

19



Octrooiraad
Nederland

11

Publikatienummer: **9300922**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21

Aanvraagnummer: **9300922**

22

Indieningsdatum: **28.05.93**

51

Int.Cl.⁵:
**A23L 1/0532, A23L 1/0522,
B65D 85/72, B32B 9/00,
C08L 3/02, C08L 5/04,
A23C 19/16**

30

Voorrang:
16.03.93 NL 9300470

43

Ter inzage gelegd:
17.10.94 I.E. 94/20

71

Aanvrager(s):
**Friesland (Frico Domo) Coöperatie B.A. te
Leeuwarden en Primus Beheer B.V. te Zaandam**

72

Uitvinder(s):
**Gerard Hup te Leeuwarden. Theodorus Adrianus
Maria v.d. Akker te Zaandam**

74

Gemachtigde:
**Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 97
2587 BN 's-Gravenhage**

54

Samenstelling omfattende alginaat en rijstzetmeel

57

De uitvinding heeft betrekking op een samenstelling, omfattende rijstzetmeel en alginaat in een gewichtsverhouding gelegen tussen 1:1 en 1:50. Tevens betreft de uitvinding een werkwijze voor het bekleden van een produkt, waarbij een meerwaardige-kationen-bevattend produkt wordt behandeld met een oplossing van een alginaat en rijstzetmeel, die een viscositeit bezit van 30–150 Poises, gemeten bij kamertemperatuur, waarbij de gewichtsverhouding tussen het alginaat en de rijstzetmeel varieert van 6:1 tot 50:1. De samenstelling volgens de uitvinding kan onder andere worden toegepast als verpakkingsmateriaal, laminaat of als bandcoating voor kaas.

NL A 9300922

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: Samenstelling omvattende alginaat en rijstzetmeel

De uitvinding heeft betrekking op een vaste of gegeleerde samenstelling die voor een belangrijk deel alginaat bevat. Met de term "alginaat" wordt in deze beschrijving een hydrocolloïd of een macromoleculair polysaccharide aangeduid dat in
5 hoofdzak is opgebouwd uit moleculen mannuronzuur en/of glucuronzuur, meer in het bijzonder uit D-mannuronzuur en/of L-glucuronzuur, dat ook wel wordt aangeduid als L-guluronzuur. In de levensmiddelenindustrie worden alginaten voornamelijk toegepast als stabilisatoren, geleer- en verdikkingsmiddelen.
10 Deze hydrocolloïden zijn in vele gevallen aantrekkelijk vanwege het sterke viscositeitsverhogende en gelvormende vermogen gekoppeld aan een relatief lage kostprijs.

De meest gebruikelijke grondstof voor alginaat is bruin zeewier, meer in het bijzonder bruin zeewier van de soorten
15 *Macrocystis*, *Laminaria* en *Ascophyllum*. Alginaten zijn in deze wieren aanwezig als alginezuur en de natrium-, kalium-, calcium- en magnesiumzouten daarvan. Het alginaat wordt uit deze grondstof gewonnen door het wier uit te koken met een loogoplossing, waarbij alginezuur wordt geëxtraheerd. Dit zuur
20 kan vervolgens als onoplosbaar calciumzout worden neergeslagen, verder worden gezuiverd en weer in het zuur worden omgezet. Vanuit alginezuur kunnen de eventueel gewenste alginaatzouten worden bereid. Natriumalginaat wordt het meest gebruikt in de voedingsmiddelenindustrie. Voor een meer
25 gedetailleerd overzicht van de isolatie van alginaten uit bruin zeewier kan bijvoorbeeld worden verwezen naar Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, third Edition, Volume 12, (1980) John Wiley & Sons, New York, blz 52 en het artikel "Alginaten breed toepasbaar in levensmiddelen-
30 industrie" uit Food Management December 1989, pagina's 42 en 43.

