



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 16 473 B4 2004.10.28**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 16 473.8**
 (22) Anmeldetag: **12.04.2002**
 (43) Offenlegungstag: **06.11.2003**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **28.10.2004**

(51) Int Cl.7: **B65D 65/40**
B32B 27/34, B32B 27/32, A22C 13/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

(72) Erfinder:
Beer, Ekkehard, 65307 Bad Schwalbach, DE;
Goerlitz, Wolfram, 65193 Wiesbaden, DE; Hoécker,
Bernd, Dr., 65345 Eltville, DE; Flieger, Dieter,
Genève-Vessy, CH

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
DE 26 39 177 C2
DE 298 03 965 A1
DE 198 37 733 A1
DE 195 29 603 A1
DE 41 30 486 A1
DE 41 28 081 A1

DE 40 17 046 A1
DE 40 01 131 A1
DE 38 16 942 A1
DE 299 14 336 U1
DE 298 24 273 U1
DE 295 17 106 U1
DE 200 13 974 U1
DE 200 07 988 U1
DE 693 19 195 T2
EP 12 13 138 A1
EP 04 67 039 A2
EP 04 67 039 A2
EP 03 05 959 A2
EP 01 27 296 A2

(54) Bezeichnung: **Mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut**

(57) Hauptanspruch: Mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aufgebaut ist aus:
 – einer äußeren Schicht auf Basis von aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid, und/oder cycloolefinischem Copolymer oder einer Polymischung enthaltend mindestens eine dieser Verbindungen;
 – einer mittleren Schicht, die mindestens ein teilkristallines Polyolefin und mindestens 5 Gew.-% eines cycloolefinischen Copolymers sowie haftungsvermittelnde Komponenten enthält, wenn sich zwischen der äußeren- und/oder inneren Schicht und der mittleren Schicht keine die Haftung vermittelnde Schicht befindet;
 – einer inneren Schicht auf Basis von aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden und/oder aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamiden und/oder cycloolefinischem Copolymer sowie
 – mindestens einer die Haftung vermittelnden Schicht, die sich zwischen der äußeren- und/oder inneren Schicht und der mittleren Schicht befindet, wenn die mittlere Schicht keine haftungsvermittelnden Komponenten enthält.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere zur Verwendung als künstliche Wursthülle auf Basis eines cycloolefinischen Copolymeren. Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Würste mit der erfindungsgemäßen Wursthülle. Die Hülle ist im wesentlichen aus einer äußeren Schicht auf Basis von aliphatischen Polyamid, aliphatischem Copolyamid und/oder cycloolefinischem Copolymer oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen, einer mittleren Schicht, die aus mindestens einem teilkristallinen Polyolefin und aus mehr als 5 Gew.-% mindestens eines cycloolefinischen Copolymeren sowie ggf. haftungsvermittelnden Komponente und einer inneren Schicht auf Basis von aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden und/oder aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamiden und/oder cycloolefinischem Copolymer sowie ggf. einer die Haftung vermittelnden Schicht zwischen der Außen- und Innenschicht aufgebaut.

[0002] Hüllen auf Basis von Polyamid werden in zunehmendem Maße zur Verpackung von Lebensmittel, insbesondere als künstliche Wursthüllen, eingesetzt. Für diesen Zweck wird für verschiedene Wursttypen ein Hüllenmaterial verlangt, das eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit aufweist, so daß der Gewichtsverlust beim Lagern der Wurst infolge Wasserabgabe der Wurstmasse möglichst gering bleibt. Die Wurst zeigt dann auch nach längerer Lagerung eine faltenfreie, eng anliegende Hülle, zwischen der Wurstmasse und der Hülleninnenseite entstehen keine Zwischenräume, die zu Geleeabsatz der Wurstmasse führt. Für diesen Zweck ist es bekannt, die Polyamidschicht mit einer Polymerschicht zu kombinieren, welche eine niedrigere Wasserdampfdurchlässigkeit als die Polyamidschicht aufweist. Für andere Lebensmittel ist dagegen die Sauerstoffdurchlässigkeit dieser Verbundfolie noch zu hoch. Wurstmasse vom Leberwursttyp verfärbt sich durch Sauerstoffzutritt, so daß diese Hüllen für diese Wursttypen nicht geeignet sind. Zur Herabsetzung der Sauerstoffdurchlässigkeit ist deshalb in der Polyamidfolie zusätzlich eine Sauerstoffbarriereschicht erforderlich.

Stand der Technik

[0003] Die EP 0 305 959 A2 beschreibt eine mehrschichtige Polyamidfolie, die z. B. in Form eines heißsiegelfähigen Beutels zur Verpackung von Fleisch und Geflügel vorgesehen ist. Sie besteht aus einer Barrierschicht für Sauerstoff aus einem teilaromatischen Copolyamid (PA 6I/6T), welches aus Einheiten von Hexamethylendiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure besteht. Diese Copolyamidschicht bildet die Kernschicht der Folie. Sie ist beidseitig von Polyolefinschichten umgeben, welche eine Wasserdampfsperre bilden, wobei die innere Polyolefinschicht den Austritt von Feuchtigkeit aus dem verpackten Lebensmittel in die Kernschicht aus Copolyamid verhindern soll. Reine Polyolefinschichten sind jedoch als Innenseite von Wursthüllen von Nachteil, denn sie führen zu einer unzureichenden Haftung zwischen Wurstmasse und Wursthülleninnenwand und fördern den Geleeabsatz.

[0004] Diese Problem hat bereits die EP 0 127 296 A2 zu lösen versucht. Dort wurde vorgeschlagen, für die Innenseite einer mehrschichtigen Polyamidfolie ein Ionomeres vorzusehen und die Innenseite mit ionisierter Strahlung zu behandeln. Die DE 38 16 942 A1 gibt bei einer mehrschichtigen Polyamidhülle zur Vermeidung der Faltenbildung die Lehre, die innenseitige Schicht aus Polyolefinharz mit Koronaentladung zu behandeln und gegebenenfalls mit Stärkepulver zu bestreuen. Diese Vorschläge zeigen somit den Nachteil, daß zur Verhinderung von Faltenbildung und Geleeabsatz zwischen Wurstmasse und Hülleninnenseite eine zusätzliche Vorbehandlung der Hülle auf ihrer Innenseite erforderlich ist.

[0005] Die EP 0 467 039 A2 versucht die genannten Nachteile durch eine mehrschichtige Folienstruktur auf Basis von Polyamid zu lösen, wobei hier eine äußere Schicht aus aliphatischen Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Polymermischung besteht. Eine weitere Schicht auf Basis von Polyethylen bzw. Polypropylen bzw. Mischungen dieser Polymere soll die Funktion der Wasserdampfbarriere übernehmen. Es zeigt sich aber, daß diese Polymere die Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf alleine oder in gemeinsamer Mischung nur dann hinreichend erfüllen, wenn sie in ausreichender Schichtdicke in einer solchen Folienstruktur vorhanden sind. Die erhöhte Schichtdicke dieser Polymere ist auch deshalb nötig, um der schlauchförmigen Verpackungshülle die nötige Steifigkeit zu verleihen, damit das pastöse Füllgut in einer definierten Form verbleibt.

[0006] In der DE 693 19 195 T2 werden wärmeschrimpfbare Polyamid-Nahrungsmittelhüllen beschrieben, die einen dreischichtigen Aufbau besitzen, bei dem zwischen einer äußeren und inneren Schicht aus Polyamid eine Mittelschicht aus funktionellem Polymer angeordnet ist.

[0007] Die DE 41 28 081 A1 beschreibt coextrudierte, biaxial gereckte Schlauchfolien zur Umhüllung von in

flüssigem oder pastösem Zustand abgepackten Füllgütern, wie z.B. Wurst. Eine Verbesserung der Wasserdampfbarriere der Polyamidfolienschläuche wird durch Einlagerung von Blendkomponenten in die Polyamidmatrix und der biaxialen Verstreckung erreicht.

[0008] Die DE 41 30 486 A1 beschreibt eine weitere Ausgestaltung der DE 41 28 081 A1, wobei die beschriebenen coextrudierten biaxial gereckten Schlauchfolien mindestens drei Polyamidschichten aufweisen. Eine Verbesserung der Sauerstoffbarriere wird durch Beimischungen von Ethylenvinylalkoholcopolymeren erreicht.

[0009] In der DE 40 17 046 A1 wird eine mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut auf Basis von Polyamid beschrieben. Die mittlere, wasserdampfdichte Schicht besteht aus Polyolefin und haftungsvermittelnden Komponenten.

[0010] Die DE 195 29 603 A1 offenbart mehrschichtig, coextrudierte, biaxial verstreckte, schlauchförmige Wursthüllen, mit einer mittleren Schicht, die wasserdampfsperrend ist, sowie einer weiteren Schicht, die eine sauerstoffsperrende Wirkung aufweist und überwiegend aus Ethylenvinylalkoholcopolymeren besteht.

[0011] Auch in der DE 40 01 131 A1 werden mehrschichtige künstliche Wursthüllen auf Polyamidbasis beschrieben.

[0012] In keiner der zitierten Veröffentlichungen werden Hüllen beschrieben, deren mittlere, wasserdampf- und sauerstoffsperrende Schicht mindestens ein teilkristallines Polyolefin und mindestens 5 Gew.% eines cycloolefinischen Copolymers und gegebenenfalls Haftvermittler enthält.

