

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. März 2007 (22.03.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/031269 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
A22C 13/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/008863

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. September 2006 (12.09.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 044 321.4  
16. September 2005 (16.09.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): KALLE GMBH [DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196,  
65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMMER, Klaus-Di-  
eter [DE/DE]; An der Hasenquelle 25, 65120 Mainz (DE).  
GORD, Herbert [DE/DE]; Ahornweg 5, 55218 Ingelheim  
(DE). FÖGLER, Jens [DE/DE]; Limbachstrasse 11,  
65232 Taunusstein (DE). SEELGEN, Michael [DE/DE];  
Seelbacher Strasse 12, 65510 Idstein (DE).

(74) Anwälte: PLATE, Jürgen usw.; Zounek Plate Schweitzer,  
Patentanwaltskanzlei, Rheingaustrasse 196, 65203 Wies-  
baden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2007/031269 A1

(54) Title: PIGMENTED AND INTERNALLY IMPREGNATED CELLULOSE FIBRE SAUSAGE SKIN

(54) Bezeichnung: PIGMENTIERTER UND INNENIMPRÄGNIERTER CELLULOSE-FASERDARM

(57) Abstract: The invention relates to a double-viscosed cellulose fibre sausage skin having a pigmented outer cellulose hydrate layer and an impregnated internal cellulose hydrate layer. The impregnation of the internal cellulose hydrate layer comprises a collagen hydrolysate and the outer cellulose hydrate layer comprises at least one white pigment, preferably having titanium dioxide pigments. The invention further relates to a method for producing the fibre sausage skin and also to its use as artificial sausage casing.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen doppelviskosierten Cellulose-Faserdarm mit einer pigmentierten äußeren und einer imprägnierten inneren Cellulosehydratschicht. Die Imprägnierung der inneren Cellulosehydratschicht umfaßt ein Kollagen-Hydrolysat und die äußere Cellulosehydratschicht mindestens ein Weißpigment, bevorzugt mit Titandioxid-Pigmente. Sie betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des Faserdarms sowie seine Verwendung als künstliche Wursthülle.

## Pigmentierter und innenimprägnierter Cellulose-Faserdarm

Die Erfindung betrifft einen doppelviskosierten Cellulose-Faserdarm mit einer pigmentierten äußeren und einer imprägnierten inneren Cellulosehydratschicht. Sie betrifft ferner ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung des Faserdarms als künstliche Wursthülle.

5

Doppelviskosierte Cellulosefaserdärme sind seit langem bekannt. Bei ihrer Herstellung wird ein naßfestes Faserpapier zu einem Schlauch geformt, der dann von innen und außen mit Viskose beschichtet wird. Der mit Viskose beschichtete Schlauch durchläuft dann mehrere Fäll- und Waschbäder, in denen die Cellulose aus der Viskose regeneriert wird. Es ist ferner bekannt, die auf der Außenseite aufgetragene Viskose mit weißen Pigmenten, speziell mit Titan-  
10 dioxid-Pigmenten, abzumischen. Auf diese Weise wird eine weiße Hülle erhalten. Bis zum Abbinden einer in die Hülle eingefüllten Fleischmasse (Wurstbrät) gibt dieses gefärbten Fleischsaft ab, der in die Hülle eindiffundiert und unansehnliche  
15 Flecken in der außen befindlichen, pigmentierten Cellulosehydratschicht verursacht. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurde die innere, nicht pigmentierte Cellulosehydratschicht mit Gluconsäure- $\delta$ -lacton imprägniert. Das Gluconsäure- $\delta$ -lacton läßt den Fleischsaft koagulieren, so daß er nicht mehr in die äußere, weiß pigmentierte Cellulosehydratschicht gelangen kann (DE-A  
20 35 43 633). Um den gewünschten Effekt zu erreichen, muß die Cellulosehydratschicht auf der Innenseite jedoch mit relativ viel Gluconsäure- $\delta$ -lacton imprägniert werden. Ein anderer Ansatz zur Lösung dieses Problems bestand darin, den Fleischsaft mit organischen Säuren auszufällen (DE-A 36 20 165).

25

Die bisher bekannten Mittel zum Koagulieren des farbigen Fleischsaftes sind alle mehr oder weniger wasserlöslich und werden daher beim Wässern der Hüllen herausgelöst. Darüber hinaus ist die Struktur der Cellulosehydratschicht abhängig von den Fällbedingungen, so daß die Menge der koagulierend wirkenden Mittel nicht immer ausreicht, um den Fleischsaft quantitativ auszufällen. Die

- 2 -

bisher bekannten weißen Cellulose-Faserdärme zeigten nach dem Füllen immer wieder unerwünschte Flecken.

