



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 396 320 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2121/86

(51) Int.Cl.⁵ : **A22C 13/00**

(22) Anmeldetag: 6. 8.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1992

(45) Ausgabetag: 25. 8.1993

(30) Priorität:

6. 8.1985 JP 172643/85 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 375814 DE-A1 3426723 EP-A1 0139112

(73) Patentinhaber:

KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
TOKIO (JP).

(72) Erfinder:

HISAZUMI NOBUYUKI
TSUCHIURA-SHI (JP).
FUNABASHI SHINICHIRO
IWAKI-SHI (JP).
TOMIOKA YOSHIHIKO
TOKIO (JP).

(54) RÄUCHERBARE SYNTHETISCHE NAHRUNGSMITTELVERPACKUNGSFOLIE

(57) Die vorliegende Erfindung besteht darin, daß eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie aus zumindest einer Schichte einer Mischung von 50 bis 90 Gew.% Polyamid und 10 bis 50 Gew.% Copolymer aus Alpha-Olefin und Vinylalkohol besteht. Die Stoffeigenschaften dieser Schichte müssen eine Durchlässigkeit bis zu einer Methanolkonzentration von 50% und von nicht weniger als 200 g/m² Tag.atm. bei einer Temperatur von 60 ° C und einer relativen Feuchtigkeit von 0% und eine Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit von nicht mehr als 50 cm³ / m² Tag.atm. bei einer Temperatur von 30 ° C und einer relativen Feuchtigkeit von 60% gewährleisten.

AT 396 320 B

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine räucherbare, synthetische Nahrungsmittelverpackungsfolie und insbesondere auf eine räucherbare, synthetische Nahrungsmittelverpackungsfolie, welche eine Rauchdurchlässigkeit und eine Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit zeigt und die auch eine ausgezeichnete Räucherbarkeit und einen Haltbarmachungseffekt ohne einer Zweitverpackung in Plastiksäcke aufweist.

5 Bis jetzt wird die Verpackung für Nahrungsmittel wie zum Räuchern vorbereitetes Fleisch durch eine Erst- und eine Zweitverpackung ausgeführt. Als Erstverpackung wird ein Verpackungsmaterial gewählt, das für die Bildung und Aufrechterhaltung der Form der Nahrungsmittel geeignet ist, die direkt in das Verpackungsmaterial gepackt werden und das eine schnelle Permeation der Rauchbestandteile während des Räucherprozesses erlaubt. Beispiele für als Erstverpackung gewählte Materialien wären Hüllen, die aus den Gedärmen von Tieren, wie Kühen, Schweinen
10 oder Schafen, gemacht werden oder Zellulosehüllen, die aus Viscosefolien gemacht werden. Diese räucherbaren Erstverpackungsmaterialien zeigen Gasdurchlässigkeit und sind als Verpackungsmaterialien für gewöhnliche Nahrungsmittellagerung ungeeignet. Daher ist es notwendig, die Nahrungsmittel noch einmal in Folie, die gasundurchlässig ist, zu verpacken (Zweitverpackung).

15 Unter den bekannten Erstverpackungsmaterialien sind Folien natürlicher Polymere, wie Kollagene, Chitine und Polysaccharide, oder ein mit Polyvinylalkoholharz imprägniertes Papier [Japanische Patentanmeldung Nr. 47-43198 (1972)], ein mit einem Ethylen/Vinylalkohol Copolymer, das einen Weichmacher enthält, imprägniertes Papier [Japanische Patentanmeldung Offenlegung (KOKAI) Nr. 52-57347 (1977)] und Polyester Copolymerfolien, die Polyalkylenoxid enthalten [Japanische Patentanmeldung Nr. 59-117530 (1984)]. Diese räucherbaren Erstverpackungsmaterialien zeigen keine ausreichende Gasundurchlässigkeit und so wird eine Zweitverpackung für die
20 Konservierung der Nahrungsmittel notwendig. Auch Folien, die mechanisch perforiert werden oder poröse Folien wurden zur Verbesserung der Rauchdurchlässigkeit vorgeschlagen [Britisches Patent Nr. 1 397 472] auch für diese Verpackungsmaterialien ist eine Zweitverpackung notwendig.

Derartige, herkömmliche, räucherbare Verpackungsmaterialien erfordern einen zweiten Verpackungsprozeß und als Ergebnis resultieren Fehler auf Grund der Erhöhung der Verarbeitungsschritte, der Verpackungsmaterialien
25 und Verpackungsmaschinen und all das erhöht die Verarbeitungskosten.