[0013] In der EP 1 213 138 A1, die als Zwischenliteratur zu bewerten ist, wird allgemein ein Verfahren zum Herstellen einer Verbundfolie beschrieben, wobei mindestens eine der Schichten der Verbundfolie aus Cycloolefin-copolymer besteht und diese Schicht mindestens einseitig mit einer Schicht aus Polyolefin versehen ist. Weder wird der Einsatz dieser Verbundfolie als schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut beschrieben noch die Bedeutung einer wasserdampf- und sauerstoffsperrenden Schicht in diesem Verbund.

Aufgabenstellung

[0014] Der vorliegende Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine schlauchförmige Verpackungshülle, insbesondere zur Verwendung als Wursthülle, bereitzustellen, welche nach dem Füllen an dem umhüllten Füllgut, insbesondere Wurstmasse, eine ausreichende Haftung besitzt, einen geringen oder keinen Geleeabsatz zeigt, eine hinreichende Steifigkeit besitzt, um das Füllgut in einer definierten Form zu halten, der Raffvorgang der Hülle ohne Zusatz von Antiblockmitteln durchgeführt werden kann und keine zusätzliche Vorbehandlung der Hülleninnenseite notwendig ist. Die Hülle soll sich problemlos als künstliche Wursthülle, insbesondere für Koch- und Brühwürste, einsetzen lassen. Sie soll eine gegenüber Wasserdampf und Luftsauerstoff stark verringerte Durchlässigkeit aufweisen. Würste mit dieser Umhüllung sollen selbst nach vier- bis sechswöchiger Lagerzeit keinen merklichen Feuchtigkeitsverlust zeigen, der sich in einer Abnahme des Gewichts der Wurst und durch faltiges Aussehen bemerkbar macht, noch soll sich durch Abschälen der Hülle von der Wurstmasse zwischen Hüllenwand und Wurstmasse Gelee absetzen. Die Hülle soll auch zur sauerstoffdichten Verpackung von luftempfindlichen Gütern, wie z. B. Wurstmassen vom Leberwursttyp, geeignet sein, so daß sie sich während der Lagerzeit nicht verändern, insbesondere nicht in unansehnlicher Weise verfärben.

[0015] Ebenso lag die Aufgabe zugrunde, Würste bereitzustellen, die so eine Wursthülle besitzen, die die bereits beschriebenen Eigenschaften aufweisen.

[0016] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aufgebaut ist aus:

- einer äußeren Schicht auf Basis von aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid, und/oder cycloolefinischem Copolymer oder einer Polymermischung enthaltend mindestens eine dieser Verbindungen;
- einer mittleren Schicht, die mindestens ein teilkristallines Polyolefin und mindestens 5 Gew.-% eines cycloolefinischen Copolymers sowie haftungsvermittelnde Komponenten enthält, wenn sich zwischen der äußeren- und/oder inneren Schicht und der mittleren Schicht keine die Haftung vermittelnde Schicht befindet;
- einer inneren Schicht auf Basis von aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden und/oder aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamiden und/oder cycloolefinischem Copolymer sowie
- mindestens einer die Haftung vermittelnden Schicht, die sich zwischen der äußeren- und/oder inneren Schicht und der mittleren Schicht befindet, wenn die mittlere Schicht keine haftungsvermittelnden Komponenten enthält.

[0017] Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen, mehrschichtigen, schlauchförmigen Verpackungshüllen können diese als Wursthüllen verwendet werden und darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Würste bereitgestellt werden.

[0018] Die abhängigen Ansprüche geben zweckmäßige Weiterbildungen der Hülle an. Die Hülle zeigt eine für mehrschichtige Verpackungshüllen aus Polyolefinen und Polyamid mit guten Barriereigenschaften vergleichsweise sehr dünne Wandstärke, welche im wesentlichen durch die Verwendung des cycloolefinischen Copolymers bedingt wird. Sie liegt vorzugsweise bei 30 bis 60, insbesondere bei 40 bis 50 Mikrometer. Die Untergrenze liegt bei etwa 25 bis 30 Mikrometern. Das Schlauchkaliber wird dem Verwendungszweck entsprechend angepaßt. Bei Verwendung der Hülle für Koch- und Brühwürste beträgt das Schlauchkaliber im allgemeinen 30 bis 160, insbesondere 40 bis 135 mm. Der Anteil der äußeren Schicht an der Gesamtdicke der Hülle liegt bei 45 bis 80 %, der mittleren Schicht bei 15 bis 75 % und der inneren Schicht bei 2 bis 35 %. Der Anteil von optionalen haftvermittelnden Zusatzschichten liegt bei 0 bis 35 %.

[0019] Die Verpackungshülle besteht aus mindestens drei Schichten, nämlich einer äußeren, einer mittleren und einer inneren Schicht, wobei die äußere und die innere Schicht aus Polyamiden ggf. und/oder cycloolefinischem Copolymer und die mittlere Schicht aus einer Polymermischung eines cycloolefinischen Copolymers und eines weiteren, teilkristallinen Polyolefins besteht. Gegebenenfalls ist die dreischichtige Struktur zu einer fünf- oder mehrschichtigen Struktur erweitert, in dem sich um die Mittelschicht jeweils mindestens eine die Haftung der Mittelschicht zu der inneren und äußeren Schicht bzw. weiteren Zwischenschichten verbessernde Schicht befindet.

[0020] Die mittlere Schicht hat gewöhnlich die größte Dicke im Vergleich mit den anderen Schichten. Die Dicke beträgt im allgemeinen 10 bis 50 µm bei einer Gesamtdicke der Folie von 25 bis 60 µm. Diese Schicht kann deshalb im allgemeinen als die eigentliche Trägerschicht der mehrschichtigen Hülle betrachtet werden.

[0021] Die mittlere Schicht der Verpackungshülle zeigt praktisch keine Wasser- und Wasserdampfaufnahme und vor allem praktisch keine Wasserdampfdurchlässigkeit. Für diesen Zweck sollte die mittlere Schicht eine Mindestdicke von 2 µm aufweisen. Im allgemeinen ist eine Dicke von 5 bis 25 µm ausreichend, um die bei Wursthüllen für Brüh- und Kochwurst geforderte Wasserdampfdurchlässigkeit zu erreichen.

[0022] Die mittlere Schicht besteht aus einer Mischung eines cycloolefinischen Copolymers und teilkristallinen Polyolefins und gegebenenfalls einer haftungsvermittelnden Komponente, welche die Haftung zwischen der inneren bzw. äußeren Schicht mit der mittleren Schicht verbessert. Diese haftungsvermittelnde Komponente ist entweder weitgehend homogen über den gesamten Querschnitt der mittleren Schicht verteilt oder bildet eine eigene Schicht, welche eine innere Grenzfläche zu den benachbarten Schichten bildet und die mittlere Schicht umschließt. Im ersten Fall ist die mittlere Schicht aus einer einzigen Schicht aufgebaut, im zweiten Fall besteht die mittlere Schicht vorzugsweise aus einem Polyolefinkern und jeweils einer Schicht aus Polyolefin/Haftvermittler oder nur Haftvermittler auf den Oberflächen des Polyolefinkerns, so daß sich im ersten Fall eine insgesamt dreischichtige, im zweiten Fall eine insgesamt fünfschichtige Struktur der Hüllenwand ergibt. Aufgrund der Verwendung eines cycloolefinischen Copolymers in der Mischung mit teilkristallinen Polyolefinen kann in Abhängigkeit des gewählten Mischungsverhältnisses die Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf sowie die mechanische Steifigkeit im Gegensatz zur Verwendung herkömmlicher alpha-Olefinen bei gegebener Dicke deutlich, d. h. z. B. größer 25 %, gesteigert werden, bzw. kann man die Schicht, welche das cycloolefinische Copolymer beinhaltet, deutlich dünner ausführen, um die gleiche Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf und mechanische Steifigkeit zu erreichen.

[0023] Bei der Verwendung des Cycloolefinischen Copolymers ist die Glasübergangstemperatur Tg vorzugsweise auf die Schmelzpunkte der anderen, teilkristallinen Polymere abgestimmt, um ein homogenes Aufschmelzen der Polymermischungen gewährleisten zu können.

[0024] In einer Ausführungsform als dreischichtige Folienstruktur, bei der die Gesamtdicke der Schlauchwand besonders dünn gehalten werden kann und der Tatsache Rechnung trägt, daß manche Hersteller von mehrschichtigen, schlauchförmigen Verpackungshüllen nur Anlagen für dreischichtige Folienstrukturen besitzen, wird die haftungsvermittelnde Komponente in die mittlere Schicht eingearbeitet. Dadurch wird bei hinreichender Menge der haftungsvermittelnden Komponente die Bindekraft zwischen der mittleren Schicht und den angrenzenden Schichten erhöht, so daß sich bei der Coextrusion der drei Schichten ein fester Verbund entsteht, der selbst unter Heißwassereinwirkung beim Brühen der Wurst keine Schichtentrennung erfährt.

