

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3696305号
(P3696305)

(45) 発行日 平成17年9月14日(2005.9.14)

(24) 登録日 平成17年7月8日(2005.7.8)

(51) Int.Cl.⁷

A22C 13/00

F I

A22C 13/00

Z

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-283358	(73) 特許権者	590000145
(22) 出願日	平成7年10月31日(1995.10.31)		ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平8-228666		ドイツ連邦共和国、65926 フランク
(43) 公開日	平成8年9月10日(1996.9.10)		フルト・アム・マイン(番地なし)
審査請求日	平成14年3月29日(2002.3.29)	(74) 代理人	100064285
(31) 優先権主張番号	P4438961.2		弁理士 佐藤 一雄
(32) 優先日	平成6年10月31日(1994.10.31)	(74) 代理人	100067079
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(72) 発明者	クラウス・ディーター、ハンマー
			ドイツ連邦共和国マインツ、アン、デル、
			ハーゼンクペーレ、25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性デンブンからなるソーセージケーシングおよびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性デンブンを含んでなることを特徴とするソーセージケーシング。

【請求項2】

熱可塑性デンブンを基剤とする、生ソーセージ用ケーシングであって、熱可塑性デンブンに加えて、

5～30重量%の繊維補強材、

3～25重量%のタンパク質および

2～15重量%の架橋剤

を含有することを特徴とするケーシング。

【請求項3】

熱可塑性デンブンを基剤とする、湯通し肉ソーセージおよび調理済みハム用のケーシングであって、熱可塑性デンブンに加えて、3～25重量%の繊維補強材を含有することを特徴とするケーシング。

【請求項4】

合成重合体、架橋剤および/または潤滑剤をさらに含む、請求項3に記載のケーシング。

【請求項5】

合成重合体の比率が5～50重量%であり、架橋剤の比率が2～20重量%であり、潤滑剤の比率が2～12重量%である、請求項4に記載のケーシング。

10

20

【請求項 6】

熱可塑性デンプンを基剤とする、繊維を含まない透明なソーセージケーシングであって、熱可塑性デンプンに加えて、アルギン酸塩、キトサン、押出し可能なセルロース誘導体および/またはタンパク質を、5～70重量%の比率で含有することを特徴とするケーシング。

【請求項 7】

架橋剤を2～15重量%の比率で、および/または軟化剤を3～30重量%の比率で含有する、請求項6に記載のケーシング。

【請求項 8】

熱可塑性デンプンおよび残りの成分の混合物を、押出し機およびそこに取り付け、100～140に加熱したリングダイを使用して成形して管状のケーシングを製造し、これを膨脹させ、表面積で1:2～1:10に延伸することを特徴とする、請求項2～7のいずれか1項に記載のソーセージケーシングの製造法。 10

【請求項 9】

管状のケーシングを表面積で1:3～1:5に延伸する、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

延伸したソーセージケーシングの内側および/または外側に含浸または被覆を施す、請求項1または2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、管状ソーセージケーシングおよびそれを製造するための押出し製法に関する。 20

【0002】

ソーセージの製造では、事実上コラーゲンケーシング(=薄膜繊維状ケーシング)、水和セルロースケーシングおよび合成重合体からなるケーシングだけが重要である。合成重合体からなるケーシングは、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)またはポリ(塩化ビニリデン)共重合体を含んでなる。他の合成ケーシング、例えばタンパク質またはアクリル酸エステルで被覆した織物、はあまり重要ではない。

【0003】

コラーゲンケーシングおよびセルロースケーシングには、再生可能な原料から製造され、生物分解性であり、したがって堆肥にできる、という利点がある。しかし、それらの製法は一般的に極めて複雑であり、環境汚染性が高い。例えば、水和セルロース系の合成ケーシングは、水酸化ナトリウム溶液および二硫化炭素を使用するビスコース製法で製造される。 30

【0004】

合成重合体製のケーシングは、押出しにより簡単に、安価に製造されるが、生物分解性ではなく、したがって複雑な方法で廃棄しなければならない。

【0005】

そこで本発明の目的は、公知のケーシングの利点を組み合わせたソーセージケーシングを提供することである。このケーシングは、あらゆる種類のソーセージに適当であり、再生可能な原料から簡単に、且つ環境にとって好ましい様式で製造することができ、生物分解性を有するであろう。 40

