene fremstilt som beskrevet i eks. I, og 12,84 kg vann ved 14°C ble ført gjennom en hurtigmølle hvor hudpartiklene ble revet ved hjelp av raskt roterende kniver hvorved man fikk dannet en hydratisert masse av fibrøs karakter.

En tank av rustfritt stål ble tilsatt 0,421 kg cellulose

138870

og dette ble så dispergert med 29,1 kg vann. Cellulosedispersjonen ble tilsatt 0,234 kg av en 37,5% saltsyre og 0,250 kg trekull-oljebasert naturlig røkkondensat under røring. Massen av fibrøst hydrert kollagen og syrecellulose-røkevæske-vannblandingen ble blandet og eldet i en periode på fra 18 til 24 timer. Etter eldningen ble den svellede blanding videre dispergert ved hjelp av et egnet homogeniseringsapparat, f.eks. en Manton-Gaulin-homogenisator (Model 125-K-5BS), utstyrt med en totrinnsventil og som ble operert med et trykkfall på 107 kg/cm^2 pr. trinn. Den homogeniserte blandingen ble pumpet til en lagringstank og utluftet under vakuum. Den oppnådde dispersjon hadde følgende sammensetning:

	<u>Prosent</u>
Faste hudstoffer	4,00
Cellulose	0,80
Saltsyre	0,18
Trekull-oljerøkevæske	0,50

Den homogeniserte dispersjon ble eldet i ytterligere 18 til 24 timer og så filtrert gjennom et nettfilter med åpninger hvis diameter var 0,15 mm. Den fremstilte ekstruderingsmasse ble ekstrudert slik det er beskrevet i eks. III, og det resulterende hylster og prøveresultatene var meget like de som er vist i eks. III.

Eksempel XII - Spiselig film.

Korium fra friske oksehuder ble malt i en kvern inntil de passerte en sikt med åpninger på 6 mm. 5350 g av det malte korium (1520 g tørre hudstoffer) ble tilsatt 9630 g vann, 15 g "Rhozyme P-11"-sopp-protease, 3,0 g natriumbenzoat og 1,5 g natriumpropionat. Suspensjonen av kollagen i den vandige oppløsningen ble finmalt i en mikromalekvern. Etter to gjennomganger i kvernen ble suspensjonen blandet med 5000 g vandig oppløsning inneholdende 450 g glycerin og 37,5 g sitronsyre og 15 g "Charsol C-6"-røkevæske. Det hele ble blandet ved å føre blandingen gjennom en Butcher Boy-kjøttmaler utstyrt med en plate med huller med en diameter på 6 mm. Massen ble ført en gang til gjennom denne kvernen idet man brukte en plate med huller med diameter på 2 mm. Den svellede blandingen ble inkubert ved 32°C i 24 timer. Deretter ble dispersjonen eller gelen homogenisert under et trykk på 210 kg/cm^2 og så utluftet.

Den ble så filtrert gjennom en filterskjerm med åpninger på 0,1 mm for å fjerne usvellede partikler og fremmed materiale.

Ekstruderingsmassen ble ført gjennom en målepumpe som holdt en konstant tilførselshastighet av dispersjonen under trykk til ekstruderingsinntaket. Ekstruderen er av den type hvor inntaket er trangt, men hvor åpningen vider seg ut og er størst ved uttaket. Høyden på åpningen varierer også og er lavest i midten og bredest ved ytterkantene. Ekstrudere av denne type gir en ensartet fordeling av dispersjon langs alle punkter av selve spalten. Kollagendispersjonen som føres inn i ekstruderen blir så formet som en vifte idet den beveger seg gjennom ekstruderen og ut av åpningen hvor den faller med jevn hastighet fra bunnen av ekstruderen direkte ned på et endeløst belte som går under maskinen.

Som et resultat av dette så får man dannet et flak av dispersjon som umiddelbart støpes på et endeløst belte, fortrinnsvis et med en lettfrigjørende overflate. En egnet overflate av denne type er "Mylar"-polyesterfilm. Det endeløse beltet drives ved hjelp av trommeler som er forbundet til et drivsystem.

Det dannede flak av dispersjonen føres nå ved hjelp av beltet inn i en varmlufttørker. Den brukte tørker har to seksjoner: en øvre for tilførsel av varm luft og et nedre tørkekammer direkte under det øvre og gjennom hvilken beltet passerer. Varm luft føres inn i den øvre delen og beveger seg så gjennom en serie spalter i bunnen av dette tvers over overflaten på dispersjonen som går gjennom tørkekammeret på det endeløse beltet. Fuktig luft fjernes fra tørkekammeret ved hjelp av vifter. Varmluften i tørkekammeret holder en temperatur på fra 60 til 70°C og lufthastigheten er fra 1800 til 3000 m/minutt.