5 Es bestand daher die Aufgabe, die innere Cellulosehydratschicht so zu modifizieren, daß die Fleckenbildung zuverlässig verhindert wird und zwar unabhängig davon, wie die Struktur des Cellulosehydrats ist und wie lange der Darm vor dem Füllen gewässert wurde.

10 Gefunden wurde, daß relativ niedermolekulare Kollagen-Hydrolysate von der inneren Cellulosehydratschicht gut aufgenommen und dort auch verankert werden können, so daß sie nicht mehr auswaschbar sind.

15 Gegenstand der Erfindung ist daher ein doppelviskosierter Cellulose-Faserdarm mit einer pigmentierten äußeren und einer imprägnierten inneren Cellulosehydratschicht, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Imprägnierung der inneren Cellulosehydratschicht ein Kollagen-Hydrolysat umfaßt.

20 Das Kollagen-Hydrolysat läßt sich insbesondere durch enzymatische, saure oder alkalische Hydrolyse von Kollagen herstellen. Unter dem Begriff „Hydrolysat“ soll im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ein abgebautes Kollagen verstanden werden, das bei 20 bis 30 °C vorzugsweise kein festes Gel mehr bildet. Es hat allgemein ein Molekulargewicht von etwa 3.000 bis 30.000 Dalton, bevorzugt 3.500 bis 25.000 Dalton, besonders bevorzugt 4.000 bis 12.000 Dalton, bestimmt durch Gelpermeations-Chromatographie. Es hat dabei eine  
25 relativ breite Molekulargewichtsverteilung in diesem Bereich. In warmem Wasser (60 °C) ist es vollständig löslich, zumindest lassen sich kolloidale Lösungen erhalten. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Kollagen-Hydrolysat eine Gelatine mit einer Bloomzahl von 0 bis 100, bevorzugt von 0 bis 50. Eine Gelatine mit einer Bloomzahl von 0 geliert nicht mehr. Aufgrund seines relativ  
30 geringen Molekulargewichts kann das Kollagen-Hydrolysat tief in die Cellulosehülle einziehen und dabei Poren des Cellulose-Geldarms bzw. der vorgetrockneten Cellulosehülle füllen. Das wird besonders deutlich, wenn die

Hülle wie folgt untersucht wird: 250 mg Material werden gleichmäßig von einer 500 cm<sup>2</sup> großen Fläche der Innenseite der Hülle abgeschabt. Der Anteil an Kollagen-Hydrolysat in diesen 250 mg wird dann bestimmt und auf eine Fläche von 1 m<sup>2</sup> umgerechnet. Die erfindungsgemäße Hülle enthält danach auf der inneren Oberfläche pro Quadratmeter etwa 60 bis 400 mg, besonders bevorzugt mit etwa 80 bis 150 mg, Kollagen-Hydrolysat beschichtet. Von der gleichen Probenoberfläche werden dann gleichmäßig weitere 250 mg Material abgeschabt. Der Anteil an Kollagen-Hydrolysat beträgt darin immer noch 50 bis 90 % des Anteils in dem zuerst abgeschabten Material. Auch in einem dritten Durchgang von der gleichen Fläche abgeschabten 250 mg ist noch Kollagen-Hydrolysat enthalten. Der Anteil beträgt dann noch 40 bis 80 % des Anteils in den zuerst gewonnenen 250 mg an Material. Durch die Behandlung mit dem Kollagen-Hydrolysat wird die Hülle zudem dauerhaft weichgemacht. Durch das Füllen der Poren in der regenerierten Cellulose nimmt auch die Permeation ab. Dieser Effekt tritt besonders deutlich bei glycerinfreien Faserdärmen für Dauerwurst hervor. Hier kann die Permeation durch die Behandlung bis auf Werte von weniger als 50 l/m<sup>2</sup> d bei 40 bar abnehmen.