【0006】

この目的は、熱可塑性樹脂と同様に加工できるデンプンを使用することにより達成される。

【0007】

天然のデンプン、例えばジャガイモデンプン、トウモロコシデンプンまたは穀類デンプン、は高分子からなり、非常に不均質である。これらの高分子は α -ヘリックスの形態で存在する。加熱により、天然デンプンは融点に達する前に分解する。前もって水を加えると、熱可塑性樹脂と同様に加工できる組成物が得られる。水は沸点が低く、加工上はあまり 50

有利ではないので、沸点がより高いグリセリン、エチレングリコールまたはプロピレングリコールの様な添加剤の方がより適当である。これらの添加剤の比率は、乾燥デンプンに対して少なくとも5重量%にすべきである。

【0008】

熱可塑性デンプン、その製造法およびそこから製造した成形物体は、WO 90/05161および90/10019に記載されている。そこに規定されている用途には、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂における充填材または配合助剤、または活性化合物、例えば医薬品活性化合物、のための支持材料、または試薬、例えば廃水用凝集剤、がある。熱可塑性デンプンの押出しフィルムを、低水分環境中に、または水透過性の下敷きの上に広げて、水を保持することができる」と記載されている。これによって乾燥地域における土壌灌漑効果を改良できるといわれている。熱可塑性デンプンがソーセージケーシング、特に広い応用分野に使用できるケーシングの製造に適当である、という記述はこれまでなされていない。

10

【0009】

ソーセージケーシングの製造に使用する出発材料は、上記WO文献に開示されている熱可塑性デンプンである。このデンプンは一般的に顆粒として、またはビーズの形態で存在する。最適な特性を有するソーセージケーシングを製造するには、天然デンプンを、 α -ヘリックス構造を無くして無定形状態に転化することが非常に重要である。これは、例えば加熱および機械的混合（好ましくはニーダーまたは1軸または2軸スクリュウ押出機中）により効果的に達成される。デンプンを分解温度未満で融解させるには、公知の可塑剤、例えば水、ブタン-1,3-ジオール、グリセリン、ジグリセリン、N,N-ジメチル尿素、ソルビトールまたはクエン酸エステル、を使用する。

20

【0010】

可塑剤として水を使用する場合、可塑化するデンプンの重量に対して、約15~25重量%、好ましくは約17重量%、の量で使用する。温度は約100~130にすべきである。可塑剤としてグリセリンを使用する場合、やはりデンプンの重量に対して0.5~20重量%、好ましくは8~16重量%、の量で十分である。この場合、温度はやや高いのが有利であり、150~170が好ましい。熱可塑性デンプンの結晶性部分どのような場合にも5重量%未満であるべきである。

【0011】

ケーシングを様々な種類のソーセージに適合させるためには、顆粒状熱可塑性デンプンに適当な物質を加える。これらの物質は特に、機械的強度を増加する繊維である。その様なソーセージケーシングは新規であり、本発明の一部である。

30

【0012】

生ソーセージ用のケーシングは、熱可塑性デンプンに加えて、下記の成分、すなわち5~30重量%、好ましくは10~20重量%、の繊維補強材、好ましくは綿のコミング処理した繊維、3~25重量%、好ましくは5~15重量%、のタンパク質、好ましくはゼラチン、カゼインまたは小麦タンパク質、および2~15重量%、好ましくは3~10重量%、の架橋剤、好ましくはジカルボン酸、ジアルデヒド、ジイソシアネートまたはジエポキシドを含むのが有利である。

40

【0013】

これらの、および下記の重量%数値は、可塑化されたデンプンの重量（デンプン+可塑剤の総重量）に対して表示してある。

【0014】

湯通し肉（scalded-meat）ソーセージおよび調理済み肉ソーセージおよび調理済みハムの必要条件を満たすには、繊維補強が必要である。これには、コットンリントー、合成繊維または再生繊維（=再生セルロースから得た繊維）が特に適当である。繊維補強材の比率は一般的に3~25重量%、好ましくは5~15重量%、である。