[0025] Bei dieser Ausführungsform beträgt der Anteil der haftungsvermittelnden Komponente im allgemeinen

5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die in der mittleren Schicht vorliegende Polymermischung. Es ist allerdings zu beachten, daß sich die Wasserdampfdurchlässigkeit der mittleren Schicht durch die funktionellen Gruppen des Haftvermittlers etwas vergrößert, weshalb dieser Zusatz in einer dreischichtigen Folienstruktur möglichst gering sein sollte. Im allgemeinen sind deshalb 20 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung der mittleren Schicht ausreichend.

[0026] Bei einer fünfschichtigen Ausführungsform kann man die Problematik der Verringerung der Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf in der mittleren Schicht dadurch umgehen, daß die die Haftung vermittelnde Komponente jeweils eine eigene Schicht bildet. Ferner läßt sich diese die Haftung verbessernde Schicht so dünn ausführen, daß man im Verhältnis der notwendigen Zugabe des Haftvermittlers in der Mittelschicht geringere Mengen des Haftvermittlers einsetzen kann, so daß die gesamte Folienstruktur kostengünstiger wird.

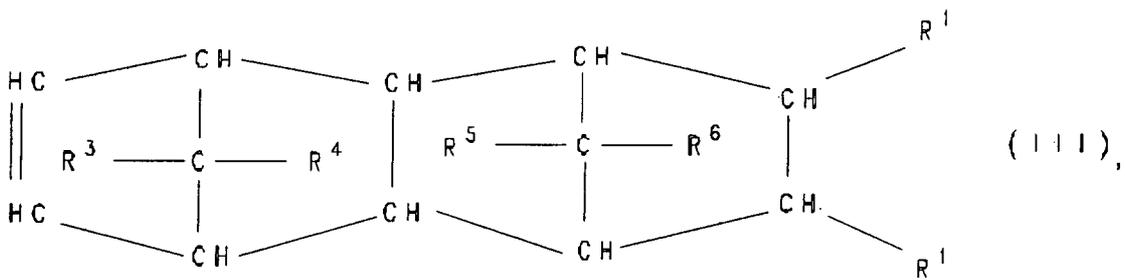
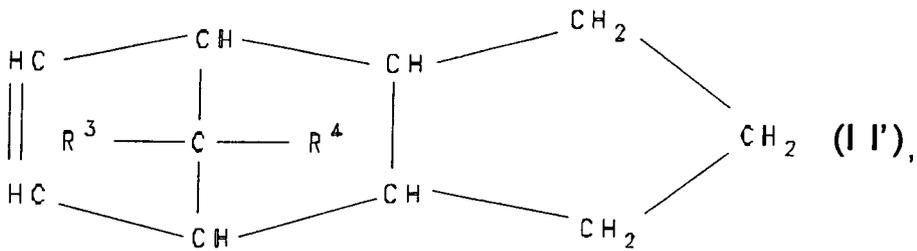
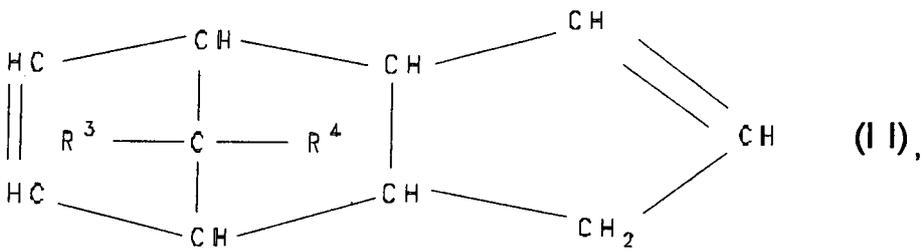
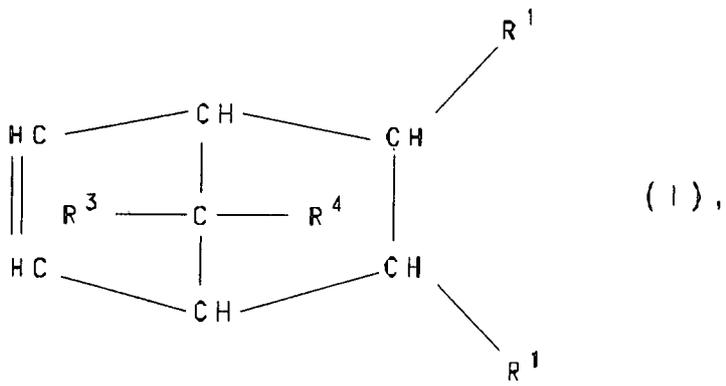
[0027] Wenn über die normale Sperrwirkung der teilkristallinen Polymere und cycloolefinischen Copolymere hinaus eine besondere Barriere gegenüber Sauerstoff benötigt wird, wird eine fünf- bzw. siebenschichtige Ausführungsform bevorzugt, in der EVOH (Ethylvinylalkohol) in der Mittelschicht bzw. einer der innen liegenden Schichten verwendet wird. Die Schichten um die EVOH-Schicht bestehen aus einer Mischung aus teilkristallinen Polymeren und cycloolefinischem Copolymer. Über diesen Schichten befinden sich in der siebenschichtigen Ausführungsform, die haftvermittelnden Schichten in separater Form. Bei der fünfschichtigen Ausführungsform ist die haftvermittelnde Komponente ggf. in der Schicht, in der sich die cycloolefinischen Copolymere und teilkristallinen Polymere befinden. Über diesen Schichten bzw. den haftvermittelnden Schichten befinden sich die Außen- und Innenschicht auf Basis von aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid und/oder cycloolefinischem Copolymer oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen.

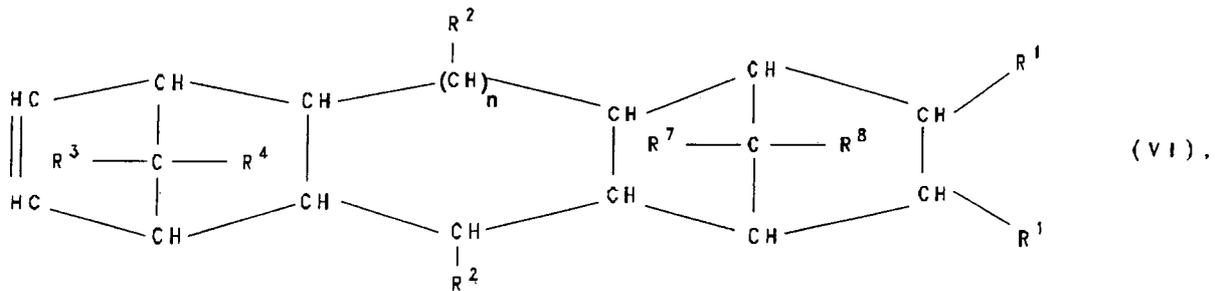
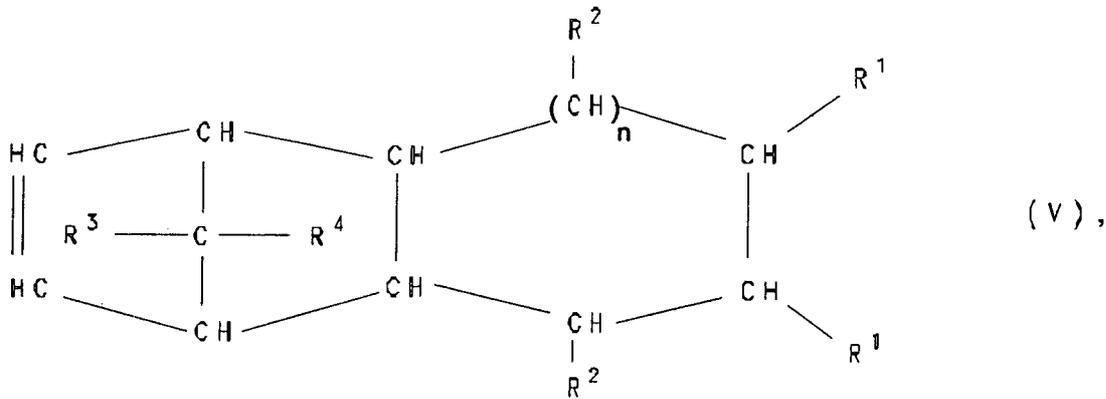
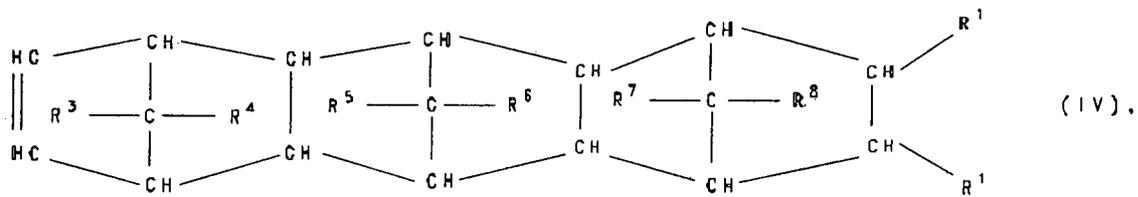
[0028] Die mittlere Schicht ist eine Mischung enthaltend ein cycloolefinisches Copolymer und ein teilkristallines Polyolefin.