Damit das Kollagen-Hydrolysat auch nach längerem Wässern der Nahrungsmittelhülle nicht wieder herausgewaschen wird, kann es zusätzlich mit der Cellulose verbunden werden. Dafür eignen sich besonders niedermolekulare Vernetzer mit 2 oder mehr reaktiven Gruppen, die kovalente Bindungen zwischen dem Kollagen-Hydrolysat und der Cellulose herstellen. Das sind beispielsweise Verbindungen mit 2 oder mehr Carbaldehyd-Gruppen, wie Glyoxal, Glutardialdehyd, Bernsteinsäuredialdehyd oder Zuckerdialdehyde; daneben auch epoxidierte Leinöle, Dialkylketene oder Tannin. Es können auch mehrere Vernetzer gleichzeitig verwendet werden. Die Vernetzer werden allgemein mit der Imprägnierlösung vermischt. Die beim nachfolgenden Trocknen der Hülle zugeführte Wärme reicht allgemein aus, um eine vollständige Vernetzung zu erreichen. Die Verbindung zwischen dem Kollagen-Hydrolysat und der Cellulose kann prinzipiell auch auf andere Weise hergestellt werden,

beispielsweise durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung, wie UV-Strahlen oder  $\gamma$ -Strahlen.

Die auf der Innenseite der Hülle befindliche Cellulosehydratschicht kann  
5 zusätzlich mit Gluconsäure- $\delta$ -lacton imprägniert sein. Im Vergleich zu der aus  
der DE-A 35 43 633 bekannten Hülle kann der Anteil an Gluconsäure- $\delta$ -lacton  
aufgrund der Wirkung des Kollagen-Hydrolysats geringer sein. Allgemein hat  
sich ein Anteil von 1,0 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt von 2,0 bis 5,0 %, Glucon-  
säure- $\delta$ -lacton, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der inneren Cellulose-  
10 hydratschicht, als zweckmäßig erwiesen.

Die zum Imprägnieren eingesetzte Zusammensetzung hat allgemein einen pH-  
Wert im Bereich von 1 bis 5. Bevorzugt wird das Kollagenhydrolysat, gegebenen-  
falls kombiniert mit mindestens einem Vernetzer, in verdünnter wäßriger  
15 Essigsäure gelöst. Gut geeignet ist beispielsweise eine 3 %ige Essigsäure-  
lösung. Der Anteil an Kollagen-Hydrolysat in der wäßrigen Zusammensetzung  
beträgt zweckmäßig etwa 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt etwa 2,5 bis 20 Gew.-%,  
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Imprägnierzusammensetzung. Zur  
Verknüpfung mit der Cellulose enthält die Lösung allgemein noch mindestens  
20 einen Vernetzer in einem Anteil von etwa 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt etwa 3 bis  
5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Kollagenhydrolysats.

Die Kollagen-Hydrolysat enthaltende wäßrige Zusammensetzung kann  
zusätzlich auch auf der Außenseite der Hülle aufgebracht werden. Eine solche  
25 Außenpräparation erhöht insbesondere die Resistenz gegen cellulolytisch  
wirkende Enzyme (Cellulasen), wie sie von Schimmelpilzen bei der Herstellung  
von schimmelgereiften Dauerwürsten gebildet werden. Darüber hinaus bewirkt  
sie eine feste Haftung des Schimmelbewuchses.

30 Zusätzlich kann die zum Imprägnieren eingesetzte wäßrige Zusammensetzung  
auch noch Kollagenfasern enthalten. Diese haben mit 250.000 Dalton und mehr  
ein im Vergleich zu den Kollagen-Hydrolysaten ein wesentlich höheres Mole-

kulargewicht und können daher praktisch nicht mehr in die Cellulosehydrat-schicht einziehen. Befinden sich die Kollagenfasern auf der Innenseite, dann haftet die Hülle wesentlich stärker am Wurstbrät.

5 Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle kann mit den üblichen Verfahren und bekannten Vorrichtungen hergestellt werden. Um die innere Oberfläche zu imprägnieren, kann beispielsweise eine vorbestimmte Menge an Imprägnierlösung in das Innere des Schlauches eingefüllt werden. Die Lösung wird dann in einer sich permanent neu bildenden Schlaufe des durch die Vorrichtung  
10 geführten Schlauches stationär gehalten („Slug coating“). Imprägniert wird der Schlauch vorzugsweise während sich die regenerierte Cellulose noch im Gel-Zustand befindet, d.h. bevor der Schlauch das erste Mal getrocknet wird.

15 Verwendet wird die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle vor allem als künstliche Wursthülle, speziell für Dauerwurst, wie Salami.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Illustration der Erfindung. Prozente sind darin Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang unmittelbar ersichtlich.

