

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 891000 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 891000

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A22C 13/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 02.03.1989

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 02.03.1989

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 05.09.1989

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

04.03.1988 DE 3807070

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Hammer, Klaus-Dieter, Mainz, SAKSA, (DE)

2 • Winter, Hermann, Wiesbaden, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Letkumainen elintarvikekuori selluloosahydraatista, erityisesti keinotekoinen makkarakuori

Slangformigt näringsmedelsskal av cellulosahydrat, i synnerhet konstgjort korvskal

Letkumainen elintarvikekuori selluloosahydraatista, erityisesti keinotekoinen makkarankuori

5 Keksintö koskee selluloosahydraatista valmistettua letkumaista elintarvikekuorta, erityisesti keinotekoisia makkarankuorta, jossa on uloimmainen pintakerros, joka sisältää fungisidista ainetta.

 Selluloosahydraatista valmistetuissa elintarvikekuorissa ongelmana on usein se, että niihin joutuu varastoinnin aikana ennen täyttämistä elintarvikkeissa ei-toivottuja homesieniä ja muita mikro-organismeja, ja ne tulevat siten käyttökelvottomiksi. Homesienten kasvu kiihtyy erityisesti silloin, jos elintarvikepäälysteitä säilytetään ennen jatkokäsittelyä kohotetussa kosteudessa, jota
15 tarvitaan, jotta kuori saataisiin riittävän joustavaksi.

 Tämän haitallisen vaikutuksen estämiseksi on tunnettua levittää selluloosaletkujen ulkopinnalle fungisidisenä aineena glyseriinimonolauraattia (EP-hakemusjulkaisu 0 141 066, US-hakemusjulkaisu 4 662 403). Tällä yhdisteellä on vesiliukoisiin fungisidisiin yhdisteisiin verrattuna
20 se etu, että sitä on riittävä määrä jäljellä ulkopinnalla vielä kuoren jatkokäsittelyn jälkeen, erityisesti vielä makkaramassalla täytetyn makkarankuoren kuumavesikäsitteilyn jälkeen. Tätä fungisidistä ainettaa käytettäessä sanotaan myös toiseen pakkaukseen, esim. muovipussiin, suljettujen makkaroiden, joiden kuori on selluloosaa, olevan suojattuja homesienten aiheuttamalta ei-toivotulta selluloosakerroksen saastumiselta.

 Tämän tunnetun päälystän edelleen kehitetyssä muodossa päälyskerros sisältää glyseriinimonolauraatin lisäksi vielä kaliumsorbaattia, joka on liitetty kuituvahvistetusta selluloosasta valmistetun makkarankuoren pintaan koaguloidun valkuaisaineen (kaseiini/glyoksaali) avulla (DE-hakemusjulkaisu 36 06 195, US-hakemusjulkaisu
35 4 666 750). Tämän päälyksen sanotaan lisäksi vielä estä-

vän sellulyyttisten entsyymien aiheuttaman selluloosan hajoamisen. Eräässä äskettäin julkistetussa vaihtoehdossa kaliumsorbaatti on sitä vastoin kiinnitetty letkun pintaan epikloorihydriini-polyamiini-polyamidi-hartsilla ja se on
 5 edullisesti letkun sisäpinnalla, kun taas glyseriinimono-
 lauraatti on letkun ulkopinnalla (EP-hakemusjulkaisu 0 247
 437). Tämän ehdotuksen mukaan kuituvahvistetusta selluloo-
 sasta valmistettujen esikostutettujen makkarankuorien,
 jotka ovat valmiit jatkokäyttöön ilman lisäkostutusta,
 10 sanotaan olevan suojattuja homesienten aiheuttamiselta
 saastumiselta.

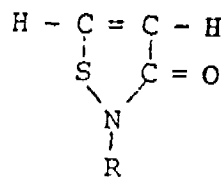
Näillä tunnetuilla valmisteilla on tosin pastamai-
 silla ravintoaineilla täytettyjen letkumaisten kuorien
 esikypsennyksen tai keiton jälkeen vielä riittävä vaiku-
 15 tus. On kuitenkin havaittu, että homesieni-itiöiden vai-
 kuttaessa pitkään ja tehokkaasti myöskään nämä aineet ei-
 vät anna selluloosakuorille riittävää suojaa homesieniltä.
 Jos esimerkiksi kestromakkaroita kuivataan useita viikkoja
 selllaisten salamityyppien vieressä, joiden ulkopinnalla
 20 on jalohomesieniä, kestromakkarankuoriin tulee salamityypin
 makkaroista irtoavien homesieni-itiöiden jatkuvsti vaikut-
 taessa ajan mittaan homesientä, jos niissä on jotain edel-
 lä mainituista fungisidististä päällyskerroksista. Myös
 muovipusseihin pakatut makkarat ovat epäsuotuisissa varas-
 25 tointiolosuhteissa (korkea lämpötila ja kosteus) erityisen
 voimakkaasti alttiina homesieni-itiöiden aiheuttamalle
 saastumiselle, niin että tunnettujen fungisidisten ainei-
 den vaikutus ei sellaisissa olosuhteissa ole riittävä.

