



NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132543

(51) Int. Cl.² C 09 D 3/72, A 22 C 13/00,
A 23 B 4/10, B 65 B 29/00

(21) Patentsøknad nr. 1356/69

(22) Inngitt 31.03.69

(23) Løpedag 31.03.69

(41) Alment tilgjengelig fra 04.10.69
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.08.75
(30) Prioritet begjært 03.04.68, USA, nr. 718343

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av et oksygen- og vanddampugjennomtrengelig matvarehylster på basis av cellulosemateriale.

(71)(73) Søker/Patenthaver TEE-PAK, INC., (a Corporation of Illinois),
2 North Riverside Plaza, Chicago, Ill.,
USA.

(72) Oppfinner TURBAK, Albin F.,
ROSE, Henry J.,
Danville, Ill., USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Østerriksk patent nr. 239547 (39b-34/10)
"Chemisches Zentralblatt" (1963) s. 13375-13376,
og (1964) hefte 4, nr. 2568
"Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol.
11, s. 553 (1969).

132543

Oppfinnelsen vedrører belegning av pølsehylstere av regenerert cellulose med vinylidenkloridpolymer ("Saran").

Hylstere av regenerert cellulose, spesielt i sømløs rørform, brukes for et stort antall forskjellige kjøttprodukter, omfattende kjøttpudding, skinke, "bologna-pølse", wienerwürst og lignende, på grunn av sin høye gjennomtrengelighet overfor røk og fuktighet. På grunn av høy gjennomtrengelighet for fuktighet er imidlertid hylstere av regenerert cellulose ikke helt tilfredsstillende for bruk for slike kjøttprodukter som må holde tilbake et høyt fuktighetsinnhold, eller som forandrer farve hvis de i lengre tid utsettes for atmosfæren. I denne forbindelse er det ikke funnet helt tilfredsstillende å pakke slike produkter som leverpølse i hylstere av regenerert cellulose, da det under lagring finner sted en for sterk dehydratisering og uønskede farveforandringer (farven går over i grønt) i kjøttet, noe som ofte resulterer i uselgelige produkter. Det er derfor utviklet tallrike typer av belagte cellulosehylstere, men de har ikke vært helt ut tilfredsstillende.

Belagt filmmateriale, f.eks. pølseskinn som er fremstilt av belagt, rørformet cellulose kan fremstilles i overensstemmelse med den tekniske lære i US-PS 2 627 471 og 2 627 483. Belagte pølsehylstere av cellulose er også blitt fremstilt (se US-PS 3 005 728) ved at rør av regenerert cellulose påføres et tynt belegg av et diisocyanat, fulgt av påføring av et belegg av "Saran".

Pølseskinn som er belagt på denne måte, er riktignok kokefaste, men omstendelige i fremstilling og derfor dyre. Dessuten fester trykkfarver seg dårlig til dette belegg, og hylsterne har tendens til å sprenges når de omgir pølser som stekes.

Fra det japanske utlegningsskrift nr. 860/1961 er det kjent et belegningsmiddel for cellulosefolier som består av en oppløsning av "Saran", polyuretaner med frie isocyanatgrupper og myknings-

132543

middel i et oppløsningsmiddel som er en blanding av aceton og toluen. Sannsynligvis har de herav fremstilte belegg mindre god kokefasthet, siden det har vist seg at oppløsningsmidlet for slike belegg må inneholde en høytkokende komponent. (Kfr. eksempel 1 i det følgende.)

Som følge av den foreliggende oppfinnelse er det blitt mulig å fremstille et "Saran"-belagt matvarehylster som oppviser høy bruddstyrke og trykkfarveadhesjon og forbedret glans, og som dessuten er billig.

Oppfinnelsens gjenstand er således en fremgangsmåte til fremstilling av et rørformet matvarehylster, særlig syntetisk pølseskin, av regenerert cellulose, ved at man belegger cellulose-materialet med en oppløsning av en homo- eller kopolymer av vinyldiklorid i et oppløsningsmiddelsystem som omfatter en lavtkokende eter eller ester eller et lavtkokende keton, en forbindelse med frie isocyanatgrupper, og en polyolforbindelse som isocyanattverrbinder, og derpå tørker belegget ved oppvarming, hvorved det herdner, og fremgangsmåten er karakterisert ved at man belegger med en oppløsning i hvilken 1-25 vekt% av oppløsningsmidlet utgjøres av det høytkokende butyrolakton, og i hvilken isocyanattverrbinderen er et reaksjonsprodukt av en polyol og etylenoksyd, propylenoksyd eller butylenoksyd, og/eller en fettsyreester av en polyol og/eller en epoksydert fet olje.

