



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 60523

C (45) Patentti myönnetty 10.08.1988
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ B 32 B 33/00, B 65 D 81/34,
A 22 C 13/00

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	751959
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.07.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	04.07.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	16.04.76
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.10.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	15.10.74
USA(US) 514731	

(71) Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017,
USA(US)

(72) Herman Shin-Gee Chiu, Chicago, Illinois, USA(US)

(74) Oy Borenus & Co Ab

(54) Pinnoitettu letkumainen ruokatavarapäällys - Överdraget slangformigt
födoämneshölje

Keksinnön kohteena on parannettu ruokatavarapäällys, ja erikoisesti kuitumaisella rainalla lujitettua selluloosaa oleva ruokatavarapäällys, jonka sisäpintaan on saatettu tarttumaan kiinni pinnoite, joka on vesiliukoisen kationisen polyetyleenimiinin reaktiotuote. Keksinnön kohteena on myös tällaisten päällysten valmistusmenetelmä.

Putkimaisia ruokatavarapäälliksiä käytetään laajalti mitä erilaisimpien lihatuotteiden ja muiden ruokatavaralajien käsittelyssä. Nämä putkimaiset päällykset ovat yleensä ohutseinämäisiä eri halkaisijan omaavia letkuja, joita valmistetaan regeneroidusta selluloosasta, selluloosajohdannaisista, kollageenista, jne. Kuitumaisia rainoja voidaan myös upottaa näihin ruokatavarapäälliksiin, joita tällöin yleensä sanotaan "kuitumaisiksi ruokatavarapäällyksiksi".

On olemassa suuri määrä erityyppisiä valmistettuja ruokatavartuotteita ja vieläkin suurempi määrä tällaisten ruokatavartuotteiden valmistajia, joilla jokaisella voi olla omat reseptinsä ja käsittelymenetelmänsä eri makujen ja paikallisten laatuvaatimusten täyttämiseksi.

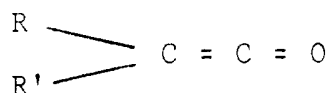
Nämä monenlaiset vaihtelevat reseptit ja käsittelymenetelmät erilaisten ruokatavartuotteiden käsittelymenetelmiksi pakottavat yleensä käyttämään

erityyppisiä päällysteitä eri käyttötarkoituksiin. Niinpä eräissä tapauksissa ruokatavaranpäällyksiltä vaaditaan monenlaisia eri käyttömahdollisuuksia, kun niitä käytetään ensin säiliöinä niihin suljetun ruokatavaratuotteen käsittelyn aikana ja tämän jälkeen käytetään valmiin tuotteen suojapäällyksenä. Lihanjalostusteollisuudessa kuitenkin monentyypisten käsiteltyjen lihatuotteiden, kuten erilaisten makkaroitten, lihapyöryköiden, kinkun ja senkaltaisten valmistus usein edellyttää päällyksen poistamista käsitellyn ruokatavaratuotteen ympäriltä ennen tämän tuotteen viipaloimista ja lopullista pakkaamista.

Siinä tapauksessa, että päällys poistetaan käsitellyn lihamassan ympäriltä, pyrkii yleensä jonkin verran lihaa tarttumaan päällykseen, ja repeytymään lihatuotteesta, mikä aiheuttaa tämän tuotteen pinnan vahingoittumista samoin kuin tietyn lihamäärän menetystäkin.

On monella tavoin yritetty ratkaista tätä ongelmaa, ja eräät esitetyt ehdotukset edustavatkin jonkinlaista edistymistä. Niinpä on tämän alan tekniikasta ennestään tunnettua, että päällyksen irroittumista erilaisista makkara- ja muista lihatuotteista voidaan parantaa sovittamalla määrättyntyyppisiä pinnoitteita letkumaisten ruokatavaranpäällyksen sisäseinämään, kuten on esitetty esim. US-patenteissa no 2.901.358 (Underwood ja kumpp.), 3.106.471 (Firth), 3.307.956 (Chiu ja kumpp.), 3.442.633 (Turbak) ja 3.451.827 (Bridgeford). Vaikka esitetyt materiaalit ja menetelmät ovat osoittautuneet hyödyllisiksi useiden tuotteiden yhteydessä, ei ongelmaa silti ole saatu täydellisesti ratkaistuksi, ja voidaan todeta, että erityyppiset liha- ja muut ruokatavaratuotteet yhä pyrkivät tarttumaan kiinni päällykseen, tai voi esiintyä muita haitallisia sivuvaikutuksia, kuten on selitetty esim. US-patenteissa no 3.158.492 (Firth) ja 3.582.364 (Rose ja kumpp.).