[0029] Vorteilhaft einsetzen lassen sich hierfür Homopolymeren von z. B. Ethylen oder Propylen oder ein Mischpolymeres von linearen Alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder eine Mischung aus diesen Polymeren. Geeignete Mischpolymere sind C_2/C_3 - und C_3/C_4 -Copolymere sowie $C_2/C_3/C_4$ -Terpolymere, z. B. eine Mischung aus C_3/C_4 -Copolymer und $C_2/C_3/C_4$ -Terpolymer. Besonders vorteilhaft einsetzbar sind die Homopolymeren von Ethylen oder Propylen, Copolymeren von linearen und/oder cyclischen alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder Mischungen aus diesen Polymeren, oder aber Copolymere mit Einheiten von Ethylen/Propylen, Ethylen/Propylen/Butylen oder Propylen/Butylen oder aus Mischungen dieser Polymeren.

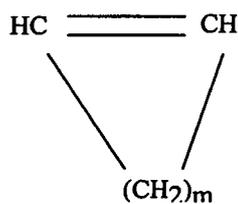
[0030] Geeignete Materialien sind dem Fachmann prinzipiell bekannt und beispielsweise beschrieben in Sächting, Kunststoffaschenbuch, 27. Ausgabe 1998 auf den Seiten 375 bis 415, worauf Bezug genommen wird.

[0031] Das cycloolefinische Copolymer besitzt eine Glas- oder Schmelztemperatur von größer als 60°C , welche auf die Glas- oder Schmelztemperatur der anderen Polymere abgestimmt ist, und ein mittleres Molekulargewicht M_w von 500 bis 500.000, vorzugsweise von 3.000 bis 150.000. Das cycloolefinische Copolymer ist vorteilhaft Copolymer aus Ethylen und/oder einem alpha-Olefin und einem cyclischen, bicyclischen oder polycyclischen Olefin. Besonders vorteilhaft ist das cycloolefinische Copolymer abgeleitet von mindestens einem cyclischen oder polycyclischen Olefin der Formel I bis VII





(VII),



worin die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ der Formeln I bis VI gleich oder verschieden sein können, und H, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₂₀-Alkyl, F, Cl, Br, I bedeuten, n eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, und m eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, insbesondere Copolymere eines oder mehrerer der cyclischen oder polycyclischen Olefine der Formel I bis VII mit Ethylen. Ganz besonders vorteilhaft ist das cycloolefinische Copolymer ein Copolymer von Ethylen und Norbornen. Das cycloolefinische Copolymer ist in der mittleren Schicht zu mehr als 5 Gew.-% vorhanden, besonders vorteilhaft in Mengen von 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 50 Gew.-%.

[0032] Die haftungsvermittelnde Komponente ist ein Mittel, wie es zur Herstellung von coextrudierten Verbänden aus polaren und unpolaren Kunststoffen wie Polyamid und Polyolefin bekannt ist. Es besteht gewöhnlich aus einem mit funktionellen Gruppen modifizierten Polyolefinharz, welches aus Ethylen- und/oder Propylen-Einheiten, gegebenenfalls auch noch weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 10 C-Atomen, aufgebaut ist. Die olefinische Kette gewährleistet die Verträglichkeit mit dem Polyolefin der mittleren Schicht und die Extrudierbarkeit der haftungsvermittelnden Komponente. Die funktionellen Gruppen sind insbesondere Einheiten von Vinylacetat, Vinylalkohol, ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure so-

wie die Ester und Salze, insbesondere Na- und Zn-Salze, ferner auch ethylenisch ungesättigte Carbonsäure-Anhydridgruppen. Sie führen zu einer ausreichenden Benetzbarkeit der Polyamid- und Polyolefinschmelze bei der Coextrusion, so daß ein festhaftender Verbund entsteht.

[0033] Geeignete Haftvermittler bestehen weiter aus Pflropfpolymeren, Copolymeren oder Terpolymeren mit Ethylen- oder Propylen-Einheiten mit wenigstens einem Comonomeren aus der Gruppe umfassend (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester (Ester von n-Alkanolen mit 1 bis 6 C-Atomen, z. B. Butylacrylat), Ethylenvinylacetat und/oder Maleinsäureanhydrid. Der Anteil der Einheiten mit funktionellen Gruppen beträgt gewöhnlich 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des haftvermittelnden Polymeren. Zu den modifizierten Polyolefinharzen gehört auch gummimodifiziertes Polyethylen. Die haftvermittelnde Komponente ist in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, vorteilhaft von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 35 Gew.-% in der mittleren Schicht enthalten.

[0034] Sofern die Hülle eingefärbt werden soll, ist es zweckmäßig, den Farbstoff oder die Farbpigmente in die Mittelschicht einzuarbeiten, so daß diese mit dem Füllgut nicht in direkten Kontakt treten. Diese Maßnahme hat den Vorteil, daß der Streckprozeß durch die nukleirende Wirkung von Farbpigmenten nichtgestört wird. Ferner hat sich gezeigt, daß sich Farbpigmente in der Mittelschicht besonders leicht und gleichmäßig dispergieren lassen.

[0035] Die äußere Schicht hat gewöhnlich im Verhältnis zur mittleren Schicht eine gleich große bzw. geringere Dicke, in speziellen Ausführungsformen kann sie aber auch dicker als die mittlere Schicht sein. Die Dicke beträgt im allgemeinen größer 5 µm bis 50 µm bei einer Gesamtdicke der Folie von beispielsweise 25 bis 60 µm. Diese Schicht kann somit entweder als Deckschicht dienen oder aufgrund ihres Anteils der Gesamtdicke mitunter eine gewisse Trägerfunktion übernehmen, wobei die mittlere Schicht durch die Auswahl der Polymeren, besonders des cycloolefinische Copolymeren und damit zugleich des steifen Polymeren, in der Regel auch dann die Trägerfunktion der Gesamtfolie inne hat, wenn sie in einer speziellen Ausführungsform dünner als anderen Schichten sein sollte. Gewöhnlich ist die äußere Schicht aus einer einzigen Schicht aufgebaut und zeigt eine höhere Wasseraufnahme als die mittlere Schicht.

[0036] Die äußere Schicht nimmt beim Brühen oder Kochen der Wurst Wasser auf, welches beim anschließenden Abkühlen und Lagern der Wurst sukzessive wieder abgeben wird. Dadurch schrumpft die äußere Schicht beim Trocknen, so daß die Wursthülle an der abgekühlten Wurstmasse eng und faltenfrei anliegt. Da die Hülle durch die mittlere Schicht praktisch wasserdicht und wasserdampfundurchlässig ist, kann die äußere Schicht auch keine Feuchtigkeit aus der Wurstmasse aufnehmen. Die äußere Schicht besteht im wesentlichen aus einem aliphatischen Polyamid, aliphatischem Copolyamid und/oder cycloolefinischem Copolymer oder einer Polymermischung aus mindestens einer dieser Verbindungen. Polyamide dieser Art sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in Sächtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, 27. Ausgabe 1998 auf den Seiten 465 bis 478, worauf Bezug genommen wird.

[0037] Das aliphatische Polyamid ist ein Homopolykondensat aus aliphatischen primären Diaminen, insbesondere mit 4 bis 8 C-Atomen, und aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere mit 4 bis 10 C-Atomen oder ein Homopolymerisat von Omega-Aminocarbonsäuren mit 8 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen. Das aliphatische Copolyamid enthält die gleichen Einheiten und ist z.B. ein Polymeres auf Basis von einem oder verschiedenen aliphatischen Diaminen und einer oder verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder einem oder verschiedenen Omega-Aminocarbonsäuren bzw. deren Lactame. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure, geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octa-methylendiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethylendiamin. Ein Beispiel für Omega-Aminocarbonsäuren ist 11-Aminoundecansäure, Beispiele für Lactame sind Epsilon-Caprolactam und Omega-Laurinlactam. Besonders bevorzugte aliphatische Polyamide sind Polycaprolactam (PA 6) und Polyhexamethylenadipinamid (PA 66) oder Mischungen aus diesen Polyamiden. Das aliphatische Copolyamid enthält verschiedene der genannten Einheiten. Ein bevorzugtes aliphatisches Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethylendiamin- und Adipinsäure-Einheiten (PA 6/66).

[0038] Die äußere Schicht der schlauchförmigen Verpackungshülle zeigt eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit als die mittlere Schicht und in bevorzugter Ausführungsform auch als die innere Schicht, so daß sie sich als Wursthülle vor dem Füllvorgang gut wässern läßt und die erforderliche Geschmeidigkeit zeigt. Die mittlere Schicht mit der verringerten Wasseraufnahmefähigkeit und Wasserdampfdurchlässigkeit verstärkt dagegen die Barriereigenschaften gegenüber der inneren Schicht. Besonders geeignet für die äußere Schicht sind deshalb PA 6 und PA 66, die auch in Mischung mit anderen wasseraufnahmefähigen Polymeren, auch mit Polyester, vorliegen. Durch den Zusatz von Polyester wird die biaxiale Streckung des Schlauches erleichtert, d.h.

die erforderliche Reckkraft wird überraschenderweise herabgesetzt, und auch die Festigkeit der Hülle wird insgesamt erhöht.

