

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5225868号
(P5225868)

(45) 発行日 平成25年7月3日 (2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日 (2013.3.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 H 1/00 (2006.01)

C O 8 H 1/00

C O 8 L 89/00 (2006.01)

C O 8 L 89/00

C O 8 K 5/053 (2006.01)

C O 8 K 5/053

C O 8 J 3/12 (2006.01)

C O 8 J 3/12 C F J

B 2 9 C 45/00 (2006.01)

B 2 9 C 45/00

請求項の数 32 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-558642 (P2008-558642)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月13日 (2006.3.13)
 (65) 公表番号 特表2009-529591 (P2009-529591A)
 (43) 公表日 平成21年8月20日 (2009.8.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/002266
 (87) 国際公開番号 W02007/104322
 (87) 国際公開日 平成19年9月20日 (2007.9.20)
 審査請求日 平成21年3月12日 (2009.3.12)

(73) 特許権者 503288163
 ナトゥリン ゲゼルシャフト ミット ベ
 シュレンクテル ハフツング ウント コ
 ンパニー
 ドイツ連邦共和国 6 9 4 6 9 ヴァイン
 ハイム バーデニアシュトラッセ 1 3
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形製品を製造するためのコラーゲン粉末およびコラーゲン系熱可塑性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

変性された、または部分的に変性された、平均分子量が少なくとも500 kDであり、60の水に対する溶解度が25%以上であり、平均粒子径が30 μm ~ 350 μmであるフィブリル形成コラーゲンを基材とする、乾燥コラーゲン粉末、および

水、

を含んでなる均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項 2】

(i) 20重量% ~ 95重量%の乾燥コラーゲン粉末、および

(ii) 5重量% ~ 80重量%の水

を含んでなる、請求項 1 に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項 3】

可塑剤をさらに含んでなる、請求項 1 または 2 に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項 4】

5重量% ~ 50重量%の可塑剤を含んでなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項 5】

(i) 40重量% ~ 65重量%の乾燥コラーゲン粉末、

(ii) 20重量% ~ 40重量%の水、および

(iii)10重量%～20重量%の可塑剤
を含んでなる、請求項1～4のいずれか一項に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項6】

前記可塑剤がグリセリンである、請求項3～5のいずれか一項に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項7】

タンパク質、生物分解性重合体、発泡剤、変性剤、充填材、潤滑剤、架橋剤、保存剤、着色剤、流動性改良剤、香味料および香料、栄養剤、およびそれらの混合物の群から選択された添加剤をさらに含んでなる、請求項1～6のいずれか一項に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

10

【請求項8】

前記タンパク質が、動物性タンパク質、植物性タンパク質、微生物性タンパク質およびそれらの混合物から選択される、請求項7に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項9】

前記乾燥コラーゲン粉末含有量が、総タンパク質含有量の30重量%を超える、請求項8に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項10】

前記生物分解性重合体が、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリアルキレンエステル、ポリ乳酸、ポリラクチド、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコールおよびそれらの混合物からなる群から選択される天然または合成熱可塑性樹脂である、請求項7に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

20

【請求項11】

乾燥コラーゲン粉末56重量%、水24重量%、グリセリン17.5重量%、およびクエン酸2.5重量%からなる、請求項7に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項12】

乾燥コラーゲン粉末50重量%、水25重量%、グリセリン15重量%、コチニル粉末5重量%、およびエタノール5重量%からなる、請求項7に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項13】

乾燥コラーゲン粉末50重量%、水25重量%、グリセリン15重量%、小麦グルテン5重量%、コチニル粉末2重量%、バニラ香味料2重量%、およびクエン酸1重量%からなる、請求項7に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

30

【請求項14】

乾燥コラーゲン粉末と、水に対して10重量%の着色剤カラメル、水に対して10重量%の香味料ベーコン、および水に対して6重量%の香料燻煙着色剤カラメルを含んでなる水を15重量%と、グリセリン20重量%と、クエン酸2.5重量%とを含んでなる、請求項7に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

【請求項15】

乾燥コラーゲン粉末50重量%、水25重量%、グリセリン20重量%、およびエタノール5重量%からなる、請求項7に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物。

40

【請求項16】

請求項1～15のいずれか一項に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物の製造方法であって、

(i)乾燥コラーゲン粉末および水を混合する工程、および

(ii)前記工程(i)で得られた乾燥コラーゲン粉末と水との混合物を、前記成分が、固まりの形態にある均一な熱可塑性コラーゲン系組成物に変換されるまで、せん断力下で、温度30～160℃、および圧力20～350 barを付与する工程、
を含んでなる、方法。

【請求項17】

50

(iii)前記固まりの形態にある均一な熱可塑性コラーゲン系組成物をペレットに変換する工程を、更に含んでなる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

一種以上の添加剤を、同時または個別に、前記乾燥コラーゲン粉末に、前記水に、前記工程(i)に、または前記工程(ii)に、加えることをさらに含んでなり、前記添加剤が、固まりまたはペレットの形態にある前記均一な熱可塑性コラーゲン系組成物中に均一に取り込まれる、請求項 16 または 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記方法が、連続混合装置中で行われる、請求項 16 または 17 に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物の、成形固体製品を製造するための使用。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物から成形された、成形固体製品。

【請求項 22】

屋外スポーツ製品、シート、バッグ、トレイ、ピン、チューブ、カップ、皿、大皿を含む食器、ナイフ、フォーク、スプーン、または他の食事に使用する道具を含む食器類、ペットの玩具、ペットの噛みもの、キャンディ、甘味菓子、スナック食品を含む食品、動物飼料、面状フィルム、管状フィルム、釣りの餌、釣りの疑似餌、ワインガム型製品、フォーム製品、他の製品用の包装材料、パラ充填包装ペレット、食品包装材料および容器から選択される、請求項 21 に記載の成形固体製品。

【請求項 23】

前記ペットの噛みものが犬の噛みものである、請求項 22 に記載の成形固体製品。

【請求項 24】

請求項 21 に記載の成形固体製品の製造方法であって、前記均一な熱可塑性コラーゲン系組成物を成形することを含んでなる、方法。

【請求項 25】

請求項 16 に記載の前記工程(ii)で得られる固まりの形態にある前記均一な熱可塑性コラーゲン系組成物、または請求項 17 に記載の前記工程(iii)で得られるペレットを続いて成形することを含んでなる、請求項 24 に記載の成形固体製品の製造方法。

【請求項 26】

圧縮成形、吹込フィルム押出、吹込フィルム共押出、ブロー成形、回転成形、トランスファー成形、押出成形、共押出成形、真空成形、加圧成形、インフレーション成形および射出成形から選択された成形方法による、請求項 24 または 25 に記載の成形固体製品の製造方法。

【請求項 27】

前記成形方法が射出成形である、請求項 26 に記載の成形固体製品の製造方法。

【請求項 28】

(i)スロットダイを通して均一な熱可塑性コラーゲン系組成物を圧縮すること、(ii)一次フィルムを得ること、(iii)前記一次フィルムを加熱されたカレンダー装置中で、所望の壁厚およびフィルム幅が達成されるまで、圧延することを含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 29】

(i)輪状ダイを通して均一な熱可塑性コラーゲン系組成物を圧縮すること、および(ii)吹込フィルム押出により管状フィルムを形成することを含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 30】

(i)フラットダイを通して均一な熱可塑性コラーゲン系組成物を圧縮し、テープを形成することを含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 3 1】

(i) パリソンドイを通して均一な熱可塑性コラーゲン系組成物を圧縮すること、および (ii) 前記組成物を中空物体の形状にブロー成形することを含んでなる、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 3 2】

さらに硬化浴または硬化性雰囲気に曝す、請求項 2 4 ~ 3 1 のいずれか一項に記載の方法により得られた成形固体製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なコラーゲンを利用する技術に関し、とりわけ新規なコラーゲン系前駆物質、その製造方法、およびその、熱可塑性樹脂のように作用する均一なコラーゲン組成物における使用に関する。本発明は、この熱可塑性組成物から成形された固体形状製品、およびそれらの製造方法にも関する。

【発明の背景】

【0002】

コラーゲンは、最も効果的に応用されているタンパク質の一種であり、とりわけ、食品工業においては、面状または管状の食品包装における包装材料として使用される、食用に供し得るおよび/または生物分解性のフィルムを製造するフィルム形成タンパク質として使用されている。コラーゲンは、タンパク質の一群に対する総称的な用語であり、その代表例はあらゆる多細胞生物中に見ることができる。今日まで、20種類を超える異なったコラーゲンが文献中に記載されている。工業的な目的には、入手のし易さ、組織構造および経済性の観点から、コラーゲンを特に回収し易いコラーゲン供給源がある。そのような供給源の一つは、ウシの皮である。

【0003】

現在最も有望なコラーゲンの利用技術の一つは、コラーゲン系ソーセージケーシングの製造に関連する。この技術は、加工の成否、および得られるコラーゲンの管状または面状フィルムの機械特性がそのフィブリル構造によって異なるため、コラーゲン繊維がそれらの本来の分子構造から失われてしまわないようにすることである。従って、この技術の主目的は、生の動物組織（例えばウシ皮またはブタ皮）からコラーゲンを抽出し、精製する工業的工程全体で、繊維状コラーゲン構造を保存することである。従って、現状技術水準では、面状または管状フィルムに押し出すことができる、高度に水和した、基本的に無傷の酸膨潤したコラーゲン繊維のドウ(dough)が得られるように慎重に設計された製法がある。コラーゲンドウ製造の際、および抽出中の温度管理は、コラーゲン繊維が加水分解し、従って、ゼラチン化するのを阻止するために、非常に重要なファクターであることは良く知られている。

【0004】

繊維状コラーゲンの酸膨潤した水性ドウは、低温押出によるフィルム製造で優れた特性を示しているが、ドウの粘度は、低固体分(コラーゲン)濃度でも非常に高いので、この材料は、プラスチックの加工で従来公知の押出装置により容易に加工できるレオロジー特性を示さない。例えば、米国特許第3,123,482号および第3,346,402号には、コラーゲンケーシングの製造において、かなり複雑で特殊な押出装置や条件を用いることが示唆されている。