50

【 0 0 1 5 】

用途に応じて、合成重合体、好ましくは軟らかく、延性のあるポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、エチレン/アクリル酸エチル/無水マレイン酸共重合体またはポリビニルピロリドン（PVP）を追加することにより、品質をさらに改良することができる。ポリオレフィンは好ましくは低密度ポリエチレンまたはポリプロピレンである。合成重合体の比率は5～50重量%、好ましくは10～40重量%、である。架橋剤は耐水性を高める。湯通し肉ソーセージおよび調理済みハム用のケーシングの場合、架橋剤の比率は2～20重量%、好ましくは3～12重量%、である。好ましい架橋剤は、生ソーセージケーシングの所ですでに挙げてある。潤滑剤は一般に押出しを容易にする。この目的には、上記のWO 90/05161にすでに記載されている動物性または植物性の脂肪またはレシチンが特に適当である。潤滑剤は剥離性を、そして耐水性をも改良する。潤滑剤の比率は一般的に2～12重量%、好ましくは3～6重量%、である。

10

【 0 0 1 6 】

繊維を含まない透明なケーシングは、熱可塑性デンプンに加えて、アルギン酸塩、キトサン、押出し可能なセルロース誘導体（好ましくは酢酸セルロースまたはプロピオン酸セルロース）および/またはタンパク質（好ましくはゼラチン）を含むのが有利である。追加成分の比率は5～70重量%、好ましくは20～50重量%、である。機械的安定性および耐水性および耐煮沸性を改良するために、上記の架橋剤はさらに2～15重量%、好ましくは5～10重量%、の量で存在することができる。延伸したソーセージケーシングの柔軟性は、軟化剤、好ましくはグリセリンまたはクエン酸エステル、によりさらに改良することができる。追加する軟化剤の比率は、3～30重量%、好ましくは5～20重量%、である。

20

【 0 0 1 7 】

デンプン系ソーセージケーシングの製造法も同様に本発明の主題である。本方法では、熱可塑性デンプンおよび残りの成分の混合物を、押出機、好ましくは1軸または2軸スクリュウ押出機およびそこに取り付け、100～140、好ましくは105～120、に加熱したリングダイ、を使用して成形し、管状のケーシングを製造し、これを膨脹させ、表面積で1:2～1:10、好ましくは1:3～1:5、に延伸する。この様にして、均質な溶融物が押出機内で形成される。吹込み成形による延伸の際、ケーシングは、好ましくは空気を使用して膨脹させる。

30

【 0 0 1 8 】

その後の工程で、内側および/または外側に含浸または被覆を施すことができる。これは特にソーセージエマルジョンの密着性を改良するのに、または黴に対する耐性を高めるのに役立つ。

【 0 0 1 9 】

このデンプン系ソーセージケーシングは、水和セルロースケーシングのすべての好ましい特性を示す。水和セルロースケーシングから公知の含浸または被覆は、一般的にこのデンプンケーシングにも適当である。また特に、酸素および/または水蒸気に対するバリヤーとして作用する層も施すことができる。これによってデンプンケーシングはすべての重要な種類のソーセージに適用することができる。

40

【 0 0 2 0 】

熱可塑性デンプンの製造

ジャガイモデンプン100kgを真空中で含水量が0.3重量%未満になるまで乾燥させた。このデンプンをグリセリン（純度99重量%）50kgと、ニーダー中、温度160～190で混合した。α-ヘリックス構造をなくすために、この工程で形成された溶融物を温度170に約2時間維持した。次いでこのデンプンを押し出し、造粒した。比較的長期間の貯蔵後でも、デンプンは顆粒中で事実上完全に無定形のままであった。

【 0 0 2 1 】

例 1

繊維補強した生ソーセージケーシングを製造するために、

50

75.0 kgの上記の顆粒（デンプン50 kg + グリセリン25 kg）を、
10.0 kgのコットンリントー、
10.0 kgのゼラチン、
2.5 kgのアジピン酸および
2.5 kgのヒマワリ種油
と混合し、110 ~ 120 で押し出し、縦方向および横方向に表面積で1 : 8の比率で延伸した。こうして、壁厚90 μm、口径60 (= 60 mm)のチューブが得られた。

【0022】

次いでチューブを平らに置き、巻取り、ひだを付けてコンチェルティーナ加工したケーシングを形成させるか、あるいは一端で縛った区域を形成した。

10

【0023】

ケーシングの機械的特性を試験するために、水に浸し、圧力試験を行なった。このケーシングは圧力が65 ~ 72 kPa（破裂圧）に達するまで破裂しなかった。21 kPaにおける静止伸長は65 ~ 75 mmであった。