[0039] Geeignete Polyester sind Kondensationsprodukte von Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure und gegebenenfalls zusätzlich Isophthalsäure: Polyester sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in Sächting, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, 27. Ausgabe 1998 auf den Seiten 478 bis 495, worauf Bezug genommen wird. In geringem Umfang kann der Polyester mit aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, modifiziert sein. Die Diole sind insbesondere aliphatische Verbindungen der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n = 2-8$), wie Ethylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,3-Propylenglykol oder Hexamethylenglykol, und alicyclische Verbindungen wie 1,4-Cyclohexandimethanol. Bevorzugt wird Polybutylenterephthalat in der Polymermischung verwendet. Der Anteil des Polyesters beträgt gewöhnlich 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Polymermischung der äußeren Schicht der Verpackungshülle.

[0040] Es ist im Einzelfall zweckmäßig, die äußere Polyamidschicht durch Zusatz auch von anderen, mit dem Polyamid bzw. mit dem Polyamidgemisch verträglichen Polymeren bis zu einem Anteil von 25 Gew.-% zu modifizieren. Geeignete, zusätzliche Polymere sind beispielsweise auch Polyolefine, d.h. Homo- oder Mischpolymere von alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, Propylen und Butylen, vorzugsweise Polyethylen, insbesondere LDPE und LLDPE, sowie modifizierte Polyolefine mit funktionellen Gruppen, wie sie in der mittleren Schicht als geeignete haftungsvermittelnde Komponente eingesetzt werden, z.B. Polyolefine mit Carboxyl-Resten, also Gruppen, die aus Säuren, Estern, Anhydriden und Salzen von Carbonsäuren bestehen und/oder cycloolefinischen Copolymeren. Das Polyolefin und das modifizierte Polyolefin verbessern die Haftung der äußeren Schicht mit der mittleren Schicht und erhöhen die Geschmeidigkeit der Hülle. Sie sind allerdings im allgemeinen maximal nur mit 3 bis 10 Gew.-% in der äußeren Schicht vorhanden, um die Wasseraufnahmefähigkeit und die Festigkeit der äußeren Schicht nicht wesentlich zu beeinträchtigen. Gegebenenfalls enthält die äußere Schicht übliche Additive, z.B. Mattierungsmittel, um den Glanz herabzusetzen. Ferner zeigt die äußere Schicht gute Farbhaftung und läßt sich problemlos vollflächig bedrucken.

[0041] Die innere Schicht besteht in einer Ausführungsform aus aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid und/oder cycloolefinischem Copolymer oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen. Auch weitere Polymere, z.B. Polyolefine, Polyester oder Ionomere können bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% in der inneren Polyamidschicht vorhanden sein. Diese Schicht besteht somit aus einem Polymeren oder einer Polymermischung, wie sie oben bereits für die äußere Schicht beschrieben worden ist. Das aliphatische Polyamid der inneren Schicht zeigt allerdings vorzugsweise eine niedrigere Wasseraufnahmefähigkeit als das aliphatische Polyamid der äußeren Schicht. Für die Innenschicht werden deshalb zweckmäßigerweise aliphatische Polyamide mit relativ langen Methylenketten wie z. B. PA 11 oder PA 12 oder Copolyamide mit diesen Einheiten eingesetzt. Durch den Zusatz von Ionomeren zu dem aliphatischen Polyamid läßt sich die Haftung der Innenschicht zur Wurstmasse verbessern. Die Schicht aus aliphatischem Polyamid bzw. Copolyamid verhindert den direkten Kontakt zwischen Polyolefin und Wurstmasse. Die Sauerstoffbarriereeigenschaft dieser inneren Schicht ist vergleichsweise gering. Wenn die Hülle eine verringerte Sauerstoffdurchlässigkeit aufweisen soll, besteht die innere Schicht aus einem teilaromatischen Polyamid und/oder teilaromatischem Copolyamid bzw. aus Ethylvinylalkohol. Das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid besteht aus aliphatischen und aromatischen Einheiten.

[0042] In einer ersten Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bilden die Diamin-Einheiten überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten. Die Dicarbonsäure-Einheiten dieser Ausführungsform sind dagegen überwiegend oder ausschließlich aliphatisch und erhalten gewöhnlich 4 bis 10 C-Atome. Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäure-Einheiten sind Sebazinsäure und Azelainsäure, insbesondere Adipinsäure.

[0043] In einer zweiten Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bilden die Diamin-Einheiten überwiegend oder ausschließlich die aliphatischen Einheiten, während die Dicarbonsäure-Einheiten überwiegend oder vollständig aus Resten von aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Isophthalsäure und Terephthalsäure bestehen. Die aliphatischen Diamin-Einheiten bestehen gewöhnlich aus 4 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise aus Caprolactam- und/oder Hexamethyldiamin-Einheiten. Das bevorzugte teilaromatische Copolyamid der zweiten Ausführungsform besteht aus Caprolactam- und/oder Hexamethyldiamin-Einheiten sowie Terephthalsäure- und/oder Isophthalsäure-Einheiten, es ist insbesondere PA 6I/6T.

[0044] Die erste Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bzw. Copolyamids enthält gegebenenfalls bis zu 5 Mol-% aliphatische Diamin-Einheiten und bis zu 5 Mol-% aromatische Dicarbonsäure-Einheiten. Ebenso kann die zweite Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bzw. Copolyamids bis zu 5 Mol-% aromatische Diamin-Einheiten und bis zu 5 Mol-% aliphatische Dicarbonsäure-Einheiten enthalten.

[0045] Es hat sich allerdings gezeigt, daß Innenschichten aus reinem teilaromatischen Polyamid und/oder reinem teilaromatischem Copolyamid relativ steif und hart sind und dazu führen, daß die aufeinanderliegenden Innenseiten der flachgelegten Hülle zum gegenseitigen Verkleben neigen.

[0046] Es ist deshalb gerade bei Verwendung der Hülle als Wursthülle von Vorteil, wenn die innere Schicht noch zusätzlich aliphatische Polyamide und/oder Copolyamide enthält. Insbesondere wenn das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid aus der genannten zweiten Ausführungsform besteht, liegt das teilaromatische Polyamid in Mischung mit einem gesättigten, linearen aliphatischen Polyamid und/oder einem gesättigten linearen, aliphatischen Copolyamid vor. Eine Hülle mit einer inneren Schicht aus dieser Polymermischung ist außerdem besonders gut biaxial verstretchbar.

[0047] Dieses zusätzliche aliphatische Polyamid in der Polymermischung der inneren Schicht besteht aus dem Reaktionsprodukt einer aliphatischen Dicarbonsäure, vorzugsweise mit 4 bis 10 C-Atomen, mit aliphatischen primären Diaminen, vorzugsweise mit 4 bis 8 C-Atomen. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure, geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octa-methylendiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethylendiamin. Weiterhin kann das zusätzliche aliphatische Polyamid der Polyamidmischung auch aus Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen aufgebaut sein, beispielsweise von 11-Amioundecansäuren mit 6 bis 12 C-Atomen Epsilon-Caprolactam oder Omega-Laurinlactam. Die aliphatischen Copolyamide in der Mischung mit dem teilaromatischen Polyamid bzw. Copolyamid enthalten verschiedene der genannten Einheiten des aliphatischen Polyamids. Ein bevorzugtes aliphatisches Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethylendiamin- und Adipinsäure-Einheiten. Besonders bevorzugt sind PA 6, PA 66, PA 6/66, PA 11 und PA 12 oder Mischungen dieser Polymeren als zusätzliche Komponente neben dem teilaromatischen Polyamid und/oder Copolyamid in der inneren Schicht.

[0048] Der Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids in der inneren Schicht beträgt vorzugsweise 5 bis 85, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden. In diesem Bereich des Mischungsverhältnisses wird eine geschmeidige und dennoch relativ sauerstoffundurchlässige Innenschicht erzielt. Mit zunehmendem Anteil des teilaromatischen Polyamids/Copolyamids erhöht sich andererseits die Haftung der Wurstmasse an der Hüllinnenwand, so daß durch die Erhöhung des Anteils des teilaromatischen Polyamids/Copolyamids auch in dieser Hinsicht die Hülleneigenschaften variiert werden können. Der Anteil an COC kann ebenfalls von 0 bis 25 Gew.-% variiert werden.

[0049] Die Herstellung der Schlauchhülle erfolgt vorzugsweise durch Coextrusion der die einzelnen Schichten bildenden Polymeren durch eine ringförmige Düse, z.B. mit einer Anlage wie sie in der EP-A-0 305 874 beschrieben ist. Durch die biaxiale Streckung wird die Hülle orientiert und zeigt infolgedessen ausgezeichnete Deformationsbeständigkeit und elastisches Rückdehnungsvermögen. Die Streckung erfolgt bei 70 bis 95°C in einem Streckverhältnis von 2,4 bis 3,8, jeweils in Längs- und Querrichtung. Das Flächenstreckverhältnis beträgt 7 bis 12. Zur Verbesserung der Dimensionsstabilität wird nach dem Strecken gegebenenfalls eine teilweise oder vollständige Thermofixierung durchgeführt. Diese erfolgt gewöhnlich bei 120 bis 160°C. Infolge der Thermofixierung zeigt die Folie bei Wärmeeinwirkung bis etwa 90°C nur einen relativ geringen Schrumpf von kleiner als 20, insbesondere kleiner als 15 % in Längs- und Querrichtung.