Sen vuoksi keksinnön tarkoituksena on esittää fun-
 30 gisidinen aine tai fungisidinen päällyys tai impregnointi,
 jotka itsessään estävät mainituissa äärimmäisissä olosuh-
 teissa selluloosakuoren saastumasta homesienten vaikutuk-
 sesta. Ulompi päällyste muodostaa päällyskerroksen, joka
 ei välttämättä ole umpinainen ja yhtenäinen. Myös sellu-
 35 loosan impregnointi on riittävää, jolloin fungisidiset

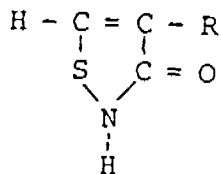
aineet ovat tunkeutuneet jossain määrin kuorimateriaaliin.

Tämä tentävä ratkaistaan selluloosahydraatista valmistettujen letkumaisten elintarvikekuorten tapauksessa, joita kuoria käytetään erityisesti keinotekoisina makkarankuorina, yllättävästi siten, että ulompi kerros tai impregnointi sisältää yhtä tai useampaa fungisidistä heterosyklistä yhdistettä. Näihin yhdisteisiin kuuluvat erityisesti 2-asemaan substituoituneet bentsimidatsolit ja/tai isotiatsolonijohdannaiset ja/tai isotiatsoloni, joilla on aromaattinen ydin, erityisesti bentsisotiatsoloni. Sopivia bentsimidatsoliyhdisteitä ovat erityisesti karbendatsiimi (kaava l), tiabendatsoli (kaava m), benomyyli (kaava n) ja fuberidatsoli (kaava o). Sopivat isotiatsolonijohdannaiset ja mahdollisesti myös bentsisotiatsolonijohdannaiset sisältävät 5-renkaan N-atomissa (kaavat a, d, e, f, h, i, j, k) ja/tai ainakin yhdessä kahdesta C-atomista (kaavat b, c, d, e, g, h; kaavat b ja d: vety korvattu ryhmällä R) tai aromaattisessa ytimessä (kaavat j, k) ainakin yhden alkyyli-ryhmän R. Liittämällä yksi halogeeniatomi, erityisesti klooriatomi, erityisesti S-atomin viereiseen C-atomiin (kaavat f, g, h; kaava f: R korvattu vedyllä) tai kaksi klooriatomia (kaava f: vety korvattu kloorilla; kaava g: R korvattu kloorilla) 5-renkaan molempiin hiiliatomeihin vahvistetaan toisaalta fungisidista vaikutusta, toisaalta vähennetään fungisidisen aineen vesiliukoisuutta. Kaavojen a - k mukaisia yhdisteitä nimitetään selitysosassa ja patenttivaatimuksissa yksinkertaisuuden vuoksi isotiatsoloniyhdisteiksi.

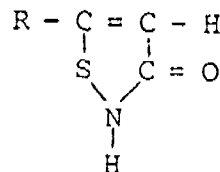
30



(a)

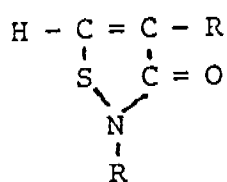


(b)

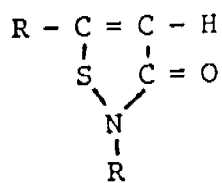


(c)

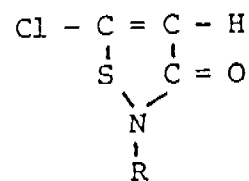
35



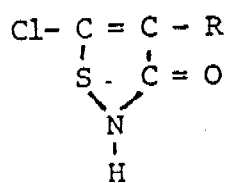
(d)



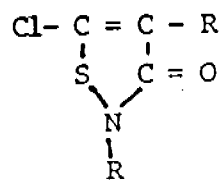
(e)



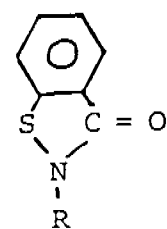
(f)



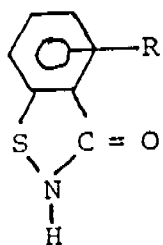
(g)



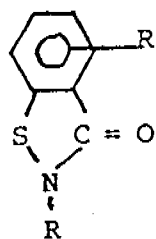
(h)



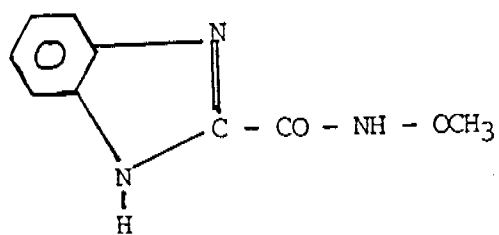
(i)