20

#### Beispiel 1

In einen faserverstärkten Cellulose-Geldarm vom Kaliber 60, der doppelviskosiert war (60 % Viskose außen, 40 % Viskose innen auf der Faserverstärkung) und dessen äußere Cellulosehydrat-Schicht 9 % TiO<sub>2</sub>-Weißpigment  
25 enthielt, bezogen auf das Trockengewicht der gesamten (innen und außen befindlichen) regenerierten Cellulose, wurden vor dem Einlauf in den Trockner 8 Liter einer wäßrigen Imprägnierlösung eingefüllt, die

30	6 %	Kollagen-Hydrolysat (mittleres Molekulargewicht etwa 8.000 bis 10.000 Dalton)
	0,36	Glyoxal (3 %, bezogen auf das Gewicht des Kollagen-Hydrolysats)

- 6 -

3 %	Glycerin und
6 %	Gluconsäure- $\delta$ -lacton

5 enthielt. Der imprägnierte Schlauch wurde dann in aufgeblasenem Zustand durch den Trockner geführt, wo er auf 8 bis 12 % Restfeuchte getrocknet wurde. Anschließend wurde er auf 16 bis 18 % befeuchtet und zu Raupen gerafft.

Das Molekulargewicht des Kollagen-Hydrolysats wurde durch Gelpermeations-Chromatographie mit einer  $\text{\textcircled{R}}$ Superdex Peptide 10/300 GL Säule von Amersham Bioscience. Als Eichsubstanzen wurden dabei eingesetzt:

10	B-Lactoglobulin	MG 35.000 Dalton	5 mg/ml
	Ribonuclease A	MG 13.700 Dalton	5 mg/ml
	Cytochrom C	MG 12.500 Dalton	1 mg/ml
	Apratinin	MG 6.512 Dalton	2 mg/ml
15	Vitamin B12	MG 1.355 Dalton	0,2 mg/ml
	Puffer:	0,02 M Phosphat-Puffer und 0,25 M NaCl, pH 7,2	
	Fließrate:	0,4 ml/min	
	Temperatur:	20 °C	
	Detection:	0,02 AUFS, 280 nm	
20	Probemenge:	250 $\mu$ l	

Der Hauptpeak des Kollagen-Hydrolysats lag zu 80 % im Bereich von 8.000 bis 10.000 Dalton.

25 Die Auftragsmenge an Kollagen-Hydrolysat auf der Innenseite des Schlauches wurde auf die oben beschriebene Weise durch Abschaben ermittelt. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß die obersten Bereiche der Innenseite 120 bis 180 mg Kollagen-Hydrolysat pro Quadratmeter enthalten.

30 Die Raupen wurden dann mit Salami-Brät gefüllt und unter den üblichen Bedingungen mehrere Wochen lang gereift. Nach Ablauf der Reifedauer wurde das Aussehen der Oberfläche der Würste geprüft. Es fanden sich keine braunen Flecken oder sonstigen Verfärbungen auf der weißen Hülle.

Beispiel 2

In einen faserverstärkten Cellulose-Geldarm vom Kaliber 45, der doppelviskosiert war (60 % Viskose außen, 40 % Viskose innen auf der Faserverstärkung) und dessen äußere Cellulosehydrat-Schicht 9 % TiO<sub>2</sub>-Weißpigment  
 5 enthielt, bezogen auf das Gesamtgewicht der regenerierten Cellulose, wurden vor dem Einlauf in den Trockner 6 Liter einer wäßrigen Zusammensetzung mit 4 % Feststoffanteil eingefüllt. Der Feststoff bestand aus 50 % Kollagen-Hydrolysat und 50 % Kollagen-Fasern. Die Zusammensetzung enthielt daneben 3 % an Glyoxal, bezogen auf das Feststoffgewicht. Insgesamt enthielt die  
 10 Zusammensetzung:

	4 %	Kollagen-Hydrolysat (mittleres Molekulargewicht etwa 12.000 Dalton)
	2 %	Kollagen-Fasern
15	0,15 %	Glyoxal (3 %, bezogen auf das Feststoffgewicht)
	3 %	Glycerin und
	6 %	Gluconsäure- $\delta$ -lacton.

Auf die äußere Oberfläche wurde mit einem Walzenantragswerk eine wäßrige  
 20 Zusammensetzung mit ebenfalls 4 % Feststoffanteil (80 % Kollagen-Hydrolysat und 20 % Kollagen-Fasern) und 3 %, bezogen auf das Feststoffgewicht, an Glyoxal als Vernetzer. Insgesamt enthielt die Zusammensetzung

25	3,2 %	Kollagen-Hydrolysat (mittleres Molekulargewicht etwa 6.000 Dalton)
	0,8 %	Kollagen-Fasern
	0,24 %	Glyoxal (3 %, bezogen auf das Feststoffgewicht) und
	3,0 %	Glycerin.

30 Der imprägnierte Schlauch wurde dann in aufgeblasenem Zustand durch den Trockner geführt, wo er auf 8 bis 12 % Restfeuchte getrocknet wurde. Anschließend wurde er auf 16 bis 18 % befeuchtet und zu Raupen gerafft. Die



Auftragsmenge an Kollagen betrug auf der Innenseite in der obersten Schicht 45 mg/m<sup>2</sup>, in der 2. Schicht 35 mg/m<sup>2</sup> und in der 3. Schicht 25 mg/m<sup>2</sup>. Auf der Außenseite betrug die Auftragsmenge 80 mg/m<sup>2</sup> in der obersten Schicht und 60 mg/m<sup>2</sup> in der darunter liegenden 2. Schicht. Die Auftragsmenge wurde, wie  
5 oben beschrieben, anhand von Proben bestimmt, die durch gleichmäßiges Abschaben von jeweils 250 mg Feststoff von einer 5 dm<sup>2</sup> großen Fläche erhalten wurden. Die so imprägnierten Hüllen waren wesentlich weicher als nicht imprägnierte Hüllen. Der durch Cellulase bewirkte Abbau der Cellulose betrug nur noch 4 %, während eine nicht imprägnierte Hülle einen Abbau von 14 %  
10 zeigte. Die Bestimmung der Cellulase-Resistenz erfolgte nach einer standardisierten Methode, bei der cellulolytische Enzyme auf den Darm einwirken und der dadurch bewirkte Gewichtsverlust festgestellt wird. Die Bestimmung erfolgte gravimetrisch. Dazu wurden eine Probe der Hülle mit einer Größe von etwa 100 cm<sup>2</sup> gewaschen bis sie frei von Glycerin war, getrocknet und zerkleinert. Die  
15 Stücke wurde dann mit einer wäßrigen Lösung bedeckt, die aus 5 Gt einer 0,1 %igen wäßrigen Cellulase-Lösung und 95 ml wäßrigem Acetatpuffer (zur Einstellung des pH-Werts auf etwa 5), geschüttelt und anschließend 24 Stunden lang bei 39 °C gelagert. Die Proben wurden danach mit Wasser ausgewaschen, getrocknet (3 Stunden bei 110 °C) und erneut gewogen. Der prozentuale  
20 Gewichtsverlust war dann das Maß für den Cellulaseabbau.

Die Raffraupen wurden dann mit Salamibrät gefüllt. Die Reifung der Würste erfolgte unter üblichen Bedingungen. Die Hülle zeigte im Vergleich zu einer Hülle ohne Imprägnierung eine verbesserte Haftung. Sie ließ sich dennoch problemlos  
25 vom Brät abziehen. Auch nach der Reifedauer waren keine Flecken oder Verfärbungen auf der weißen Außenseite erkennbar.

### Beispiel 3

Verwendet wurde eine mit einer Faserpapiereinlage verstärkte, doppelviskosierte  
30 Cellulosehülle vom Kaliber 39, die in der äußeren Cellulosehydratschicht 9 % Titandioxid-Weißpigment enthielt, bezogen auf das Trockengewicht der gesamten regenerierten Cellulose (innen und außen) und bei deren Herstellung

die Viskose mit 5 % Alginat, 1,5 % eines Copolymers aus Einheiten von N-Vinylpyrrolidon und Ethyl-(2-methacryloyloxy-ethyl)-dimethyl-ammonium-sulfat (das Copolymer ist unter der Bezeichnung ®Gafquat 755N von GAF Chem. Corp. erhältlich) und Calciumstearat vermischt worden war. Alginat und Gafquat wirkten als primäre (nicht auswaschbare) Weichmacher, so daß die Hülle anstelle der sonst üblichen 22 % nur 10 % Glycerin ausreichten. Die Hülle wurde im flachgelegten Zustand auf der Außenseite imprägniert mit einer wäßrigen Zusammensetzung, die einen Feststoffanteil von 4 % aufwies. Der Feststoffanteil setzte sich zusammen aus 80 % Kollagen-Hydrolysat und 20 % Kollagen-Fasern. Die Zusammensetzung enthielt daneben 3 % Glyoxal als Vernetzer, bezogen auf das Feststoffgewicht, sowie 4% Gluconsäure- $\delta$ -lacton und 3 % Glycerin, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

Die Innenimprägnierung erfolgte kurz vor dem Eintritt der Hülle in den Trockner. Dafür wurde eine Zusammensetzung mit ebenfalls 4 % Feststoffanteil verwendet, wobei der Feststoff jeweils zu 50 % aus Kollagen-Hydrolysat und Kollagen-Fasern bestand. Im übrigen enthielt die Zusammensetzung 3 % Glyoxal, bezogen auf das Feststoffgewicht, 5 % Gluconsäure- $\delta$ -lacton und 3 % Glycerin, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

Der Schlauch wurde, wie üblich, in aufgeblasenem Zustand mit Heißluft bis auf einen Feuchtegehalt von 8 bis 12 % getrocknet, sodann auf 16 bis 18 % angefeuchtet und zu Raupen gerafft. Aus der Untersuchung von jeweils 250 mg schweren Proben, die von 5 dm<sup>2</sup> großen Flächen der Innen- bzw. der Außenseite abgeschabt worden waren, ergab sich eine Auftragsmenge von 188 mg Kollagen-Hydrolysat bzw. Hydrolysat plus Fasern pro Quadratmeter außen und 86 mg pro Quadratmeter innen. Die so hergestellte Hülle zeigte eine Permeation von 38 l/m<sup>2</sup> d. Sie war sehr weich und geschmeidig, so daß sie gut verarbeitet werden konnte.

Gefüllt wurde die Hülle mit Salami-Brät. Die Würste wurden mehrere Wochen lang schimmelgereift. Der Schimmel wuchs langsam, gleichmäßig verteilt und

dicht als kurzer „Rasen“. Er haftete dabei fest an der Hülle. Die Hülle zeigte nach der Reifedauer praktisch keine Beschädigungen durch cellulolytisch wirkende Enzyme, die von dem Schimmel gebildet wurden. Die Hülle zeigte aufgrund der Innenimprägnierung einen festen Halt, ließ sich aber dennoch gut abschälen.

5

#### Beispiel 4

Ein mit einer Faserpapier-Einlage verstärkter, doppelviskosierter (40 % Viskose außen, 60 % innen) Cellulosehydrat-Gelschlauch vom Kaliber 45 wurde im flachgelegten Zustand über ein Walzenantragswerk gefahren, wo er mit einer wäßrigen Zusammensetzung beaufschlagt wurde, die 4 % Feststoffanteil aufwies. Der Feststoffanteil setzte sich zusammen aus 80 % Kollagen-Hydrolysat und 20 % Kollagen-Fasern. Des weiteren enthielt die Zusammensetzung 3 % Glyoxal, bezogen auf das Feststoffgewicht, und 3 % Glycerin, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

10

15

Innen wurde der Schlauch in einem ersten Schritt mit Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrin-Harz imprägniert, das als Verankerungsmittel wirkte. Anschließend wurde auf der Innenseite eine PVDC-Dispersion aufgetragen. Die imprägnierte und beschichtete Hülle wurde dann im aufgeblasenen Zustand in einem Heißlufttrockner bis auf eine Feuchte von 8 bis 12 % getrocknet. Sie wurde sodann bis auf 16 bis 18 % befeuchtet und gerafft. Die Auftragsmenge an Kollagen, bestimmt nach dem bereits beschriebenen Verfahren, betrug 56 mg/m<sup>2</sup>. In der darunter liegenden Schicht waren davon noch 78 % des Wertes in der obersten Schicht, in der 3. Schicht noch 77 %. Das zeigte, wie tief das Kollagen-Hydrolysat eingezogen war. Der imprägnierte Schlauch war sehr viel weicher als ein unbehandelter Vergleichsschlauch. Die Raffraupen ließen sich zudem sehr gut weiterverarbeiten.

20

25

#### Beispiel 5

Ein mit einer Faserpapier-Verstärkung versehener, doppelviskosierter (40 % der Viskose wurden außen auf das zum Schlauch geformte Faserpapier, 60 % innen aufgebracht) Cellulosehydrat-Gelschlauch vom Kaliber 48 wurde zunächst

30

- 11 -

vorgetrocknet. Die außen befindliche Cellulosehydratschicht war mit 9 % Titandioxid-Weißpigment, bezogen auf das Gesamtgewicht an regenerierter Cellulose, eingefärbt. Dabei wurde ihm 50 % des Wassers entzogen. Bevor der Schlauch dann in den eigentlichen Trockner einlief, wurde innen ein Volumen von 8 l einer wäßrigen Zusammensetzung eingefüllt, die einen Feststoffanteil von 4 % aufwies. Jeweils die Hälfte des Feststoffs bestand aus Kollagen-Hydrolysat und Kollagen-Fasern. Daneben enthielt die zur Innenimprägnierung eingesetzte wäßrige Zusammensetzung 3 % Glyoxal, bezogen auf das Feststoffgewicht, 6 % Gluconsäure- $\delta$ -lacton und 3 % Glycerin.