[0050] Die Verpackungshülle läßt sich problemlos zu Wursthüllen verarbeiten. Der Raffvorgang läßt sich überraschenderweise ohne Zusatz von anorganischen bzw. organischen Antiblockmitteln durchführen. Es ist ausreichend, wenn nur die üblichen Raffhilfsmittel wie Paraffinöl und Wasser verwendet werden. Die Raffalten werden nach dem Entrafen und Füllen der Hülle vollständig entfernt und sind an der fertiggestellten Wurst nicht mehr erkennbar.

[0051] Die Hülle läßt sich prall und faltenfrei mit Wurstmasse ausfüllen, ohne daß durch den Fülldruck unerwünschtes Ausbeulen der Hülle oder Delaminierung der Schichten erfolgt. Selbst bei schweren Würsten mit einem Kaliber von größer als 100 mm und einer Länge von größer als 60 cm ist beim anschließenden Garprozeß auf eine Kerntemperatur von 80°C keine Bildung von langen Zipfeln, keine birnenförmigen Deformationen und keine "bag-in-bag"-Bildung zu beobachten. Die erhaltenen Würste sind zylinderförmig und zeigen einen gleichförmigen Querschnitt. Aufgrund der hohen Materialfestigkeit und des ausgezeichneten elastischen Rückstellvermögens entfällt ein kostenaufwendiges Abkühlen der Würste in kaltem Wasser. Es genügt ein kurzes, intervallmäßiges Kühlduschen mit nachfolgender Abkühlphase an der Luft.

[0052] Aufgrund der erhöhten Wasserdampfbarriere läßt sich eine Brühwurst mit der erfindungsgemäßen

Hülle über einen Zeitraum von mindestens 8 Wochen ohne gravierenden Gewichtsverlust und ohne Faltenbildung lagern. Im Falle von Kalbsleberwurstfüllungen tritt im Vergleich zu streckorientierten PA 6-Hüllen (von gleicher Folienstärke) die Vergrauung des Wurstgutes wesentlich später ein, was auf eine verbesserte Sauerstoffbarriere zurückzuführen ist.

[0053] Würste mit der erfindungsgemäßen Hülle lassen sich glatt und ohne Einreißen anschneiden. Beim spiralförmigen Abschälen der Hülle tritt keine Schichtentrennung ein. Die erfindungsgemäße Hülle ist besonders für die Verwendung als Wursthülle, insbesondere als Hülle für Leberwurst, Brühwurst, Fleischwurst, Blutwurst und Kochwurst geeignet. Derartige Würste sind beispielsweise beschrieben in DE 298 03 965 U1, DE 299 14 336 U1, DE 198 37 733 A1, DE 29824273 U1, DE 20013974 U1, DE 20007988 U1, DE 02639177 C2 und DE 29517106 U1 beschrieben.

Ausführungsbeispiel

[0054] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Prozentangaben sind in Gewichtsprozent.

Beispiel 1

[0055] Durch Coextrusionstechnik wird über 4 Einschneckenextruder und nachgeschalteter Coextrusions-Runddüse ein 5-schichtiges Rohr vom Aufbau (Stand der Technik gemäß EP-A-0 467 039):

Außenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Mittelschicht:	Blend aus 80% ULDPE (Atane SL4102) 20% COC (TOPAS 9506)
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Innenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35

mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Gesamtwandstärke von 0,33 mm geformt. Die Einzelschichtdicken betragen dabei:

Außenschicht:	133 µm
Haftvermittler	62 µm
Mittelschicht:	136 µm
Haftvermittler	62 µm
Innenschicht:	34 µm.

[0056] Dieses Rohr wird mittels IR-Strahlung innerhalb von 2 Sekunden auf Strecktemperatur (etwa 80°C) gebracht.

[0057] Durch Aufbringen eines Drucks von etwa 1 bar ins Innere des erwärmten Rohres wird dieses biaxial um einen Flächenfaktor von 7,33 verstreckt und in einer zweiten Blase thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt.

[0058] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 58 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken ergibt:
 18,1 µm Außenschicht
 8,5 µm Haftvermittler
 18,6 µm Mittelschicht
 8,5 µm Haftvermittler
 4,7 µm Innenschicht.

Beispiel 1a

[0059] Analog wie Beispiel 1, jedoch mit 10% Silber-Batch in der Basisschicht:

Außenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Mittelschicht:	Blend aus 70% ULDPE (Atane SL4102) 20% COC (TOPAS 9506) 10% Silberfarbe in LDPE
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Innenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35

mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Gesamtwandstärke von 0,33 mm geformt. Die Einzelschichtdicken betragen dabei:

Außenschicht:	133 µm
Haftvermittler	62 µm
Mittelschicht:	136 µm
Haftvermittler	62 µm
Innenschicht:	34 µm.

[0060] Dieses Rohr wird mittels IR-Strahlung innerhalb von 2 Sekunden auf Strecktemperatur (etwa 80°C) gebracht.

[0061] Durch Aufbringen eines Drucks von etwa 1 bar ins Innere des erwärmten Rohres wird dieses biaxial um einen Flächenfaktor von 7,33 verstreckt und in einer zweiten Blase thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt.

[0062] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 58 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken gibt:
 18,1 µm Außenschicht
 8,5 µm Haftvermittler
 18,6 µm Mittelschicht
 8,5 µm Haftvermittler
 4,7 µm Innenschicht.

Beispiel 1b

[0063] Analog wie Beispiel 1, jedoch mit 10% Silber-Batch in der Basisschicht:

Außenschicht:	80% PA 4432-2/15% PA C35/5% COC (TOPAS 9506)
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Mittelschicht:	Blend aus 70% ULDPE (Atane SL4102) 20% COC (TOPAS 9506) 10% Silberfarbe in LDPE
Haftvermittler	100% Bynel 41 E623
Innenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35/5% COC (TOPAS 9506)

mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Gesamtwandstärke von 0,33 mm geformt. Die Einzelschichtdicken betragen dabei:

Außenschicht:	133 µm
Haftvermittler	62 µm
Mittelschicht:	136 µm
Haftvermittler	62 µm
Innenschicht:	34 µm.

[0064] Dieses Rohr wird mittels IR-Strahlung innerhalb von 2 Sekunden auf Strecktemperatur (etwa 80°C) gebracht.

[0065] Durch Aufbringen eines Drucks von etwa 1 bar ins Innere des erwärmten Rohres wird dieses biaxial um einen Flächenfaktor von 7,33 verstreckt und in einer zweiten Blase thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt.

[0066] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 58 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken gibt:
 18,1 µm Außenschicht
 8,5 µm Haftvermittler

18,6 µm Mittelschicht
8,5 µm Haftvermittler
4,7 µm Innenschicht.

Beispiel 2

[0067] Analog wie Beispiel 1a, jedoch mit reduzierter PA-Außenschicht:

Außenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Mittelschicht:	Blend aus 70 % ULDPE (Atane SL4102) 20 % COC (TOPAS 9506) 10% Silberfarbe in LDPE
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Innenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35

[0068] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 52 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken ergibt:
11,8 µm Außenschicht
8,5 µm Haftvermittler
18,6 µm Mittelschicht
8,5 µm Haftvermittler
4,7 µm Innenschicht.

Beispiel 3

[0069] Analog wie Beispiel 1, jedoch mit reduzierter COC-Mittelschicht:

Außenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Mittelschicht:	Blend aus 70 % ULDPE (Atane SL4102) 20 % COC (TOPAS 9506) 10% Silberfarbe in LDPE
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Innenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35

[0070] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 46 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken ergibt:
14,7 µm Außenschicht
8,6 µm Haftvermittler
9,5 µm Mittelschicht
8,6 µm Haftvermittler
4,8 µm Innenschicht.

Beispiel 4

[0071] Schlauchfolie mit höherem Anteil (40 Gew.-%) von COC in der Mittelschicht:

Außenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Mittelschicht:	Blend aus 60 % ULDPE (Atane SL4102) 40 % COC (TOPAS 9506)
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Innenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35

[0072] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 52 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken ergibt:
21,3 µm Außenschicht
8,1 µm Haftvermittler
9,4 µm Mittelschicht
8,1 µm Haftvermittler
4,8 µm Innenschicht.

Beispiel 5

[0073] Analog wie Beispiel 4, Schlauchfolie mit 100 Gew.-% COC in der Mittelschicht:

Außenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Mittelschicht:	100% COC (TOPAS 9506)
Haftvermittler	100% Bynel 41E623
Innenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35

[0074] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 45 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken ergibt:
 22,0 µm Außenschicht
 8,1 µm Haftvermittler
 1,9 µm Mittelschicht
 8,1 µm Haftvermittler
 4,8 µm Innenschicht.

Beispiel 6

[0075] 3-Schichtige Schlauchfolie mit COC und Haftvermittler in der Mittelschicht:

Außenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35
Mittelschicht:	80% COC (TOPAS 9506) 20% Bynel 41 E623
Innenschicht:	85% PA 4432-2/15% PA C35

[0076] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 35 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken ergibt:
 21,3 µm Außenschicht
 7,9 µm Mittelschicht
 5,2 µm Innenschicht.