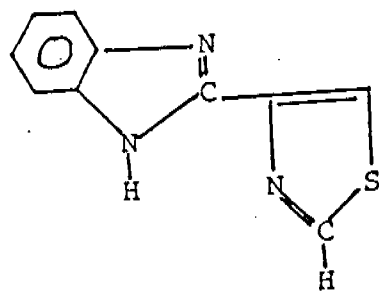


(j)

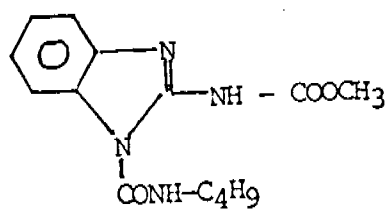


(k)

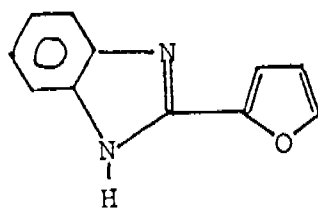




(m)



(n)



(o)

Keksinnön kohteena on siten letkumainen elintarvikekuori, erityisesti keinotekoinen makkarankuori, jolla on patenttivaatimuksessa 1 mainitut tunnusmerkit. Siihen liittyvissä patenttivaatimuksissa esitetään erityisiä suoritusmuotoja. Mainituista yhdisteistä kaavojen a, c, f, ja i mukaiset ovat erityisen edullisia, jolloin bentsotiatsolonia (kaava i, R on H) käytetään edullisesti yhdessä jonkin muun fungisidisen aineen ja/tai kationisen hartsin kanssa. Alkyyli-ryhmä R on alifaattinen sykloalkyyli-ryhmä, jossa on 3 - 12 C-atomia, edullisesti kuitenkin suoraketjuinen, erityisesti haaroittumaton hiilivetyryhmä, jossa on yksi tai useampia kaksoissidoksia (alkyleeniryhmä), edullisesti kuitenkin tyydyttynyt. C-atomien lukumäärän, erityisesti jos kyseessä on suoraketjuinen N-alkyyli-ryhmä, ei tulisi ylittää 20 C-atomia, koska muutoin aine tulee vahvasti vahamaiseksi ja sitä on vaikea levittää. Suurimmaksi käyttökelpoiseksi N-alkyyli-ryhmän ketjunpituudeksi on osoittautunut stearyyli-ryhmä ($C_{18}H_{37}$). Tavallisesti N-alkyyli-ryhmässä on kuitenkin korkeintaan 14 C-atomia, koska silloin fungisidinen vaikutus on parempi. Helposti saatavat yhdisteet sisältävät N-atomin suoraketjuisessa alkyyli-ryhmässä 12 tai 8 C-atomia.

Alkyyli-ryhmässä voi kuitenkin olla vähemmän kuin 8 C-atomia, esim. 1 - 5 C-atomia, jos sillä pystytään saamaan aikaan kyseessä olevalle makkaratyypille riittävä fungisidisen aineen tarttuvuus makkarankuoreen makkaran valmistuksen yhteydessä tai lisäksi käytetään toista fungisidistä ainetta, erityisesti bentsimidatsolihdistettä tai glyseriinimonolauraattia, ja/tai sideaineena veteen liukenematonta kationista hartsia.

Yhteen tai molempiin isotiatsolonirenkaan C-atomeihin liittyneet alkyyli-ryhmät R ovat edullisesti alifaattisia suoraketjuisia haaroittumattomia hiilivetyryhmiä, joissa on 1 - 4 C-atomia, edullisesti metyyli- tai etyyli-ryhmiä.

Mikäli mukana on useampia kuin yksi alkyyliryhmä, alkyyliryhmien C-atomien summa on samoin korkeintaan noin 20, edullisesti 16 tai sitä pienempi, erityisesti 12 tai sitä pienempi.

5 Käytettäessä kaavan i mukaista bentsoisotiatsolonia, N-atomissa oleva ryhmä R on korvattu vedyllä tai R on N-atomissa (kaavat i, k) ja/tai bentseeniytimessä (kaavat j, k) oleva pienehkö alkyyliryhmä, erityisesti sellainen, jossa on 1 - 4 C-atomia, esim. metyyli-, etyyli- tai
10 propyyli-ryhmä, jolloin alkyyliryhmä varmistaa tälle yhdisteelle erittäin hyvän kiinnittymisen makkarankuoren ulkopintaan. Käytettäessä kloorilla substituoituja isotiatsolonijohdannaisia N-atomissa ja/tai isotiatsolonirenkaan C-atomissa on mukana myös pienehköjä alkyyliryhmiä, esim.
15 C₁-C₁₂-alkyyliryhmiä tai C₃-C₈-sykloalkyyliryhmiä, erityisesti C₁-C₈-alkyyli- tai sykloheksyyli-ryhmiä N-atomissa. Mikäli näillä yhdisteillä on liian suuri vesiliukoisuus, niitä käytetään myös yhdessä muiden fungisidisten aineiden, erityisesti bentsimidatsoliyhdisteen tai glyseriini-
20 monolauraatin, kanssa ja/tai sideaineena käytettävän veden liukenemattoman kationisen hartsin kanssa.