Keksinnön mukaan on todettu, että sellaiset letkumaiset ruokatavaranpäällykset, joiden sisäpintaan on saatettu tarttumaan kiinni pinnoite, joka on vesiliukoisen kationisen polyetyleenimiinin reaktiotuote, voidaan entistä paremmin kuoria tällaisiin päällyksiin suljetuista ja niissä käsitellyistä emulsiotyyppisistä ja ei-emulsiotyyppisistä ruokatavaratuotteista. Keksinnölle on tunnusomaista, että tämä pinnoite on polyetyleenimiinin ja seuraavan kaavan mukaisen keteenidimeerin välinen kovetettu reaktiotuote



1000 0 00

jossa kaavassa R ja R' tarkoittavat vetyä tai 4...26 hiiliatomia sisäl-

täviä alkyyli-, aryyli- ja sykloalkyyli-ryhmiä, jolloin enintään toinen symboleista R ja R' tarkoittaa vetyä, ja että tätä keteenidimeeriä on läsnä päällyksen pinnassa noin $0,31...2,5 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$, ja mainittua polyetyyleeni-imiiniä on läsnä vähintään $0,03 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$, jolloin sen ja keteenidimeerin välinen painosuhde on noin 1:1...1:20.

Keksinnön ansiosta saadaan myös tapa valmistaa tällaisia putkimaisia ruokatavarapäälllyksiä, jotka voidaan entistä paremmin kuoria irti, jolloin tälle tavalle on tunnusomaista, että letkumaisen ruokatavarapäälllyksen sisäpintaa pinnoitetaan vesi-pinnoiteseoksella, joka sisältää vesiliukoisen polyetyyleeni-imiinin ja edellä mainitun mukaisen keteenidimeerin kovettuvaa seosta, jolloin pinnoiteseosta sovitetaan niin suurin määrin, että päällyksen pinnassa tulee olemaan mainittua keteenidimeeriä n. $0,31...2,5 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ ja mainittua polyetyyleeni-imiiniä vähintään $0,03 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$, minkä jälkeen päällyksen pintaan sovitettu pinnoite kovetetaan sopivasti korotetussa lämpötilassa.

Keksinnön mukaisia uusia letkumaisia ruokatavarapäälllyksiä voidaan käyttää mitä erilaisimpien ruokatavaratuotteiden valmistuksessa, esim. lihatuotteiden, kuten kinkun käsittelyssä lievällä emäksisellä kypsytysaineella ja tämän jälkeen tapahtuvalla keittämisellä vedessä sellaisen tuotteen valmistamiseksi, josta päällyys voidaan helposti kuoria pois päällykseen suljetun ruokatavaratuotteen pintaa vahingoittamatta.

Keksinnön mukaisten ruokatavarapäälllysten valmistukseen voidaan sopivasti käyttää jollain tämän alan tekniikasta ennestään tunnetulla tavalla valmistettuja letkumaisia ruokatavarapäälllyksiä ja erikoisesti regeneroitua selluloosaa olevia letkumaisia päällyksiä, mukaanluettuna letkumaiset kuituvahvistetut päällykset.

Pinnoitteessa käytetyt keteenidimeerit valmistetaan yleensä luonnossa esiintyvistä rasvahapoista. Keteenidimeerejä valmistetaan sopivasti sellaisista keteeneistä, joissa R tarkoittaa ryhmää, jossa on 12...18 hiiliatomia, kuten yksityiskohtaisesti on selitetty US-patentissa 2.762.270. Erikoisesti voidaan käyttää heksadesyyliketeenidimeeriä, heksadesenyyliketeenidimeeriä, oktadesyyliketeenidimeeriä, oktadesenyyliketeenidimeeriä, sekä rasvoista, öljyistä ja senkaltaisista saatavien keteeniseosten dimeerejä. Sopivista dimeereistä mainittakoon myös monoalkyyli- ja monoaryyliketeenit, dialkyyliketeenit, diaryyliketeenit, sykloalkyyliketeenit ja disykloalkyyliketeenit ja muut senkaltaiset, mukaanluettuna esim. fenyyliketeeni, dioktyyliketeeni, ^{1,1,1}triklyyliketeeni, desyylifenyylidiketeeni, sykloheksyyliketeeni ja bentsyyliketeeni.

Erikoisen menestyksellisesti voidaan keksinnön mukaisissa päällyksissä käyttää kaupan saatavina keteenidimeereinä toiminimen Hercules, Inc. kauppanimellä "Aquapel" myytyjä alkyyliketeeidimeerejä tai niiden seoksia.

Keksinnön mukaisen pinnoitteen polyetylenei-imiinikomponenttina on sellainen polymeroituneen etyleenin kationinen polymeraatti, joka on vesiliukoinen, sisältää huomattavat määrät primäärisiä, sekundäärisiä ja tertiäärisiä amiineja, ja jonka molekyyllipaino sopivasti on suurempi kuin noin 20 000. Sopivia polyetylenei-imiinipolymeraatteja on kaupan saatavissa vesiliuoksina, ja niitä myy toiminimi Alcolac Chemical Corp. kauppanimellä "Chemicat".

Keksinnön mukaisen ruokatavaranpäällyksen sisäpintaan kiinnitarttuneen pinnoitteen määrä, joka on tarpeen haluttujen irroittumisominaisuuksien saavuttamiseksi, on tärkeä tekijä, joka voi vaihdella laajoissa rajoissa. Päällyksen pintaa käsiteltäessä käytetyllä pinnoiteseoksella on tätä seosta käytettävä sellaisin määrin, että päällyksen sisäpintaan levitetään noin $0,31...2,5 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ keteenidimeerikomponenttia ja noin $0,2...4 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ polyetylenei-imiinipolymeraattikomponenttia. Päällyksen sisäpintaan levitetyn polyetylenei-imiinikomponentin ja keteenidimeerikomponentin painosuhteen on yleensä oltava noin 1:1...1:20, sopivasti noin 1:5.

Keksinnön mukaista tapaa sovellettaessa letkumaisen selluloosaa, kuituvahvisteista materiaalia tai muuta materiaalia olevan, edellä selitetyn, päällyksen sisäpintaan levitetään keteenidimeerin ja polyetylenei-imiinipolymeraattikomponentin seosta, sopivasti vesidispersiona. Pinnoitteen tultua muodostetuksi päällystä yleensä lämmitetään veden poistamiseksi ja reaktiivisten komponenttien ja päällyksen pinnan välisen keskinäisen vaikutuksen nopeuttamiseksi.

Pinnoiteseoksia, jotka soveltuvat letkumaisten päällysten käsittelyyn irroittumisominaisuuksien antamiseksi näille päällysteille ja keksinnön mukaisten päällysten valmistamiseksi, voidaan valmistaa millä tahansa tämän alan tekniikasta ennestään tunnetulla tavalla, mutta sopivasti käytetään pääkomponenttien homogeenisia vesidispersioita. Keteenidimeeri- ja polyetylenei-imiinikomponenttien konsentraatio pinnoiteseoksessa voi vaihdella laajoissa rajoissa, mutta näiden komponenttien suhteelliset määrät ovat tärkeitä. Keteenidimeerikomponentin konsentraation on yleensä oltava noin 0,3...5 paino-%, kun taas polyetylenei-

imiinikomponentin konsentraatio voi vaihdella painosuhteessa keteeni-dimeerikomponenttiin rajoissa noin 1:1...1:20. Pinnoitteen vesiseos sisältää sopivasti noin 0,5...3 paino-% keteenidimeerikomponenttia, ja polyetylenei-imiinikomponenttia on oltava seoksessa keteenidimeerin määrään nähden painosuhteessa noin 1:5.

Keksinnön erään suositun suoritusmuodon mukaan valmistetaan keksinnön toteuttamiseksi soveltuva pinnoitteen vesiseosta ensin valmistamalla polyetylenei-imiinipolymeraatin laimeaa neutraloitua liuosta ja keteenidimeerin laimeaa vesidispersiota. Tämän jälkeen neutraloitu polyetylenei-imiiniliuos ja keteenidimeeridispersio sekoitetaan pinnoiteseoksen vesidispersioon valmistamiseksi. Polyetylenei-imiinin vesiliuos neutraloidaan pH-arvoon noin 7 jonkin orgaanisen hapon, esim. maitohapon avulla.

Keksinnön mukaisiin pinnoiteseoksiin voidaan sisällyttää erilaisia lisäaineita, edellyttäen kuitenkin, että lisätty aine sopeutuu pinnoiteseokseen, eikä sillä ole haitallista vaikutusta tämän seoksen stabiili-suuteen tai käsiteltävien letkumaisten päällysten ominaisuuksiin. Lisättävien aineiden esimerkkeinä mainittakoon vesiliukoiset kasvikumit, kuten arabikumi ja karajakumi, vesiliukoiset pintakostutusaineet, selluloosaeetterit, erilaiset kationiset vesiliukoiset polymeraatit, jne. On todettu, että emulgoimisaineiden käyttäminen pinnoiteseosten valmistuksessa yleensä on haitallista, joten tällaisten aineiden käyttöä on vältettävä.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan voidaan pinnoitteen vesiseosta levittää letkumaisen päällyksen sisäpintaan soveltamalla tekniikkaa, jossa käytetään tätä vesiseosta olevaa, letkussa etenevää "tulppaa" käsiteltävän letkun sisäpuolella, kuten on selitetty ja kuvattu US-patentissa 3.378.379 (Shiner ja Kumpp.). Lopullinen käsittely, mukaan luettuna päällyksen kuivaus ja hartsien kovetus, voidaan suorittaa tässä US-patentissa 3.378.379 selitetyllä tavalla tai soveltamalla jotain muuta tämän alan tekniikasta ennestään tunnettua menetelmää.

Keksintö selitetään seuraavassa lähemmin eräiden esimerkkien perusteella, jotka eivät tietenkään millään tavoin rajoita keksinnön piiriä. Kaikki osat ja prosenttimäärät tarkoittavat painoa, ellei muuta mainita.

Esimerkki I

Valmistettiin pinnoiteseoksia kahdesta erityyppisestä keteenidimeeristä soveltamalla seuraavia menetelmiä ja käyttämällä komponenttien seuraavia määriä.

Polyetyyleeni-imiinipolymeraatin laimeaa liuosta valmistettiin seuraavasti:

polyetyyleeni-imiiniliuosta (50% kiinteää ainetta)	100 g
demineraloitua vettä	<u>1.150 g</u>
	1.250 g

Komponentteja sekoitettiin, kunnes ne olivat täydellisesti liuenneet. Liuos neutraloitiin konsentroidulla maitohapolla (85%) pH-arvoon noin 7. Käytetyn polyetyyleeni-imiinipolymeraatin molekyylipaino oli noin 30 000, ja tätä tuotetta myy toiminimi Alcolac Chemical Corp. kauppanimellä "Chemicat P-145" 50-prosenttisena vesiliuoksena, jonka viskositeetti 25 °C:ssa on 20 000 sentipoisia, tiheys on 1.074 g/ml ja typpipitoisuus on 16%.

Keteenidimeeridispersioita valmistettiin seuraavasti:

A) demineraloitua vettä	2.460 g
keteenidimeeriä A	<u>90 g</u>
	2.550 g

Käytettyä keteenidimeeriä A valmistetaan öljyhaposta, ja sitä myy toiminimi Hercules, Inc. kauppanimellä "Aquapel 421". Tuotetta toimitetaan öljymäisenä nesteenä, jonka sulamispiste on -31 °C ja tiheys on 0.88 g/ml.

Keteenidimeerin ja veden seosta homogenoitiin noin puoli tuntia.

B) Demineraloitua vettä	2.460 g
keteenidimeeriä B	<u>90 g</u>
	2.550 g

Käytetty keteenidimeeri B on palmitiini- ja steariinirasvahappoketeenien seoksesta valmistettua alkyylidiketeenidimeeriä, jota toiminimi Hercules Inc. myy kauppanimellä "Aquapel 364". Sitä myydään hiutalemaisena tuotteena, jonka massatiheys on 1,22 g/cm³ ja sulamispiste on 41,3 °C. Tämä keteenidimeeri B sulatettiin noin 65 °C:ssa, ja sulatetun keteenidimeerin ja veden seosta homogenoitiin mekaanisesti noin puoli tuntia,

minkä jälkeen seos jäädytettiin huoneenlämpöön.

Pinnoiteseoksia valmistettiin seuraavasti:

Pinnoiteseosta A: 450 g edellä selitetyllä tavalla valmistettua neutraloitua polyetylenei-imiiniliuosta lisättiin 2550 g:aan keteenidimeerin A emulsiota, minkä jälkeen homogenoitiin mekaanisesti. Dispersiossa oli 3% keteenidimeeriä ja 0,6% polyetylenei-imiiniä.

Pinnoiteseosta B: 450 g neutraloitua polyetylenei-imiiniliuosta lisättiin 2550 g:aan keteenidimeerin B dispersiota, minkä jälkeen homogenoitiin mekaanisesti. Dispersiossa oli 3% keteenidimeeriä ja 0,6% polyetylenei-imiiniä.

Valmistettiin seuraavat päällysnäytteet käyttämällä edellä selitettyjä pinnoiteseoksia.

Päällysnäyte A: Kokoa 12 olevaa kuituvahvisteista geelipäällystettä käsiteltiin pinnoiteseoksella A soveltamalla US-patentissa 3.378.379 selitettyä "nestetulppatekniikkaa". Pinnoitettu kuituvahvisteinen päällys kuivattiin kuivurilaitteistoa käyttäen 95 °C:ssa. Muodostuneen pinnoitetun päällyksen leveys laakana oli n. 23 cm, mikä on kokoa 12 olevan kuivatun letkumaisen kuituvahvisteisen päällyksen standardimitta.

Päällysnäyte B: Kokoa 12 olevaa kuituvahvisteista letkumaista geelimassasta valmistettua päällystä käsiteltiin pinnoiteseoksella B soveltamalla US-patentissa 3.378.379 selitettyä "nestetulppa"-menetelmää. Pinnoitettu kuituvahvisteinen päällys kuivattiin kuivurilaitteiston avulla 95 °C:ssa.

Päällysnäytteitä A ja B käytettiin sianlihatuotteen käsittelyssä, jossa lihaa käsiteltiin "Curafos"-fosfaattiliuoksella ja tämän jälkeen täytettiin päällykseen. Täytetty päällys sijoitettiin ruostumatonta terästä oleviin muotteihin, jotka oli suunniteltu sellaisiksi, että saadaan syntymään ennalta määrätyn koon ja muodon omaava lopullinen tuote. Muotit suljettiin tämän jälkeen ja upotettiin keittoastioihin, joissa lihatuotetta keitettiin vedessä useita tunteja noin 94 °C:ssa. Lihatuotteen tultua käsitellyksi muotit avattiin ja todettiin, että päällysnäytteet voitiin helposti kuoria käsitellystä lihasta, jota ei ollenkaan tai ei juuri ollenkaan tarttunut kiinni päällykseen, joten lihatuotteen pinta arvosteltiin täysin tyydyttäväksi.

Esimerkki II

Valmistettiin seuraavia letkumaisia kuituvahvisteisia päällysteitä.

Päällys A: Kokoa 12 olevaa kuituvahvisteista geelipäällystettä käsiteltiin pinnoiteseoksen vesidispersiolla, jossa oli 4,55% keteenidimeeriä ja 0,35% polyetyleenimiiniinipolymeraattia, jolloin sovellettiin esimerkissä I selitettyä menetelmää. Tässä esimerkissä käytetty keteenidimeeri oli johdettu oleiinihaposta, ja sitä myy toiminimi Hercules Inc. kauppanimellä "Aquapel 421". Tämän esimerkin pinnoiteseoksen valmistamiseksi käytettiin esimerkin I mukaista polyetyleenimiiniinipolymeraattia, ja polyetyleenimiiniliuos neutraloitiin pH-arvoon noin 7 konsentroidun maitohapon avulla. Käsitelty päällysnäyte kuivattiin 70...80 °C:ssa.

Päällys B: Kokoa 12 olevaa kuituvahvisteista geelipäällystettä käsiteltiin pinnoiteseoksen vesidispersiossa, jossa oli 4,55% keteenidimeeriä, jolloin sovellettiin esimerkin I mukaista "nestetulppa"-menetelmää. Käytetty keteenidimeeri oli johdettu öljyhaposta, jota myydään kauppanimellä "Aquapel 421". Käsitelty päällys kuivattiin 70...80 °C:ssa.

Päällys C: Vertailun vuoksi valmistettiin letkumainen kuituvahvisteinen päällys soveltamalla US-patentin 2.901.358 (Underwood ja Kump.) mukaista menetelmää. Tämän päällykseen pinnoitteena käytettiin vesiliukoista, Werner-tyyppistä kompleksia, jossa rasvahappo oli koordinoitu bromin kanssa, ja jota toiminimi E.I. Du Pont de Nemours Inc. myy kauppanimellä "Quilon C".

Päällysnäytteitä A, B ja C käytettiin sianlihatuotteen käsittelyssä soveltamalla esimerkin I mukaista menetelmää. Lihatuotteen tultua käsittelyksi ja muottien avatuiksi todettiin, että päällysnäyte A voitiin helposti kuoria käsitellystä lihasta, jonka pinta oli tyydyttävä. Päällysnäytteiden B ja C todettiin tarttuneen kiinni käsiteltyyn lihaan, jonka pinnasta ne repivät irti huomattavia lihamääriä, kun ne kuorittiin tästä pinnasta. Kaikkien päällysnäytteissä B ja C käsitellyn lihatuotteiden pinnat olivat pahasti vahingoittuneita ja epätyydyttäviä.

Tämän kokeen tulokset osoittavat keksinnön mukaan valmistettujen päällysten kuorimisominaisuuksien huomattavaa paranemista siinä tapauksessa, että näitä päällyksiä käytetään lihatuotteiden sellaisessa käsittelyssä, jossa käsittelyn eräänä vaiheena käytetään lievästi emäksisiä keittoolosuhteita.

Esimerkki III

Tämä esimerkki kuvaa sitä erinomaista korrelaatiota, joka on olemassa toisaalta päällysnäytteiden käsiteltyjen lihatuotteiden yhteydessä havaitun todellisen suorituskyvyn ja kuorittavuuden ja toisaalta niiden vedenhylkimiskokeiden välillä, jotka suoritettiin näillä päällysnäytteillä sen jälkeen, kun ne upotettiin kiehuvaan veteen ja kiehuviin emäksisiin liuoksiin. Tässä kokeessa sovellettiin Tappi-kokeilumenetelmää RC-212, joka on vuorauskartonkia varten tarkoitettu vedenhylkimiskoe. Kokeiltavan näytteen vedenhylkimiskyky arvostellaan numeroilla 5...0. Seuraavassa luetellut vedenhylkimisarvot määrittävät sen kulkuradan, jonka vesipisara muodostaa valuessaan 45° kulmassa pidettyä näytettä pitkin.

- 5 - täydellinen poisvaluminen
- $4\frac{1}{2}$ - muutamia pyöreitä pisaroita valumisradalla
- 4 - pyöreät pisarat peittävät valumisradan neljännesosan
- $3\frac{1}{2}$ - soikeat pisarat peittävät
- 3 - puolet radasta kostunut
- 2 - katkennut märkä rata pisaraa paljon kapeampi
- 1 - tasainen märkä rata pisaraa hiukan kapeampi
- 0 - tasainen märkä rata yhtä leveä kuin pisara

Esimerkin II päällysnäytteiden A, B ja C valmistuksessa käytettyjen pinnoiteseosten vedenhylkimiskykyä arvosteltiin ennen kuin päällysnäytteet oli upotettu kiehuvaan veteen, vast. sen jälkeen, kun nämä näytteet oli upotettu kiehuvaan veteen 15 minuutiksi, ja muita pinnoitettuja näytteitä upotettiin kiehuvaan Curafos-fosfaattiliuokseen, jonka konsentraatio oli 1% (Curafos on toiminimen Merck & Co kauppanimi (tavaramerkki) lihan kypsytyksessä käytettävää ruokatavaralaatua olevaa polyfosfaattia varten). Vedenhylkimiskokeiden tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1

Päällysnäyte	Pinnoite	Veden hylkimiskyky		
		Alku-peräinen	Kiehuva vesi	Curafos-fosfaatit
A	Keteenidimeeri PEI [*]	5	3	2...3
B	Keteenidimeeri	5	0	0
C	Rasvahappo-kromikompleksi	5	4	0...1

^{*} PEI - polyetylenei-imiini-polymeraatti

Suurempi vedenhylkimiskyky, jonka päällysnäytteen A todettiin omaavan sen jälkeen, kun se oli upotettu kiehuvaan Curafos-fosfaattiliuokseen, korreloi hyvin niiden parantuneiden kuorittavuusominaisuuksien kanssa, jotka päällysnäytteen A kohdalla todettiin, kuten esimerkissä II on selitetty.

Seuraavassa taulukossa 2 on esitetty esimerkin I mukaisten päällysnäytteiden A ja B veden hylkimiskokeiden tulokset. Molemmilla näillä pinnoitetuilla päällysnäytteillä oli erinomaiset kuorittavuusominaisuudet niitä lihatuotteesta kuorittaessa, kuten esimerkissä I on selitetty.

Taulukko 2

Päällysnäyte	Pinnoite	Veden hylkimiskyky	
		Alku-peräinen	5 min. 1% kiehuva Curafos-liuos (fosfaattiliuos)
A	Keteenidimeeri A/PEI	5	3½...4
B	Keteenidimeeri B/PEI	5	3½...4

Esimerkki IV

Toisissa koesarjoissa pinnoitettiin erilaisten päällysten sisäpinta soveltamalla esimerkin I mukaista nestetulppamenetelmää.

Päällysnäyte A: Pinnoitettiin "Aquapel 364"-nimisellä keteenidimeerin 1-prosenttisella vesidispersiolla. Päällyksen sisäpintaan sovitettiin noin 0,77 mg/100 cm² keteenidimeeriä.

Päällysnäyte B: Päällystettiin "Aquapel 421"-nimisen keteenidimeerin 1-prosenttisella vesidispersiolla. Päällyksen sisäpintaan sovitettiin pinnoite, jossa oli noin 0,77 mg/100 cm² keteenidimeeriä.

Päällysnäyte C: Pinnoitettiin vesidispersiolla, jossa oli 1% "Aquapel 364"-nimistä keteenidimeeriä ja 0,2% esimerkin I mukaista polyetyleenimiinipolymeraattia. Pinnoiteseos valmistettiin esimerkissä I selitettyä menetelmää soveltaen. Päällyksen sisäpintaan sovitettiin pinnoite, jossa oli noin 0,77 mg/100 cm² keteenidimeeriä ja noin 0,17 mg/100 cm² polyetyleenimiiniä.