Vergleichsbeispiel 1

[0077] Mittels üblicher Coextrusionstechnik wird über 3 Einschneckenextruder und nachgeschalteter Coextrusions-Runddüse ein 3-schichtiges Rohr vom Aufbau (Stand der Technik gemäß EP-A-0 467 039):

Außenschicht:	PA 6 (Grilon F 47)
Mittelschicht:	Dryblend aus 80 % HDPE (Lupolen 2411 D) 20 % Haftvermittler auf Basis von LLDPE/Methacrylsäure-Copolymer (Plexar OH 002)
Innenschicht:	FA 6 (Grilon F 47)

mit einem Durchmesser von 23 mm und einer Gesamtwandstärke von 0,35 mm geformt. Die Einzelschichtdicken betragen dabei:

Außenschicht:	220 µm
Mittelschicht:	90 µm
Innenschicht:	40 µm.

[0078] Dieses Rohr wird mittels IR-Strahlung innerhalb von 2 Sekunden auf Strecktemperatur (etwa 80°C) gebracht.

[0079] Durch Aufbringen eines Drucks von etwa 1 bar ins Innere des erwärmten Rohres wird dieses biaxial um einen Flächenfaktor von 8,6 verstreckt und in einer zweiten Blase thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt.

[0080] Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 40 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken gibt:
 25 µm Außenschicht
 10 µm Mittelschicht
 5 µm Innenschicht.

Vergleichsbeispiel 2

[0081] Ein 3-schichtiges Rohr wird analog dem Beispiel 1 mit einem Aufbau von (ebenfalls Stand der Technik gemäß EP-A-0 467 039):

Außenschicht:	PA 6 (Grilon F 47)
Mittelschicht:	Dryblend aus 80 % HDPE (Lupolen 2441D) und 20 % Haftvermittler auf Basis von LLDPE/Methacrylsäure-Copolymer (Plexar OH 002)
Innenschicht:	Dryblend aus 70 % PA 6 (Grilon F 47) und 30 % PA 61/6T (Grivory G 21)

hergestellt und ebenso wie im Beispiel 1 zum Schlauch gestreckt und thermofixiert. Die Schichtdickenverteilung entspricht Beispiel 1.

[0082] Als Vergleichsbeispiele wurden

- ein einlagiger Schlauch aus einem orientiertem Polyamid/Polybutylterephthalat-Blend (oPAx/PBT-Blend gemäß DE-A-34 36 682,
- ein unorientierter einlagiger Blasschlauch aus Polyamid-12 (PA-12) und
- eine Mehrschichthülle mit dem Aufbau Polyamid-Haftvermittler-Polyethylen (PA/HV/PE) gemäß DE-A 38 16 942 hergestellt.

[0083] Tabelle 1 enthält mechanische Kenndaten und die Barriereigenschaften dieser Hüllen. Tabelle 2 zeigt den anwendungstechnischen Vergleich anhand von Fleischwurst- bzw. Leberwurstfüllungen.

[0084] (Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Hüllen zeigten sich insbesondere bei der anwendungstechnischen Beurteilung.)

Tabelle 1: Beschreibung mechanischer Kenndaten und Barriereigenschaften

	VD ¹⁾ [g/m ²] 23 °C / 85% r. F.	O ₂ ²⁾ [cm ³ / m ² d bar] 23 °C r. F.	Reißfestigkeit ³⁾ [N/mm ²]		Reißdehnung [%]		Nicht elastischer Anteil der Folie nach Füllprozeß ⁴⁾	Haftkraft nach 15 min / 80 °C heißem Was- ser)
			längs	quer	längs	quer		
Beispiel 1 ⁵⁾	4,5	25,1	> 90	> 110	> 90	> 110	0,7	Keine mech. Tren- nung möglich
Beispiel 1a ⁵⁾	4,6	24,1	> 90	> 110	> 90	> 110	0,7	Keine mech. Tren- nung möglich
Beispiel 1b ⁵⁾	4,2	23,5	> 95	> 120	> 80	> 95	0,7	Keine mech. Tren- nung möglich
Beispiel 2 ⁵⁾	4,7	17,2	> 85	> 110	> 90	> 110	0,7	Keine mech. Tren- nung möglich
Beispiel 3 ⁵⁾	5,2	17,5	> 80	> 100	> 80	> 110	0,6	Keine mech. Tren- nung möglich
Beispiel 4 ⁵⁾	3,9	17,0	> 95	> 120	> 100	> 120	0,6	Keine mech. Tren- nung möglich
Beispiel 5 ⁵⁾	3,5	18,3	> 80	> 100	> 70	> 70	0,5	Keine mech. Tren- nung möglich
Beispiel 6 ⁵⁾	4,9	21,3	> 80	> 100	> 80	> 80	0,6	Keine mech. Tren- nung möglich
Vergleichsbei- spiel 1	5,5	19,7	> 80	> 100	> 80	> 80	0,6	Keine mech. Tren- nung möglich
Vergleichsbei- spiel 2	5,7	10,5	> 80	> 100	> 80	> 80	0,6	Keine mech. Tren- nung möglich
oPA6-PBT- Blend gemäß 346682	12	20	> 150	> 140	> 100	> 60	0,6	Wie Bsp. 1
uoPA 12	7,5	8,4	> 45 – 55	> 45 – 55	> 300 – 400	> 300 – 400	1,9	---
PA/HV/PE ge- maß DE 3816942A1	3,5	35	> 50	> 70	> 50	> 50	6,4	Partielle mech. Tren- nung in zwei Schich- ten möglich

1) Wasserdampfdurchlässigkeit WD, gemessen nach DIN 53 122

2) Sauerstoffdurchlässigkeit, gemessen nach DIN 53 380 bei 23 ° und 53% rel. Feuchte

3) DIN 53 455

4) Durch Aufnahme von Druck-Dehnkurve, wie in DE 32 27 945 beschrieben.

5) Die Werte der Wasserdampfdurchlässigkeit WD sowie Sauerstoffdurchlässigkeit wurden auf die Foliendicke des Vergleichsbeispiels Nr. 1 normiert.

Patentansprüche

1. Mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im wesentlichen aufgebaut ist aus:

- einer äußeren Schicht auf Basis von aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid, und/oder cycloolefinischem Copolymer oder einer Polymermischung enthaltend mindestens eine dieser Verbindungen;
- einer mittleren Schicht, die mindestens ein teilkristallines Polyolefin und mindestens 5 Gew.-% eines cycloolefinischen Copolymers sowie haftungsvermittelnde Komponenten enthält, wenn sich zwischen der äußeren- und/oder inneren Schicht und der mittleren Schicht keine die Haftung vermittelnde Schicht befindet;
- einer inneren Schicht auf Basis von aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden und/oder aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamiden und/oder cycloolefinischem Copolymer sowie
- mindestens einer die Haftung vermittelnden Schicht, die sich zwischen der äußeren- und/oder inneren Schicht und der mittleren Schicht befindet, wenn die mittlere Schicht keine haftungsvermittelnden Komponenten enthält.

2. Hülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle weitere innen liegende Schichten auf Basis von aliphatischen und/oder cycloolefinischen Polymeren bzw. Copolymeren des Polyolefins oder Polyamids enthält.

3. Hülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten, die cycloolefinisches Copolymer beinhalten, 5 bis 100 Gew.-% cycloolefinisches Copolymer enthalten und das teilkristalline Polyolefin im wesentlichen aus einem Homopolymeren von Ethylen oder Propylen, Copolymeren von linearen und/oder cyclischen alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder Mischungen aus diesen Polymeren besteht.

4. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, die Schichten, die cycloolefinisches Copolymer beinhalten, 5 bis 50 Gew.-% cycloolefinisches Copolymer enthalten.

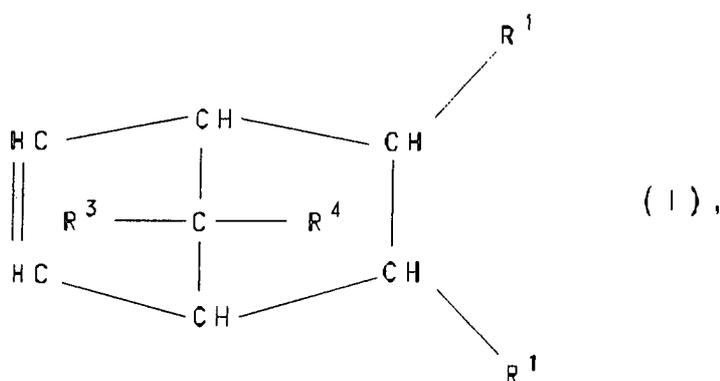
5. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das cycloolefinische Copolymer eine Glastemperatur von größer als 60°C besitzt.