Isotiatsoloneilla ja bentsisotiatsoloneilla, joilla on lyhyehköt hiilivetyryhmät, on se etu, että niiden fungisidinen vaikutus on suurempi, mikä voisi johtua niiden
25 hiukan suuremmasta vesiliukoisuudesta. Tästä edusta on kuitenkin haittaa siten, että nämä yhdisteet poistuvat osittain kuoren pinnalta kostutettaessa kuoria ennen täyttöprosessia ja keitetessä valmista makkaraa. Sen vuoksi on monien makkaratyyppien yhteydessä edullisempaa käyttää
30 alkyyliryhmiä, joilla on keskipitkä ketju (6 - 12 C-atomia), ja lisätä hiukan näiden vaikeammin liukenevien mutta tehottomampien yhdisteiden levitettävää määrää, jotta saavutettaisiin vastaava fungisidinen vaikutus.

Erityisen vaikeasti liukenevia yhdisteitä (R = C₈-
35 C₁₄) käytetään makkarankuoriin, joiden sisäpinnalla on

kaasun ja veden estokerros, joka on esim. vinylideenikloridisekapolymeraatista, ja keittomakkaralajeihin. Kestomakkaratyyppejen makkarankuoriin, jotka kostutetaan vain vähän ennen täyttöö ja makkaran valmistuksen jälkeen enää
 5 vain mahdollisesti savustetaan, laitetaan sitä vastoin edullisesti fungisidinen ulkokerros, jossa on helppoliukoisia mutta tehokkaita aineita.

Heterosyklisiä yhdisteitä tulisi optimaalisen fungisidisen vaikutuksen aikaansaamiseksi olla vähintään noin
 10 50 mg/m^2 . Tavallisesti fungisidisiä yhdisteitä käytetään $80 - 200 \text{ mg/m}^2$, jolloin ylärajalla on otettava huomioon elintarvikelainsäädännön määräykset. Yksittäisissä tapauksissa on sen vuoksi pakko käyttää fungisidisten heterosyklisten yhdisteiden määriä, jotka ovat korkeintaan 20, vielä
 15 läpä alle 15 mg/m^2 , jolloin niiden vaikutusta vahvistetaan muilla fungisidisillä yhdisteillä.

Fungisidisen vaikutuksen voimistamiseksi uloin päällyys sisältää mahdollisesti vielä glyseriinimonolauraattia (EP-hakemusjulkaisu O 141 066, sivu 4), joka on
 20 α -muodossa rasemaattina ja/tai β -muodossa. Tällä lisäaineella on lisäksi se etu, että fungisidiset heterosykliset yhdisteet, edullisesti isotiatsolonyhdisteet, erityisesti bentsimidatsolihdisteet, ovat jakautuneet tasaisesti ja siinä tapauksessa, että ne liukenevat suhteellisen helposti
 25 veteen, tarttuvat paremmin kuoren pintaan. Fungisidisen heterosyklisen yhdisteen, erityisesti isotiatsoloni- ja/tai bentsimidatsolihdisteen, levitettävän määrän suhde glyseriinimonolauraatin levitettävään määrään on tarkoituksenmukaisesti $3:1 - 1:3$, edullisesti $2:1 - 1:2$. Erit-
 30 täin voimakas fungisidinen vaikutus saadaan aikaan kaavan i, j tai k mukaisten bentsisotiatsolonyhdisteiden, erityisesti kaavan i mukaisen yhdisteen, jossa R on vety, ja glyseriinimonolauraatin seoksella.

Eräässä toisessa keksinnön muunnelmass elintarvik-
 35 keen kuoren pintakerros sisältää lisäksi kovetettua, ve-

teen liukenematonta kationista hartsia, esim. valkuaisai-
neen, esim. kaseiinin, kondensaatiotuotetta aldehydin ku-
ten formamaldehydin tai glyoksaalin kanssa tai urean tai
melamiinin kondensaatiotuotetta aldehydin kanssa. Edulli-
5 sesti kationinen hartsi on epikloorihydriinin ja polyamii-
nin, polyamidin tai polyamiinipolyamidin kanssa. Näiden
hartsien käyttö makkarankuorten sisäpintoihin on tunnettua
esim. EP-patenttijulkaisusta 0 088 308 (US-hakemusjulkaisu
4 563 376). Hartsikerros levitetään yhdessä fungisidisen
10 aineen kanssa kuoren ulkopinnalle, niin että fungisidinen
aine on peitetty hartsikerrokseen. On myös mahdollista
levittää hartsikerros toisessa vaiheessa kuoren pinnalle,
niin että se muodostaa päällystän ensin levitetyille fun-
gisidisille aineille. Molemmissa suoritusmuodoissa fungi-
15 sidinen vaikutus säilyy. Lisävaikutuksena on vielä sellu-
loosan vähentynyt hajoaminen sellulyyttisten entsyymien
vaikutuksesta. Levitetyn kationisen hartsin neliömassa on
tarkoituksenmukaisesti 50 - 300, erityisesti 80 - 200
mg/m².

20 Varsinainen kuorimateriaali koostuu selluloosasta,
nimittäin selluloosahydraatista, joka esiintyy myös rege-
neroituna selluloosana tai sellofaanina. Selluloosakerros
sisältää edullisesti seinämässään kuitulujitetta esim.
hamppukuitupaperista, joka on peitetty yhdeltä tai molem-
25 miltä pinnoilta selluloosalla. Näitä kuitusuoleksi kutsut-
tuja makkarankuoria käytetään erityisesti paksuissa makka-
roissa.

Elintarvikkeiden kuoret valmistetaan tavallisella
tavalla esimerkiksi viskoosimenetelmää käyttäen. Tällöin
30 letku tai letkuksi muotoiltu kuitukalvo, joka on esim.
paperista tai hamppukuiduista, päällystetään rengassuulak-
keen läpi sisä- ja/tai ulkopinnalta emäksisellä viskoosi-
liuoksella ja käsitellään happamalla saostusliuoksella,
joka saa aikaan viskoosin koaguloitumisen. Visikoosiliuos
35 sisältää mahdollisesti valkoisen tai värillisen kuoren

muodostamiseksi tarpeellisia väripigmenttejä. Vahvistamattomien selluloosakuorten valmistamiseksi viskoosi puristetaan suoraan letkumaisena saostuskylpyyn. Saatuun, mahdollisesti kuituvahvisteiseen selluloosahydraattigeeliletkuun
 5 laitetaan ennen kuivumista ulkopinnalle keksinnön mukainen päällystyskerros. Tämä tehdään tavallisella tavalla esim. kastamalla nestekylpyyn, valssaamalla tai sumuttamalla. Fungisidisten heterosyklisten yhdisteiden pitoisuus vesitai alkoholipitoisessa päällystysnesteessä on yhteensä 0,5
 10 - 10, edullisesti 1 - 5, erityisesti 1,5 - 3,5 paino-%.

Jos fungisidisen vaikutuksen voimistamiseksi käytetään vielä lisäksi glyseriininomolauraattia, sen osuus päällystysnesteestä säädetään vastaamaan päällystyskerroksen toivottua koostumusta. On tarkoituksenmukaista lisätä
 15 glyseriininomolauraatti päällystysnesteeseen yhdessä emulgaattorin kanssa. Sopivia emulgaattoreita ja niiden tavallisia määriä on esitetty EP-hakemusjulkaisussa 0 141 066.

Tarkoituksenmukaisesti päällystysneste sisältää vielä tavallisen määrän yhtä tai useampaa selluloosan pehmitintä, erityisesti yksi- tai moniarvoisia alkoholeja,
 20 kuten esim. glyseriiniä, propaanidiolia (propyleeniglykoli) tai etanolia tai niiden seoksia.

Päällystän tarttuvuuden parantamiseksi päällystysnesteeseen lisätään mahdollisesti edellä mainittuja katioonisia hartseja vielä vesiliukoisessa muodossa, joka verk-
 25 koutuu kuivausprosessin päättyessä ja muuttuu veteen liukenemattomaksi muodokseen. Sopivia hartsiliuksia ovat epikloorihydriini-polyamiinipolyamidi-liuokset, joita on kaupallisesti saatavissa. Näiden hartsiliuosten konsentraatio
 30 on 0,8 - 5, erityisesti 1 - 3 paino-%. Lopuksi seuraa kuivausprosessi, jossa vesipitoisuus laskee tavallisesti arvoon 7 - 15 %.

Keksintöä selvennetään seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Ulkopinnaltaan emäksisellä viskoosiliuoksella (selluloosaksantogenaatti) käsitelty kuituletku (halkaisija 65 mm) käsitellään happamalla koagulointi- ja saostusnesteellä. Saatu kuituvahvistainen selluloosahydraattigeeliletku johdetaan ennen kuivauskäsittelyä ulkopinnan päällystystä varten imeytysaltaaseen, joka sisältää seuraavan koostumuksen omaavaa vesiliuosta:

- 30 g/l glyseriinimonolauraattia
- 10 95 g/l bentsisotiatsolonia (kaava I, R on H)
- 100 ml/l glyseriiniä

Letkun sisälle laitetaan 1 - 2-paino-% vesiliuos tavallista kuumakovettuvaa kationista hartsia, jonka tehtävänä on parantaa kuoren ja makkaramassan tarttuvuutta. 15 Letku johdetaan ylös, jotta ylimääräinen päällystysliuos voi valua pois letkun sisä- ja ulkopuolelta.

Letku kuivataan sen jälkeen tavallisella tavalla puhallettuna ja kostutetaan vesipitoisuuteen 7 - 12 paino-%.

