



**NORGE**

[NO]

STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 138055

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> A 23 B 4/10

(21) Patentsøknad nr. 740990

(22) Inngitt 20.03.74

(23) Løpedag 20.03.74

(41) Alment tilgjengelig fra 19.11.74

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.03.78

(30) Prioritet begjært 17.05.73, 15.03.74, Forbundsrepublikken Tyskland,  
P 23 24 936, P 24 12 426

(54) Oppfinnelsens benevnelse Middel til fremstilling av glassklare  
overtrekk på kjøtt- og pølsevarer,  
omfattende acetylerert monoglycerid og  
cellulosepropionat.

(71)(73) Søker/Patenthaver M. & H. STEMLER GMBH,  
Konrad Adenauer Ufer 35,  
D-5000 Köln 1,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner MATHIAS STEMLER, Köln,  
HEINZ STEMLER, Köln,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig A/S Bergen Patentkontor, Bergen.

(56) Anførte publikasjoner BRD off. skrift nr. 2030429 (53h 1/01, A 23 d 5/00)  
US patent nr. 3000748 (106-180), 3471303-4 (99-166)

Den foreliggende oppfinnelse vedrører et middel til fremstilling av glassklare overtrekk på røkte kjøtt- og pølsevarer, omfattende acetyllert monoglycerid og cellulosepropionat.

Fra DAS 1.178.539 er det kjent et løsningsmiddelritt beskyttelsesovertrekk, særlig for næringsmidler, på basis av acylglycerider med tilsetning av celluloseestre.

Som acylglycerider foreslåes det di- eller trisubstituerte, for eksempel 2,3-diacetylmonooljesyreglycerid. Som foretrukne celluloseestre angis det estre av celluloseacetobutyrate. Smørsyreresten kan blant annet også erstattes med propionsyreresten. Når det gjelder polymerisasjonsgraden for disse celluloseestre fremheves det at celluloseestre med viskositeter på minst 0,25 til 35 sekunder anvendes. For celluloseestre med et innhold av 10 til 20% acetyl foretrekkes det celluloseestre med viskositeter i området på fra 15 til 30 sekunder. Disse viskositeter måles ifølge ASTM-metoden (D-871-48) i en 20 prosentig løsning av polymeren i aceton ved 25°C. Som særlig fordel med dette løsningsmiddelfrie middel for beskyttelsesovertrekk sies det at det på grunn av dets særlige fysikalske egenskaper lettvisnt kan anbringes ved hjelp av varmsprøyting.

Fra tysk Offenlegungsschrift 2.030.429 er det likeledes kjent smeltbare overtrekk for næringsmidler og farmasøytiske preparater på basis av glycerider som i smeltet form gir lave viskositeter. Disse glycerider omfatter minst acetyl- eller propionatgruppen og minst én alkanoylgruppe med 16 - 24 karbonatomer.

De kjente smelteovertrekk tilfredsstillter i mange henseender ikke lenger de høye krav som kjøperen idag når det gjelder utseende og holdbarhet stiller til kjøttvarer som er utstyrt med et overtrekk. Det skal bare nevnes at utseendet til mange beskyttelsesovertrekk som betegnes gjennomsliktig, lar noe tilbake å

ønske, og det er et faktum at de kjente beskyttelsesovertrekk gjør enhver luktfornemmelse umulig.

For fremstilling av overtrekk på næringsmidler anvendes det ifølge US-patentskrift 3.000.748 et middel som er fremstilt ved å løse opp et celluloseesterbutyrat i en smelte av et ufullstendig acetylerert monoglycerid. Ufullstendig acetylerede monoglycerider er ved romtemperatur voksaktige stoffer med et smeltepunkt på 39-47°C. Som celluloseester blir det ifølge nevnte US-patentskrift særlig anbefalt celluloseacetobutytrat, men også cellulosepropionat skal være brukbart. Før anvendelse av midlet må dette igjen oppvarmes til en så høy temperatur at det blir helt flytende. Overtrekkingen foregår ved sprøyting eller dyping, hvoretter det overtrukne næringsmiddel igjen må avkjøles så mye at smelten går over i fast tilstand. Overtrekkingen av næringsmidlene foregår således alltid ved en høyere temperatur, noe som medfører fare for at ved overtrekking av kjøttvarer kan fargetone og fargelyshet, smak, lukt, konsistens og saftighet, som er avhengig av vannbinding og fettinnhold, påvirkes i ugunstig retning.