【0005】

さらに、押出ヘッドの出口でオリフィスを通じた後、コラーゲンドウから形成された管状または面状フィルムは、凝固および乾燥により安定化させる必要がある。即ち、成形されたゲルから大量の水を除去しなければならず、エネルギーコストが高くなる。そのような加工の中で、コラーゲン繊維は物理的に配向し、多くの場合、オンラインで、または後で行う化学的処理により架橋し、フィブリルが不可逆的に埋め込まれた網目構造を有する三次元的マトリックスが得られる。これには、他方、この種の技術により得られる製品

10

20

30

40

50

は、繰り返し工程において回復させたり再使用することができない、という欠点がある。さらに、フィルム、チューブまたは糸に押し出すことにより得た製品とは異なる、他の成形された三次元的製品は、全て、軟質の水和された製品（例えば、コラーゲン軟質釣り用餌または疑似餌、もしくは光学用レンズ）として意図されたものでない限り、乾燥および硬化工程により、成形された三次元的製品が本来の形状を失うまで劇的に収縮するため、使用できない。その上、繊維状コラーゲンの高度に水和した分散物は、それらの古典的な応用形態では有用であるが、熱押出や射出成形のような従来の熱可塑性樹脂加工技術では、コラーゲンが、非常に希釈されたゼラチン溶液になるまで水熱加水分解される危険性を伴わずに、三次元的固体製品を形成するのに適した特性を有していない。その結果、固体コラーゲンを基材とする、含水量が低い成形製品の製造は、これまで成功していない。

10

【0006】

このように、コラーゲンに由来するヒドロゲルは、熱可塑性材料のような挙動をするが、固体成形製品のように作用する構造、安定性または強度を有しておらず、経費をかけて乾燥させても、湿った条件下では安定していない。

【0007】

コラーゲンを利用する別の技術は、コラーゲンをゼラチン、動物性糊、および加水分解物に分解することを特徴とする。そのような、コラーゲンに由来し、それらの加水分解度が異なる加水分解生成物は、広範囲な工業で、食品、化粧品成分、および動物性糊として使用されている。この技術においては、フィブリル状コラーゲンを水に入れた酸性またはアルカリ性分散液の酵素攻撃もしくは熱処理により、コラーゲン分子が、基本構造が破壊されてゼラチンが形成されるまで、加水分解される。これらの消化生成物の平均分子量は様々であり、常に500 kD未満である。実用的な目的においては、ゼラチンの主要特性は、非常に低い固体濃度であっても、40 付近で熱可逆的な物理的ヒドロゲルを発生する能力である。この能力には、ゼラチンヒドロゲルを融点以上に加熱して型の中に注ぎ込むか、または射出し、次に冷却により固化させることができるので、取扱および成形工程における特定の優位性がある。しかし、そのゲル靱性および強度が低く、含水量および架橋度によって異なる。形状製品を形成する試みの中で、水和された製品を乾燥させる際に起こるかなりの収縮により、技術的な問題も生じる。平均分子量が3 kD未満であるゼラチンまたはゼラチン加水分解物からなる成形された製品の製造は不可能である。

20

【0008】

ゼラチンを、成形製品用の熱可塑性樹脂状生成物に変換するための幾つかの方法が提案されている(米国特許第4,992,100号および第5,316,717号参照)が、これらの方法では、粉末ゼラチンに水を加えて可塑化し、押出装置中に入れて、高い温度およびせん断力をかけて流動性の均一な熔融物を製造し、この熔融物を、押出装置のスロット付きダイから引き出した後、造粒するものである。顆粒は、熱可塑性樹脂状製品のように加工することができ、この製品には、低含水量で作業し、ある種のゼラチン特性を保存する利点があり、顆粒として製造した成形製品の収縮は非常に僅かであり、添加剤、例えば可塑剤の添加により調整することができる。それにも関わらず、ゼラチンは、先ずコラーゲンから、製造および取得コストをかけて製造する製品である。その上、その分子構造は、成形された製品のエージングにより、または湿潤条件下で、挙動が悪くなり、そのために、我々の知る限り、実際に成形製品におけるゼラチンの工業的用途は無い。

30

40

【0009】

ゼラチンおよび糊前駆物質(糊状材料とも呼ばれる)の製造工程を短縮するための、別の方法が、独国特許第DE19712400号に提案されている。この方法は、コラーゲン濃度が高い原料から出発し、a)コラーゲン原料を繊維に粉碎する工程、b)この材料の含水量を5%~40%にする工程、c)この湿った材料に、60分間以内、熱を加えて、繊維がそれらの本来の三次元的構造を失うまで、せん断力を作用させ、主成分の平均分子量が少なくとも500 kDであり、45 以上で水に完全または部分的に可溶である、実質的に均一なハイドロプラスチック状材料に変換する工程、d)このハイドロプラスチック状材料を処理し、ゼラチンまたは糊に直接加工できる顆粒、ストランドまたはシートを形成する工程、を行うことによ

50

り、湿式および熱化学的で、時間がかかりコストが高いという、以前は必要であった工程の全てを回避することができる。これらの材料は、ゼラチンおよび糊の前駆物質と考えられ、強く、脆いコンシステンシーを有し、温水中にある程度可溶であり、今日既存のコラーゲンフィルムの性能に置き換えることができそうな、可撓性フィルムおよび製品を形成することはできない。

【 0 0 1 0 】

生分解性で(原則的に)、食用に供することができる材料としての新規な工業的用途の調査におけるコラーゲンの一つの重要な進展は、ゼラチンを予め製造することを必要としない、天然コラーゲンから出発して製品を成形する新規な技術を達成することであろう。従って、コラーゲン系製品、例えば押し出した管状または面状フィルムおよび成形された固体製品の製造における重要な進歩は、コラーゲン繊維の酸またはアルカリ膨潤させた水性分散液を基材とする、前駆物質である可塑性「湿式」材料を製造する工程を回避できる製法の開発であろう。この種のゲル状分散物は、製造コストが高い、流動性が低い(高粘度)、従って、加工が困難である、成形後および/または押し出し後に水を除去する必要がある、ことが難点である。

10

【 0 0 1 1 】

この分野では、上記のことを考慮した、様々な形状およびサイズの面状または管状フィルムおよび三次元的製品を含む、様々な形状のコラーゲン系製品を製造するための、コラーゲンを利用する別の技術が求められている。この技術は、一方で、時間を要し、コストが高くなる、ゼラチン中間体の製造する、ことを回避するのが有利である。他方、この技術は、上記の天然コラーゲンの使用に関連する欠点、および上記のように処理が困難なコラーゲン繊維の水性分散物に関連する欠点も回避すべきである

20

【 0 0 1 2 】

従って、現状技術水準では、熱可塑性樹脂のような性能を有するコラーゲン系組成物の製造に使用できる、新規なコラーゲン前駆物質が求められている。

【 0 0 1 3 】

この分野で公知の従来型プラスチック技術で有利に加工することができ、食用に供することができる生分解性の固体形状製品に成形するのに好適な、別のコラーゲン系組成物も必要とされている。その上、この製品は、ヒートシール可能であり、現状技術水準から公知のコラーゲン系製品より改良された特性、例えば、とりわけ、成形製品の耐水性、引張強度、最小収縮、を示す。

30

【 発明の概要 】

【 0 0 1 4 】

そこで、本発明の主目的は、新規なコラーゲンを利用する技術に使用するコラーゲン前駆物質を提供することである。本発明者らは、驚くべきことに、コラーゲン前駆物質として乾燥コラーゲン粉末を製造できることを見出した。この乾燥コラーゲン粉末を水と混合し、せん断力、温度、および圧力の適切な条件で実施することにより、有利には熱可塑性樹脂のように挙動する均一なコラーゲン系組成物が得られる。従って、この組成物は、一般的なプラスチック製法により加工し、改良された固体製品に成形することができる。そこで、本発明の別の目的は、コラーゲン前駆物質、即ち乾燥コラーゲン粉末の製造方法を提供することである。

40

【 0 0 1 5 】

別の目的は、固体形状製品の製造に使用する、乾燥コラーゲン粉末から製造された、均一な熱可塑性コラーゲン系組成物を提供することである。

【 0 0 1 6 】

別の目的は、均一な熱可塑性コラーゲン系組成物から成形された固体形状製品である。

【 0 0 1 7 】

本発明のさらに別の目的は、本発明の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物の製造方法を提供することである。さらに別の目的は、固体形状製品の製造方法を提供することである。

50

【発明の詳細な説明】

【0018】

本発明は、均一な熱可塑性コラーゲン系組成物の製造に好適な前駆物質として、乾燥コラーゲン粉末を提供する。この乾燥コラーゲン粉末（以下、本発明の乾燥コラーゲン粉末）は、変性された、または部分的に変性された、平均分子量が少なくとも500 kDであり、60 の水に対する溶解度が25%以上であり、平均粒子径が30 μm～350 μmであるフィブリル形成コラーゲンを基材とする。好ましい実施態様においては、本発明の乾燥コラーゲン粉末は、平均粒子径50 μm～100 μmである。

【0019】

用語「フィブリル形成コラーゲン」とは、コラーゲンタイプⅠ、タイプⅡ、タイプⅢ、タイプⅤ、タイプⅨおよびそれらの混合物を包含する。

10

【0020】

本説明で使用する用語「部分的に変性された」とは、コラーゲン変性度が少なくとも30%、より好ましくは70%を超え、最も好ましくは90%を超えることを意味する。変性は、示差走査熱量測定(DSC)を使用して、コラーゲン試料を水中で一晩再水和させ、得られた生成物をDSCパンの中に入れてきつく密封し、加熱速度5 K/分でDSCを記録することにより、容易に決定することができる。完全に天然のコラーゲンでは、DSCプロットのピークが約60 に現れるのに対し、完全に変性されたコラーゲンでは、60 の近くにピークは観察されず、25～40 には、ピークは現れないか、または小さなピークだけが観察される。60 の近くにあるピークの下にある関連区域から、コラーゲン試料の変性度に関して査定

20

【0021】

本説明で使用するように、用語「乾燥」とは、乾燥コラーゲン粉末の総重量に対する重量%で表して、含水量が3重量%～15重量%、好ましくは6重量%～10重量%であることを意味する。