Bekannte Folien, die sowohl rauchdurchlässig als auch für Sauerstoff gasundurchlässig sind, sind Folien aus Polyamiden, wie Polycaprolactam und aus Polymermischungen von Polyamiden und zumindest einem ionomeren Harz, wie einem modifizierten Ethylen/Vinylacetat Copolymeren und einem modifizierten Polyolefin [Europäische
30 Patentanmeldung Nr. 139 888].

Aus der DE-A1 34 26 723 sind räucherbare, thermoplastische Kunststoffhüllen bekanntgeworden, welche aus Polyhexamethylenadipamid oder Polycaprolactam bestehen. Die aus diesen Materialien bestehenden Folien haben eine gute Methanoldurchlässigkeit und eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit.

Aus der AT-PS 375 814 sind Schlauchfolien aus verstrecktem Kunststoff zur Verpackung und Umhüllung von
35 pastösen Lebensmitteln sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bekanntgeworden. Derartige Folien weisen eine gute Elastizität und Flexibilität auf, sind jedoch nicht räucherbar.

Die Europäische Patentanmeldung Nr. 139 888 schlägt vor, daß Folien, die aus Polyamiden, die zumindest 3 % ihres Eigengewichtes an Wasser bis zur Sättigung aufnehmen können, wie z. B. Polycaprolactam, Polyamino-n-heptylsäureamid, Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylenadipinsäureamid und Folien, die aus Polymermischungen von Polyamiden, wie oben beschrieben, bestehen und aus zumindest einem ionomeren Harz,
40 wie einem modifizierten Ethylen-Vinylacetat Copolymeren und modifiziertem Polyolefin, bestehen, als räucherbare, thermoplastische, synthetische Verpackungsmaterialien verwendet werden. Jedoch sind die einzigen, darin konkret geoffenbarten Folien durchsichtige, farblose, schrumpfbare Hüllen aus Polycaprolactam und Polyhexamethylenadipinsäureamid. Die Hüllen aus Polycaprolactam und Polyhexamethylenadipinsäureamid zeigen keine ausreichende Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit und die Hüllen daraus sind daher für längere Lagerzeiten von Nahrungsmitteln,
45 insbesondere für Nahrungsmittel, die gegen Sauerstoff empfindlich sind, nicht ausreichend.

Demnach ist es Gegenstand der vorliegenden Erfindung, eine Nahrungsmittelverpackungsfolie aus einem thermoplastischen Harz, das eine gute Rauchdurchlässigkeit und eine Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit besitzt,
herzustellen.

Es ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung, eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie herzustellen,
50 die einen so guten Räuchereffekt und eine so gute Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit zeigt, daß sie für die Aufbewahrung von gegen Sauerstoff empfindlichen Nahrungsmitteln über längere Zeiträume geeignet ist.

Als ein Ergebnis von vielen zur Erreichung dieses Zieles notwendigen Untersuchungen wurde gefunden, daß die Rauchdurchlässigkeit von einer Folie zur Nahrungsmittelverpackung während eines Räucherprozesses im engen Zusammenhang mit ihrer Durchlässigkeit für Methanol in die Räucherbestandteile steht, und daß ein Nahrungsmittel,
55 das gegen Sauerstoff empfindlich ist, in diesem Fall in einer räucherbaren Nahrungsmittelverpackungsfolie aus einem thermoplastischen Harz verpackt ist, welche eine für den praktischen Gebrauch ausreichende Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit besitzt und auch eine vorher bestimmte Durchlässigkeit für Methanol, unter der Voraussetzung,

daß die Rauchdurchlässigkeit gleich der Methanoldurchlässigkeit ist, kann eine Nahrungsmittelverpackung, die gut räucherbar ist und lange aufbewahrbar ist, erhalten werden, ohne daß eine Zweitverpackung in Plastiksäcke notwendig wird. Die vorliegende Erfindung basiert auf diesen Befunden.

5 Eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie nach der vorliegenden Erfindung beinhaltet zumindest eine Schichte aus einer Mischung von 50 bis 90 Gew. % Polyamid und 10 bis 50 Gew. % Copolymer aus α -Olefin und Vinylalkohol, die Stoffeigenschaften der Schichte müssen eine Durchlässigkeit bis zu einer Methanolkonzentration von 50 % und nicht weniger als $200 \text{ g/m}^2 \text{ Tag.atm.}$ bei einer Temperatur von 60°C und einer relativen Feuchtigkeit von 0 % und eine Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit von nicht mehr als $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ Tag.atm.}$ bei einer Temperatur von 30°C und einer relativen Feuchtigkeit von 60 % gewährleisten.

10 In der vorliegenden Erfindung ist die „Methanolkonzentration“ die relative Konzentration, wenn die Konzentration bei dem Sättigungsdampfdruck von Methanol bei der gegebenen Temperatur als 100 % angenommen wird.

15 Die Methanoldurchlässigkeit einer Folie aus einem thermoplastischen Harz nach der vorliegenden Erfindung kann als Standard für die Räuchereigenschaften herangezogen werden. Die beim Erhitzen eines Materials während eines Räucherprozesses gebildeten Rauchbestandteile dringen gewöhnlich durch die Nahrungsmittelverpackungsfolie und werden in das Nahrungsmittel übertragen, dadurch entsteht der charakteristische Geruch und Geschmack nach Räuchern. Als Resultat der Messungen der Rauchdurchlässigkeit wurde gefunden, daß die Methanoldurchlässigkeit ein geeigneter Parameter für Räuchereigenschaften ist.

20 Schweinefleisch-Wurstmasse wird in röhrenförmige Hüllen (Dicke: $40 \mu\text{m}$) aus dem in Tabelle 1 gezeigten Material gefüllt und beide Enden von jeder Hülle werden verschlossen. Diese Würste werden 75 min bei 60°C geräuchert und dann werden sie einem Sinnestest in bezug auf den Geruch und den Geschmack ihres Inhaltes unterzogen und ihre Durchlässigkeit für Rauchbestandteile (Modellsubstanzen) wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Die Auswertung des Sinnestests (Kommissionstest, von 10 Teilnehmern durchgeführt) ist wie folgt:

- 25 0: keine Räucherbarkeit (Räuchern hat keinen Effekt)
 1: schwach merkbares Räucheraroma
 2: eindeutig merkbares Räucheraroma
 3: stark merkbares Räucheraroma
 4: extrem starkes Räucheraroma

30 Die Durchlässigkeit für die Rauchbestandteile sind in Tabelle 1 als Relativwerte, die auf der Annahme beruhen, daß der Wert der Durchlässigkeit für alle Rauchkomponenten bei Nylon 6 eins ist, angegeben. Aus diesen Resultaten kann ersehen werden, daß die Methanoldurchlässigkeit mit der Bewertung des Sinnestests der Räucherbarkeit übereinstimmt.

35 Da andere Verbindungen als Methanol nicht mit der Bewertung des Sinnestests der Räucherbarkeit korrelieren sind sie nicht als Parameter der Bewertung der Räucherbarkeit geeignet.

Tabelle 1

40

Folienmaterial	Zellulose	Nylon-6	Polyethylen mit niedriger Dichte	weichgemachtes Vinylidenchlorid Copolymer	Polyethylen-terephthalat
Testpunkte					
Sinnestest der Räucherbarkeit	4	3.1	2.6	1.9	0.3
<u>Durchlässigkeit</u> (Relativwert)					
Wasserdampf	10<	1	0.1	0.04	0.3
Methanol	1.7	1	0.2	0.1	0.01

55

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Folienmaterial	Zellulose	Nylon-6	Polyethylen mit niedriger Dichte	weichgemachtes Vinylidenchlorid Copolymer	Polyethylen-terephthalat
<u>Durchlässigkeit</u> (Relativwert)					
Aceton	2	1	100	200	1
Ethylacetat	1	1	17	17	0.8
Kresol	-	1	250	13	-
Sauerstoff	100<	1	49	0.6	0.9

Bemerkungen

(1) Die Wasserdampf-Durchlässigkeit wurde nach der Methode von JIS Z-0208 bei einer Temperatur von 40° und einer relativen Feuchtigkeit von 90 % bestimmt.

(2) Um die Methanoldurchlässigkeit zu messen, wird ein Stück Folie in eine Zelle zur Messung der Gaspermeabilität der Marke YANAKO GTR 10XL (der Firma Yanagimoto Sasakusho Co. Ltd.) inseriert, durch Stickstoff auf eine Konzentration von 50 % verdünnter Methanoldampf wird bei 60 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 0 % mit der einen Seite der Folie in Kontakt gebracht, während auf der anderen Seite der Folie eine Stickstoffatmosphäre mit einer relativen Feuchtigkeit von 0 % und einer Temperatur von 60 °C besteht, die durch die Folie permeierte Menge Methanol wird mittels Gaschromatographie bestimmt.

Die Durchlässigkeit für andere Rauchbestandteile (Modellsubstanzen) wird mit der gleichen Methode bestimmt.

(3) Die Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit wurde bei einer Temperatur von 30 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 60 % unter Verwendung eines Foliestückes und eines Gerätes Marke OXTRAN-100 (der Firma Modern Control Co.) gemessen.

Die Durchlässigkeit einer Methanolkonzentration von 50 % darf nicht kleiner als 200 g/m² Tag.atm. sein und vorzugsweise nicht kleiner als 300 g/m² Tag.atm., bei einer Temperatur von 60 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 0 %.

Eine Folie, die eine Methanoldurchlässigkeit, die kleiner als 200 g/m² Tag.atm. ist, hat, zeigt auch bei Nahrungsmitteln, die nur einen schwachen Geruch oder Geschmack nach Rauch benötigen, keinen Räuchereffekt.

Darum muß eine Folie nach der Erfindung eine Methanoldurchlässigkeit von mindestens 200 g/m² Tag.atm. haben und vorzugsweise von nicht weniger als 300 g/m² Tag.atm. Um einen durchschnittlichen Räuchergeschmack zu erreichen, muß die Folie eine Methanoldurchlässigkeit, die nicht kleiner als 1000 g/m² Tag.atm. sein darf, besitzen und um einen starken Räuchergeschmack, der als massiv rauchig bezeichnet wird, zu erreichen, wird eine Folie, deren Methanoldurchlässigkeit nicht kleiner als 2000 g/m² Tag.atm. ist, verwendet.

Es ist notwendig, daß die Folie die Eigenschaft einer Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit zeigt, die eine Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit, die kleiner als ein vorher bestimmter Wert ist, aufweist, um geräucherte Nahrungsmittel über lange Zeit konservieren zu können. Die Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit einer Folie nach der Erfindung darf nicht größer als 50 cm³/m² Tag.atm. bei einer Temperatur von 30 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 60 % sein. Obwohl gewöhnliche Nahrungsmittel keine Zweitverpackung benötigen, wenn sie in einer Folie, deren Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit nicht weniger als 200 cm³/m² Tag.atm. beträgt, verpackt wird, können Nahrungsmittel, die besonders empfindlich gegen Sauerstoff sind, nicht für lange Zeit in einer derartigen Folie verpackt gelagert werden, so daß dann eine Zweitverpackung nötig ist. Im besonderen Nahrungsmittel, wie z. B. Fleischpaste, die so empfindlich gegen Sauerstoff sind, daß das darin enthaltene Myoglobin od. dgl. in Kontakt mit Sauerstoff seine Farbe verliert, können, wenn sie mit Folien, die eine Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit von mehr als 50 cm³/m² Tag.atm. haben, verpackt sind, nicht lange Zeit gelagert werden, da das Myoglobin od. dgl. seine Farbe verliert.

In einer räucherbaren Nahrungsmittelverpackungsfolie nach der vorliegenden Erfindung, hat das eine Schichte des Verpackungsmaterials bildende Polyamid Stoffeigenschaften, die eine Methanoldurchlässigkeit von 50 % und

nicht weniger als $200 \text{ g/m}^3 \text{ Tag.atm.}$ bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von 0% und eine Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit von nicht mehr als $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ Tag.atm.}$ bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von 60% gewährleisten, dieses Polyamid hat einen Anteil von 50 bis $90 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise 55 bis $75 \text{ Gew.}\%$, und das Copolymer aus α -Olefin und Vinylalkohol einen Anteil von 50 bis $10 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise von 45 bis $25 \text{ Gew.}\%$.

Wenn der Anteil an Polyamid unter $50 \text{ Gew.}\%$ liegt, dann sind die mechanische Festigkeit, der Kriechwiderstand und die räumliche Stabilität der Verpackungsfolie sowie ihre Fähigkeit, sich an einen Gegenstand anzulegen, und ihre Räucherbarkeit vermindert, so daß es schwierig ist, daraus die gewünschten räucherbaren Nahrungsmittelverpackungsfolien herzustellen. Andererseits, wenn der Anteil an Polyamid über 90% liegt, ist es schwierig die gewünschte Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit zu erhalten.

Ein Polyamid nach der vorliegenden Erfindung ist beispielsweise Nylon 6, Nylon 7, Nylon 8, Nylon 10, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 6-6, Nylon 6-10, Mischungen davon oder Copolymere aus den Monomeren.