9300922

In water oplosbare alginaten, en in het bijzonder natriumalginaten, reageren met verschillende meerwaardige kationen onder vorming van gelen. Dit kan worden toegepast voor filmvorming. Van de toe te passen meerwaardige kationen
5 zijn calciumionen het meest effectief als gelerend middel. In essentie zijn er twee methoden voor het geleren van in water opgeloste alginaten onder invloed van meerwaardige kationen. Hierbij wordt verwezen naar Food Technology December 1986, blz. 50.

10 Zo kunnen meerwaardige kationen homogeen en geleidelijk worden vrijgemaakt in een alginaat-oplossing of -suspensie, zodat een uniforme gelering optreedt. Dit kan worden bewerkstelligd door een meerwaardig kationzout, bijvoorbeeld een calciumzout, met een lage oplosbaarheid in de alginaat-
15 oplossing te dispergeren. Door de interactie van het calcium dat in ionvorm in de oplossing aanwezig is en de alginaatpolymeren kan weer meer van het vaste zout in oplossing gaan. Dit zal na enige tijd leiden tot de vorming van een uniforme gel. De gelvorming kan niet alleen worden geregeld met het
20 oplosbaarheidsprodukt van het kationzout. Ook variaties in bijvoorbeeld pH en/of temperatuur kunnen worden aangewend om de afgifte van meervoudige kationen door de alginaatsuspensie heen te reguleren.

Een tweede werkwijze voor het vormen van alginaatgelen
25 maakt gebruik van de diffusie van kationen in de alginaatoplossing. Wanneer oplossingen van alginaten en bijvoorbeeld calciumionen met elkaar in aanraking komen, ontwikkelt zich vrijwel direct een gel op het contactvlak. Vervolgens gaat de gelvorming voort door diffusie van de kationen door het
30 grensvlakgelmembraan.

Verrassenderwijs is nu gevonden dat wanneer tijdens de gelvorming van alginaten rijstzetmeel in de alginaat-oplossing of -suspensie aanwezig is, zich een vaste stof of gel vormt met zeer bijzondere eigenschappen.

35 De uitvinding heeft derhalve betrekking op een samenstelling, omvattende rijstzetmeel en alginaat in een gewichts-

9300922

verhouding gelegen tussen 1:1 en 1:50. Meer in het bijzonder betreft de uitvinding een samenstelling die in hoofdzaak uit alleen rijstzetmeel en alginaat bestaat.

De uitvinding omvat zowel oplossingen of suspensies die
5 alginaat en rijstzetmeel omvatten als samenstellingen in vaste vorm of in gelvorm. Met andere woorden omvat de uitvinding samenstellingen waarbij rijstzetmeel en alginaat in de boven aangegeven verhoudingen aanwezig zijn in zowel gegeleerde als ongegeleerde vorm.

10 In een voorkeursuitvoeringsvorm heeft de samenstelling volgens de uitvinding een vaste vorm of een gelvorm, welke samenstelling verkrijgbaar is door een oplossing van een alginaat in aanwezigheid van rijstzetmeel te geleren onder invloed van een gelerend middel. Hierbij wordt in het algemeen
15 een in water oplosbaar alginaat toegepast, bijvoorbeeld een alkalimetaalalginaat of ammoniumalginaat. Bij voorkeur wordt natriumalginaat gebruikt.

In een voorkeursuitvoeringsvorm omvat de samenstelling rijstzetmeel en alginaat in een gewichtsverhouding tussen 1:6
20 en 1:50, liever tussen 1:8 en 1:40, het liefst tussen 1:14 en 1:33.

Hoewel in essentie ieder meerwaardig kation kan worden toegepast als gelerend middel, is het gelerende middel bij
- voorkeur een bron van magnesium- of calciumionen.

25 De verstijfselingskarakteristiek van rijstzetmeel en de droogkarakteristiek van alginaat blijken uitstekend op elkaar aan te sluiten. Wanneer rijstzetmeel tijdens de gelering van alginaat in de gelvormende oplossing of suspensie aanwezig is, verknoopt dit met het alginaat onder vorming van een
30 mechanisch zeer sterk produkt. De samenstelling volgens de uitvinding is door het pseudoplastische karakter van alginaat stootvast en breekt niet snel. Wanneer rijstzetmeel aanwezig is in een hoeveelheid van minder dan 2 gew.% betrokken op het alginaat, verliest de samenstelling haar voordelige eigen-
35 schappen.

Zoals boven reeds vermeld kan het alginaat in gelvorm worden gebracht door het homogeen en geleidelijk vrijmaken van meerwaardige kationen of door diffusie van kationen in een alginaatoplossing of -suspensie. Naarmate de kationen in een
5 grotere concentratie in aanraking worden gebracht met het alginaat, zal het gelvormingsproces sneller verlopen.

Door een oplossing van alginaat en rijstzetmeel in een bepaalde verhouding in een vorm te brengen en dit mengsel vervolgens onder invloed van bijvoorbeeld een calciumzout te
10 laten geleren en eventueel te laten drogen, ontstaat een gevormd produkt. Afhankelijk van de vorm kan dit produkt op grond van zijn eigenschappen met voordeel in een aantal toepassingen worden gebruikt.

Zo kan de samenstelling bijvoorbeeld in blad- of filmvorm
15 worden gebracht. Omdat de samenstelling mechanisch sterk en biodegradeerbaar is, is zij in deze vorm zeer geschikt om dienst te doen als biologisch afbreekbaar verpakkingsmateriaal. Meer in het bijzonder is dit materiaal uitermate geschikt om te worden toegepast als verpakking van levens-
20 middelen. Immers, dit materiaal is neutraal van geur en smaak.

De sterkte van het verpakkingsmateriaal kan worden gemodificeerd door een laminaat te fabriceren, bijvoorbeeld
- door het afwisselend gieten en laten geleren van een alginaat-rijstzetmeelsuspensie of door walsen. Naast het aanpassen van
25 de dikte van het materiaal kan men door de mate van droging te reguleren en/of door extra toeslagstoffen toe te voegen de soepelheid en vouwbaarheid van dit verpakkingsmateriaal aanpassen aan de wensen van de consument.

Indien een laminaat wordt bereid uit de samenstelling
30 volgens de uitvinding varieert de alginaat:rijstzetmeel-verhouding bij voorkeur tussen 1:1 en 3:1.

Omdat de samenstelling volgens de uitvinding niet alleen biologisch degradeerbaar is, maar ook eetbaar, heeft dit verpakkingsmateriaal het extra voordeel dat het in principe
35 niet van een levensmiddel hoeft te worden verwijderd. Hierbij kunnen aan de samenstelling volgens de uitvinding voor

consumptie geschikte, gebruikelijke geur- en/of smaakstoffen en eventueel kleurstoffen worden toegevoegd.

Eveneens kunnen glansmiddelen, bijvoorbeeld carboxymethylcellulose, en conserveermiddelen, zoals natamycine en ascorbinezuur, aan de samenstelling volgens de uitvinding worden toegevoegd.

Na het indrogen van de samenstelling volgens de uitvinding ontstaat een relatief open netwerkstructuur. Door verschillende lagen van de samenstelling op elkaar aan te brengen kan een laminaat worden verkregen, waarvan in het bijzonder de waterdamp-, zuurstof- en kooldioxide-doorlaatbaarheid kan worden ingesteld. Eventueel kan ook het verpakkingsmateriaal met bijvoorbeeld een waslaag waterdicht worden gemaakt, waardoor vloeibare produkten in een geschikt gevormde houder kunnen worden bewaard.

De samenstelling volgens de uitvinding kan ook onder toepassing van coëxtrusie-technieken als een huid om een levensmiddel, bijvoorbeeld worst, worden aangebracht.

Door gebruik te maken van diffusie-gelering kan de samenstelling volgens de uitvinding ook in vloeibare vorm op of om een produkt, in het bijzonder een levensmiddelenprodukt, worden aangebracht. Omdat tijdens het gelerings- en droogproces de zich vormende laag krimpt, kan een aldus aangebrachte rijstzetmeel-alginaat samenstelling worden toegepast om vervorming van een bepaald produkt tegen te gaan of juist te bewerken.