20 Molempien fungisidisten aineiden levitysmäärä ulkopinnalle on noin 800 mg/m² määritettynä gravimetrisesti dikloorimetaanilla liuotuksen jälkeen. Molempien fungisidisten aineiden osuus ilmoitetaan UV-spektroskooppisesti etukäteen laaditun kalibrointikäyrän avulla.

25 Letku jaetaan erillisiin letkunkappaleisiin, ne suljetaan toisesta päästä, täytetään salamityypin makkaramassalla ja avoin makkarankuoren pää suljetaan. Saatuja makkaroita varastoidaan kypsyttämiseksi kolme kuukautta välittömästi jalohomekasvun peittämien makkaroiden vieressä. 30 Varastoinnin jälkeen keksinnön mukaisten makkarankuorien ulkopinnalla ei ole homekasvua huolimatta jalohomeisten makkaroiden naapuruudesta.

Tämä tulos vahvistetaan myös seuraavan laboratoriokokeen avulla:

35 1 pussi (n. 10 g) kaupasta saatavia "Penicillium

nalgiovenssen" puhdasviljely-homesieni-itiöitä lietetään 200 ml:an vettä. Tätä suspensiota levitetään 1 ml pitkitäin leikatun makkarankuorikappaleen (n. 50 cm²) yläpinnalle tasaisesti. Kun näytettä on säilytetty 3 kuukautta
 5 lämpötilassa 25 °C suhteellisen kosteuden ollessa 95-99%, siinä ei ole homesieniä.

Esimerkki 2

Ulko- ja sisäpinnaltaan painosuhteessa 4:6 emäksisellä viskoosiliuoksella käsitelty kuituletku (halkaisija
 10 60 mm) päällystetään viskoosin koaguloinnin ja selluloosa-hydraattigeeliksi regeneroinnin jälkeen ulkopuoleltaan käyttäen liuottimena propaani-1,2-diolia. Litra liuosta sisältää fungisidisinä aineina 24 g N-oktyyli-isotiatsolonia (oktyyli on n-oktyyli) ja 6 g karbendatsiimia.

15 Propaanidioli toimii samanaikaisesti selluloosan pehmittimenä. Letkun sisäpinnalle levitetään kuumakovettuvan kationisen hartsin 0,3 - 0,7-% vesiliuos. Sen jälkeen seuraavan letkun kuivumisen yhteydessä kationinen hartsi kovettuu ja muodostaa sisäpääilykseen kiinnittävän impregnoinnin vinylideenikloridikopolymeraattista. Tämä kopoly-
 20 meraatti laitetaan vesidispersiona letkun kuivumisen jälkeen letkun sisälle. Seuraavassa kuivausvaiheessa dispergointiaine poistetaan ja muodostuu yhtenäinen, vettä ja kaasua läpäisemätön estokerros VDC-polymeraattista. Molempien fungisidisten aineiden levitysmäärä letkun ulkopin-
 25 nalle on noin 220 mg/m² määritettynä gravimetrisesti dikloorimetaanilla liuotuksen jälkeen. Molempien fungisidisten aineiden osuudet ilmoitetaan UV-spektroskooppisesti etukäteen laaditun kalibrintikäyrän avulla.

30 Toisesta päästä suljettu kuoriletkun kappale täytetään keittomakkaratyypin (lihamakkara, "lauantaimakkara") makkaramassalla ja avoin makkarankuoren pää suljetaan. Makkara keitetään tavallisella tavalla kuumassa vedessä ja jäädytetään. Ulomman pintakerroksen fungisidisen vai-
 35 kutuksen osoittamiseksi makkaraan laitetaan homesieni-iti-

öitä sisältävää dispersiota esimerkin 1 mukaisesti, suljetaan ilmatiiviisti polyetyleenipussiin ja varastoidaan tavallisissa olosuhteissa (2 - 3 °C). 6 viikon varastoinnin jälkeen ei makkarakuoressa ole vielä todettavissa hometta.

Lisäetuna on sellulyyttisten entsyymien aiheuttaman selluloosan hajoamisen selvä väheneminen, mikä voidaan osoittaa seuraavan laboratoriokokeen avulla: 100 cm² kuorimateriaalia pestään tehokkaasti pehmittimien (propaanidiolili, glyseriini) poistamiseksi täydellisesti, kuvataan 3 tuntia lämpötilassa 110 °C ja jäädytetään eksikkaattoris-
sa. Näyte punnitaan, sen jälkeen hienonnetaan ja peitetään erlenmeyeriin seuraavalla seoksella: 5 ml Aspergillus nigeristä saadun sellulaasin 0,1-paino-% liuosta (valmistaja Fluka AG, Buchs, Sveitsi), 95 ml asetaattipuskuria (pH 5), joka otetaan 2 litrasta vesiliuosta, joka sisältää 82 g natriumasetaattia ja 60 g etikkahappoa (100-%). Kun hienonnettua näytettä on pidetty 48 tuntia lämpökaapissa lämpötilassa 39 °C, liuotin erotetaan, näyte pestään useita kertoja vedellä ja kuivataan 3 tuntia lämpötilassa 110 °C, jäädytetään ja määritetään painohäviö. Todetaan, että sellulaasin aiheuttama selluloosa-aineksen häviö on 40 % pienempi verrattuna vastaavaan kuoreen, jossa ei ole ulkopäällystettä.