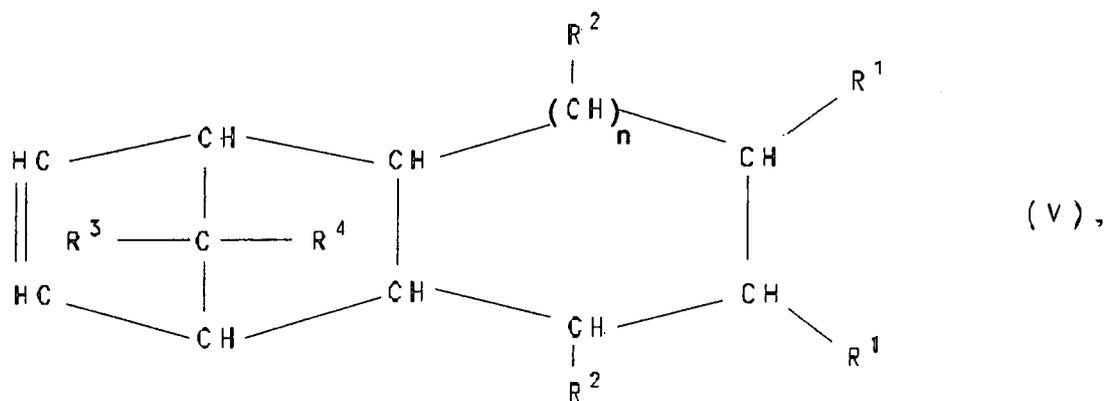
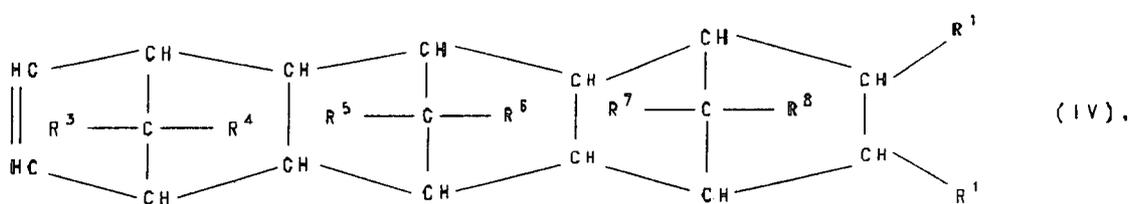
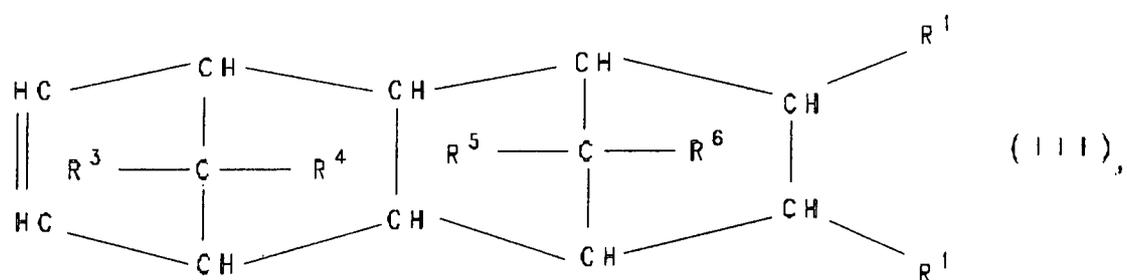
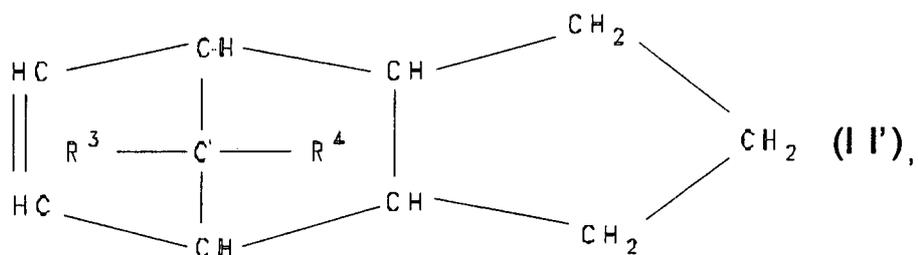
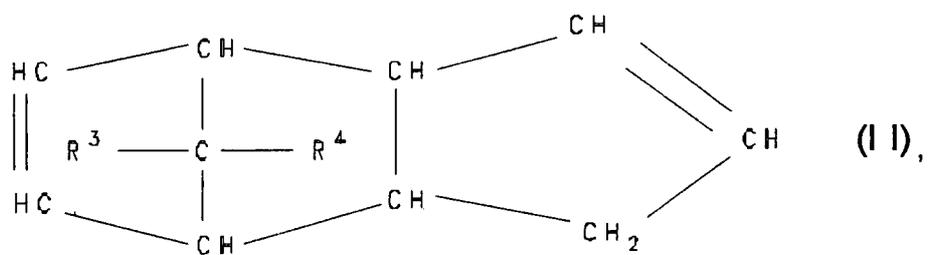
6. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das cycloolefinische Copolymer ein mittleres Molekulargewicht Mw von 500 bis 500.000, vorzugsweise 3.000 bis 150.000 besitzt.

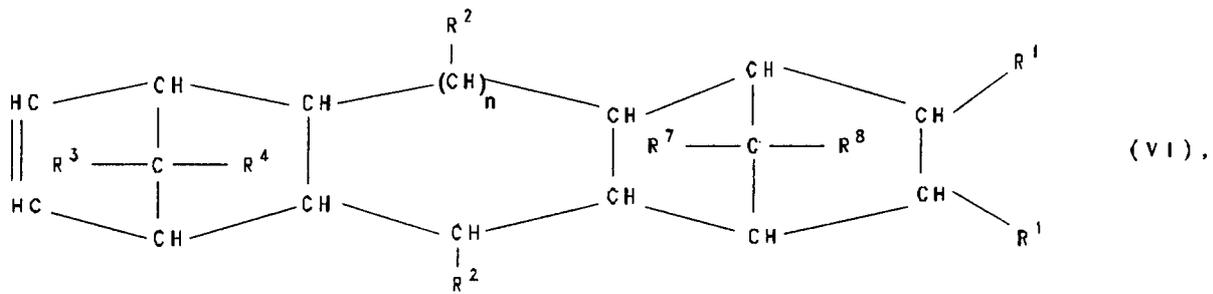
7. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als cycloolefinisches Copolymer ein Cycloolefincopolymer und/oder ein Cycloolefinisches Polymer verwendet wird.

8. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als cycloolefinisches Copolymer ein Copolymer aus Ethylen und/oder einem α -Olefin und einem cyclischen, bicyclischen oder polycyclischen Olefin verwendet wird.

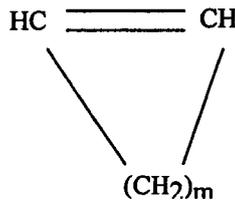
9. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das cycloolefinische Copolymer abgeleitet ist von mindestens einem cyclischen oder polycyclischen Olefin der Formel I bis VII







(VII),



worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 der Formeln I bis VI gleich, oder verschieden sein können, und H, C_6 - C_{20} -Aryl, C_1 - C_{20} -Alkyl, F, Cl, Br, I bedeuten, n eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, und m eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

10. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als cycloolefinisches Copolymer ein Copolymer aus Ethylen und Norbornen verwendet wird.

11. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das teilkristalline Polyolefin aus Copolymeren mit Einheiten von Ethylen/Propylen, Ethylen/Propylen/Butylen oder Propylen/Butylen oder aus Mischungen dieser Polymeren besteht.

12. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Schicht, die cycloolefinisches Copolymer beinhaltet, eine Mischung des teilkristallinen Polyolefins, des cycloolefinischen Copolymeren und 5 bis 50 Gew.-% der haftungsvermittelnden Komponente enthält.

13. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die haftungsvermittelnde Komponente eine separate Zwischenschicht zwischen der mittleren und der/den äußeren sowie inneren Schicht bildet.

14. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die haftungsvermittelnde Komponente der mittleren Schicht oder Zwischenschicht auf Basis von mit funktionellen Gruppen modifiziertem Polyolefinharz aufgebaut ist.

15. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die äußeren Schichten im wesentlichen aus einem Polyamid oder Copolyamid mit aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten mit 4 bis 10 C-Atomen und aliphatischen Diamin-Einheiten mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen oder aus einer Polymermischung mit wenigstens einem dieser Polyamide und/oder Copolyamide aufgebaut ist.

16. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht aus einer Mischung von Polyamid und/oder Copolyamid und bis zu 25 Gew.-% eines weiteren Polymeren bzw. linearen oder cycloolefinischem Copolymeren, bezogen auf die Polymermischung Ionomeren oder Polyester besteht.

17. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht aus einem oder mehreren teilaromatischen Polyamiden und/oder teilaromatischen Copolyamiden, aus linearem aliphatischem Polyamid und/oder aliphatischem Copolyamid bzw. ggf. zusätzlich aus cycloolefinischen Copolymeren aufgebaut ist.

18. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die in-

nere Schicht aus einem oder mehreren teilaromatischen Polyamiden und/oder teilaromatischen Copolyamiden und aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten und/oder aliphatischem Copolyamid und/oder zusätzlich aus cycloolefinischen Copolymeren aufgebaut ist.

19. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids 5 bis 85 Gew.-% bezogen auf die Mischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden der inneren Schicht und der Anteil an cycloolefinischem Copolymer zwischen 0 bis 50 Gew.-% beträgt.

20. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht als lineares aliphatisches Polyamid oder Copolyamid eine der in Anspruch 15 genannten Polymere enthält.

21. Hülle nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wanddicke 30 bis 60, vorzugsweise 40 bis 50, Mikrometer beträgt, wobei der Anteil der äußeren Schicht 45 bis 80 %, der mittleren Schicht 15 bis 75 %, der inneren Schicht 2 bis 35 % und der Anteil der haftvermittelnden Zusatzschichten 0 bis 35 % beträgt.

22. Verwendung einer Hülle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 als Wursthülle.

23. Wurst, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Hülle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 enthält.

24. Wurst nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Leberwurst, Brühwurst, Fleischwurst, Blutwurst oder Kochwurst ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen