

(12) **PATENTSKRIFT**

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.: **A 23 L 1/05** **C 08 L 5/00**

(21) Patentansøgning nr: **PA 1985 05794**

(22) Indleveringsdag: **1985-12-13**

(24) Løbedag: **1985-12-13**

(41) Alm. tilgængelig: **1986-06-15**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2002-02-25**

(30) Prioritet: **1984-12-14 GB 8431699**

(73) Patenthaver: **Mars G.B. Limited, 143-149 Fenchurch Street, London EC 3M 6BN, Storbritannien**

(72) Opfinder: **Colin T. Prest, Holly Cottage, Penn Lane, Stathern, Nr. Melton Mowbray, Leic, estershire, Storbritannien**
Keith Buckley, 2 Baldocks Lane, Melton Mowbray, Leicestershire, Storbritannien

(74) Fuldmægtig: **Chas. Hude A/S, H.C. Andersens Boulevard 33, 1780 København V, Danmark**

(54) Benævnelse: **Gelerbart materiale samt vandigt, gelerbart system der omfatter materialet**

(56) Fremdragne publikationer:
Ingen

(57) Sammendrag:

Et gelerbart materiale omfatter (1) gellan, (2) xanthangummi og (3) en galactomannan- og/eller glucomannangummi, der er i stand til at danne en gel i kombination med xanthangummi, fortrinsvis carob-, tara-, kassia- eller konjacgummi. Forholdet gellan:xanthan; gellan:galactomannan eller glucomannan og xanthan:galactomannan eller glucomannan ligger fortrinsvis i området fra 5:1 til 1:5. I et vandigt gelerbart system indgår gummiblandingen fortrinsvis i en samlet mængde fra 0,1 til 5 vægt% beregnet på den vandige fases vægt.

Den foreliggende opfindelse angår et gelerbart materiale, der er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del angivne samt et vandigt, gelerbart system, der er ejendommeligt ved det i krav 11's kendetegnende del anførte.

5

Opfindelsen angår således gelsystemer og især spiselige gelsystemer, der kan anvendes f.eks. i produkter, som indtages af dyr.

10

Det mikrobielle polysaccharid, der fås fra *Pseudomonas elodea* fremstilles kommercielt af Kelco Corporation og markedsføres under handelsbetegnelsen Gellan. Fremstillingen af polysaccharidet og dets struktur er beskrevet i EP-A-0012552.

15

Gellan er i handelen både som dets naturlige (fuldstændigt acetylerede) form og i fuldstændigt eller delvis deacetyleret form. I forbindelse med den foreliggende patentansøgning anvendes betegnelsen "høj acetylgellan" for den fuldstændigt acetylerede naturlige form og "lav acetylgellan" for de fuldstændigt eller delvis deacetylerede former.

20

Svage, men elastiske vandige geler kan fremstilles af høj acetylgellan. Faste, men skøre vandige geler, der kan sammenlignes med dem, der kan opnås af agar eller carrageenan, kan fremstilles af lav acetylgellan, og jo lavere acetylholdet er, jo større er gelens styrke og skørhed. Deacetylering i kun ringe omfang, f.eks. 15%, har signifikante indvirkninger på gelens styrke og skørhed. Til mange formål er det imidlertid ikke ønskeligt med en skør gel, og der kræves en kraftig elastisk gel med en struktur, der kan sammenlignes med den, der fremstilles med gelatine.

25

30

Det er velkendt, at medens visse polysaccharidgummier kan anvendes til at danne geler, vil andre ikke danne geler alene. Visse kombinationer af polysaccharidgummier har imidlertid vist sig at danne geler, selv om en eller flere af gummierne ikke vil danne en gel alene. En synergistisk virkning er blevet

35

påvist med visse polysaccharidgummier, hvorved der ved til-
sætning af en ikke-gelerende gummi til en gelerende gummi
opnås en signifikant forøgelse af gelstyrken. Geler kan også
fremstilles af visse kombinationer af gummier, hvor ingen
5 af de enkelte gummier vil danne geler. På denne måde kan kom-
binationer af polysaccharidgummier eller polysaccharid-
gummier med andre geleringsmidler danne geler med ønskelige
strukturer og/eller styrke. Carob-gummi, dvs. johannesbrød-
trægummi, vil ikke gelere i sig selv, men vil i kombination
10 med agar eller carrageenan danne en langt stærkere og mere
elastisk gel, end man kan opnå med agar eller carrageenan
alene. Desuden vil xanthangummi ikke danne en gel alene, men
en kombination med visse galactomannangummier, såsom carob-,
tara- og kassiagummi, som heller ikke vil danne geler alene,
15 danne nyttige geler. Glucomannangummier vil danne termo-irre-
versible geler under kraftigt alkaliske betingelser. I kombi-
nation med xanthangummi kan der imidlertid dannes kraftigt
termoreversible geler under neutrale til sure betingelser.

20 Det fremgår af litteraturen, at kombinationer af gellan med
små mængder af andre gummier, såsom xanthan-, guar- eller
carobgummi vil reducere syneresen i en gel, men der ses ikke
nogen udpræget forbedring af gelens styrke eller struktur.
I EP-A-0154510 anføres, at det eneste geleringsmiddel, som
25 giver en synergistisk forøgelse af gelstyrken, når den anvendes
i kombination med gellan, er gelatine. I dette patentskrift
anføres det, at mange geleringsmidler blev afprøvet af ansøgerne
i kombination med gellan for at forsøge at opnå en synergistisk
forøgelse af gelstyrken, herunder carrageenan, carobgummi,
30 natriumalgenat, majsstivelse og pectin. Blandt disse gav kun
carrageenan en ringe forøgelse af gelstyrken, men det antoges,
at dette først og fremmest skyldtes, at nærværelsen af for-
skellige salte i carrageenanen påvirkede geleringen af gellan
frem for carrageenanet selv. Alle de andre afprøvede midler
35 reducerede gelstyrken. Virkningen med gelatine blev desuden
kun set med lav acetylgellan.

Opfindelsen er baseret på den opfindelse, at tertiære kombinationer af (1) gellan , (2) xanthangummi og (3) en galactomannan- og/eller glucomannangummi, som vil danne en gel i kombination med xanthangummi, giver meget stærke, elastiske geler.

5

Galactomannangummien er fortrinsvis carobgummi, taragummi eller kassia gummi, selv om en hvilken som helst anden galactomannangummi, som i kombination med xanthangummi vil give en gel, kan anvendes. Glucomannangummier, som kan anvendes, er fortrinsvis dem, som findes i en Amorphophallusart og specielt A. Rivieri og dets variateter, der ofte betegnes som A. Konjac, A. Oncophyllus, A. Variabilis, A. Bulbifera og A. Blumeii. Den foretrukne glucomannan fra en Amorphophallusart er konjacgummi, som findes i f.eks. A. Konjac.

15

Gellanen, der anvendes ifølge opfindelsen, kan være enten høj eller lav acetylgellan, men er fortrinsvis en lav acetylgellan, der er enten helt eller delvis deacetyleret. Delvis deacetyleret gellan har fortrinsvis mindst 20% og bedst mindst 50% af acetylgrupperne fjernet.

20

Den samlede mængde af gummier i gelen er fortrinsvis fra 0,1 til 5 vægt% beregnet på vægten af den vandige fase, og forholdene gellan:xanthangummi, galactomannan- eller glucomannangummi:xanthan og gellan:galactomannan eller glucomannangummi ligger hvert fortrinsvis i intervallet fra 5:1 til 1:5. Særligt gode geler har vist sig at blive dannet ved et forhold gellan:xanthangummi, carob- eller kassia- eller konjakgummi i intervallet fra 1:1 til 2:1 til 2 og især ca. 1:1,5:1,5. Hvor der anvendes taragummi er en noget højere mængde ønskelig, og det foretrukne forhold mellem gummier er 1:1,5:2 til 3.

30

Gelerne kan fremstilles i både det alkaliske og sure område. Til anvendelse i nydelsesmidler og foderstoffer fremstilles gelerne fortrinsvis inden for det neutrale til sure område (pH 3-8). Hvis gelen skal dannes i et varmesteriliseret produkt, er det ønskeligt at holde gelens pH-værdi over ca. 6, især

35

når der indgår en galactomannan på grund af, at galactomannan-gummierne ved mere sure pH-værdier er tilbøjelige til at blive nedbrudt ved opvarmning. Hvis gelen skal anvendes i et produkt, som ikke skal underkastes højtemperatursterilisering, kan
5 pH-værdien gå ind i det sure område, f.eks. ned til ca. pH-værdi 3.

Gellanen og andre gummier kan anvendes i rensset eller naturlig form afhængig af den påtænkte anvendelse af gelen. I de tilfæl-
10 de, hvor gennemsigtighed er vigtig, anvendes fortrinsvis den rensede form af gummien, men til andre anvendelser, hvor man kan tolerere den uklarhed, som indføres ved nærværelse af urenheder, kan de urene former af gummierne anvendes.

Geleringssystemerne ifølge opfindelsen er særligt egnede i
15 nydelsesmidler og foderstoffer, såsom konfektvarer, f.eks. vand- og mælkebaserede frugtgeler, konfekt, kæledyrsfoder, glassur og lignende og specielt i pasteuriserede eller steriliserede produkter, men kan også anvendes til mange andre formål,
20 hvor der er behov for en meget kraftig elastisk gel, såsom luftforfriskende midler, tandpasta og vævskulturmedier.

De følgende eksempler belyser opfindelsen. I eksemplerne betyder
25 L.A. lav acetyl og H.A. høj acetyl. Den i eksemplerne anvendte lav acetylgellan er i alt væsentligt acetylfri. Høj acetylgellanen er, som tidligere anført, den naturlige gummi.

EKSEMPEL 1

30 Forskellige kombinationer af gummier, som angivet i tabel 1, blev dispergeret i et blandet fosfatpuffersystem med pH-værdi 6,6 ved stuetemperatur, og dispersionen blev kogt i 15 minutter for at opløse gummierne. Opløsningen blev derpå
overført til 75 x 215 mm beholdere, som blev lukket varme
35 for at udelukke luft. Beholderne blev steriliseret i en damp-autoklav ved 127°C i 59 minutter. Opløsningerne blev hældt i petriskåle, medens de stadig var varme, og fik lov til at

afkøle natten over, før deres brudstyrke og elasticitet blev afprøvet under anvendelse af en Instron (registereret varemærke) Food Tester 1140, der var forsynet med et pressestempel med en diameter på 27 mm.

5

Tabel 1

	Gummier	Koncentration (%)	Brudstyrke (g)	Elasticitet (mm)
10	L.A. Gellan	0,3	161	4,9
	L.A. Gellan)	0,3		
	Carob)	0,45	169	5,7
15	L.A. Gellan)	0,3		
	Xanthan)	0,45	132	6,9
	Carob)	0,45		
	Xanthan)	0,45	784	8,7
20	L.A. Gellan)	0,3		
	Carob)	0,45	1248	7,3
	Xanthan)	0,45		
	H.A. Gellan)	0,3	47,2	5,99
	H.A. Gellan)	0,3		
25	Carob)	0,45	818	7,62
	Xanthan)	0,45		
	L.A. Gellan)	0,3		
	Xanthan)	0,45	1181	6,85
	Kassia)	0,45		
30	L.A. Gellan)	0,3		
	Xanthan)	0,45	1106	6,95
	Tara)	1,1		

35

EKSEMPEL 2

Gummier blev dispergeret og behandlet i et blandet phosphat-puffersystem ved pH-værdi 6,1, som beskrevet i eksempel 1.

5 Resultaterne er vist i tabel 2.

Tabel 2

10	Gummier	Koncentration (%)	Brudstyrke (g)	Elasticitet (mm)
	Konjac)	0,45		
	Xanthan)	0,45	253	9,5
15	L.A. Gellan)	0,3		
	Konjac)	0,45	120	5,5
	L.A. Gellan)	0,3		
	Konjac)	0,45	559	7,2
	Xanthan)	0,45		

20

EKSEMPEL 3

Kæledyrprodukter blev fremstillet i beholdere, idet recepten indeholdt ca. 50% kød og 50% sovs. Kødet bestod af en blanding af lunger, kallun og forskelligt affald, afskåret kød og muskel-

25 kød. Sovsen indeholdt gummier, farvestoffer, salte og vand. Produkterne blev steriliseret i en dampopvarmet autoklav ved 129°C i 59 minutter. Efter afkøling blev beholderne åbnet og undersøgt med hensyn til ekstern gelkvalitet, og der blev

30 foretaget bestemmelse af kødpakkestyrken (meat pack strenght).

Tabel 3

	Gummier	Konc. %	Gelkvaliteter	Pakkekvaliteter
5	L.A. Gellan)	0,2	Meget svag, blød, skør	Blød, brydes let op
	L.A. Gellan)	0,3	Næsten fast, meget skør	Fast, skør
	L.A. Gallan)	0,4	Fast, meget skør	Tør, fast
10	Carob)	0,3	Næppe nogen synlig gel	Netop selvberende
	Xanthan)	0,3	Blød, slimet	fromage/blancmange- lignende udseende
	Carob)	0,3	Rimelig fast, elastisk	Rimelig fast, elastisk
	Xanthan)	0,3		
	L.A. Gellan)	0,2		
15	Carob)	0,3		
	Xanthan)	0,3	Rimelig fast, elastisk	Meget fast, temmelig skør
	L.A. Gellan)	0,4		
	Xanthan)	0,4	Meget blød, elastisk	Meget fromageagtig, blød sammenhængende elastisk
20	Konjac)	0,4	slimet	
	Xanthan)	0,3		
	Konjac)	0,3	Blød, elastisk	Lidt blød, elastisk
	L.A. Gellan)	0,2		
25	Xanthan)	0,4	Lidt blød, rimelig elastisk	Rimelig fast, elastisk
	Konjac)	0,4		
	L.A. Gellan)	0,4		
	Tara)	0,7	Rimelig fast, elastisk	Rimelig fast, elastisk
30	Xanthan)	0,3		
	L.A. Gellan)	0,2		
	Kassia)	0,3	Rimelig fast, elastisk	Rimelig fast, elastisk
	Xanthan)	0,3		
35	L.A. Gellan)	0,2		

EKSEMPEL 4

Frugtkonfekt, der blev fremstillet under anvendelse af følgende formulering ved en pH-værdi på 4-4,5:

5

	Vand	85,61%
	Sukker	13,00%
	Citronsyre	0,85%
	L.A. Gellan	0,12%
10	Xanthan	0,18%
	Carob	0,18%
	Orange aroma	0,05%
	Farvning	
	F D og C gul nr. 6	0,0096%
15	F D og C rød nr. 2	0,0004%

Gelen var fast og elastisk og havde en tilfredsstillende struktur svarende til konfekt-"flask" fremstillet ved anvendelse af konventionelle geleringsmidler.

20

5

10

15

20

P a t e n t k r a v .

25

1. Gelerbart materiale, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter en blanding af (1) gellan, (2) xanthangummi og (3) en gallactomannan- og/eller glucomannangummi, der er i stand til at danne en gel med xanthangrummi, og at mængden af gellan er mindre end 50 vægt% i forhold til materialets samlede vægt.

30

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter en glucomannangummi, hvori glucomannangummien er en glucomannan, der er afledt af en Amorphophallusart.

35

3. Materiale ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at glucomannangummien er konjakgummi.

4. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter galactomannangummi, og at galactomannangummien er carobgummi, taragummi eller kassiagummi.

5 5. Materiale ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at gellanen er en lavacetyl-gellan.

10 6. Materiale ifølge ethvert af kravene 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet gellan:xanthan; gellan:galactomannan eller glucomannan samt xanthan:galactomannan eller glucomannan hvert især ligger i området fra 5:1 til 1:5.

15 7. Materiale ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter gellan, xanthangummi og carob-, kassia- eller konjakk-gummi i et forhold, der ligger i området fra 1:1 til 2:1 til 2.

20 8. Materiale ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter gellan, xanthangummi og carob-, kassia- eller konjakk-gummi i et forhold på i alt væsentligt 1:1,5:1,5.

25 9. Materiale ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter gellan, xanthangummi og taragummi i et forhold i området fra 1:1 til 2:2 til 3.

10. Materiale ifølge ethvert af kravene 1 til 7, k e n d e t e g n e t ved, at gellanen og andre gummier indgår i materialet i naturlig form.

30 11. Vandigt, gelerbart system, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter et materiale ifølge ethvert af kravene 1-8 i en samlet mængde fra 0,1 til 5 vægt% på den vandige fase.