Zoals in het voorgaande reeds beschreven is het bij diffusie-gelering essentieel dat via het grensvlak van de rijstzetmeel-alginaat samenstelling en het kationen-bevattende medium de kationen naar de vloeibare alginaatsamenstelling kunnen diffunderen. Door de alginaatoplossing op een eenvoudige kationen-bevattend produkt te brengen, bijvoorbeeld kaas, dat van nature calciumionen bevat of een produkt dat is geïmpregneerd met een kationenhoudende oplossing, kan een (gedeeltelijk) omsloten produkt worden verkregen.

9300922

Men heeft gevonden, dat indien een cilindrische kaas als een wiel door een visceuze samenstelling volgens de uitvinding wordt gerold, en deze samenstelling geleert, zich een bandcoating om de kaas vormt, die afhankelijk van de dikte een
5 voldoende kracht op de kaas uitoefent, zodat de kaas niet vervormt. Dit is met name van belang in de bereiding van zogenaamde "gatenkaas", zoals Maasdammer-kaas. Tot dusver werden deze kazen voorzien van een band uit theebuiltjespapier of uit cellofaan. In dit verband kan worden verwezen naar het
10 Nederlandse octrooischrift 180.898 en de Europese publicatie EP-0 418 977.

Extra voordelen van een bandcoating vervaardigd uit de samenstelling volgens de uitvinding zijn met name de eetbaarheid en de verankering van de bandcoating aan de kaas.
15 Wanneer een kaas wordt bekleed met een vloeibare alginaat-samenstelling, gaat de gelerende samenstelling een directe verbinding aan met calcium-houdende eiwitten van de kaasmassa. Vanwege deze eigenschap is het niet langer een bezwaar wanneer breuk van de bandcoating optreedt. Als immers de bandcoating
20 breekt, blijft door de verankering van de rijstzetmeel-alginaat samenstelling aan de kaas de steunfunctie behouden. Een bandcoating van theebuiltjespapier of cellulose verliest daarentegen haar steunfunctie na breuk.

Afhankelijk van de toepassing van de samenstelling
25 volgens de uitvinding, kan het nodig zijn de verhouding rijstzetmeel : alginaat aan te passen. Zoals hierboven reeds aangegeven zal de verhouding rijstzetmeel : alginaat voor het vervaardigen van een laminaat variëren tussen 1:1 en 1:3. Wanneer een produkt wordt bekleed met de samenstelling volgens
30 de uitvinding zal de rijstzetmeel : alginaat-verhouding bij voorkeur tussen 1:6 en 1:50 liggen. De verhouding zal echter steeds tussen 1:1 en 1:50 liggen. Deze verhouding kan door een deskundige afhankelijk van de beoogde toepassing zonder probleem proefondervindelijk worden vastgesteld.

35 De samenstelling volgens de uitvinding kan eenvoudig in vloeibare vorm op meervoudige-kationen-bevattende produkten

worden aangebracht. Zoals reeds vermeld ontstaat na indrogen van de rijstzetmeel-alginaat-oplossing een relatief open netwerkstructuur. Door verschillende lagen alginaat-rijstzetmeel uit een oplossing op een produkt aan te brengen kunnen de eigenschappen van de bekleding worden gemodificeerd.

De uitvinding heeft voorts betrekking op een werkwijze voor het bekleden van een produkt, waarbij een produkt wordt behandeld met een oplossing van een alginaat en rijstzetmeel, die een viscositeit bezit van 30-150 Poises, gemeten bij kamertemperatuur, waarbij de gewichtsverhouding tussen het alginaat en de rijstzetmeel varieert van 6:1 tot 50:1, bij voorkeur 8:1 tot 40:1, het liefst 14:1 tot 33:1, welk produkt meerwaardige kationen bevat ofwel waarbij een geschikt gelerend middel aan het behandelde produkt wordt toegevoegd. Een oplossing met deze viscositeit kan zowel handmatig als mechanisch op een te bekleden produkt worden aangebracht. Bijvoorbeeld kan deze oplossing of vloeibare suspensie op een te bekleden produkt worden gespoten of gegoten. Het is eveneens mogelijk het te bekleden produkt met een spons in te smeren, ofwel dat produkt in een bad met de visceuze samenstelling volgens de uitvinding te brengen.