Päällysnäyte D: Pinnoitettiin vesidispersiolla, jossa oli 1% "Aquapel 421"-nimistä keteenidimeeriä ja 0,2% esimerkin I mukaista polyetyleenimiinipolymeraattia. Pinnoiteseos valmistettiin soveltamalla esimerkis-

sä I selitettyä menetelmää. Pääallyksen sisäpintaan sovitettiin pinnoite, jossa oli noin $0,77 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ keteenidimeeriä ja noin $0,17 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ polyetyleenimiiniä.

Pääallysnäyte E: Pinnoitettiin vesiemulsiolla, jossa oli 2.7% "Aquapel-360XC"-nimistä keteenidimeeriä ja 0,4% esimerkin I mukaista polyetyleenimiinipolymeraattia. "Aquapel 360XC" on toiminimen Hercules Inc. toimitama "Aquapel 364"-nimisen keteenidimeerin eräs emulgoitu muoto.

"Aquapel 360XC" sisältää 6% keteenidimeeriä vesiemulsiona kationisen tärkkelysjohdannaisen kanssa, ja emulsion koko kiinteäainepitoisuus on 7%. Tässä selitetyn näytteen yhteydessä käytetty pinnoiteseos valmistettiin laimentamalla "Aquapel 360XC"-emulsiota vedellä 2,7% kiinteäainepitoisuuteen, ja lisäämällä sitten 0,4% esimerkin I mukaista neutraaloitua polyetyleenimiinipolymeraattia. Pääallyksen sisäpintaan sovitettiin pinnoite, jossa oli noin $13,5 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ keteenidimeeriä ja noin $0,34 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ polyetyleenimiiniä.

Tämän esimerkin mukaisilla pääallysnäytteillä suoritettiin vedenhylkimiskokeita, joiden tulokset on yhteenvetona esitetty seuraavassa taulukossa 3.

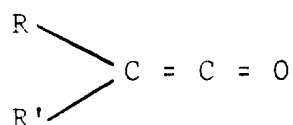
Taulukko 3

Pääallysnäyte	Veden hylkimiskyky	
	Alku-peräinen	5 min. 1% kiehuva Curafos-fosfaattiliuos
A	5	0
B	5	0
C	5	$4\frac{1}{2}$
D	5	$4\frac{1}{2}$
E	5	0

Pääallysnäytteillä C ja D oli huomattavasti parantuneet vedenhylkimisominaisuudet, verrattuina pääallysnäytteisiin A ja B, mikä osoittaa keksinnönmukaisen pinnoitteen erinomaista kestävyyttä sellaisissa olosuhteissa, joita voi esiintyä määrätyn tyyppisten lihatuotteiden käsittelyn aikana. Pääallysnäytteen E yhteydessä esitetyt tulokset osoittavat emulgoimisaineen haitallisen vaikutuksen.

Patenttivaatimukset

1. Letkumainen selluloosasta valmistettu ruokatavaranpäällys, jolla on parantuneet kuorittavuusominaisuudet ja jonka sisäpintaan on saatettu tarttumaan kiinni pinnoite, joka on vesiliukoisen kationisen polyetyleenimiinin reaktiotuote, t u n n e t t u siitä, että tämä pinnoite on polyetyleenimiinin ja seuraavan kaavan mukaisen keteenidimeerin välinen kovetettu reaktiotuote



jossa kaavassa R ja R' tarkoittavat vetyä tai 4...26 hiiliatomia sisältäviä alkyyli-, aryyli- ja sykloalkyyli-ryhmiä, jolloin enintään toinen symboleista R ja R' tarkoittaa vetyä, ja että tätä keteenidimeeriä on läsnä päällityksen pinnassa noin 0,31...2,5 mg/100 cm², ja mainittua polyetyleenimiiniä on läsnä vähintään 0,03 mg/100 cm², jolloin sen ja keteenidimeerin välinen painosuhde on noin 1:1...1:20.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen päällys, t u n n e t t u siitä, että mainittua polyetyleenimiiniä on läsnä mainitussa pinnoitteessa siten, että sen painosuhde mainittuun keteenidimeeriin on noin 1:5.

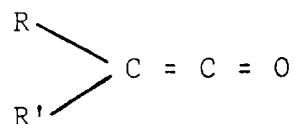
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen päällys, t u n n e t t u siitä, että mainittu keteenidimeeri on alkyyliketeenidimeeri, joka on johdettu rasvahaposta, joka on valittu öljyhapon, palmitiinihapon, steariinihapon ja näiden seosten joukosta.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen päällys, t u n n e t t u siitä, että mainittu keteenidimeeri on palmitiini- ja steariini-rasvahappojen seoksesta johdettu alkyyliketeenidimeeri.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1...4 mukainen päällys, t u n n e t t u siitä, että mainitun vesiliukoisen polyetyleenimiinin molekyyli-paino on vähintään noin 20 000.