Copolymere aus α -Olefin und Vinylalkohol nach der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Ethylen-Vinylalkohol Copolymere, Propylen-Vinylalkohol Copolymere oder 1-Buten-Vinylalkohol Copolymere.

Der Vinylalkoholanteil in einem Copolymeren aus α -Olefin und Vinylalkohol beträgt 40 bis $80 \text{ Mol.}\%$, vorzugsweise 50 bis $70 \text{ Mol.}\%$. Wenn der Vinylalkoholanteil unter 40% liegt, ist es schwierig, die gewünschte Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit zu erreichen, wohingegen, wenn der Vinylalkoholanteil über $80 \text{ Mol.}\%$ liegt, die thermische Stabilität der Folie herabgesetzt ist und es schwierig ist, eine räucherstabile Nahrungsmittelverpackungsfolie herzustellen.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, besteht eine Nahrungsmittelverpackungsfolie aus einer Schichte eines thermoplastischen Harzes aus einer Mischung von 50 bis $90 \text{ Gew.}\%$ Polyamid und 10 bis $50 \text{ Gew.}\%$ Copolymer aus α -Olefin und Vinylalkohol, diese Schichte zeigt ausreichende Räucherbarkeit und Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit und zumindest einer Schichte, gewählt aus der Gruppe a) ein α -Olefin Copolymer wie Polyethylen, Polypropylen oder Poly-1-Buten, b) ein Copolymer aus Ethylen, Propylen oder 1-Buten und Vinylacetat oder (metha) Acrylester, c) ein Copolymer aus Ethylen, Propylen oder 1-Buten und (metha) Acrylsäure und ein Metallsalz davon, d) ein Elastomer wie plastifiziertes Polyvinylchlorid, Polyester und einem Styrolkautschuk, e) eine Zellulose und f) ein Polyamid, das eine Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit, die über dem der vorliegenden Erfindung entsprechenden Wert liegt ($50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ Tag.atm.}$).

Die Dicke der räucherbaren Nahrungsmittelverpackungsfolie nach der vorliegenden Erfindung beträgt 15 bis $100 \text{ } \mu\text{m}$, insbesondere 20 bis $60 \text{ } \mu\text{m}$. In einer mehrschichtigen Folie ist die Dicke der Folie aus thermoplastischem Harz, die räucherbar ist und Sauerstoff-Gas-undurchlässig ist, 15 bis $100 \text{ } \mu\text{m}$ und die Dicke der anderen Schichte(n) vorzugsweise 10 bis $50 \text{ } \mu\text{m}$.

Nahrungsmittel, die in Nahrungsmittelverpackungsfolien nach der vorliegenden Erfindung verpackt werden, benötigen einen Räucherprozeß und eine gute Konservierung während verlängerter Lagerzeiträume. Tierische Produkte wie Schinken, Würste, Speck und Fleisch, Molkereiprodukte wie Käse, vorbehandelte Meeresfrüchte wie Fisch und Schalentiere und vorbehandelte Eier seien als Beispiel genannt.

Die Nahrungsmittelverpackungsfolie aus einem thermoplastischen Harz nach der vorliegenden Erfindung wird durch ein gewöhnliches Blasverfahren hergestellt und entweder eine gedehnte oder ungedehnte Folie (nicht schrumpfbare oder schrumpfbare Folie) je nach Verwendungszweck hergestellt. Eine gedehnte (schrumpfbare) Folie kann durch Dehnen nach einem bekannten Verfahren erhalten werden.

In dem Räucherprozeß der vorliegenden Erfindung, wird eine Verpackung, die durch einen gewöhnlichen Verpackungsprozeß hergestellt und wahlweise getrocknet wird, für eine vorherbestimmte Zeit bei einer Temperatur von 15 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in eine Räucherkammer gegeben (die Dauer hängt von dem zu räuchernden Nahrungsmittel ab und beträgt einige Minuten bis einige Stunden). Die Räuchertemperatur kann so gewählt werden, daß sie 15 bis $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kalträucher methode), 30 bis $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Warmräucher methode) oder 50 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heißräucher methode) beträgt, aber die Warm- und Heißräucher methode, die für die Massenproduktion bei hoher Temperatur und kurzer Zeit geeignet sind, werden bevorzugt. Das Räuchern kann mit einer elektrischen Räucher methode durchgeführt werden, wobei ein elektrisches Feld auf eine Rauchamosphäre von Hartholz wie Eichenholz oder Kirschholz nach an sich bekannter Weise einwirkt.

Eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie nach der vorliegenden Erfindung hat eine gute Durchlässigkeit für eine Methanolkonzentration von 50% und nicht weniger als $200 \text{ g/m}^2 \text{ Tag.atm.}$, vorzugsweise nicht weniger als $300 \text{ g/m}^2 \text{ Tag.atm.}$ und insbesondere von nicht weniger als $1000 \text{ g/m}^2 \text{ Tag.atm.}$ bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von 0% . Zusätzlich hat eine derartige Folie eine gute mechanische Festigkeit, räumliche Stabilität, Kriechwiderstand, legt sich gut an einen darin eingewickelten Artikel an und ist auch gut räucherbar. Außerdem kann die Folie als Verpackungsmaterial für geräucherte Nahrungsmittel, die längere Zeit gelagert werden, verwendet werden. Im besonderen zeigt sie eine ausgezeichnete Räucherbarkeit und Sauerstoff-Gasundurchlässigkeit in bezug auf Nahrungsmittel, die empfindlich gegen Sauerstoff sind wie z. B. Schinken, Wurst,

Fleisch und Käse und sie ist in der Lage derartige Nahrungsmittel für lange Zeit, ohne Zweitverpackung zu konservieren.

Die vorliegende Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

5 Beispiel 1 bis 3, Vergleichsbeispiel 1

Ein Polyamid eines Copolymeren aus den Monomeren Nylon 6 und Nylon 6-6 (Gewichtsverhältnis 85:15), und ein Copolymer aus Ethylen und Vinylalkohol (Molverhältnis 43:57) wird wie folgt dargestellt. Das Polyamid und das Ethylen/Vinylalkohol Copolymer werden in einem Mischungsverhältnis von 8 zu 2 (Beispiel 1), 7 zu 3 (Beispiel 2) und 6 zu 4 (Beispiel 3) vermischt. Jede dieser Mischungen wird bei 230 °C in einem Extruder mit einem runden Stempel an der Spitze, in eine röhrenförmige Form gepreßt und bei 60 °C durch ein gewöhnliches Aufblaseverfahren gedehnt, so daß gedehnte röhrenförmige Folien mit 40 µm Dicke und einer Breite von 70 mm als Beispiele 1, 2 und 3 erhalten werden.

10 Die Durchlässigkeit für eine Methanolkonzentration von 50 % bei einer Temperatur von 60 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 0 % und Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit bei 30 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 60 % der Folien in Beispiel 1, 2 und 3 werden nach der oben beschriebenen Meßmethode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Die röhrenförmigen Folien in Beispiel 1, 2 und 3 werden mit 200 g Wurstfleisch vom Schwein gefüllt das aus 50 Gew.-% Schweinefleisch, 20 Gew.-% Fett, 6 Gew.-% Stärke, 2 Gew.-% Salz und 22 Gew.-% Wasser besteht und beide Enden werden verschlossen, so daß man Würste nach Beispiel 1, 2 und 3 erhält. Jede Wurst wird in einer Räucherammer bei 60 °C, 15 Minuten bei einer relativen Feuchtigkeit von 10 bis 30 % getrocknet und wird dann 90 Minuten bei einer Temperatur von 60 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 40 bis 60 % geräuchert. Die Räucherbarkeit der Folien von Beispiel 1, 2 und 3 wird durch den oben beschriebenen Sinnestest (Kommissastest) geprüft und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

20 Für das Vergleichsbeispiel 1 wird die Methanoldurchlässigkeit, die Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit und die Räucherbarkeit einer gängigen Zelluloseverpackung, die 30 µm Dicke und 50 mm Breite aufweist untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

30 Tabelle 2

30

35

40

45

50

55

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 1
<u>Sinnestest für Räucherbarkeit</u>				
Geschmack	2,5	2,2	2,4	3,0
Geruch	2,7	2,8	3,0	3,5
<u>Methanol-Durchlässigkeit (g/m².Tag.atm)</u>				
	6,600	4,700	3,800	2,600
<u>Sauerstoff-Durchlässigkeit (cm³/m².Tag.atm)</u>				
	41	36	26	1,000<
<u>Auswertung</u>				
Räucherbarkeit	A	A	A	A
Haltbarkeit	B	B	B	D

Bemerkungen:(I) Kriterien für die Auswertung(i) Räucherbarkeit (Kommissionstest durchgeführt von 10 Personen)