Etter hvert som det dannede flaket av dispersjonen beveger seg gjennom tørkekammeret og blir delvis dehydratisert, begynner det å få egenskaper som en kontinuerlig fleksibel film. Ved enden av tørkekammeret vil den dehydratiserte "tørkede" film ha et fuktighetsinnhold fra 7 til 10%. På dette punkt har filmen tilstrekkelig styrke og kontinuitet til at den kan frigjøres fra overflaten på beltet. "Tørrhet" er en meget viktig faktor med hensyn til filmens evne til å frigjøre seg fra beltets overflate. Ikke-ensartethet under tørkingen eller

nærvær av "våte flekker" i filmen kan frembringe meget alvorlige problemer.

Den tørre kollagenfilmen kan føres gjennom en spenningsanordning som en del av et konstant oppvinningssystem slik at filmen kan vinnes opp på en kjerne i form av en filmrull som siden kan brukes. Eventuelt kan den tørre filmen behandles med gassformet ammoniakk idet den vinnes opp på rullen.

Typiske filmer fremstilt ved denne fremgangsmåte har vanligvis en tykkelse fra 0,02 til 0,03 mm avhengig av den opprinnelige tykkelsen på den våte film som ble ekstrudert gjennom spalten. Ekstruderte dannede flakdispersjoner med en tykkelse på ca. 0,2 mm og inneholdende fra 7,5 til 8,0% faste koriumstoffer, vil vanligvis dehydratisere til filmer med en tykkelse på ca. 0,025 mm. Filmene er klare og transparente og har forbedret våtbristestyrke fremfor tilsvarende filmer fremstilt uten røkevæske i ekstruderingsmassen, dvs. ca. 6,8 minutter i forhold til 3,2 minutter for film fremstilt uten røkevæske.

Når filmen fra dette eksempel ble brukt i kontakt med kjøttemulsjoner over lengre lagringsperioder (opptil 10 dager) så forble filmen klar og transparent, mens en tilsvarende film fremstilt uten bruk av røkevæske fikk et noe "melkeaktig" utseende og var ugjennomsiktig.

Eksempel XIII - Fremstilling av hylster fra enzym-behandlet kollagen fra ferske huder.

Korium fra ferske oksehuder ble malt i en kvern inntil det passerer en sikt på 6 mm. 10,43 kg (2,84 kg tørre hudstoffer) av det malte korium ble tilsatt 0,028 kg "Rhozyme P-11"-sopp-protease, 0,028 kg røkevæske og 15,51 kg vann ved 14°C. Suspensjonen av kollagen i den vandige oppløsningen ble finmalt i en Mikrokutt-maler. Etter to gjennomganger gjennom denne maleren ble suspensjonen blandet med 14 kg vandig oppløsning inneholdende 0,28 kg "Cellufloc PB-33" (raffinert trecellulose), 0,852 kg glycerin og 0,165 kg 37,5% saltsyre. Blandingen ble blandet ved å føre den gjennom en Butcher Boy-kjøttkvern utstyrt med en plate med huller hvis diameter var 6 mm. Den svellede dispersjonen ble inkubert ved 30°C i 24 timer. Deretter ble dispersjonen eller ekstruderingsmassen homogenisert under et trykk på 210 kg/cm² og så utluftet under vakuum. Den fremstilte masse hadde følgende sammensetning:

	Prosent
Faste hudstoffer	7,100
Cellulose	0,700
Glycerin	2,130
Saltsyre	0,413
"Rhozyme P-11"-sopp- protease	0,071
Røkevæske	0,071

Den fremstilte masse ble ekstrudert slik det er beskrevet i eks. X, bortsett fra at ekstruderingshastigheten var 33,5 g pr. m hylster og ekstruderingshastigheten var 4 m pr. minutt. Våtstyrken på hylstret umiddelbart etter ekstrudering og koagulering var 487 g og etter 5 minutter 595 g. Hylstret hadde tilstrekkelig styrke til at man kunne utføre en kontinuerlig hurtigtørking. (Et tilsvarende hylster fremstilt fra en tilsvarende masse uten tilsetning av røkevæske utviklet ikke tilstrekkelig våtstyrke til at den kunne kontinuerlig tørkes på samme måte.)

Det tørre rynkede hylstret ble varmeherdet i en ovn hvor temperaturen langsomt ble hevet til 90°C i løpet av 12 timer og holdt på denne temperatur i ytterligere 12 timer.

Hylstret hadde "layflat" på 42 mm, en veggtykkelse på 0,025 mm og en varmsyrebruddstyrke på 1920 g. Dette hylster ble brukt for fremstilling av pølser og ga tilfredsstillende resultater ved stapping, avbinding og koking slik det er beskrevet nedenfor.

Hylstret fra dette eksempel ble stappet med en frisk italiensk pølseemulsjon og bundet på en Famco Linker. Pølsene ble bedømt for koking ved at de overlevet en grilling ved 149°C i 20 minutter.

Eksempel XIV - Fremstilling av hylster fra enzym-behandlet kollagen fremstilt fra kalkbehandlede huder.

Huder fra nylig slaktede okser ble trimmet og rensset. De ble vasket og lagt over natten i vann ved 16°C. Den neste dag ble de veiet.

Et stort kar med en kapasitet på 4950 l ble tilsatt 3380 kg vann og 770 kg huder. Hundredeogfemti kg hydratisert kalk ble tilsatt karret og dette ble rørt i 5 minutter, ble hensatt uten røring i 8 timer, kjørt i 5 minutter og så hensatt over natten. I løpet av de neste 6 døgn ble samme fremgangsmåte

gjentatt, dvs. røring 5 minutter om morgenen og 5 minutter om kvelden. Etter 7 fulle døgn i kalkoppløsningen ble denne tappet av og hudene fjernet for splitting.

Koriumlaget ble videre bearbeidet for fremstilling av kollagen for ekstrudering. Et stort trekar ble tilsatt 2600 kg hudkorium fremstilt som beskrevet ovenfor og 4950 kg vann. Hudene ble vasket i trommel i 30 minutter med en strømningshastighet på 150 l pr. minutt. Våkevannet ble tappet ut og det vaskede korium behandlet i karret med 4950 l vann inneholdende 13 kg ammoniumsulfat i 2 timer, oppløsningen ble tappet ut og karret igjen oppfylt med ammoniumsulfatoppløsningen. Etter røring av hudene i ytterligere 2 timer ble karret tappet og nevnte korium vasket i 3 timer med en strømningshastighet på 150 l pr. minutt. Vann ble igjen tappet av hudene og disse ble behandlet i karret med 4950 l vann inneholdende 18 kg vannholdig sitronsyre og 24,5 kg natriumcitratdihydrat. Trommelen ble rotert i 16 timer og hver time ble oppløsningens pH justert til 4,6. Etter denne 16 timers behandlingsperioden ble citratoppløsningen tappet ut, og hudene vasket i 4 timer i rennende vann med en hastighet på 150 l pr. minutt. Hudene ble fjernet fra karret og revet og malt til en partikkelstørrelse på ca. 6 mm.

Nevnte hudpartikler ble brukt ved fremstillingen av en ekstruderingsmasse slik det er angitt i eks. XIII, men med følgende sammensetning:

	<u>Prosent</u>
Faste hudstoffer	7,100
Glycerin	1,065
Propylenglykol	1,065
Melkesyre	2,472
"Rhozyme P-11"-sopp- protease	0,071
Røkevæske	0,071

Det resulterende hylster ga tilfredsstillende stapping, pølsebinding og koking slik det er angitt i eks. XIII ovenfor. Eksempel XV - Reologi for kollagenekstruderingsmasse.

Det ble fremstilt eksperimentelle dispersjoner som inneholdt 4% faste hudstoffer, 0,8% cellulose og 0,18% saltsyre slik det er angitt i eks. II. Varierende mengder røkevæskedensat ble tilsatt dispersjonene slik at man fikk konsentrasjoner

på 0, 0,7, 1,3 og 3,4% henholdsvis. Viskositeten ble bestemt på hver av de resulterende ekstruderingsmasser idet man brukte et Capillary Extrusion Theometer med en skjærhastighet på 6827 sek^{-1} .

<u>Prøve nr.</u>	<u>Røkevæskeinnhold</u> (vekt-%)	<u>Skjærspenning₃</u> (dyn/cm ² x 10 ⁻³)
1	0	88
2	0,7	96
3	1,3	109

Ekstruderingsmasse som inneholdt røkevæske hadde betydelige høyere skjærspenningsverdier enn en tilsvarende ekstruderingsmasse som ikke inneholdt røkevæske, noe som angir at det har skjedd en tilsynelatende tverrbindende effekt. Økende innhold av røkkondensat resulterte i en proporsjonalt økende effekt på ekstruderingsmassens reologiske egenskaper. Man fant at ekstruderingsmasser med høye skjærspenninger vanligvis vil gi hylstre som har bedret produktstyrke.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til fremstilling av et spiselig kollagen-hylster inneholdende røkevæske, ved å ekstrudere en masse av syresvellet kollagen til ønsket form og tørke nevnte spiselige kollagen, k a r a k t e r i s e r t v e d at man inkorporerer røkevæske i nevnte masse av syresvellet kollagen før ekstruderingen, idet det anvendes en mengde røkevæske i området 0,01-2,0 deler for hver del kollagen-faststoff i ekstruderingsmassen.