25 Esimerkki 3

Esimerkin 2 mukaisesti valmistettu kuituvahvistettu selluloosahydraattigeeliletku käsitellään samalla tavalla ulkopinnaltaan seuraavan koostumuksen omaavan päällystysnesteeseen vesiliuoksella:

30 g/l N-oktyyli-isotiatsolonia, liuotettu 200 g:an propaani-1,2-diolia (oktyyli = n-oktyyli), 160 ml/l epikloorihydriini-polyamiinipolyamidihartsin vesiliuosta (12,5-paino-%), ^RResamin HW 601 (valmistaja Cassella), 100 ml/l glyseriiniä

35 Letkun sisäpinta käsitellään esimerkin 2 mukaisesti

kuumakovettuvan kationisen hartsin vesiliuoksella, joka muuttuu veteen liukenemattomaan muotoonsa seuraavan kuivausprosessin kuluessa ja muodostaa tarttuvuutta parantavan impregnoinnin sen jälkeen valmistetulle VDC-kopolymeraatti-suojakerrokselle. Tämä sisäkerros VDC-kopolymeraa-

5 tista valmistetaan esimerkissä 2 esitetyllä tavalla.

Ulommalle päällystekerrokselle levitetyt fungisidisen aineen ja kationisen hartsin määrät ovat 60 mg/m^2 kationista hartsia ja 90 mg/m^2 fungisidista ainetta.

10 Toisesta päästä sidottu makkarankuoren kappale täytetään keittomakkaratyyppejä (metsästäjänmakkara) olevalla makkaramassalla, avoin kuoren pää suljetaan metallisulkimella. Saatu makkara kiehausutetaan tavallisella tavalla käyttäen kuumaa vettä, jäähdytetään ja pakataan aromittii-

15 viisti muovipussiin.

Makkarankuoren ulomman pintakerroksen fungisidisen vaikutuksen osoittamiseksi muovipussin sisäosaan laitetaan esimerkin 2 mukaisesti homesienidisersiota.

Kuuden viikon varastoinnin jälkeen kylmässä poistetaan pakkaus. Edes näissä äärimmäisissä varastointiolosuhteissa ei makkarankuoren ulkopinnalla ole todettavissa homesienten aiheuttamaa saastumista. Esimerkin 2 mukaisesti suoritettussa laboratoriokokeessa entsyymaattisen selluloosan hajoamisen määrittämiseksi ilmeni, että selluloosan

20 häviäminen on 75 % vähäisempää verrattuna samanlaiseen kuoreen, jossa ei ole ulompaa päällystekerrosta.

Käyttämällä keksinnön mukaisesti fungisidisia heterosyklisiä yhdisteitä ulomassa päällystekerroksessa suojataan selluloosaan tai kuituvahvistettuun selluloosaan perustuvia elintarvikekuoria homesienten saastutukselta. Yhdisteet saadaan täyttämään erilaisille makkarankuorityypeille asetetut vaatimukset tarkasti liittämällä substituentteja tai yhdistämällä fungisidisia aineita. Heterosyklisillä fungisidisillä yhdisteillä, erityisesti yhdessä

30 glyseriinimonolauraatin ja/tai kationisen hartsin kanssa

35

on vielä kuumassa vedessä suoritettun kiehauttamisen jäl-
 keen erinomainen fungisidinen vaikutus. Erityisesti suur-
 ten homesieni-itiöiden määrän vaikuttaessa pitkään valmi-
 seen makkaraan osoittautuvat fungisidiset heterosykliset
 5 yhdisteet tehokkaammiksi kuin tunnetut aineet, joita on
 tähän asti ehdotettu selluloosasta valmistettuihin elin-
 tarvikkekuoriin. Fungisidisellä päällysteellä tai impreg-
 noinnilla on kohonnut pitkäaikaisvaikutus varastoitaessa
 makkaraa äärimmäisissä olosuhteissa. Kestomakkaratyyppejä
 10 voidaan pitää jalohomesieniä pinnallaan pitävien makkaro-
 den vieressä kuukausia homeettomina. Myös pakattaessa
 keittomakkaroita foliopusseihin pelätty ongelma homeen
 muodostumisesta foliopussiin varastoinnin aikana on rat-
 kaistu nyt keksityn ulkoimpregnoinnin avulla.

15 Lisävaikutuksena fungisidisten heterosyklisten yh-
 disteiden avulla saavutetaan erittäin hyvä sellulyyttisten
 entsyymien, erityisesti sellulaasin, aiheuttaman selluloo-
 san hajoamisen esto. Näitä entsyymejä syntyy, kuten tun-
 nettua, homesienten mutta myös hiivojen ja bakteerien muo-
 20 dostamien katteiden vaikutuksesta, joita syntyy makkaran
 ulkopinnalle ilmastoinnin ollessa puutteellinen. Selluloo-
 san hajoaminen näiden entsyymien vaikutuksesta vähenee
 vähintään 30 % ja yhdistettäessä fungisidisiä aineita ko-
 vetetun kationisen hartsin kanssa väheneminen on jopa 80
 25 %.