- 5 A: stark merkbares Räucheraroma
 B: relativ stark merkbares Räucheraroma
 C: merkbares Räucheraroma } (verwendbar)
- D: schwach merkbares Räucheraroma
 E: nicht räucherbar (Räuchern zeigt; kein Ergebnis) } (nicht verwendbar)
- 10 (ii) Langzeit Aufbewahrung
- A: sehr gut (länger als 60 Tage)
 B: gut (länger als 30 Tage) } (verwendbar)
- 15 C: schwach (nicht verwendbar)
 D: schlecht (nicht verwendbar)

(II) Kriterien für die Räucherbarkeit (Sinnestest)

Gruppentest durchgeführt von 10 Personen

- 20 0: nicht räucherbar (Räuchern zeigt kein Ergebnis)
 1: merkbares Räucheraroma
 2: deutlich merkbares Räucheraroma
 3: stark merkbares Räucheraroma
 4: außergewöhnliches Räucheraroma
- 25

Wie aus Tabelle 2 deutlich ersehen werden kann, ist die räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie nach der vorliegenden Erfindung sowohl exzellent räucherbar als auch ausgezeichnet in der Haltbarmachung. Im Besonderen ist die Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit niedrig genug um verlängerte Konservierung bei gegen Sauerstoff empfindlichen Nahrungsmitteln zu erreichen.

Vergleichsbeispiele 2 bis 5

Für das Vergleichsbeispiel 2 wird ein Stück gedehnte Polyethylterephthalatfolie (Dicke 12 µm) zu röhrenförmigen Folien mit 50 mm Breite unter Verwendung eines Klebers geformt. Für die Vergleichsbeispiele 3, 4 und 5 Polyethylen (Dichte 0,92), Nylon 6 und ein Copolymer aus den Monomeren Nylon 6 und Nylon 6-6 in einem Gewichtsverhältnis von 85 zu 15 verwendet und röhrenförmige, ungedehnte Folien von 40 µm Dicke und 50 mm Breite werden nach der selben Methode wie in Beispiel 1 erhalten. Die Meßergebnisse der Methanoldurchlässigkeit und der Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit dieser Folien, analog zu Beispiel 1 durchgeführt, sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

	Vergl. Bsp. 2	Vergl. Bsp. 3	Vergl. Bsp. 4	Verg. Bsp. 5
<u>Sinnestest für Räucherbarkeit</u>				
Geschmack	0	1,7	2,3	2,7
Geruch	0,3	1,8	2,4	2,4
<u>Methanoldurchlässigkeit</u>				
(g/m ² .Tag.atm)	13	910	4,500	5,900
<u>Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit</u>				
(cm ³)m ² .Tag.atm	120	1,000<	80	100

Tabelle 3 (Fortsetzung)

5		Vergl. Bsp. 2	Vergl. Bsp. 3	Vergl. Bsp. 4	Verg. Bsp. 5
10	<u>Auswertung</u> Räucherbarkeit Haltbarkeit	E C	B D	A C	A C

15 Kriterien für die Auswertung und den Sinnestest für die Räucherbarkeit: gleich wie Tabelle 2.

Beispiel 4

20 Eine Mischung (Gewichtsverhältnis 60:40) aus dem gleichen Polyamid wie in Beispiel 1 und einem Copolymer aus Ethylen und Vinylalkohol (Molverhältnis 31:69) wird als Außenschichte einer mehrschichtigen Folie hergestellt. Ein Copolymer aus Ethylen und Vinylacetat, Gewichtsverhältnis 67:33 wird als innere Schichte hergestellt. Die innere und die äußere Schichte werden gemeinsam bei 230 °C verpreßt um eine röhrenförmige mehrschichtige Folie zu erhalten, anschließend bei 70 °C gedehnt, so daß eine röhrenförmige, gedehnte Folie von 40 µm Dicke (Dicke der äußeren Schichte: 25 µm, und der inneren Schichte: 15 µm) und 70 mm Breite erhalten wird.

25 Die Methanoldurchlässigkeit, die Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit und der Räuchereffekt der so erhaltenen Folie werden auf analoge Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

30		Beispiel 4
35	<u>Sinnestest für die Räucherbarkeit</u> Geruch Geschmack	1,5 1,8
40	<u>Methanoldurchlässigkeit</u> (g/m ³ .Tag.atm)	1350
45	<u>Sauerstoff-Durchlässigkeit</u> (cm ³ /m ² .Tag.atm)	49
50	<u>Auswertung</u> Räucherbarkeit Haltbarkeit	B A

55 Kriterien für die Auswertung und den Sinnestest für die Räucherbarkeit: gleich wie für Tabelle 2.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, sind räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolien nach der vorliegenden Erfindung sowohl gut räucherbar als auch gut konservierend und es ist nicht notwendig so verpackte geräucherte Nahrungsmittel die gegen Sauerstoff empfindlich sind noch einmal mit einer Folie die für Sauerstoff undurchlässig ist, zu verpacken.