Fra US-patentskrift 3.471.304 er det kjent et overtrekksmiddel for næringsmidler som består av en celluloseester, et glycerid og et metallsalt av en fettsyre. Som eksempel på glycerid er det i alle eksempler angitt "Myvacet 5-00". Dette er som det fremgår av eksempel 1 og av hovedkravet et diglycerid som bare er acetyleret opptil 50%. Midlet blir slik det fremgår av eksemplene 1, 2 og 3 anvendt i smeltet tilstand. Ifølge eksempel 4 anvendes det som løsningsmiddel kloroform, og løsningen blir anvendt ved en temperatur på 52,8°C. At anvendelsen av kloroform og en temperatur på over 50°C ikke kan være fordelaktig for varen som skal behandles er innlysende, bortsett fra kloroforms bedøvende virkning. Når det ifølge dette patentskrift må anvendes kloroform som løsningsmiddel, kan det ikke ha vært nærliggende å finne et løsningsmiddel for et egnet overtrekksmiddel som er sammensatt av et glycerid og en celluloseester, særlig med tanke på at en og samme celluloseester kan ha forskjellig løselighet avhengig av forestringsgraden og at en blanding av celluloseester og et bestemt glycerid gjør problemet enda større. Anvendelsen av løsninger har den ytterligere fordel at det på lettere måte kan behandles større mengder varer enn ved anvendelse av smelter.

Det har ifølge oppfinnelsen vist seg at det med et middel

som er kjennetegnet ved at det består av en løsning som inneholder 20-50 vektspersent av et høyviskøst cellulosepropionat med en viskositet (20 persentig i aceton, målt i sekunder ifølge ASTM D 871 - 56) på 15-95 P, 80-50 vektspersent av et fullstendig acetyllert, destillert monoglycerid med jodtall på 40-70, samt, beregnet av propionatet, den 2,5-4,5-doble mengde aceton som løsningsmiddel er mulig å fremstille et overtrekk med overraskende og gunstige egenskaper.

Ifølge et utførelseseksempel av oppfinnelsen kan løsningen inneholde 51-75 vektspersent av cellulosepropionatet og 49-25 vektspersent av monoglyceridet.

Når cellulosepropionatet har en viskositet på 15-50 P foreligger løsningsmidlet beregnet av propionatet fortrinnsvis i den 2,5-3,5-doble mengde.

Når cellulosepropionatet har en viskositet på 50-95 P, foreligger løsningsmidlet fortrinnsvis, beregnet av propionatet, i den 3,5-4,5-doble mengde.

Av handelsvanlige cellulosepropionater er det med en viskositet på 15-95 foretrukket at dette produkt er et hvitt, finkornet pulver med følgende parametre:

Acetylinnhold	ca 3,6%
Acetylinnhold beregnet som eddiksyre	ca 5,0%
Butyrylinnhold	ca -
Butyrylinnhold beregnet som smørsyre	ca -
Propionylinnhold	44,8%
Propionylinnhold beregnet som propionsyre	ca 58,0%
Hydroksylinnhold	1,75%
Sp.v. ved 20°C	ca 1,22
Romvekt	ca 300 g/l
Romvolum	ca 3,3 l/kg
Varmestabilitet	ca 220°C
Smelteintervall	ca 200-220°C

Dette propionat er løselig i mange organiske løsningsmidler, for eksempel i aceton, metyletylketon, metylacetat, etylacetat, butylacetat, metylglykol samt etylglykol.

Eksempler på destillerte, fullstendig acetyllerte monoglycider med jodtall på ca 40-70, som er særlig anvendbare for formålet ifølge den foreliggende oppfinnelse, er angitt i det etterfølgende.