Ved fremstillingen av cellulose-pølsehylster ekstruderes viskøse gjennom en ringformet dyse i en lineær hastighet av 4,6-23 m pr. minutt inn i et koagulerende og regenererende bad som vanligvis består av ammoniumsulfat, natriumsulfat og svovelsyre. I de fleste tilfeller ekstruderes viskøsen først inn i et koagulerende bad av ammoniumsulfat og en liten mengde svovelsyre og deretter inn i et regenereringsbad som inneholder en høyere andel svovelsyre. Celluloserøret som dannes seg, vaskes for fjerning av reaksjonspartnere fra koagulerings- og/eller regenereringsbadet og biprodukter som dannes under regenereringen av cellulosen.

Når det fremstilles et fiberhylster, så er systemet modifisert slik at et fiberpapir, fortrinnsvis et papir av langfibret hamp, settes inn i hylsteret. Fiberpapiret formes kontinuerlig til et rør og passerer gjennom en dyse med ringformet munnstykke, som ekstruderer viskøse for impregnering og belegning av papiret. Det impregnerte og belagte papir passerer deretter gjennom et koagulerings- og regenereringsbad for fremstilling av et papirforsterket hylster som består av ca. 35-40 % papir og 60-65 %

regenerert cellulose, samt myknere eller plastifiseringsmidler (f.eks. glycerol og vann). Ved fremstillingen av både klare (ikke forsterkede) hylstere og fiberhylstere er ett eller flere av vaskebadene som følger etter koagulerings- og regenereringsbadene, forsynt med glycerol eller andre egnede plastifiseringsingredienser, slik at det regenererte celluloseprodukt myknes. Etter at hylsteret har forlatt plastifiseringsbadet, tørkes det og rulles opp på spoler.

Ved utførelsen av oppfinnelsen fremstilles kontinuerlig et klart, regenerert cellulose-pølsehylster eller et fiberhylster, hylsteret tørkes og belegges deretter med den ovenfor angitte oppløsning. Denne oppløsning kan betegnes som en selvgrunnende lakk.

Beleggets tykkelse er ikke spesielt kritisk, forutsatt at det dannes en kontinuerlig "Saran"-film, og dennes tykkelse kan være fra mindre enn 0,01 mm og opp til ca. 0,1 mm. Etter at belegget er påført og varmetørket, vindes pølsehylsteret på spoler og kuttes endelig opp i lengder som er passende for fylling med en kjøttemulsjon, f.eks. en leverpølse-stopping.

Den selvgrunnende lakk fremstilles ved at en "Saran"-harpiks, en mykner, et polymert polyisocyanat (prepolymer), en polyol og et løsningsmiddelsystem blandes. Et slikt ettstrøks belegningsprodukt foretrekkes avgjort fremfor et tostrøks-system som omfatter et underbelegg og et overbelegg. Ikke bare er det billigere, men det herdede hylster har klart forbedrede fysikalske egenskaper, det opptrer liten ødeleggelse av hylsterne, og produksjonstiden reduseres.

Mengdeforholdene i belegningsmidlet er ikke særlig kritiske. Vinylidenkloridpolymeren ("Saran") er tilstede i en mengde av ca. 10 vekt%, selv om mengder i området 1-25 vekt% kan brukes såfremt det er nok tilstede til at en kontinuerlig film kan dannes. Mykneren er tilstede i en mengde som er tilstrekkelig til å mykne "Saran"-filmen. Tilstrekkelig mengde polymert polyisocyanat brukes for å fremkalle god adhesjon av belegget til hylsteret. Generelt er 0,5-30 % av isocyanatet, basert på "Saran", tilstrekkelig. Likeledes brukes en tilfredsstillende mengde av polyolen for å tverrbinde det polyisocyanat som ikke reagerer med "Saran" eller overflaten av hylsteret. Generelt er 0,5-20 % polyol tilstrekkelig. Et overflateaktivt middel kan være tilstede i en andel av 0,01-1,0 % av hele blandingen.

132543

Det som er viktig er at belegningsproduktet påføres jevnt i ett trinn (som ved dyppe- eller spray-belegning) på overflaten av hylsteret av regenerert cellulose, og at det deretter herdes ved oppvarming i luft eller ved en annen egnet metode til det er klebefritt, slik at bindingen av belegget til overflaten på hylsteret kommer i stand uten skadelig innvirkning på beleggets barriere-egenskaper.

Ved fremstilling av belegningsmidlet, som beskrevet ovenfor, kan det brukes mange forskjellige ekvivalente materialer. Basisharpiksen kan være hvilken som helst av "Saran"-harpiksene som danner en film med passende ugjennomtrengelighet for fuktighet og oksygen. Begrepet "Saran" omfatter som kjent vinylidenkloridhomopolymerer og kopolymerer av vinylidenklorid med andre monomerer, f.eks. vinylklorid, akrylnitril, metylmetakrylat, akrylatestere osv. Kopolymerer av vinylidenklorid med andre monomerer beskrives generelt uttrykt i vektforholdet av monomerenhetene i kopolymeren.

Myknere som brukes i belegningsproduktet, omfatter hvilke som helst myknere for "Saran" som er forlikelige med de andre bestanddeler i produktet, f.eks. oktyldifenylfosfat.

De polymere polyisocyanater som brukes, omfatter polyuretan-polyisocyanater (f.eks. "Marlon", "Mondur" og "Polybond"-isocyanater) og polyesterisocyanater. Disse materialer er polymere uretaner eller estere som inneholder flere isocyanatgrupper pr. molekyl, som generelt stikker ut fra polymerkjeden.

Tverrbindingsmidlene er polyoler og reaksjonsprodukter av polyoler med etylenoksyd, propylenoksyd eller butylenoksyd, f.eks. polyetylenglykoler, polypropylenglykoler, polyglyceroler eller polypentaerytritoler. De kan som nevnt også være en fettsyreester av en polyol eller en epoksydert fet olje. Disse virker samtidig som overflateaktive midler som tjener til stabilisering av belegningsmidlene. Disse fettsyreestere av polyoler er f.eks. sorbitanmonolaurat, sorbitantrilaurat, sorbitanmonopalmitat, sorbitantripalmitat, sorbitanmonostearat, sorbitantristearat, sorbitanmonooleat eller sorbitantrioleat, og de epoksyderte fete oljer er f.eks. epoksydert soyabønneolje med minst 7 % oksiran-oksygen og 4 reaktive grupper pr. molekyl.

Løsningsmiddelsystemet omfatter foruten 1-25 vekt% butyrolakton et lavtkokende løsningsmiddel, valgt fra gruppene etere, estere eller ketoner (fortrinnsvis fri for hydroksylgrupper), f.eks.

metyletylketon, tetrahydrofuran, etylacetat osv.

Naturen og fremstillingen av de belagte matvarehylstere, f.eks. pølseskin, i henhold til oppfinnelsen, vises best ved hjelp av følgende eksempler. I disse eksempler er deler og procenter på vektbasis, med mindre annet er angitt.

Eksempel 1

Det ble fremstilt en oppløsning ved blanding av 100 kg metyletylketon, 12,3 kg "Dow Saran F"-120 (80/20 vinylidenklorid/akrylnitril-kopolymer med høy polymerisasjonsgrad og relativt liten andel av kopolymer med lav polymerisasjonsgrad), 612 g mykner (oktyldifenylfosfat) og 10,2 kg butyrolakton. Denne 10 %-ige "Saran"-løsning oppvarmes under omrøring til ca. 60°C og avkjøles derpå.

En blanding av 1,2 deler sorbitantriroleat, 4,8 deler polyoksypropylentriol (M.V. > 1000) og 20,0 deler tetrahydrofuran ble laget og tilsatt til 100 deler "Marlon" 383 polyuretan-polyisocyanat (60 % tørrstoff). Blandingen ble deretter tilsatt til 2400 deler av den 10 %-ige "Saran"-løsning. Sluttblandingen (som inneholdt ca. 20 % polyisocyanat, basert på totalt tørrstoff) ble dyppebelagt på oransjefarvede, opake fiberhylstere og herdet i varm luft (ca. 93 °C) i ca. 45 sek., deretter ved 120 °C i ca. 45 sek., og til slutt ved 204-315 °C i ca. 3 sek. Den endelige herding ble utført i en infrarødt-varmeseksjon. Adhesjonen av belegget til hylsteret ved neddykking i varmt vann var bedre enn for et belegg uten butyrolakton.

Eksempel 2

En forhåndsblending av 2,4 g sorbitantriroleat, 9,6 g av den ovennevnte polyoksypropylentriol og 400 ml tetrahydrofuran ble laget og tilsatt til 6000 g (6850 ml) av den "Saran"-løsning som er angitt i eksempel 1. 200 g "Mondur" CB-75 polyuretan-polyisocyanat ble deretter tilsatt til blandingen. Dette belegningsprodukt ble brukt for belegning av oransjefarvede, opake fiberhylstere som i eksempel 1.