5

Beispiel 5

Die gleiche Mischung wie in Beispiel 2 wird durch einen Extruder mit kreisförmigen Stempel an der Spitze gepreßt um ungedehnte röhrenförmige Folien von 50 µm Dicke zu erhalten.

10

Die Methanoldurchlässigkeit, die Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit und die Räucherbarkeit der so erhaltenen Folie wurde wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

15

		Beispiel 5
<u>Sinnestest für die Räucherbarkeit</u>		
	Geruch	3,1
	Geschmack	2,8
<u>Methanoldurchlässigkeit</u>		
	(g/m ³ .Tag.atm)	4800
<u>Sauerstoff-Durchlässigkeit</u>		
	(cm ³ /m ² .Tag.atm)	45
<u>Auswertung</u>		
	Räucherbarkeit	A
	Haltbarkeit	B

20

25

30

35

Die Kriterien für die Verwendbarkeit und den Sinnestest der Räucherbarkeit: gleich wie für Tabelle 2.

40

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, sind räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolien nach der vorliegenden Erfindung sowohl gut räucherbar als auch gut konservierend, und es ist nicht notwendig in solche Folien verpackte Nahrungsmittel auch wenn sie gegen Sauerstoff empfindlich sind noch einmal in eine Folie die Sauerstoff-Gas- undurchlässig ist, zu verpacken.

45

Indem hier besonders ausgewählte Ausführungen der vorliegenden Erfindung beschrieben wurden, versteht sich von selbst, daß davon noch verschiedenste Abwandlungen ausgeführt werden können und es ist beabsichtigt, daß die folgenden Patentansprüche alle derartigen Abwandlungen die in den Bereich und den Sinn der Erfindung fallen, mit einschließen.

50

55

PATENTANSPRÜCHE

5

10 1. Eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie, welche zumindest eine Schichte aus einer Mischung von 50 bis 90 Gew.-% Polyamid und 10 bis 50 Gew.-% eines Copolymeren aus α -Olefin und Vinylalkohol enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichte derartige Stoffeigenschaften besitzt, daß sie eine Durchlässigkeit bis zu einer Methanolkonzentration von 50 % und von nicht weniger als $200 \text{ g/m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{atm}$ bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von 0 % und eine Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit von nicht mehr als $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{atm}$ bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von 60 %, gewährleistet.

15

2. Eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyamid Nylon 6, Nylon 7, Nylon 8, Nylon 10, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 6-6, Nylon 6-10, eine Mischung davon oder ein Copolymer aus den obengenannten Monomereinheiten ist.

20

3. Eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das α -Olefin, Ethylen, Propylen oder 1-Buten ist.

4. Eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vinylkomponente in dem obengenannten Copolymeren aus α -Olefin und Vinylalkohol, 40 bis 80 Mol % beträgt.

25

5. Eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie die eine Schichte aus einer Mischung von 50 bis 90 Gew.-% Polyamid und 10 bis 50 Gew.-% eines Copolymeren aus α -Olefin und Vinylalkohol nach Anspruch 1 enthält und zumindest eine Schichte enthält, die gewählt aus der Gruppe

30

- a) einem α -Olefin Copolymer aus Polyethylen, Polypropylen oder Poly-1-buten,
- b) einem Copolymeren aus Ethylen, Propylen oder 1-Buten und Vinylacetat oder (metha) Acrylester,
- c) einem Copolymeren aus Ethylen, Propylen oder 1-Buten und (metha) Acrylsäure und einem Metallsalz davon,
- d) einem Elastomeren aus plastifiziertem Polyvinylchlorid, Polyester oder einem Styrolkautschuk,
- e) eine Zellulose, und
- f) einen Polyamid das eine Sauerstoff-Gasdurchlässigkeit von mehr als $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{atm}$ bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von 60 % besitzt, besteht.

35

6. Eine räucherbare Nahrungsmittelverpackungsfolie nach Anspruch 1 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichte aus einer Mischung von Polyamid und einem Copolymer aus α -Olefin und Vinylalkohol 15 bis $100 \mu\text{m}$ dick ist.

40

45

50

55