138055

4

Destillert, fullstendig acetyleret monoglycerid, som er utvunnet av beste svinefett og som har følgende parametre:

Fysikalske egenskaper

Utseende	klar, nesten fargeløs, væskeformet
Størkningspunkt	ca 8°C
Brytningsindeks	1447 (40°C) 1443 (50°C)
Viskositet	ved +20°C 50 cPs ved +50°C 19 cPs
Sp.v.	ved +20°C 0,99 ved +50°C 0,96

Kjemiske egenskaper

Jodtall	42
Forsåpningstall	380
% Monoglycerid	0-2
Reichert-Meissel-tall	145
Syretall	< 4
Peroksydtall	< 2

Destillert, fullstendig acetyleret monoglycerid som er utvunnet av delvis hydrert vegetabilsk olje og som har følgende parametre:

Fysikalske egenskaper

Utseende	klar, nesten fargeløs væske
Størkningspunkt	ca 7°C
Brytningsindeks	1447 (40°C)
Viskositet	ved +20°C 56 cPs ved +50°C 19 cPs
Sp.vekt	ved +20°C 0,98 ved +50°C 0,96

Kjemiske egenskaper

Jodtall	44
Forsåpningstall	380
% Monoglycerid	0-2
Reichert-Meissel-tall	146
Syretall	< 4

Destillert, fullstendig acetyleret monoglycerid som er ut-

vunnet av linolje og som har følgende egenskaper:

Fysikalske egenskaper

Utseende	klar, meget svakt gulfarget væske
Størkningspunkt	ved ca +1°C
Brytningsindeks	1451 (40°C)
Viskositet	ved +20°C 47 cPs
	ved +50°C 18 cPs
Sp.vekt	ved +20°C 0,98
	ved +50°C 0,96

Kjemiske egenskaper

Jodtall	70
Forsåpningstall	380
% Monoglycerid	0-2
Reichert-Meissel-tall	145
Syretall	< 4

Som eksempel på en løsning skal følgende sammensetning angis:

- 16 vektsdeler cellulosepropionat med en viskositet i P,
- 20 prosentig i aceton, på 53,
- 24 vektsdeler fullstendig acetyleret monoglycerid fra svinefett,
- 64 vektsdeler aceton.

Av de løsningsmidler som ville kunne være tenkbare for oppfinnelsen er aceton fordelaktig fordi det fordamper fullstendig slik at det ikke engang blir tilbake de minste spor av lukt.

På grunn av de mange så radikalt forskjellige kjøtt- og pølsevarer er det umulig på forhånd å angi eksempler for alle disse varer, dette er for øvrig også overflødig, idet det for fagmannen på området ikke er noen vanskelighet ved forsøk å frembringe den mest fordelaktig sammensatte løsning for hver kjøtttype. Neddykkningen i løsningen for å overtrekke kjøttvarer foregår ved romtemperatur på kjent måte.

Løsninger med det ovenfor angitte høyere innhold på 51-75 vektsdeler av cellulosepropionatet og det lavere innhold 49-25 vektsdeler av monoglyceridet er særlig egnet for fremstilling av overtrekk på kjøttvarer som lagres kaldt.

De oppnådde overtrekk er glassklare, tynne som hud, og de lar seg lett vint trekke av kjøttvaren igjen. De har dessuten den bemerkelsesverdige egenskap at de har begrenset permeabilitet for vanddamp. Overtrekkene ifølge oppfinnelsen hindrer dessuten ikke gjennomgang av luktstoffer slik at kjøperen, slik han er vant til, kan kontrollere varen ikke bare med øynene, men også med nesen. Kjøperen kan altså kontrollere kjøttvarens naturlige beskaffenhet.

Overtrekkene tillater dessuten et molekylært gassutbytte hvorved kjøttets pH-verdi stabiliseres, noe som på sin side er avgjørende for kjøttvarens holdbarhet. Overtrekket er dessuten kokebestandig til ca +100°C og kuldebestandig til ca -40°C uten at kjøttvaren skades. Overtrekkene er særlig støt- og slagfaste, noe som er viktig særlig for transport og ukyndig behandling av kjøttvaren av ufaglært personale. Overtrekkene stenger lys ute og nedsetter dets virkning og beskytter også kjøttvarene mot mikrobepitte og mot oksydasjon slik at den naturlige kjøttfarge bibeholdes.