10

Um die Außenseite der Hülle zu imprägnieren, wurde diese flachgelegt und mit Hilfe eines Walzenantragswerks mit einer wäßrigen Zusammensetzung gemäß Beispiel 3 beaufschlagt. Überschüssige Flüssigkeit wurde mit einem Walzenpaar abgequetscht. Der Schlauch wurde dann im aufgeblasenen Zustand durch einen Heißlufttrockner geführt, wo er auf eine Endfeuchte von 8 bis 12 % getrocknet wurde. Anschließend wurde er auf 16 bis 18 % Feuchte gebracht und zu Raupen gerafft. Die fertige Hülle war innen mit 150 mg Kollagen-Hydrolysat pro Quadratmeter in der obersten Schicht, 60 mg/m<sup>2</sup> in der darunter liegenden Schicht und 25 mg/m<sup>2</sup> in der 3. Schicht imprägniert (Bestimmung wie beschrieben). Außen wurden 140 mg Kollagen-Hydrolysat in der obersten Schicht und 70 mg/m<sup>2</sup> in der 2. Schicht gefunden.

15

20

25

Die so konfektionierte Hülle wurde mit Salami-Brät gefüllt. Nach der üblichen Reife zeigte die Hülle noch eine gute Haftung am Wurstbrät, ließ sich aber dennoch problemlos abziehen.

-.-.-

Patentansprüche

1. Doppelviskosierter Cellulose-Faserdarm mit einer pigmentierten äußeren und einer imprägnierten inneren Cellulosehydratschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung der inneren Cellulosehydratschicht ein Kollagen-Hydrolysat umfaßt.  
5
2. Cellulose-Faserdarm gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Cellulosehydratschicht mit mindestens einem Weißpigment, bevorzugt mit Titandioxid-Pigmenten, pigmentiert ist.  
10
3. Cellulose-Faserdarm gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kollagen-Hydrolysat ein Molekulargewicht von 3.000 bis 30.000 Dalton, bevorzugt von 3.500 bis 25.000 Dalton, besonders bevorzugt von 4.000 bis 12.000 Dalton, jeweils bestimmt durch Gelpermeations-Chromatographie, aufweist.  
15
4. Cellulose-Faserdarm gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kollagen-Hydrolysat mit Hilfe eines Vernetzers kovalent an das Cellulosehydrat gebunden ist.  
20
5. Cellulose-Faserdarm gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung zwischen Kollagen-Hydrolysat und Cellulosehydratschicht erreicht wird durch mindestens eine niedermolekulare Verbindung mit 2 oder mehr reaktiven Gruppen, die kovalente Bindungen zwischen dem Kollagen-Hydrolysat und der Cellulose herstellen kann.  
25
6. Cellulose-Faserdarm gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer 2 oder mehr Carbaldehyd-Gruppen aufweist, wobei Glyoxal, Glutardialdehyd, Bernsteinsäuredialdehyd und Zuckerdialdehyde bevorzugt sind, oder daß er ein epoxidiertes Leinöl, ein Dialkylketen oder Tannin ist.  
30

7. Cellulose-Faserdarm gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er auf der äußeren und/oder der inneren Oberfläche Kollagenfasern aufweist.
- 5
8. Cellulose-Faserdarm gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, das die innere Cellulosehydratschicht zusätzlich mit Gluconsäure- $\delta$ -lacton imprägniert ist.
- 10
9. Cellulose-Faserdarm gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Gluconsäure- $\delta$ -lacton 1,0 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 5,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht der inneren Cellulosehydratschicht.
- 15
10. Verfahren zur Herstellung eines Faserdarms gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritt umfaßt:
- 20
- Bereitstellen eines doppelviskosierten Cellulose-Faserdarms, dessen äußere Cellulosehydratschicht pigmentiert ist, wobei sich der Cellulose-Faserdarm bevorzugt noch im Gelzustand befindet,
  - Aufbringen einer wäßrigen Zusammensetzung, die Kollagen-Hydrolysat, gegebenenfalls auch Kollagen-Fasern und/oder Gluconsäure- $\delta$ -lacton enthält, auf die innere und/oder äußere