Oksygen-transmisjonshastigheten av det "Saran"-belagte hylster var $0,256 \text{ cm}^3/1000 \text{ cm}^2/24 \text{ timer} - \text{atm.}$ Vanndamptransmisjonshastigheten var $0,242 \text{ cm}^3/1000 \text{ cm}^2/24 \text{ timer} - \text{atm.}$ De akseptable minimumsverdier for oksygen- og vanndamptransmisjonshastigheter er i området fra $0,93 - 1,55 \text{ cm}^3/1000 \text{ cm}^2/24 \text{ timer} - \text{atm.}$ for "Saran"-belagte hylstere som var fremstilt ved under-

132543

belegning med et polyisocyanat og deretter belegning med en "Saran"-lakk.

Det "Saran"-belagte hylster ble brukt ved fremstilling av leverpølsér og Braunschweiger-pølsér. Utviklingen av grønnskjær i pølsene var ikke merkbar før minst 3 uker etter stapping. I hylsteret som var belagt med "Saran" ved en tostrøks metode (polyisocyanat som under-belegg, fulgt av belegning med en "Saran"-lakk), ble det iaktatt en viss grønnfärvning etter 2 uker.

Eksempel 3

En forhåndsblanding av 0,3 g sorbitan-trioleat, 1,2 g polyoksypropylentriol 32-160 og 5 ml tetrahydrofuran ble laget og tilsatt til 25 g "Mondur" CB-75 polyuretan-polyisocyanat. Blandingen ble deretter tilsatt til 6900 ml av "Saran"-løsningen fra eksempel 1. Belegningsmidlet ble brukt for belegning av farvede fiberhylstere som i eksempel 1.

Oksygen-transmisjonshastigheten til det saran-belagte hylster var $0,15 \text{ cm}^3/1000 \text{ cm}^2/24 \text{ timer} - \text{atm.}$ Vanndamp-transmisjonshastigheten var $0,013 \text{ cm}^3/1000 \text{ cm}^2/24 \text{ timer} - \text{atm.}$

Det "Saran"-belagte hylster ble brukt ved fremstilling av leverpølse og Braunschweiger-pølsér. Utviklingen av grønnskjær i pølsene var ikke merkbar før 3 uker etter stapping. I hylsteret som var belagt med "Saran" ved den før nevnte tostrøks-metode, ble det iaktatt noen grønnfärvning etter 2 uker.

Eksempel 4

En forhåndsblanding av 0,7 g sorbitantrioleat, 2,8 g polyoksypropylentriol og 12 ml tetrahydrofuran ble laget og tilsatt til 85 g "Mondur" CB-75 polyuretan-polyisocyanat. Blandingen ble deretter tilsatt til 6580 ml av "Saran"-løsningen fra eksempel 1. Belegningsproduktet ble brukt for belegning av farvede fiberhylstere som i eksempel 1.

Oksygen-transmisjonshastigheten til det "Saran"-belagte hylster var $0,222 \text{ cm}^3/1000 \text{ cm}^2/24 \text{ timer} - \text{atm.}$ Vanndamp-transmisjonshastigheten var $0,0202 \text{ cm}^3/1000 \text{ cm}^2/24 \text{ timer} - \text{atm.}$

Det "Saran"-belagte hylster ble brukt ved fremstilling av leverpølse og Braunschweiger-pølsér. Utviklingen av grønnskjær i pølsene var ikke merkbar før 3 uker etter stapping. I hylsteret som var belagt med "Saran" ved den før nevnte tostrøks-metode ble det iaktatt en viss grønnfärvning etter 2 uker.

P A T E N T K R A V

Frengangsmåte til fremstilling av et rørformet matvarehylster, særlig syntetisk pølseskin, av regenerert cellulose, ved at man belegger cellulosematerialet med en oppløsning av en homo- eller kopolymer av vinylidenklorid i et oppløsningsmiddelsystem som omfatter en lavtkokende eter eller ester eller et lavtkokende keton, en forbindelse med frie isocyanatgrupper, og en polyolforbindelse som isocyanat-tverrbinder, og derpå tørker belegget ved oppvarming, hvorved det herdner, k a r a k t e r i s e r t ved at man belegger med en oppløsning i hvilken 1-25 vektprosent av oppløsningsmidlet utgjøres av det høytkokende butyrolakton, og i hvilken isocyanat-tverrbinderen er et reaksjonsprodukt av en polyol og etylenoksyd, propylenoksyd eller butylenoksyd, og/eller en fett-syreester av en polyol og/eller en epoksydert fet olje.