Med overtrekkene kan man derved oppnå følgende fordeler: forlenget bibehold av en biologisk perfekt tilstand for den omgitte kjøttvare, særlig dennes friskhet, farge, aroma (relative aromamøking) og stabilisering av det ønskete pH-området ved kjøttmødningen. Ved stabilisering oppnås en vesentlig forlengelse av den optimale virksomhet for kjøtttegne enzymer for oppnåelse av høyeste lekkerhet og tyggbarhet uten tyggerester.

Ifølge kjente fremgangsmåter ble totalalkimantallene og pH-verdien for henholdsvis et ubehandlet kjøttstykke og et kjøttstykke som var utstyrt med et overtrekk ifølge oppfinnelsen bestemt. Forsøksresultatene er oppført i det etterfølgende.

Første kontroll: 7 dager etter slaktingen,  
4 dager etter fremstilling av overtrekket.

Kontrollprøve		Overtrukket kjøttstykke
pH-verdi	5,6 (Rand og kjerne)	5,5 (Rand og kjerne)
Kimtall/g	10 <sup>2</sup> (Laktobasiller, gjær)	10 <sup>1</sup> (Mikrokokker)

Andre kontroll: 11 dager etter slaktingen,  
8 dager etter fremstilling av overtrekket.

Kontrollprøve		Overtrukket kjøttstykke	
pH-verdi	5,4 (Rand og kjerne)	5,5 (Rand og kjerne)	
Kimtall/g	$10^4$ (Pseudomonader, aerobe sporedannere; mikrokokker, laktobasiller)	$10^3$ (Pseudomonader, aerobe sporedannere, mikrokokker, laktobasiller)	

Tredje kontroll: 13 dager etter slaktingen, 10 dager etter fremstilling av overtrekket.

pH-verdi	5,9 (Rand)	5,6 (Rand)	
	5,8 (kjerne)	5,5 (kjerne)	
Kimtall/g	$10^3$ (Pseudomonader, aerobe sporedannere, mikrokokker, laktobasiller)	$10^3$ (Laktobasiller, aerobe sporedannere)	

Fjerde kontroll: 17 dager etter slaktingen, 14 dager etter fremstilling av overtrekket.

pH-verdi	5,7 (Rand og kjerne)	5,5 (Rand og kjerne)	
Kimtall/g	$10^5$ (Pseudomonader, aerobe sporedannere, mikrokokker, laktobasiller, gjær)	$10^2$ (Laktobasiller)	

Femte kontroll: 20 dager etter slaktingen, 17 dager etter fremstilling av overtrekket.

pH-verdi	5,7 (Rand og kjerne)	5,6 (Rand og kjerne)	
Kimtall/g	$10^5$ (Pseudomonader, aerobe sporedannere, mikrokokker, laktobasiller, gjær)	$10^1$ (Laktobasiller)	

Forsøksresultatene rettferdiggjør den konklusjon at ved hjelp av overtrekket ifølge oppfinnelsen blir pH-verdien praktisk talt lik, og et slikt overtrekk beskytter mot bakterieangrep.

P A T E N T K R A V

1. Middel til fremstilling av glassklare overtrekk på røykte kjøtt- og pølsevarer, omfattende acetyleret monoglycerid og cellulosepropionat, k a r a k t e r i s e r t v e d at det består av en løsning som inneholder 20-50 vektspersent av et høyviskøst cellulosepropionat med en viskositet (20 prosentig i aceton, målt i sekunder ifølge ASTM D 871 - 56, formel B) på 15-95 P, 80-50 vektspersent av et fullstendig acetyleret, destillert monoglycerid med jodtall på 40-70, samt, beregnet av propionat, den 2,5-4,5-doble mengde aceton som løsningsmiddel.
2. Middel i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at løsningen inneholder 51-75 vektspersent av cellulosepropionatet og 49-25 vektspersent av monoglyceridet.
3. Middel i samsvar med krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at cellulosepropionatet har en viskositet på 15-50 P, og at midlet beregnet av propionatet inneholder den 2,5-3,5-doble mengde løsningsmiddel.
4. Middel i samsvar med krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at cellulosepropionatet har en viskositet på 50-55 P og at midlet, beregnet av propionatet, inneholder den 3,5-4,5-doble mengde løsningsmiddel.