25

  - Oberfläche des Faserdarms,
  - Trocknen des Cellulose-Faserdarms und
  - gegebenenfalls Konfektionieren des Cellulose-Faserdarms.
- 30
11. Verwendung des Cellulose-Faserdarms gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als künstliche Wursthülle, bevorzugt für Rohwurst, wie Salami.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2006/008863

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 103 60 610 A1 (KALLE GMBH & CO KG [DE]) 14 July 2005 (2005-07-14) paragraphs [0001], [0012], [0015] - [0017], [0020]; claim 1	1-11
Y	DE 40 02 083 A1 (HOECHST AG [DE]) 1 August 1991 (1991-08-01) column 6, lines 40-49	1-11
A	US 4 142 013 A (HAMMER KLAUS-DIETER ET AL) 27 February 1979 (1979-02-27) column 1, lines 12-20 page 1, lines 33-44 page 2, lines 15-22 page 7, lines 14-17	1, 10, 11
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2006

Date of mailing of the international search report

16/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kock, Soeren

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/008863

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 087 241 A1 (DEVRO INC [US]) 31 August 1983 (1983-08-31) page 4, lines 10-23 -----	1,10,11
A	EP 0 286 026 A1 (HOECHST AG [DE]) 12 October 1988 (1988-10-12) abstract -----	1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/008863

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10360610	A1	14-07-2005	EP 1703798 A1 WO 2005063027 A1	27-09-2006 14-07-2005
DE 4002083	A1	01-08-1991	AT 142670 T CA 2034020 A1 EP 0460348 A2 FI 910343 A JP 4213336 A US 5096754 A	15-09-1996 26-07-1991 11-12-1991 26-07-1991 04-08-1992 17-03-1992
US 4142013	A	27-02-1979	NONE	
EP 0087241	A1	31-08-1983	CA 1213774 A1 DE 3363328 D1 DK 51783 A IE 53840 B1 NO 830412 A US 4500574 A	11-11-1986 12-06-1986 10-08-1983 15-03-1989 10-08-1983 19-02-1985
EP 0286026	A1	12-10-1988	CA 1324288 C DE 3711712 A1 FI 881561 A JP 63269941 A	16-11-1993 27-10-1988 08-10-1988 08-11-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/008863

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
A22C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 103 60 610 A1 (KALLE GMBH & CO KG [DE]) 14. Juli 2005 (2005-07-14) Absätze [0001], [0012], [0015] - [0017], [0020]; Anspruch 1	1-11
Y	DE 40 02 083 A1 (HOECHST AG [DE]) 1. August 1991 (1991-08-01) Spalte 6, Zeilen 40-49	1-11
A	US 4 142 013 A (HAMMER KLAUS-DIETER ET AL) 27. Februar 1979 (1979-02-27) Spalte 1, Zeilen 12-20 Seite 1, Zeilen 33-44 Seite 2, Zeilen 15-22 Seite 7, Zeilen 14-17	1,10,11

-/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. November 2006	16/11/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Kock, Soeren

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/008863

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 087 241 A1 (DEVRO INC [US]) 31. August 1983 (1983-08-31) Seite 4, Zeilen 10-23 -----	1,10,11
A	EP 0 286 026 A1 (HOECHST AG [DE]) 12. Oktober 1988 (1988-10-12) Zusammenfassung -----	I

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/008863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 10360610	A1	14-07-2005	EP 1703798 A1 WO 2005063027 A1	27-09-2006 14-07-2005
DE 4002083	A1	01-08-1991	AT 142670 T CA 2034020 A1 EP 0460348 A2 FI 910343 A JP 4213336 A US 5096754 A	15-09-1996 26-07-1991 11-12-1991 26-07-1991 04-08-1992 17-03-1992
US 4142013	A	27-02-1979	KEINE	
EP 0087241	A1	31-08-1983	CA 1213774 A1 DE 3363328 D1 DK 51783 A IE 53840 B1 NO 830412 A US 4500574 A	11-11-1986 12-06-1986 10-08-1983 15-03-1989 10-08-1983 19-02-1985
EP 0286026	A1	12-10-1988	CA 1324288 C DE 3711712 A1 FI 881561 A JP 63269941 A	16-11-1993 27-10-1988 08-10-1988 08-11-1988