6. Tapa valmistaa jonkin patenttivaatimusten 1...5 mukainen letkumainen ruokatavaranpäällys, jolla on parantuneet kuorittavuusominaisuudet siihen suljettuihin lihatuotteisiin nähden, jolloin päällityksen sisäpinta pinnoitetaan vesiliukoista kationista polyetyleenimiiniä sisältävällä seoksella, t u n n e t t u siitä, että päällityksen sisä-

pinta pinnoitetaan vesipinnoiteseoksella, joka sisältää polyetyleni-imiinin ja seuraavan kaavan mukaisen keteenidimeerin kovettuvaa seosta

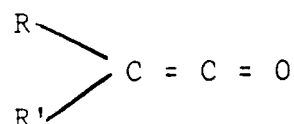


jossa kaavassa R ja R' tarkoittavat vetyä tai 4...26 hiiliatomia sisältäviä alkyyl-, aryyli- ja sykloalkyyli-ryhmiä, ja vain toinen symbolista R ja R' tarkoittaa vetyä, jolloin pinnoiteseosta sovitetaan niin suurin määrin, että päällyksen pinnassa tulee olemaan mainittua keteenidimeeriä noin 0,31...2,5 mg/100 cm² ja mainittua polyetyleni-imiiniä vähintään 0,03 mg/100 cm², minkä jälkeen päällyksen pintaan sovitettu pinnoite kovetetaan sopivasti korotetussa lämpötilassa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että keteenidimeerin konsentraatio mainitussa vesipinnoiteseoksessa on noin 0,3...5 paino-%, ja että polyetyleni-imiini sisältyy tähän pinnoiteseokseen siten, että sen painosuhte keteenidimeeriin on noin 1:1...1:20.

Patentkrav

1. Slangformigt födoämneshölje av cellulosa med förbättrade avskalningsegenskaper och vid vars inneryta har bringats att fästa ett överdrag, som utgörs av reaktionsprodukten av en vattenlöslig katjonisk polyetylenimin, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda överdrag består av den härdade reaktionsprodukten mellan polyetylenimin och en ketendimer med formeln



i vilken formel symbolerna R och R' betecknar väte eller 4...26 kol-atomer innehållande alkyl-, aryl- och cykloalkylgrupper, varvid endast den ena av R och R' betecknar väte, och där nämnda ketendimer föreligger i en mängd mellan 0,31...2,5 mg/100 cm² av höljet, och nämnda polyetylenimin föreligger i en mängd om minst 0,03 mg/100 cm² och i ett viktsförhållande till nämnda ketendimer inom gränserna ca 1:1...1:20.

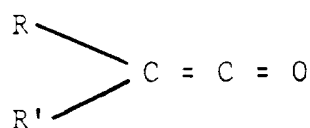
2. Hölje enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda polyetylenimin föreligger i nämnda överdrag i viktsförhållandet till nämnda ketendimer om ca 1:5.

3. Hölje enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda ketendimer är en alkylketendimer som är härledd från en fettsyra ur gruppen som består av oleinsyra, palmitinsyra, stearinsyra och blandningar av dessa.

4. Hölje enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda ketendimer är en alkylketendimer, som är härledd ur en blandning av palmitin- och stearinfettsyror.

5. Hölje enligt något av patentkraven 1...4, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda vattenlösliga polyetylenimin har en molekylvikt om minst ca 20 000.

6. Sätt att tillverka ett slangformigt födoämnessölje enligt något av patentkraven 1...5 som har förbättrade avskalningsegenskaper i förhållande till däri inneslutna köttprodukter, varvid man överdrar innerytan av höljet med en blandning innehållande en vattenlöslig katjonisk polyetylenimin, k ä n n e t e c k n a t därav, att man överdrager innerytan av höljet med en hårdbar vattenöverdragsblandning som består av polyetylenimin och en dimer av en keten med formeln



i vilken formel R och R' betecknar väte eller 4...26 kolatomer innehållande alkyl-, aryl- och cykloalkylgrupper, och endast den ena av R och R' betecknar väte varvid av överdragsblandningen anbringas en mängd som åstadkommer på höljets yta ca 0,31...2,5 mg/100 cm² av nämnda ketendimer och minst 0,03 mg/100 cm² av nämnda polyetylenimin, varefter man lämpligen i förhöjd temperatur hårdar överdragets som anbringats på ytan av nämnda hölje.

7. Sätt enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrationen av ketendimeren i nämnda överdragsblandning utgör mellan ca 0,3 och 5 vikts-% och att polyetylenimin är närvarande i nämnda överdragsblandning i ett viktsförhållande till ketendimeren om ca 1:1...1:20.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 248 280 (162-164),
3 622 528 (C 08 g 33/08), 3 692 092 (D 21 h 3/58).