【0024】

適用性を試験するために、これらのケーシングにサラミエマルジョンを充填し、通常の熟成工程にかけた。熟成の間、ケーシングはエマルジョンから離脱しなかった、すなわちケーシングの「分離」は起きなかった。熟成したサラミの剥離性は「2」と評価された（1 ~ 6の採点で、1 = 剥離性が非常に良い、6 = 剥離せず）。

【0025】

20

例2

湯通し肉および調理済み肉ソーセージおよび調理済みハム用のケーシングを製造するために、

75.0 kgの上記の顆粒を、
7.5 kgのコットンリントー、
20.0 kgの軟らかく、柔軟性のあるコポリアミド、
5.0 kgのグリオキサールおよび
7.5 kgのレシチン
と混合した。

【0026】

30

この混合物を185 で約半時間混練して均質化し、口径60用のリングダイを通して押し出した。次いでブロー成形により管状ケーシングを縦方向および横方向に1 : 6（表面積で）の比率で延伸した。延伸チューブの壁厚は85 μmであった。水に浸したケーシングの破裂圧は72 kPaであり、21 kPaにおける静止伸長は68 mmであった。

【0027】

一方の端を封じた、水に浸したケーシング片に肉ソーセージエマルジョンを満たした。ケーシングは通常通り湯通しし燻煙処理されたソーセージから困難なしに除去することができた。

【0028】

例3

40

繊維を含まない、透明なソーセージケーシングを製造するために、

75.0 kgの上記の顆粒を、
20.0 kgのゼラチン、
10.0 kgのキトサン、
7.5 kgのグリオキサール、
5.0 kgのアセチルクエン酸トリエチル（^(R)Citroflex A4）および
2.5 kgのレシチン
と混合し、押出機中、178 で処理して均質な溶融物を形成し、口径75用のリングダイを通して押し出した。次いで吹込み成形により管状ケーシングを縦方向および横方向に1 : 8（表面積で）の比率で延伸し、平らに置き、巻き取った。延伸ケーシングの壁厚は

50

108 μm であった。水に浸したケーシングの破裂圧は30 kPaであった。15 kPaにおける静止伸長は88 ~ 92 mmであった。

【0029】

一端で縛った管状ケーシングの区域に「ピールソーセージ」エマルジョンを充填した。煮沸し、燻煙処理した後、ケーシングはエマルジョンから容易に剥離することができた。

【0030】

例 4

繊維を含まないケーシングを、グリセリンの代わりに水で可塑化させたデンプンで製造することもできる。このために、

100.0 kgのジャガイモデンプンを、
7.0 kgの水、1.0 kgのヒマワリ種油および
0.5 kgのレシチンと混合した。

10

【0031】

この混合物をニーダー中、165 で熔融させ、1時間、均質化させた。次いでこの熔融物を押し出し、造粒した。

60.0 kgの、こうして製造された顆粒を、
10.0 kgのゼラチン、
10.0 kgのキトサン、
10.0 kgのグリセリン、
7.5 kgのグリオキサールおよび
5.0 kgのヒマワリ種油
と混合した。

20

【0032】

この混合物を押出機を使用して均質な熔融物に変換し、口径80用のリングダイを通して押し出した。次いで吹込み成形により管状ケーシングを縦方向および横方向に1:6（表面積で）の比率で延伸した。次いでケーシングを平らに置き、巻き取った。延伸ケーシングの壁厚は95 μm であった。水に浸したケーシングの破裂圧は22 kPaであり、15 kPaにおける静止伸長は95 ~ 100 mmであった。

【0033】

一端を縛ったケーシングの一部に長期間保存ソーセージエマルジョンを充填した。これらのソーセージは欠陥なく熟成し、容易に剥離することができた。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ゲルハルト、グローリヒ
ドイツ連邦共和国メルフェルデン - ワールドルフ、ガルテンシュトラッセ、6
- (72)発明者 ディーター、バイセル
ドイツ連邦共和国ウィースバーデン、アム、ホーエン、シュタイン、14

審査官 松下 聡

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
A22C 13/00