Bij voorkeur wordt het te bekleden produkt behandeld met een samenstelling die een pH variërend tussen 3,5 en 7,5, bij voorkeur tussen 4,3 en 5,6 bezit.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt daardoor gekenmerkt dat op het te bekleden produkt meer lagen alginaat-rijstzetmeel worden aangebracht.

Bij voorkeur is het te bekleden produkt een levensmiddel.

Andere geschikte technieken om een produkt te bekleden met de samenstelling volgens de uitvinding of voor het vormgeven van deze samenstelling per se liggen binnen het bereik van de deskundige.

Aan de hand van de volgende voorbeelden zal de uitvinding nader worden toegelicht.

9300922

Voorbeeld 1

In een Hobart® mengmachine met een geschikte garde werd een hoeveelheid van 22 liter koud water afgepasst. Hieraan werd langzaam 1260 gram van het commercieel verkrijgbare natrium-
5 alginaatpreparaat Satialgine®, 63 gram rijstzetmeel (Remy B®) en 44 gram ascorbinezuur toegevoegd. Dit mengsel werd in ongeveer 1,5 uur gemengd tot een homogene massa, waarbij het toerental langzaam werd opgevoerd van 50 tot 800 toeren per
10 een deksel afgesloten plastic emmer en werd tot het moment van gebruik bewaard.

Voorbeeld 2

Met de dikvloeibare massa zoals bereid in voorbeeld 1 werden een aantal pekeldroge en reeds in een plastificeer-
15 machine eenzijdig geplastificeerde Maasdammer-kazen behandeld. Met behulp van een spons werd handmatig een ongeveer 1 mm dikke laag van de massa op de band (opstaande ronde zijkant) van de kazen aangebracht. De kazen werden op de gebruikelijke wijze aan de lucht van een kaaspakhuis gedroogd. Na droging
20 werd de volgende dag de andere platte kaaszijde op bekende wijze geplastificeerd. Hierna werd met een spons nogmaals een zelfde laag van de dikvloeibare rijstzetmeel-alginaat-massa aangebracht. Vervolgens kon het normale keer- en plastificeerprogramma voor Maasdammer-kazen worden doorlopen. De
25 gegeleerde massa op de band vormde na droging een zeer goed verankerde bandcoating voor de kazen.

De kazen werden op een leeftijd van 14 dagen in een broeiruimte bij 19°C geplaatst. Na een broeiperiode van
2 weken waren de aldus behandelde kazen prima van model en
30 niet uitgezakt in tegenstelling tot kazen zonder de behandeling met het preparaat volgens voorbeeld 1 of zonder andere steunbanderol. In vergelijking met kazen met een steunbanderol van cellofaan was de opstaande ronde zijde van de volgens dit
voorbeeld behandelde kazen volkomen glad en zonder zichtbare
35 ribbels of vouwen van de banderol.

9300922

Voorbeeld 3

Een aantal pekeldroge Maasdammer-kazen werd voorzien van een bandcoating uit de dikvloeibare massa als bereid in voorbeeld 1. Met behulp van een spons werd handmatig een
5 ongeveer 1 mm dikke laag aangebracht op de band van deze kazen. Een van de platte zijden werd met behulp van een spons behandeld met de natriumalginaatoplossing als beschreven in voorbeeld 1 van de Nederlandse octrooiaanvraag 9300470. De kazen werden op de gebruikelijke wijze aan de lucht van een
10 kaaspakhuis gedroogd. Na droging werd de andere platte kaaszijde op dezelfde wijze behandeld met de natriumalginaatoplossing. Hierna werd met een spons nogmaals een laag dikvloeibare massa volgens voorbeeld 1 aangebracht. Steeds na droging werden met de spons verscheidene lagen van de
15 natriumalginaatoplossing volgens NL-A-9300470 op de gehele kaas aangebracht. Verder is het normale keerprogramma van Maasdammer-kazen gevolgd. De gegeleerde massa op de band vormde na droging een zeer goed verankerde bandcoating die een geheel met de kaashuid vormde.

20 De kazen werden op een leeftijd van 14 dagen in een broeiruimte bij 19°C geplaatst. Na een broeiperiode van 2 weken waren de aldus behandelde en gerijpte kazen prima van model en niet uitgezakt in tegenstelling tot kazen zonder
- behandeling met het preparaat volgens voorbeeld 1 of zonder
25 andere steunbanderol. De volgens dit voorbeeld behandelde kazen hadden een volkomen gladde bandcoating zonder zichtbare ribbels en vouwen.

Voorbeeld 4

Uit 10 liter water, 1100 g alginaat en 650 g rijstzetmeel
30 werd onder roeren een suspensie gevormd. Een hoeveelheid van deze suspensie werd uitgegoten over een vlakke glasplaat. Aan deze uitgegoten suspensie werd calciumchloride toegevoegd in een hoeveelheid die 15-20 g calciumionen leverde, betrokken op de totale hoeveelheid suspensie. Na droging van de uitgegoten
35 laag werd wederom een hoeveelheid suspensie uitgegoten en

9300922

calciumionen toegevoegd. Dit werd enige malen herhaald, waarbij een laminaat werd gevormd.

Het laminaat kon zowel door thermisch vervormen als door konisch plakken worden gebruikt als verpakkingsmateriaal.

5 Voorbeeld 5

Uit 10 liter water, 950 g alginaat en 600 g rijstzetmeel werd een suspensie bereid als in voorbeeld 4. Onmiddellijk na toevoegen van 15 g calcium-ionen werd door walsen een laminaat gevormd. Dit laminaat kon op dezelfde wijze worden gebruikt
10 als het door gieten verkregen laminaat volgens voorbeeld 4.

CONCLUSIES

1. Samenstelling, omvattende rijstzetmeel en alginaat in een gewichtsverhouding gelegen tussen 1:1 en 1:50.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, welke in hoofdzaak uit rijstzetmeel en alginaat bestaat.
- 5 3. Samenstelling volgens conclusie 1 of 2, in vaste vorm of in gelvorm, welke samenstelling verkrijgbaar is door een oplossing van een alginaat in aanwezigheid van rijstzetmeel te geleren onder invloed van een gelerend middel.
4. Samenstelling volgens conclusie 3, waarbij een in water oplosbaar alginaat is toegepast.
- 10 5. Samenstelling volgens conclusie 3 of 4, met het kenmerk, dat het alginaat natriumalginaat is.
6. Samenstelling volgens een van de conclusies 3-5, waarbij het gelerende middel een bron van calciumionen is.
- 15 7. Werkwijze voor het bekleden van een produkt, waarbij een produkt wordt behandeld met een oplossing van een alginaat en rijstzetmeel, die een viscositeit bezit van 30-150 Poises, gemeten bij kamertemperatuur, waarbij de gewichtsverhouding tussen het alginaat en de rijstzetmeel varieert van 6:1 tot
- 20 50:1, welk produkt meerwaardige kationen bevat ofwel waarbij een geschikt gelerend middel aan het behandelde produkt wordt toegevoegd.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij de behandeling van het produkt wordt uitgevoerd bij een pH variërend tussen 3,5
25 en 7,5, bij voorkeur tussen 4,3 en 5,6.
9. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8, waarbij op het te bekleden produkt meer lagen alginaat-rijstzetmeel worden
aangebracht.
10. Werkwijze volgens een van de conclusies 7-9, waarbij een
30 levensmiddel wordt bekleed.
11. Toepassing van de samenstelling volgens een van de conclusies 1-6 als verpakkingsmateriaal.

9300922

12. Toepassing van de samenstelling volgens een van de conclusies 1-6 als laminaat.

13. Toepassing van de samenstelling volgens een van de conclusies 1-6 als bandcoating voor kaas.