【0022】

本発明の乾燥コラーゲン粉末は、本発明の別の目的でもある下記の方法により得られる。当該方法は、下記の工程、即ち

- a) コラーゲン原料を円筒形の粒子に分割する工程、
 - b) 前記円筒形粒子を、コラーゲンの変性温度以上の温度で、個々の粒子の断面全体が乾燥し、脆くなるまで乾燥させる工程、
 - c) 工程b)から得られた粒子を粉砕する工程、
 - d) 本発明の乾燥コラーゲン粉末を得る工程
- を含んでなる。

30

【0023】

コラーゲン原料は、回収される組織の供給源に関係なく、「フィブリル形成コラーゲンを基材とする」。本発明では、コラーゲン原料としては、天然コラーゲン、および化学的または酵素的に変性されたフィブリル形成コラーゲンがある。本発明の実行に好適なコラーゲン原料は、ウシ、ブタ、子牛、子羊、羊、ヤギ、ウマ、カンガルー、ラクダ、ニワトリ、ダチョウ、ワニを含む動物、および魚、例えばサケおよびニシンから得られる組織、例えば皮膚、皮、骨、腱、内臓および軟骨に由来するオセインを含む全ての適切なコラーゲン供給源から得ることができる。好ましい実施態様では、皮または皮膚が使用されるが、これは現状技術水準において、工業的目的に、入手性、組織構造、経済性の観点から、コラーゲン回収に特に有利であることが分かっている。好ましい実施態様では、組織は、ウシ皮およびブタ皮から選択される。

40

【0024】

コラーゲン供給源は、一般的に、この分野で公知の方法により前処理し、コラーゲン原料を得る。この意味で、コラーゲン供給源は、コラーゲン工業ではそのまま直接には使用されず、この分野で公知の機械的および/または化学的处理により先ず精製される。特別な実施態様においては、機械的および/または化学的处理は、皮なめし工場で典型的に使

50

用される処理である。簡単な機械的精製工程の一例は、国際特許出願第W02004/073407号に記載されているように、ブタ皮を分割し、ブタ皮の脂肪分が高い内側部分を除去することである。典型的な化学的処理の別の例としては、皮なめし工場で、牛皮を脱毛するために行う処理、または独国特許第DE972854号に記載されているように、食用に供することができるソーセージケーシングの製造における精製の中で、牛皮分割に行うアルカリ性および酸性処理工程の組合せである。

【0025】

これらの機械的および/または化学的処理により達成される、コラーゲン原料に必要な精製度は、コラーゲン原料のその後の処理に関連する必要条件によって異なる。本発明では、コラーゲン原料の精製度は、以下にさらに説明するように、形成すべきコラーゲン系固体形状製品に関連する必要条件によって異なる。

10

【0026】

好ましいコラーゲン原料は、石灰処理していない皮、石灰処理した皮細片、ウシ皮の毛皮(pelts)およびブタ皮の細片である。

【0027】

本発明のより好ましい実施態様では、コラーゲン原料が、コラーゲンソーセージケーシング製造またはゼラチン工業で使用される細片のような、皮なめし工場で容易に入手できる石灰処理したウシ皮細片である。

【0028】

上記方法の工程a)は、コラーゲン原料を円筒形粒子に分割することを含む。

20

【0029】

用語「円筒形粒子」とは、断面の直径が約2 mmのウオーム状ストランドを意味する。

【0030】

この工程a)は、当業者には公知の適切な装置、例えばコラーゲンソーセージケーシング製造において一般的に使用される装置を使用して行われる。特別な実施態様では、上記装置は、グラインダー、例えばWolfkingグラインダーである。

【0031】

特別な実施態様においては、工程a)は、石灰処理したウシ皮細片または毛皮を、室温で、なめし加工ドラム中で、コラーゲン原料が完全に飽和するまで水に浸すこと、浸漬した水を流すこと、再水和したコラーゲン原料を、直径約10 mmの細片に分割すること、こうして得られた材料を高圧下で、最後のディスクが直径2 mmの穴を有する一連の孔の開いた板を通過させること、得られた円筒形粒子からなる分割された材料を回収すること、を含んでなる。装置の冷却は、コラーゲン材料の温度が約50 °Cを超えないように調節する。

30

【0032】

工程b)は、この分野で公知のいずれかの適切な加熱手段により、コラーゲン材料を変性または部分的に変性するのに十分な高温で行う。通常は約65 °C以上であるコラーゲンの変性温度は、この分野では、含水量、ヒドロトロピー添加剤、例えば塩化カルシウム、尿素等、の存在または不在、および天然架橋度のようなファクターによって異なることが知られている。この工程b)により、コラーゲンは、少なくとも30%、好ましくは70%強、より好ましくは90%強に変性または部分的に変性される。特別な実施態様においては、工程b)は、工程a)から得られた円筒形粒子を60 °C ~ 80 °Cの温度で空気乾燥させることにより行う。工程b)では、どのような適切な装置でも使用できる。さらに特別な実施態様においては、工程b)を、炉、例えばハース式炉中で行う。典型的には、円筒形粒子を例1に記載するように、炉中、80 °Cで16時間乾燥させる。工程b)は、円筒形粒子が断面全体にわたって乾燥し、脆くなり、含水量が3重量% ~ 15重量%、好ましくは4重量% ~ 8重量%になるような条件下で行う。

40

【0033】

本発明者らは、驚くべきことに、工程b)に付された粒子が、好適な脆さ程度に達することを見出したが、この脆さ程度は、本発明により円筒形粒子を、粒子径30 μm ~ 350 μm、好ましくは50 μm ~ 100 μmの十分に細かいコラーゲン粉末に分割するための前提条件であ

50

ることが分かった。他方、本発明者らは、穏やかな条件下、例えば常温で乾燥させた粒子は、コラーゲン変性されていないフィブリル構造を尚示し、好ましいサイズの粒子を含む粉末にさらに分割するのに必要な程度の脆さを達成しないことも見出した。

【0034】

最後に、本方法の工程c)は、工程b)から得た、乾燥した、脆い粒子を細かく粉砕することにより実施し、本発明の、平均粒子径が $30\mu\text{m}$ ～ $350\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の乾燥コラーゲン粉末を得る。粉砕は、この分野で公知の適切な装置、例えばターボロータミル(TMR、Goergens Company、独国)を使用して行うことができる。乾燥コラーゲン粉末の粒子径分布は、ターボローターの様々な回転速度を設定することにより、変化させることができる。特別な実施態様においては、ミルを通る流量 200 g/分 およびターボローターの回転速度 4221 rpm で、粉末の平均粒子径は $60\mu\text{m}$ 未満になることが分かった。

10

【0035】

本発明の乾燥コラーゲン粉末の製造方法の特別な実施態様においては、工程a)の前に、コラーゲン原料を前処理し、コラーゲンを変性または部分的に変性しておくことができる。従って、コラーゲン原料を、さらなる処理の前に洗浄し、従来方法、例えばマイクロ波加熱により、洗浄水をコラーゲンの変性温度より高い温度に、典型的には $10\sim 120$ 分間、加熱することにより、コラーゲンの変性または部分的変性を達成することができる。次いで、得られたコラーゲン材料をさらに分割し、円筒形粒子が脆くなるまで乾燥させ、上記の方法により粉砕する。本発明の乾燥コラーゲン粉末の製造方法には、コラーゲン原料を変性または部分的変性させ、工程b)に関して上に記載したような好適な脆さ程度を達成することが重要である。この変性は、工程a)を行う前に、または工程b)の間に行うことができる。

20

【0036】

次いで、上記の本発明の方法により製造された本発明の乾燥コラーゲン粉末は、適切な条件下で、例えば適切な貯蔵タンク中で保存することができる。貯蔵中、本発明の乾燥コラーゲン粉末は、水を吸収することがある。例えば、 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 60% 相対湿度および 48 時間の典型的な貯蔵条件下で、乾燥コラーゲン粉末は、約 7 重量%の水を吸収する。あるいは、乾燥コラーゲン粉末をさらに、本発明の別の目的である、均一なコラーゲン系熱可塑性組成物の製造に直接使用することができる。

【0037】

従って、本発明の別の目的は、本発明の乾燥コラーゲン粉末の、均一な熱可塑性コラーゲン系組成物の製造における使用である。この意味で、本発明者らは、驚くべきことに、均一なコラーゲン系熱可塑性組成物の製造には、平均粒子径が $350\mu\text{m}$ 以下である乾燥コラーゲン粉末が必要であることを見出した。

30

【0038】

本発明の別の目的は、本発明の乾燥コラーゲン粉末および水を含んでなる、均一な熱可塑性コラーゲン系組成物（以下、本発明の組成物という）である。本明細書で使用するように、そして他に指示が無い限り、組成物の百分率は、本発明の組成物の総重量に対する重量で表示する。特別な実施態様においては、本発明の組成物は、本発明の乾燥コラーゲン粉末約 20 重量%～約 95 重量%、および水約 5 重量%～約 80 重量%、好ましくは本発明の乾燥コラーゲン粉末約 50 重量%～約 85 重量%、および水約 15 重量%～約 50 重量%、より好ましくは本発明の乾燥コラーゲン粉末約 60 重量%～約 75 重量%、および水約 25 重量%～約 40 重量%を含んでなる。

40

【0039】

好ましい実施態様においては、本発明の組成物は、可塑剤である添加剤をさらに含んでなる。本発明の組成物に有用な可塑剤としては、ポリオールおよび高分子量アルコール、例えばグリセロール、プロピレングリコール、ソルビトール、ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、低分子量ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコール、およびそれらの混合物があるが、これらに限定されるものではない。より好ましい実施態様においては、可塑剤はグリセロールである

50

。本発明の特別な実施態様においては、可塑剤は、約5重量%～約50重量%の量で存在する。

【0040】

一般的に、可塑剤は、本発明の組成物中で、水を結合する湿潤剤として機能し、組成物を空气中で取り扱う際および貯蔵の際に、組成物の乾燥を避けることができる。しかし、ある種の可塑剤は、湿潤剤として作用するのみならず、可塑剤そのものとして作用し、特定の特性、例えば可塑性、可撓性、加工性および弾性、を本発明の組成物および/または本発明の組成物から成形された製品に付与することができる。

【0041】

水を結合させる湿潤剤として作用する可塑剤は、以下にさらに説明するように、本発明の組成物から得られる固体形状製品が所望の含水量未満に乾燥するのを阻止することができる。一般的に、本発明の組成物を基材とする固体形状製品は、乾燥するほど可撓性が低くなり、より脆くなる。従って、問題とする組成物の含水量を調節することにより、固体形状製品の機械的特性が大きく影響される。そのような調節を達成する一つの方法は、精確な量の水を本発明の組成物に加え、固体形状製品の製造後に、必要であれば、製品を蒸気に対して不透過性の包装物中に包装し、水が失われるのを回避することである。もう一つの可能性は、有効量の、湿潤剤として作用し、得られる固体形状製品中の所望の含水量を維持し、組成物の乾燥を回避する可塑剤を本発明の組成物中に導入することである。

【0042】

好ましい実施態様においては、本発明の組成物は、(i)本発明の乾燥コラーゲン粉末約40重量%～約65重量%、水約20重量%～約40重量%、および可塑剤約10重量%～約20重量%を含んでなる。より好ましい実施態様においては、可塑剤はグリセロールである。

【0043】

本発明の組成物は、タンパク質、生物分解性重合体、発泡剤、変性剤、充填材、潤滑剤、架橋剤、保存剤、着色剤、流動性改良剤、香味料および香料、栄養剤、およびそれらの混合物、の群から選択された一種以上の他の添加剤をさらに含んでなることができる。添加剤は、以下にさらに説明する本発明の固体形状製品の特性を修正または調整するために加えることができる。

【0044】

好適なタンパク質は、動物性タンパク質、植物性タンパク質、微生物性タンパク質およびそれらの混合物から選択される。本発明の特別な実施態様では、本発明の組成物のコラーゲン粉末含有量は、総タンパク質含有量に対して、約30重量%～約100重量%、好ましくは約50重量%～約90重量%である。好ましい実施態様では、乾燥コラーゲン粉末含有量は、総タンパク質含有量の50重量%を超える。動物性タンパク質としては、牛乳に由来するカゼインまたはホエータンパク質、血液または卵に由来するアルブミン、卵白、ゼラチン、ケラチン、エラスチンおよびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。植物性タンパク質としては、大豆、グルテン、グリアジン、グルテニン、ゼイン、マメタンパク質、アルファルファタンパク質、豆から単離されたタンパク質、綿実、ヒマワリ種、ルピナス種等、穀類に由来するタンパク質、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましい実施態様においてはグルテンを使用する。さらに、微生物系タンパク質が、本発明の組成物の添加剤に好適である。特別な実施態様においては、酵母タンパク質を本発明の組成物に添加する。

【0045】

生分解性重合体を本発明の組成物に加え、以下にさらに説明する本発明の固体形状製品の機械的特性または分解性を調整することができる。好適な生物分解性重合体は、ポリヒドロキシアルカノエート、例えばポリヒドロキシブチレート(PHB)または共重合体、例えばポリヒドロキシブチレート-バレレート(PHBV)、ポリアルキレンエステル、ポリ乳酸(PLA)、ポリラクチド(PLLA)、ポリ-ε-カプロラクトン(PCL)、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコールおよびそれらの混合物、を包含する天然または合成熱可塑性樹脂である。

【0046】

発泡剤も本発明の組成物に使用するのに好適である。発泡剤を本発明の組成物に加え、以下にさらに説明する、低速度膨脹フォーム固体形状製品を形成することができる。水は一次発泡剤として機能し得るが、補助発泡剤として物理的および化学的発泡剤を使用するのが好ましい。物理的発泡剤としては、不活性ガス、例えば窒素、二酸化炭素または希ガス、および常温で液体であり、低沸点を有する試薬、例えばエタノールや2-プロパノール等のアルコール、ブタン等の炭化水素、またはそれらの組合せがあるが、これらに限定されるものではない。化学的発泡剤は、一般的に物理的試剤よりも制御するのが困難であり、従って、本方法には物理的試剤を使用するのが好ましい。化学的試剤としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムアジドおよび当業者には公知の酸と炭酸塩の組合せが挙げられるが、これらに限定されるものではない。特別な実施態様においては、発泡剤は圧縮ガスであり、この圧縮ガスを本発明の組成物中に混合し、分散させる。特別な実施態様においては、試剤は二酸化炭素である。二酸化炭素の好ましい濃度は、本発明の組成物の重量に対して約0.2重量%～約5重量%である。二酸化炭素は、本発明の組成物中に溶解する。

10

【0047】

変性剤は、本発明の組成物に加えることができ、本発明の固体形状製品の特定の機械的特性、例えば弾性、引裂き強度、および他の、組織的および感覚的特徴に関連する特性を改良するために使用される。特別な実施態様においては、変性剤は、本発明の組成物から成形されたある種の食用に供することができる、または噛むことができる固体形状製品に、動物への受容性を増すために加える。変性剤は、ある種の加工特性、例えば発泡性能を改良するためにも使用できる。本発明の組成物に使用できる典型的な変性剤としては、合成重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリ乳酸、ポリ(カプロラクトン)、ポリ(エステルアミド)、天然バイオポリマー、例えばガム、および他のヒドロコロイドが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0048】

充填材は、以下にさらに説明するように本発明の組成物から成形された固体形状製品の機械的特性を改良し、構造を補強するために添加する。充填材は、一般的に、製品の製造コストを下げる。特別な実施態様においては、組成物は、約1重量%～約25重量%、好ましくは約5重量%～約20重量%、より好ましくは約10重量%～約15重量%の充填材を含む。好ましくは、充填材は、セルロース誘導体、フィブリル状の架橋したコラーゲン、セルロース繊維、天然デンプン、化学的または物理的に変性したデンプン、無機材料、例えば炭酸カルシウムおよび二酸化ケイ素、およびそれらの混合物から選択される。

30

【0049】

潤滑剤は、本発明の組成物を所望の固体形状製品に成形する時に有効量で加え、例えば成形された固体形状製品を型から剥離し易くすることにより、型またはダイの潤滑効果を与えることができる。水に不溶性の潤滑剤は、本発明の固体形状製品の耐水性を増加することもできる。組成物に使用できる好適な潤滑剤の例としては、当業者には公知の化合物、例えば大豆油、なたね油、ヒマワリ油、パーム油、リン脂質、例えばレシチン、脂肪酸、好ましくは飽和脂肪酸のモノ-およびジ-グリセリド、植物油、好ましくは水素化された植物油、ポリヒドロキシ化合物のエステルのリン酸誘導体、動物脂質、好ましくは酸化を防止するために水素化された動物脂質、鉱油等、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましい潤滑剤は、大豆油およびレシチンである。特別な実施態様においては、本発明の組成物に包含される潤滑剤の量は、約0.1重量%～約10重量%、好ましくは約0.5重量%～約5重量%である。

40

【0050】

架橋剤は、本発明の組成物から製造された固体形状製品に高度の機械的強度を与えることができる。約0.05～約5重量%の量で添加することができる有用な架橋剤(「硬化剤」)の例としては、ホルムアミド、ジアルデヒド、例えばグルタルジアルデヒドまたはグリオキサール、ジアルデヒドデンプン、当業者には公知の複数のアルデヒド官能基を含む分子、ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、カルボジイミド、例えば

50

N,N'-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-カルボジイミドヒドロクロリド、シアンイミド、ポリグリシジルエーテル、例えば1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、還元糖、例えばリボース、ポリエポキシ化合物、ジカルボン酸、ジメチルスベリミデート(suberimide)、ジフェニルホスホリルアジド、クロロトリアジン、ゲニピン、およびアクロレインが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋は、酵素的に、例えばトランスグルタミナーゼまたは他の好適な、当業者には公知の酵素を使用することにより、達成することもできる。

【0051】

本発明の組成物には、保存剤を包含することもできる。相容性がある抗菌剤、例えば殺真菌剤または殺細菌剤も、微生物の成長を阻止するのに有効な量を、本発明の組成物および本発明の組成物から成形された固体形状製品中に包含することができる。有用な保存剤の例としては、プロピオン酸、ソルビン酸およびそれらの、ナトリウムまたはカリウム塩、パラベン、現状技術水準で公知の安息香酸および/またはベンゾエート、酢酸、酢、二酢酸ナトリウム、乳酸、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。組成物は、約0.05～約0.3重量%の保存剤を包含することができる。

10

【0052】

本発明の組成物は、着色剤をさらに包含することができる。本組成物に使用するのに好適な着色剤としては、合成染料、例えばBismarck Brown 2RおよびDirect Green B、天然着色剤、例えばクロロフィル、キサントフィル、カロテン、サフロン、ケルメス、鬱金(curcuma)、コチニル(cochenille)およびインジゴ、典型的な食品着色剤、例えばアンナット、カーミン、エリトロシン、タートラジン、アルラレッド、サンセットイエロー、および金属酸化物、例えば鉄およびチタン酸化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特別な実施態様においては、約0.01～約10重量%、好ましくは約0.5～約3重量%の着色剤を本発明の組成物に包含する。

20

【0053】

流動性改良剤、例えば有機酸、例えばクエン酸も添加することができる。これらの添加剤は、以下にさらに説明するように、せん断力、圧力および温度の条件下で製造する本発明の組成物のレオロジー特性に影響を及ぼす。レオロジー特性に対する影響は、本発明の組成物中に存在するタンパク質のオン-ライン酸性部分的加水分解として解釈される。特別な実施態様においては、約0.1重量%～約10重量%、好ましくは約0.5重量%～5重量%のクエン酸を添加する。

30

【0054】

香味料および香料およびそれらの混合物は、本発明の組成物に添加することができ、とりわけ、食用に供することができる香味料、例えばココア、バニラ、果実抽出物、例えばストロベリーおよびバナナ等、燻煙した着色剤カラメル、ベーコンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの材料は、本発明の食用に供することができる組成物の味を向上させる。特別な実施態様においては、香味料に適切な着色剤を使用する。本発明の組成物は、栄養剤、例えばビタミンまたはミネラルを含んでなることができる。

【0055】

本発明の好ましい組成物は、乾燥コラーゲン粉末約56重量%、水約24重量%、グリセリン約17.5重量%、およびクエン酸約2.5重量%からなる。

40

【0056】

本発明の別の好ましい組成物は、乾燥コラーゲン粉末約50重量%、水約25重量%、グリセリン約15重量%、コチニル粉末約5重量%、およびエタノール約5重量%からなる。

【0057】

本発明の別の好ましい組成物は、乾燥コラーゲン粉末約50重量%、水約25重量%、グリセリン約15重量%、小麦グルテン約5重量%、コチニル粉末約2重量%、バニラ香味料約2重量%、およびクエン酸約1重量%からなる。

【0058】

本発明の別の好ましい組成物は、乾燥コラーゲン粉末、水に対して約10重量%の着色剤

50

カラメル、水に対して約10重量%の香味料ベーコン、および水に対して約6重量%の香料燻煙着色剤カラメルを含んでなる水約15重量%、グリセリン約20重量%、およびクエン酸約2.5重量%を含んでなる。

【0059】

本発明の別の好ましい組成物は、乾燥コラーゲン粉末約50重量%、水約25重量%、グリセリン約20重量%、およびエタノール約5重量%からなる。

【0060】

本発明の別の態様は、本発明の組成物の製造方法に関する。本方法により、本発明の組成物は、固まりの形態または固体ペレットの形態で製造することができる。本方法は、下記の工程、即ち、

(i) 本発明の乾燥コラーゲン粉末および水を混合する工程、

(ii) 前記工程(i)で得られた乾燥コラーゲン粉末と水との混合物を、成分が、固まりの形態にある均一な熱可塑性コラーゲン系組成物に変換されるまで、せん断力、温度、および圧力条件で実施する工程、および所望により

(iii) 固まりの形態にある均一な熱可塑性コラーゲン系組成物をペレットに変換する工程を含んでなる。

【0061】

工程(i)において、上記の方法により得た乾燥コラーゲン粉末を、水と接触させ、いずれかの適切な手段により混合する。水の量は、乾燥コラーゲン粉末が残留水を含むか、または貯蔵中に水を吸収できることを考慮し、本発明の組成物の重量百分率を達成するように計算する。特別な実施態様においては、乾燥コラーゲン粉末と水とを先ず接触させ、手動で混合し、次いで高速実験室ミキサーに移し、そこで粒子の粗い凝集物が得られるまで、さらに混合する(例2および3a参照)。次いで、粒子の粗い凝集物を工程(ii)によりさらに処理し、本発明の均一な熱可塑性コラーゲン系組成物を得ることができる。

【0062】

工程(ii)においては、上記工程(i)で得られた乾燥コラーゲン粉末と水との混合物を、温度および圧力の適切な条件下でせん断力をかけ、混合物を、固まりの形態にある均一な熱可塑性コラーゲン系組成物に変換する。当業者は、処理条件を容易に変え、効果的な混合および固まりの形態にある均一な熱可塑性コラーゲン系組成物への変換を達成することができる。

【0063】

本発明の組成物の製造方法は、所望により、固まりの形態にある均一な熱可塑性コラーゲン系組成物を固体のペレットに変換する工程(iii)を含む。組成物の固まりを排出口またはダイを通して、空気または他の気体状媒体中に押し出す。次いで、押出物を所望のサイズを有するペレットに切断し、乾燥させるか、またはそれらの含水量を調節し、冷却し、必要であれば貯蔵する。押し出された混合物は、例えば押し出された部分のサイズ、本発明の組成物の成分、組成物の温度、その他のファクターに応じて、数分の間に固化する。特別な実施態様においては、固まりの連続ストランドを、押出機に取り付けた一または数個のスロットダイ、好ましくは円形断面を有するダイ、を通して押し出して、空気流中で冷却した後、造粒機またはストランド造粒機により、現状技術水準でプラスチック材料を加工するために一般的に使用されるペレットと同じか、または異なったサイズにペレット加工を行う。ペレットサイズは、典型的には約0.1~10 mm、好ましくは1 mmを超え、より好ましい2 mmを超える。このように、固体ペレットを貯蔵し、後で固体形状製品に成形することができる。好ましい実施態様においては、ペレットを気密に密封したバッグの中で貯蔵する。

【0064】

本発明の組成物の製造方法は、適切な高せん断ニーダー装置により行うことができる。好ましい実施態様においては、本方法を、単軸押出機および二軸スクリュウ押出機から選択された押出機、好ましくは二軸スクリュウ押出機で行う。好適な二軸スクリュウ押出機

10

20

30

40

50

は、共回転二軸スクリー押出機、例えばKrupp Werner & Pfleiderer ZSK25、またはAVP二軸スクリー押出機Type MP 19 TCである。単軸押出機としては、例えばRheomex 302のような押出機を使用することができる。

【0065】

本発明の組成物の製造方法は、上記のような可塑剤、タンパク質、生物分解性重合体、発泡剤、変性剤、充填材、潤滑剤、架橋剤、保存剤、着色剤、流動性改良剤、香味料および香料、栄養剤およびそれらの混合物から選択された一種以上の添加剤をさらに含んでなることができる。添加剤の選択および添加量は、本発明の組成物から成形する固体形状製品の所望の特性に応じて変えることができる。

【0066】

添加剤は、本発明の工程の途中または工程の前の、いずれの時点でも、同時または個別に加えることができる。この意味で、添加剤は、乾燥コラーゲン粉末と水とを工程(i)で接触させる前に、乾燥コラーゲン粉末にすでに加えてあっても、水に加えてあってもよい。添加剤は、工程(i)で、乾燥コラーゲン粉末および水と一緒に加えても、後で工程(ii)の際にどの時点で加えてもよい。添加剤は、例3b)、3c)および4)におけるように、固まりの形態で、またはペレットの形態で得られる均一な熱可塑性コラーゲン系組成物の中に均一に一体化する。二種類以上の添加剤を、上記したように異なった段階、異なった方法で独立して加えることができる。

【0067】

特別な実施態様においては、本発明の組成物の、乾燥コラーゲン粉末、水および所望により一種以上の添加剤を包含する成分を、単軸押出機に供給する前に混合する。

【0068】

別の特別な実施態様においては、所望により様々な量の水、および一種以上の添加剤を個別に加えることができる側方供給ホッパーを備えた二軸スクリー押出機に、乾燥コラーゲン粉末を供給する。別の特別な実施態様においては、特定の計量供給位置で、所望の量の選択された添加剤を乾燥コラーゲン粉末に加えて混合することができる。他の添加剤は、個別のホッパーから押出機に、二軸スクリー押出機の予め決められた区域で供給することができる。特別な実施態様においては、本方法を、連続混合方式で行うことができる。

【0069】

本発明の乾燥コラーゲン粉末の製造方法に関して上に記載したように、乾燥コラーゲン粉末は、製造の後、適切な貯蔵タンク中に貯蔵することができる。従って、特別な実施態様においては、乾燥コラーゲン粉末を貯蔵タンクから一定搬送速度で高せん断混合装置中に搬送する。乾燥コラーゲン粉末の供給部に隣接する区域で、乾燥コラーゲン粉末の流量に調節した計量供給ポンプを使用し、水を適切な比率で加え、所望の含水量を達成する。

【0070】

本発明の方法により処理するように選択された量および選択された成分に応じて、本発明の均一な熱可塑性組成物を調製するには、異なった処理時間が必要である。特別な実施態様においては、成分の混合物は、押出機中で、典型的には2秒間~5分間、好ましくは5秒間~3分間の時間処理する。

【0071】

好適な操作温度は、30 ~ 160 、好ましくは75 ~ 90 である。熱可塑性組成物に変換する際、20 bar ~ 350 bar、好ましくは30 bar ~ 100 barの圧力を混合物に作用させる。

【0072】

一般的に、処理条件、例えば押出機に沿った温度分布、圧力、スクリーの速度および配置、乾燥コラーゲン粉末、水および添加剤の供給速度、および処理速度を、当業者は容易に制御することができる。

【0073】

本発明の組成物は、熱可塑性材料に類似した挙動、および従来の熱可塑性樹脂加工技術、例えば押出および射出成形により、製品に加工または成形するのに好適な流動性を示す

10

20

30

40

50

。

【 0 0 7 4 】

本発明の組成物の添加剤に応じて、本組成物が食品等級の成分のみを含む場合には、食用に供することができる。従って、本発明の組成物は、様々な食品の製造に好適である。その上、本発明の組成物は、生分解可能および／または循環使用可能であり、従って、非常に種々の低コスト成形製品の製造に適切に使用できる。

【 0 0 7 5 】

従って、本発明の別の目的は、本発明の組成物の、固体形状製品の製造における使用である。固まりの形態で得た本発明の組成物は、その製造に続いて、この分野で公知のいずれかの成形技術により、直接さらに加工し、固体形状製品を成形することができる。別の実施態様においては、工程(iii)で得られた固体ペレットを使用し、固体形状製品に成形することができる。この別の実施態様においては、ペレットを貯蔵しておき、後に、製品に成形できるという利点がある。

【 0 0 7 6 】

従って、本発明の別の目的は、非常に様々な分野で多くの用途に使用できる、異なった形状、サイズおよび寸法を有する、本発明の組成物から成形された固体形状製品である。固体形状製品としては、屋外スポーツ製品、例えばゴルフティー、シート、バッグ、例えばゴミ袋、トレイ、ピン、チューブ、カップ、皿、大皿を含んでなる食器、ナイフ、フォーク、スプーン、または他の食事に使用する道具を含む食器類、ペットの玩具、ペットの噛みもの、キャンディ、甘味菓子、スナック食品を含む食品、動物飼料、面状フィルム、管状フィルム、釣りの餌、釣りの疑似餌、ワインガム型製品、フォーム製品、他の製品用の包装材料、バラ充填包装ペレット、食品包装材料および容器が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特別な実施態様においては、ペットの噛みものは、犬が好むような固体形状製品にする添加剤を含んでなる、本発明の組成物から成形された犬用噛みものである。好ましい実施態様においては、本発明の組成物は、着色剤としてカラメル、香料として燻煙および香味料としてベーコンから選択された添加剤を含んでなり、組成物は好ましくは骨形状に成形する。

【 0 0 7 7 】

特別な実施態様においては、固体形状製品は、面状または管状フィルムであり、ヒートシール可能であり、従って、従来のヒートシール装置でヒートシールするのに特に有用である。ヒートシール能力は、古典的なコラーゲン処理技術により製造されたコラーゲンフィルムには無い特性であるので、本発明の組成物から製造されたヒートシールフィルムの可能性は、特に有利になる。これは、比較例 1 2 から分かるが、本発明の熱可塑性組成物から成形された管状フィルムがヒートシール可能であるのに対し、市販のコラーゲンフィルム「Coffi」(Naturin GmbH & Co. KG、独国)は溶接不可能である。

【 0 0 7 8 】

好ましい実施態様においては、固体形状製品が、種々の用途に好適な様々な形状、寸法およびサイズを有する、発泡剤を含んでなる本発明の組成物から整形されたフォーム製品である。

【 0 0 7 9 】

本発明の固体形状製品は、動物、例えばヒトを包含する哺乳動物が非毒性レベルで消費できる食品等級の成分のみからなる、本発明の組成物から成形される場合、食用に供することができる、本発明の固体形状製品を安全に消費できるのが有利である。得られる、食用に供することができる製品は、例えばキャンディ、甘味菓子等である。現状技術水準では、対応する製品は、通常、ゼラチンおよびヒドロコロイド混合物、砂糖および味覚および／または香味料を基材とする。本発明のそのような食用に供することができる組成物は、例えばヒトまたは他の動物が消費する食品、例えばスナック食品または家庭のペットまたは他の動物飼料等、使用者が包装内容物と共に消費できる包装製品、食事に続いて摂取できる皿および平食器の製造に有用である。本発明により、固体形状製品は、食用に供することができる製品の味を向上させるための香料、食用に供することができる香味料、例え

ばココア、バニリン、果実抽出物、例えばストロベリーおよびバナナ等、および香味料に適した着色剤を包含することができる。組成物は、例えばビタミンまたはミネラルを包含することにより、栄養的に強化することもできる。

【0080】

本発明の固体形状製品は、生分解性である。従って、容器、バッグ、例えばゴミ袋、調理道具(food service utensils)、ペット玩具、ゴルフティー、その他のような製品を、環境を汚染するまたは損なうことなく、廃棄することができる。さらに、固体形状製品、例えば使用済み食品包装材料および容器を収集し、滅菌し、粉碎し、ペレット化して動物飼料、例えば魚の飼料にすることができる。本発明の範囲内に入る組成物は、有機窒素の含有量が高いので、本発明の製品を土壌に加え、土壌を改良または肥沃にすることができる。

10

【0081】

本発明の別の目的は、本発明の組成物を成形することを含んでなる、固体形状製品の製造方法である。特別な実施態様においては、工程(ii)で得られた固まりの形態にある本発明の組成物を、続いて、いわゆる一工程製法で、所望の固体形状製品に成形する。別の実施態様においては、固体形状製品の製造方法は、工程(iii)で得られたペレットを成形することを含んでなる。

【0082】

本発明の固体形状製品は、当業者には公知の、プラスチック材料に関連するいずれかの成形方法により製造することができる。そのような方法としては、圧縮成形、吹込フィルム押出、吹込フィルム共押出、吹込成形、回転成形、トランスファー成形、押出成形、共押出成形、真空成形、加圧成形、インフレーション成形および射出成形が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましい実施態様においては、成形方法は射出成形である。固まりの形態にある本発明の組成物を冷却し、固化させた後、成形装置を開き、型キャピティの形状を有する固体製品を取り出す。

20

【0083】

特別な実施態様においては、本発明の組成物から低発泡成形されたフォーム製品を、フォームダイを取り付けた対向回転二軸スクリュウ押出機を使用して製造する。二軸スクリュウ押出機は、本発明の組成物の製造および発泡押出機能の両方を行う。低発泡成形されたフォームの製造に好適な単軸押出機は、標準的な単一スクリュウおよびフォームダイ、L/D30:1、を取り付けたRheomex 302押出機である。フォーム製品は、いずれかの成形技術により成形するか、または押し出し、フォーム製品、例えば包装材料、バラ充填物、フォーム成形された皿およびカップ、等を製造することができる。特別な実施態様においては、本発明の組成物中に存在する水を、発泡剤として効果的に使用することができる。製法の別の特別な実施態様においては、二酸化炭素を共回転二軸スクリュウ押出機、例えばAV P TypeMP 19TC、の計量供給区域に、約30 bar ~ 90 barの圧力下でポンプ輸送する。二酸化炭素は、本発明の組成物中に溶解する。現在好ましい二酸化炭素濃度は、本発明の組成物に対して約0.2重量% ~ 5重量%である。

30

【0084】

特別な実施態様においては、本発明の組成物を、面状フィルムに成形し、その製造方法は、(i)スロットダイを通して組成物を圧縮すること、(ii)一次フィルムを得ること、(iii)その一次フィルムを加熱されたカレンダー装置中で、所望の壁厚およびフィルム幅が達成されるまで、圧延することを含んでなる。別の特別な実施態様においては、本発明の組成物を管状フィルムに成形し、その製造方法は、(i)輪状ダイを通して組成物を圧縮すること、および(ii)吹込フィルム押出により管状フィルムを得ることを含んでなる。そのようにして得られた管状フィルムは、プラスチックチューブ製造、例えばポリアミド系フィルムからソーセージケーシングの製造の当業者には公知の技術により一または二軸延伸することができる。別の特別な実施態様では、本発明の組成物をテープに成形し、その製造方法は、(i)フラットダイを通して組成物を圧縮し、テープを形成することを含んでなる。別の特別な実施態様においては、本発明の組成物を中空物体に成形し、その製造方法は

40

50

、(i)パリソンドイを通して組成物を圧縮すること、および(ii)その組成物を中空物体の形状に吹込成形することを含んでなる。別の特別な実施態様においては、本発明の組成物を、異なった色、組成、および/または異なった化学的および/または物理的特性を持たせた二枚以上の重なり合った面状または管状フィルムの共押出しにより、多層の面状または管状フィルムに成形する。管状フィルムは、さらに、多層吹込成形フィルムダイの中央オリフィスを通して同時に押し出した、同じまたは異なった性質の内側部分を包み込むことができる。熱可塑性組成物の多層共押出フィルムは、異なった本発明の組成物の層を組み合わせるか、または本発明の組成物の層を、天然または合成重合体状材料から製造された他の層と組み合わせることにより、形成することができる。

【0085】

10

さらに、固体形状製品を製造した後、所望によりその製品を、この分野で公知の、化学的架橋剤を含んでなる硬化浴または硬化性雰囲気中に曝すことができる。硬化浴に使用する典型的な架橋剤としては、ホルムアルデヒド、二官能性アルデヒド、トランスグルタミナーゼ、カルボジイミド、特定の多価鉄、例えば Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} が挙げられるが、これらに限定されるものではない。典型的な硬化性雰囲気は、気体状架橋剤、例えばアクロレインを含む。硬化処理は、本発明の組成物から成形された固体形状製品に様々な特性を与えることができ、例えば膨潤能力を低下させ、耐水性を増加し、物理的および/または機械的特性の修正により不溶性を付与することができる。

【0086】

有利なことに、本発明の組成物から成形された固体形状製品は、高い耐水性を示し、水に対する長期間の露出に耐えることができる。本発明の組成物から製造された製品は、製品中に収容された内容物、例えば肉、肉エマルションから、または水に浸漬もしくは水との直接接触から生じる水分に露出されると、経時的には分解するが、製品は、十分に長い期間、実質的に無傷のままであり、ほとんど、または全く崩壊しない。その時間は、その固体形状製品を成形するために選択された本発明の組成物の処方により、および所望により行う製品の硬化処理により、予め決定することができる。

20

【0087】

本発明の製品は、高レベルの引張強度および伸長、高い引裂き強度、高い圧縮強度、良好な弾力性を示す。特別な実施態様においては、射出成形により製造された製品は、高度の引張強度約20 MPaおよび破断点伸び百分率約200%を示す。成形された固体形状製品の収縮は、非常に僅かであり、添加剤、例えば架橋剤および/または可塑剤を有効量で加えることにより、設定することができる。本発明の固体形状製品のもう一つの優位性は、日用品に望ましい明るい色を保持することに見られる。使用の後、本発明の固体形状製品、例えば調理道具、皿、および容器等は、収集し、滅菌し、粉碎し、とりわけ動物飼料、土壌調整剤のような製品にすることができる。

30

【0088】

上記の説明は、本発明を例示するものである。しかしながら、本発明は、本明細書に記載する下記の厳密な実施態様に限定されるものではなく、請求の範囲内にある全ての同等の修正を包含する。

【実施例】

40

【0089】

例1 乾燥コラーゲン粉末の製造

石灰処理したウシ皮細片10 kgを、なめしドラムに入れた水30リットル中に室温で浸漬する。材料を24時間かけて完全飽和させる。次いで、浸漬水を除去し、再水和したコラーゲン原料を、第一分割工程で直径約10 mmの断片に切断した。この程度の予備粉碎を達成するために、再水和したコラーゲン原料をカッター中で1分間処理した。カッターから取り出した予備分割したコラーゲン原料を、直径2 mmの穴を有するブレードプレートを備えた通過機械(passing machine)中に移す。得られた分割された材料は、直径約2 mmの断面を有するウーム形状のストランドである。

【0090】

50

次いで、得られた円筒形粒子を、プレート上に3 cmの層に積み重ね、80 のハース型炉の中に入れる。16時間後、積み重ねた粒子の断面全体が乾燥し、残留含水量は7重量%未満になる。この乾燥した材料は脆く、これは細かいコラーゲン粉末に粉碎するための前提条件である。2本スクリュース供給装置により、これらの脆い粒子をTurbo-Rotor-Mill (TRM、Goergens Company、独国)のホッパー中に供給する。粒子径分布は、ターボローターの様々な回転速度を設定することにより、変化させることができる。ミルを通る流量200 g/分およびターボローターの回転速度4221 rpmで、粉末の平均粒子径は60 μ m未満になることが分かる。

【0091】

通常の条件下(22 / 相対湿度60%、48時間)で貯蔵することにより、乾燥コラーゲン粉末は、約7重量%の水を吸収する。

【0092】

例2 細かい乾燥コラーゲン粉末および水から出発する、粒子の粗い凝集物の製造

例1により得た乾燥コラーゲン粉末(残留含水量7重量%)700 gおよび水300 gを容器に入れ、短時間手動で混合する。次いで得られた混合物を高速実験室ミキサー(MSHK 25、Plasttechnik Company、Greiz)に移す。高速実験室ミキサーの底部にあるナイフが3000 rpmで回転し、成分を効率的に混合する。15秒間後、容器を、ミキサーの底部にある排出オリフィスを通して空にする。この混合工程により、粒子の粗い凝集物が得られるので、これを本方法の工程(ii)によりさらに処理し、本発明の均一な熱可塑性組成物を製造することができる。

【0093】

例3 a 細かい乾燥コラーゲン粉末、水および可塑剤から出発する、粒子の粗い凝集物の製造

水300 gおよびグリセロール175 gを容器中で混合することにより、可塑剤水溶液を調製する。次に、例1により製造した乾燥コラーゲン粉末(残留含水量7重量%)700 gを可塑剤水溶液に加え、全ての成分を短時間手動で混合する。次いで得られた混合物を高速実験室ミキサー(MSHK 25、Plasttechnik Company、Greiz)に移す。高速実験室ミキサーの底部にあるナイフが3000 rpmで回転し、成分を効率的に混合する。15秒間後、容器を、ミキサーの底部にある排出オリフィスを通して空にする。この混合工程により、粒子の粗い凝集物が得られ、得られた凝集物を気密密封バッグ中で貯蔵し、水分が失われるのを防止する。

【0094】

粒子の粗い凝集物を所望により押出機中にさらに導入し、本方法の工程(ii)によりさらに処理し、ペレットの形態にある本発明の熱可塑性組成物を製造することができる。

【0095】

例3 b 乾燥コラーゲン粉末、水および可塑剤を基材とする本発明の組成物の、個々の成分を単軸押出機中で混合することによる、製造

例1で得られた乾燥コラーゲン粉末(p)(残留含水量7重量%)および液体成分、例えば水(w)およびグリセロール(g)、を単軸押出機(HAAKE RHEOMEX 302単軸押出機(L/D = 30))のホッパー中に供給する。これらの成分は、相対的質量p/w/g = 55重量% / 30重量% / 15重量%、総流量1 kg/hで導入する。

【0096】

個々の成分を、押出機胴に沿った混合区域を通して搬送することにより、一つに混合する。スクリュースの最後における均一化部分により、効率的に混合される。胴に沿った全ての加熱区域は90 に設定する。混合物を、ペレット化ダイを通して直径約2 mmのストランドに押し出す。押し出されたストランドを、ストランドペレット化装置(Model I Nr.881201, Brabender Company)によりペレットに加工する。この工程中、押出圧は150 barである。得られたペレットを気密密封バッグ中で貯蔵し、水分が失われるのを防止する。

【0097】

例3 c 乾燥コラーゲン粉末、水および可塑剤を基材とする本発明の組成物の、個々の成分を二軸スクリュース押出機中で混合することによる、製造

例 1 で得た乾燥コラーゲン粉末(p)(残留含水量7重量%)を二軸スクリーュー押出機(APV二軸スクリーュー押出機タイプMP19TC (L/D=40:1))のホッパー中に供給する。水(w)およびグリセロール(g)は、歯車ポンプを経由して隣接する区域で側方供給する。これらの成分は、相対的量 $p/w/g=55$ 重量%/30重量%/15重量%、総流量1 kg/hで導入する。

【0098】

個々の成分を、押出機胴に沿った混合区域を通して搬送することにより、一つに混合する。計量供給区域にある二軸スクリーューの混合部分により、効率的に混合される。胴に沿った全ての加熱区域は90 に設定する。混合物を、ペレット化ダイを通して直径約2 mmのストランドに押し出す。押し出されたストランドを、ストランドペレット化装置(Model I Nr.881201, Brabender Company)によりペレットに加工する。この工程中、押出圧は180 barである。得られたペレットを気密密封バッグ中で貯蔵し、水分が失われるのを防止する。

10

【0099】

例 4 ペレットの製造

ペレットの好ましい組成物の一つを以下に示す。

50重量% 乾燥コラーゲン粉末(例1により調製)

25重量% 水

15重量% グリセロール

5重量% 小麦グルテン

2重量% コチニル粉末(着色剤として)

2重量% バニラ(香味料として)

1重量% クエン酸(固まりの形態にある本発明の組成物の流動性を調整するため)

20

【0100】

ペレットは、二軸スクリーュー押出機を使用して調製する。例 1 により製造した乾燥コラーゲン粉末および他の全ての固体成分(小麦グルテン、コチニル粉末、バニラ香味料およびクエン酸)を二軸スクリーュー押出機(APV二軸スクリーュー押出機タイプMP19TC (L/D=40:1))の供給部分にあるホッパー中に供給する。水およびグリセロールは、歯車ポンプを経由して隣接する区域で側方供給し、すべての成分が混合され、一つの連続工程で熱可塑性材料に変換される。熱可塑性材料への変換および押出工程中、胴に沿った温度およびダイ温度は90 に設定する。スクリーューの回転速度は70 rpmに設定する。この工程中、押出圧は180 barである。混合物を、ペレット化ダイを通して直径約2 mmのストランドに押し出す。押し出されたストランドを、ストランドペレット化装置(Model I Nr.881201, Brabender Company)によりペレットに加工する。得られたペレットを気密密封バッグ中で貯蔵し、水分が失われるのを防止する。

30

【0101】

例 5 材料の流動性を調整するためのクエン酸の使用

例 5 a クエン酸を使用しない試験

例 3 または 4 に記載する方法のいずれかにより、下記の組成を有するペレットを製造する。

56重量% 乾燥コラーゲン粉末(例1により調製)

24重量% 水

20重量% グリセロール

40

【0102】

次いで、得られたペレットを単軸押出機(HAAKE RHEOMEX 302単軸押出機(L/D=30))のホッパー中に、流量1 kg/hで供給する。単軸押出機は定常状態で操作する。押出工程中、胴に沿った温度およびダイ温度は90 に設定する。スクリーューの回転速度は70 rpmに設定する。変換された熱可塑性材料を、フラットダイ(ダイの断面70 mm×0.8 mm)を通してテープに押し出す。上記の設定で、押出胴の末端で測定した押出圧は350 barである。

【0103】

例 5 b クエン酸を使用する試験

50

例 3 または 4 に記載する方法のいずれかにより、下記の組成を有するペレットを製造する。

56重量% 乾燥コラーゲン粉末(例1により調製)

24重量% 水

17.5重量% グリセロール

2.5重量% クエン酸

【0104】

次いで、得られたペレットを単軸押出機(HAAKE RHEOMEX 302単軸押出機(L/D=30))のホッパー中に、流量1 kg/hで供給する。単軸押出機は定常状態で操作する。押出工程中、胴に沿った温度およびダイ温度は90 に設定する。スクリーンの回転速度は70 rpmに設定する。熱可塑性材料を、フラットダイ(ダイの断面70 mm×0.8 mm)を通してテープに押し出す。上記の設定で、押出胴の末端で測定した押出圧は僅か150 barである。

10

【0105】

クエン酸の存在により、押出工程の際の熱可塑性材料の粘度が低くなる。材料の粘度低下による流動性の変化は、例 5 a と比較して押出圧が低下したことにより、示される。

【0106】

例 6 射出成形による本発明の熱可塑性組成物からドッグボーンの製造

例 6 a 熱可塑性材料を押し出し、ペレットを射出成形装置のホッパーに直接移すことによる、ドッグボーンの製造

例 1 により製造したコラーゲン粉末を二軸スクリー押出機(APV二軸スクリー押出機タイプMP19TC (L/D=40:1))のホッパー中に供給する。押出機胴に沿った隣接する区域で、さらに液体および固体成分を、コラーゲン粉末の流れに側方供給することができる。

20

【0107】

個々の成分を、押出機胴に沿った混合区域を通して搬送することにより、一つに混合する。計量供給区域にある二軸スクリーの混合部分により、効率的に混合される。胴に沿った全ての加熱区域は90 に設定する。スクリーの回転速度は80 rpmに設定する。

【0108】

第一側方供給区域で、水、着色剤「カラメル」(水に対して10重量%)、香味料「ベーコン」(水に対して10重量%)、および香料「燻煙」(水に対して6重量%)の予備混合物を15重量%の比率で、歯車ポンプを経由して粉末の流れに加える。同様に、別の隣接する側方供給区域で、グリセリン20重量%(粉末に対して)を乾燥コラーゲン粉末の流れに加える。この工程中、押出圧は180 barである。熱可塑性材料を、ペレット化ダイを通して直径約2 mmのストランドに押し出す。押し出されたストランドを、ストランドペレット化装置(Model Nr.881201, Brabender Company)によりペレットに加工する。これらのペレットは、射出成形機(ARBURG Allrounder 221 M 350-55)のホッパーに直接供給する。胴に沿った温度およびダイ温度は90 に設定する。射出成形装置で、ペレットは熱可塑性材料に変換され、型の中に射出され、ドッグボーン形の成形された製品を形成する。熱可塑性材料を冷却し、固化させた後、成形装置を開き、型キャビティの形状を有する製品を取り出す。

30

【0109】

射出工程の開始時、工具の温度は70 に設定する。型のキャビティは容積が140cm³である。射出工程の後、工具を30 に冷却するが、これには15分間を要する。工具が30 に達した後、成形されたドッグボーンを取り出す。

40

【0110】

射出成形装置(ARBURG Allrounder 221 M 350-55)の設定

胴温度 90

ダイ温度 90

射出量 140 cm³

圧力 800 bar

速度 80 cm³/s

保持(Holding up)体積 3 cm³

50

保持圧力 150 bar
 保持圧力時間 3 s
 総サイクル時間 15分間

【0111】

射出成形用装置の代わりに、イントルージョン装置を使用することにより、大幅に短縮されたサイクル時間を達成することができる。

【0112】

例6b 製造したペレットを射出成形装置のホッパーに移動させることによる、ドッグボーンの製造

例3および4に記載する方法のどちらかにより製造した、但し、例5bの組成を有するペレットを射出成形機械のホッパーに移す。胴に沿った温度およびダイ温度は90 に設定する。型のキャビティは、容積140 cm³のドッグボーンのネガ形状を有する。射出工程の開始時に、工具温度は70 に設定する。射出工程の後、工具を30 に冷却するが、これには15分間を要する。工具が温度30 に達した後、成形したドッグボーンを取り出す。

10

【0113】

射出成形装置(ARBURG Allrounder 221 M 350-55)の設定

胴温度 90

ダイ温度 90

射出量 140 cm³

圧力 800 bar

速度 80 cm³/s

保持体積 3 cm³

保持圧力 150 bar

保持圧力時間 3 s

総サイクル時間 15分間

20

【0114】

射出成形用装置の代わりに、イントルージョン装置を使用することにより、大幅に短縮されたサイクル時間を達成することができる。

【0115】

例7 本発明の熱可塑性組成物からカレンダー加工による面状フィルムの形成

30

例3および4に記載する方法のいずれかにより製造した、但し、例5bの組成を有するペレットを、流量1 kg/hで二軸スクリュウ押出機(APV二軸スクリュウ押出機タイプMP19TC (L/D=40:1))のホッパーに移す。

【0116】

胴に沿った温度およびダイ温度は、押出工程中、90 に設定する。スクリュウの回転速度は70 rpmに設定する。熱可塑性材料を、フラットダイ(ダイの断面70 mm×0.8 mm)を通してテープに押し出す。

【0117】

あるいは、例1により製造した乾燥コラーゲン粉末およびクエン酸を供給部分にあるホッパー中に供給する。水およびグリセロールは、歯車ポンプを経由して隣接する区域で側方供給し、粉末、クエン酸、水およびグリセロールが混合され、一つの連続工程で熱可塑性材料に変換される。熱可塑性材料への変換および押出工程中、胴に沿った温度およびダイ温度は90 に設定する。スクリュウの回転速度は70 rpmに設定する。やはり、固まりの形態にある組成物を、フラットダイ(ダイの断面70 mm×0.8 mm)を通してテープに押し出す。この工程中、押出圧力は250 barである。

40

【0118】

次いで、上記方法のいずれかにより製造した押出テープを、加熱したつや出しロール(Chill-Roll 136/350(H)、COLLIN Company)間のニップ(0.03 mm)中に挿入する。

【0119】

つや出しロール温度は、冷却ロールを除いて、60 に設定する。ニップにおける圧力の

50

ため、押し出されたテープは、厚さ100 μm 未満、幅150 mmの面状フィルムにカレンダー加工される。カレンダー加工されたフィルムは、冷却ロール上に通し、最後に巻き取り装置でリールに巻き取る。

【0120】

例8 本発明の熱可塑性組成物から、ブローフィルム押出による管状フィルムの形成

例3および4に記載する方法のいずれかにより製造した、但し、例5bの組成を有するペレットを、流量1 kg/hで二軸スクリュウ押出機(APV二軸スクリュウ押出機タイプMP19TC (L/D=40:1))のホッパーに移す。胴に沿った温度およびダイ温度は、押出工程中、90に設定する。スクリュウの回転速度は70 rpmに設定する。

【0121】

あるいは、例1により製造した乾燥コラーゲン粉末およびクエン酸を供給部分にあるホッパー中に供給する。水およびグリセロールは、歯車ポンプを経由して隣接する区域で側方供給し、粉末、クエン酸、水およびグリセロールが混合され、一つの連続工程で熱可塑性材料に変換される。変換および押出工程中、胴に沿った温度およびダイ温度は90に設定する。スクリュウの回転速度は70 rpmに設定する。

【0122】

上記方法のいずれかにより製造した熱可塑性材料を、ブローフィルムダイ(公称直径30 mm、公称輪状隙間0.8 mm)を通してチューブに押し出す。膨脹空気がフィルムのバブルを形成し、続いてそれを所定の形状に維持する。この工程中、押出圧力は260 barである。

【0123】

押し出された管状フィルムを、ピンチロールを通して巻き取り装置に送る。

【0124】

例9 本発明の熱可塑性組成物からフォーム製品の形成

本発明のコラーゲンを基材とする熱可塑性組成物を、二軸スクリュウ押出機(APV二軸スクリュウ押出機タイプMP19TC (L/D=40:1))で、下記のように製造する。

例1により製造した乾燥コラーゲン粉末、コチニル粉末およびクエン酸を供給部にある第一ホッパーに供給する。水とグリセロールの可塑剤水溶液を歯車ポンプを経由して隣接する供給区域で側方供給し、粉末および可塑剤溶液を混合し、熱可塑性材料に一つの連続工程で変換する。変換および押出工程中、胴に沿った温度およびダイ温度は90に設定する。スクリュウの回転速度は70 rpmに設定する。熱可塑性コラーゲン系組成物の総流量は1 kg/hである。材料の組成は下記の通りである。

50重量% 例1により製造した乾燥コラーゲン粉末

25重量% 水

15重量% グリセロール

5重量% コチニル粉末

5重量% 発泡剤としてエタノール

【0125】

計量供給区域では、発泡温度は少なくとも80に達していなければならない。放出されるエタノール蒸気が、計量供給区域に混練ディスクを取り付けた二軸スクリュウにより均一に分散される。

【0126】

この材料を、直径3 mmの円形断面を有するダイを通して押し出す。この工程中、押出圧力は230 barである。押し出された赤色の円筒形ストランドが、ダイを離れる時に放出されたガスが膨脹するために、発泡する。発泡したストランドの直径8 mmである。

【0127】

例10 本発明の熱可塑性組成物から、ブロー成形によるピン形状製品の製造

例3および4に記載する方法のいずれかにより製造した、但し、例5bの組成を有するペレットを、流量1 kg/hで二軸スクリュウ押出機(APV二軸スクリュウ押出機タイプMP19TC (L/D=40:1))のホッパーに移す。胴に沿った温度およびダイ温度は、押出工程中、90に設定する。スクリュウの回転速度は70 rpmに設定する。

【 0 1 2 8 】

押出機を通して搬送される熱可塑性材料が、パリソンドイ(公称直径30 mm、公称輪状隙間1.0 mm)を通してチューブに押し出される。この工程中、押出圧力は210 barである。

【 0 1 2 9 】

押し出された管状パリソンを、ブロー成形型を閉じて掴み、ブローマンドレルを通して供給される圧縮空気により、ピンの形状に吹込成形する。吹込成形されたピンの高さは150 mmであり、直径は80 mmである。ブロー成形の温度は20 に設定する。圧縮空気の圧力は6 barである。パリソンを所定の形状にブロー成形した後、ブロー成形型を開き、ピンを取り出す。ブロー成形されたピンの壁厚は300 μ mである。

【 0 1 3 0 】

例 1 1 例 3 (または 3 a) と同様に製造したペレットの、射出成形によるフォーム製品の形成における使用

特定量の物理的発泡剤を含むペレットを、例3または3aと同様に製造する。(ペレットを例 3 b、3 c または 4 と同様に製造する場合、押出温度は、物理的発泡剤の沸点未満に設定する必要がある)。

【 0 1 3 1 】

物理的発泡剤を含むペレットの組成は、下記の通りである。

50重量% 例1により製造した乾燥コラーゲン粉末

25重量% 水

20重量% グリセロール

5重量% 発泡剤としてエタノール

【 0 1 3 2 】

これらのペレットを、射出成形機械のホッパーに移す。胴に沿った温度およびダイ温度は、110 に設定する。工具の温度は20 に設定する。型のキャビティは、寸法180 mm \times 80 mm \times 8 mmのプレート形状を有する。材料体積105 cm³を型の中に射出する。放出されるガス(エタノールおよび水の蒸気)のために、キャビティは材料で完全に充填される。材料は、型の壁と120秒間接触するために、冷却される。射出工程の後、成形されたフォームプレートを取り出す。

【 0 1 3 3 】

射出成形機械(ARBURG Allrounder 221 M 350-55)の設定

胴温度 110

ダイ温度 110

工具温度 20

射出量 105 cm³

射出圧 800 bar

速度 80 cm³/s

サイクル時間 120 s

【 0 1 3 4 】

無論、上記の配置は、本発明の原理の応用を例示するだけである。当業者は、本発明の原理を具体化し、本発明の範囲内に入る数多くの他の配置を、容易に考案することができる。

【 0 1 3 5 】

比較例 1 2 溶接プレスの使用による接触溶接の比較

例 8 による熱可塑性コラーゲン組成物から、吹込フィルム押出により成形された、平幅150 mm、壁厚100 μ mの乾燥管状フィルムの断片を使用し、熱密封によりバッグを製造する。熱密封は、溶接プレスType SP3, JOKE-社で行う。この溶接プレスは、2本の密封バーを有し、それらの接触面積は250 mm \times 3 mmである。上側密封バーの温度は100 に調節する。下側のPTFE被覆された密封バーは、加熱しない。管状フィルムの一方向の開いた末端を密封バー同士の間の隙間に導入する。溶接工程の際、上側の加熱された密封バーを、PTFE被覆したバーの上に下降させる。溶接圧は300 Nに調節し、溶接時間は2秒間である。その後

10

20

30

40

50

、加熱されたバーを引き離す。

【 0 1 3 6 】

密封部の溶接強度は、フィルム材料の引張強度の100%を超えている。

【 0 1 3 7 】

フィルムのコラーゲン成分が無傷の(天然フィブリル)コラーゲンからなる、市販の空気乾燥させたコラーゲンフィルム(「Coffi」、Naturin GmbH & Co. KG, 独国製のフィルム)を使用して同様の試験を行った。このフィルムは溶接不可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 2 9 C 43/00	(2006.01)	B 2 9 C 43/00
B 2 9 C 47/00	(2006.01)	B 2 9 C 47/00
B 2 9 C 49/00	(2006.01)	B 2 9 C 49/00

(74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理

(72)発明者 ビセンテ、エタヨ、ガラルダ
スペイン国(ナバーラ)、タホナール、カリエ、ラ、フエンテ、17

(72)発明者 オリバー、コトラルスキー
ドイツ連邦共和国フライベルク、ジルバーホフシュトラッセ、3

(72)発明者 フランツ、マーザー
ドイツ連邦共和国マンハイム、35、ゲー7

(72)発明者 ミヒャエル、マイアー
ドイツ連邦共和国ドレスデン、アム、ロスタラー、バッハ、42

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開昭63-152697(JP,A)
特開昭64-056800(JP,A)
特開昭63-156552(JP,A)
特開平08-033700(JP,A)
特表2005-500071(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 H	1 / 0 0 - 1 / 0 6
C 0 8 J	3 / 0 0 - 3 / 2 8
C 0 8 K	5 / 0 0 - 5 / 5 9
C 0 8 L	8 9 / 0 0 - 8 9 / 0 6
B 2 9 C	4 3 / 0 0 - 4 3 / 5 8
	4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4
	4 7 / 0 0 - 4 7 / 9 6
	4 9 / 0 0 - 4 9 / 8 0