Patenttivaatimukset:

1. Letkumainen elintarvikekuori, erityisesti keino-
tekoinen makkarankuori, selluloosahydraatista, jossa on
5 ulkokerros ja/tai impregnointi, joka sisältää yhtä tai u-
seampaa fungisidistä ainetta, t u n n e t t u siitä,
että tämä päällyste ja/tai impregnointi sisältää yhtä tai
useampaa heterosyklistä yhdistettä, erityisesti 2-asemaan
substituoitua bentsimidatsolia ja/tai isotiatsolonia, jos-
10 sa vähintään yksi C-atomi on substituoitu halogeenilla
ja/tai vähintään yksi C- ja/tai N-atomi alkyyliryhmällä,
ja/tai isotiatsolonia, jossa on kondensoituneena aromaati-
tinen ydin, erityisesti bentsisotiatsolonia, jolloin
bentsisotiatsolonin N-atomi ja/tai bentseeniydin on mah-
15 dollisesti substituoitu vähintään yhdellä alkyyliryhmällä,
ja substituoimatonta bentsisotiatsolonia käytettynä edul-
lisesti seoksena glyseriinimonolauraatin kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kuori,
t u n n e t t u siitä, että bentsimidatsolilyhdiste käsit-
20 tää karbendatsiimin, benomyylin, fuberidatsolin ja/tai
tiabendatsolin.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kuori,
t u n n e t t u siitä, että isotiatsolonirenkaan N-ato-
missa ja/tai vähintään yhdessä isotiatsolonirenkaan kah-
25 desta C-atomista tai aromaattisessa ytimessä on ainakin
yksi sykloalkyyli- tai n-alkyyli-ryhmä.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen kuori,
t u n n e t t u siitä, että yhdessä tai molemmissa iso-
tiatsolonirenkaan C-atomeissa, erityisesti siinä C-atomis-
30 sa, joka on rikkiatomin vieressä, on yksi tai kaksi kloori-
riatomia.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen kuori,
t u n n e t t u siitä, että päällyskerros sisältä ainakin
yhden muun fungisidisen aineen, edullisesti glyseriinimo-
35 nolauraatin.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen kuori, t u n n e t t u siitä, että alkyyyliryhmä(t) sisältää (sisältävät) yhteensä korkeintaan 20, edullisesti korkeintaan 14, C-atomia.

3 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen kuori, t u n n e t t u siitä, että isotiatsolonirenkaan N-alkyyyliryhmä on alisyklinen tai alifaatinen suoraketjuinen hiilivetyryhmä, erityisesti sykloheksyyli-, metyyli-, etyyli-, propyyli-, n-oktyyli-, n-dodekyyli- tai n-oktadekyyyliryhmä.

10 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen kuori, t u n n e t t u siitä, että isotiatsolonirenkaan C-alkyyyliryhmä on suoraketjuinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 4 C-atomia.

15 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen kuori, t u n n e t t u siitä, että isotiatsolonirenkaassa vähintään yksi C-atomi on substituoitu kloorilla ja N-atomi alkyyyliryhmällä.

20 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen kuori, t u n n e t t u siitä, että päällyskerros koostuu kuumakovetetusta kationisesta hartsista, erityisesti epikloorihydriini-polyamiinipolyamidi-hartsista, joka sisältää fungisidiset yhdisteet.

25 11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 10 mukainen kuori, t u n n e t t u siitä, että päällyskerroksessa on isotiatsoloni- ja/tai bentsimidatsolilyhdisteitä, erityisesti bentsoisotiatsolonia, yhdessä glyseriinimonolauraa-
tin kanssa, jolloin ensinmainittujen yhdisteiden levitet-
tävän määrän suhde glyseriinimonolauraa-
tin määrään on 3:1 - 1:3, erityisesti 2:1 - 1:2 (painosuhte).

30 12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen kuori, t u n n e t t u siitä, että päällyskerroksessa on isotiatsoloni- ja bentsimidatsolilyhdisteitä, erityisesti karbendatsiimia ja/tai tiabendatsolia, jolloin molempien yhdisteryhmien painosuhte on 10:1 - 1:3, edullisesti 7:1-
35 1:1, erityisesti 4:1 - 2:1.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 10 - 12 mukainen kuori, t u n n e t t u siitä, että kationisen hartsin painosuhte fungisidisiin aineisiin on 1:1 - 10:1, erityisesti 2:1 - 5:1.

- 5 14. Fungisidisten heterosyklisten yhdisteiden käyttö selluloosaan perustuvien makkarankuorien uloimpaan päällykseen ja/tai impregnointiin.

