



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85834

C (15) Patentti myllyetty
Patent mellelet 10 03 1000

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 328 27/34, 27/30, 27/32, A 22C 13/00

(21) Patentihakemus - Patentansökning	863146
(22) Hakempäivä - Ansökningsdag	01.08.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	01.08.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	07.02.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.02.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
06.08.85 JP 60-172643 P	

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande

1. Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, 9-11 Horidome-cho 1-chome, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Hisazumi, Nobuyuki, 11-14-303 Higashi-Manabe-cho, Tsuchiura-shi, Ibaraki-ken, Japan, (JP)
2. Funabashi, Shinichiro, 160-1 Harada, Nishiki-machi, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Japan, (JP)
3. Tomioka, Yoshihiko, 1-16-14 Soshigaya, Setagaya-ku, Tokyo, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Borenus & Co Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Elintarvikkeiden savustettava, synteettinen pakkauskalvo
Rökbar syntetisk förpackningsfilm för livsmedel

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP C 139888 (A 22C 13/00), US A 4243074 (F 16L 11/00), US A 4347332 (C 08K 5/36)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu elintarvikkeiden savustettavaan pakkauskalvoon, joka käsittää vähintään yhden 50...90 paino-% polyamidia ja 10...50 paino-% α -olefiinin ja vinyylialkoholien välistä kopolymeria sisältävästä seoksesta muodostuvan kerroksen, jonka ominaisuutena on kyky päästää lävitseen pitoisuudeltaan 50-prosenttista metanolia vähintään 200 g/m².vrk.atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on 60 °C ja suhteellinen kosteus 0 %, sekä kyky läpäistä happikaasua korkeintaan 50 cm³/m².vrk.atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on 30 °C ja suhteellinen kosteus 60 %.

Uppfinningen avser en rökbar syntetisk förpackningsfilm för livsmedel, vilken film omfattar minst ett lager av en blandning av 50...90 vikt-% polyamid och 10...50 vikt-% kopolymerer av α -olefin och vinylalkohol, vilket lager har som egenskap en permeabilitet för 50 % koncentrerad metanol om inte mindre än 200 g/m².dag.atm vid en temperatur av 60 °C och en relativ fukthalt om 0 % och en permeabilitet för syrgas om inte mera än 50 cm³/m².dag.atm vid en temperatur av 30 °C och en relativ fukthalt om 60 %.

Elintarvikkeiden savustettava, synteettinen pakkauskalvo
Rökbar syntetisk förpackningsfilm för livsmedel

Oheinen keksintö kohdistuu elintarvikkeiden savustettavaan, synteettiseen pakkauskalvoon, ja erityisemmin elintarvikkeiden sellaisiin savustettaviin, synteettisiin pakkauskalvoihin, jotka läpäisevät savua ja toimivat hapen estokerroksena, ja joiden savustettavuus sekä säilyttävä vaikutus, muovipusseihin uudestaan pakkaamatta, ovat erinomaiset.

Tähän saakka savustettavien elintarvikkeiden, kuten esimerkiksi lihajalosteiden, pakkaaminen on toteutettu pääasiallisesti kahteen kertaan pakkaamalla. Elintarvikkeita alustavasti pakattaessa (primääri pakkaus) pakkaava materiaali valitaan siten, että sillä voidaan muodostaa suoraan pakkaavaan materiaaliin pakattavat elintarvikkeet sekä säilyttää niiden muoto, ja että pakkaava materiaali sallii savun nopean tunkeutumisen lävitseen savustustoimenpiteen aikana. Esimerkkeinä alustavassa pakkaamisessa käytettävistä pakkausmateriaaleista mainittakoon eläinten, kuten lehmien, sikojen tai lampaiden, suolista tehdyt päällykset, sekä viskoosikalvosta valmistetut selluloosapäällykset. Näiltä savustettavilta, alustavasti pakkaavilta materiaaleilta puuttuu kuitenkin kyky toimia kaasujen estokerroksena, ja ne eivät sovellu pakkaaviksi materiaaleiksi elintarvikkeiden tavallista varastointia ajatellen. Näin ollen elintarvikkeet on pakattava toiseen kertaan kalvoon, joka toimii kaasujen estokerroksena (sekundäärinen pakkaus).

Muita tunnettuja savustettavia primäärejä pakkausmateriaaleja ovat luonnollisista polymeereista, kuten kollageeneista, ki-tiineistä ja polysakkarideista, saadut kalvot tai paperi, joka on kyllästetty polyvinyylialkoholi-hartsilla (japanilainen patenttijulkaisu nro 47-43198 (1972)), paperi, joka on kyllästetty eteenin ja vinyylialkoholin välisellä, pehennintä sisältävällä kopolymeerillä (japanilainen patenttihakemus,

joka on julkaistu (Kokai) numerolla JP 52-57347 (1977)), ja polyalkyleenioksidia sisältävästä polyesterin kopolymeerista valmistetut kalvot (japanilainen patenttijulkaisu JP 59-117530 (1984)). Näidenkin savustettavien, alustavasti pakkaavien materiaalien kyky toimia kaasujen estokerroksena on riittämätön, joten toiseen kertaan pakkaaminen on välttämätöntä elintarviketuotteen säilymiseksi. Savustamisominaisuuksien parantamiseksi alalla on ehdotettu mekaanisesti rei'itettyjen tai huokoisten kalvojen käyttöä (GB-patentti 1 397 472), mutta myös nämä pakkausmateriaalit edellyttävät toiseen kertaan pakkaamista. Täten perinteisten savustettavien pakkausmateriaalien käyttö edellyttää sekundääristä pakkaamista, josta aiheutuvana haittana on valmistusvaiheiden, pakkausmateriaalien ja pakkauskoneiden lukumäärän lisääntyminen, ja näin ollen valmistuskustannuksien kasvaminen.

Sekä savua läpäiseviä että happikaasun estokerroksena toimivia tunnettuja kalvoja ovat polyamidiin perustuvat kalvot, kuten polykaprolaktaamikalvot, sekä polyamidin polymeerisekotteisiin perustuvat kalvot, jotka sisältävät vähintään yhtä seuraavista: ionomeeriset hartsit, modifioidut eteeni- ja vinyyliasettaattikopolymeerit ja modifioidut polyolefiinit, (eurooppalainen patenttihakemus EP 0 139 888 A1).

Eurooppalaisessa patenttihakemuksessa EP 0 139 888 A1 esitetään, että polyamideista, jotka kykenevät absorboimaan vettä vähintään 3 paino-% omasta painostaan, jopa kyllästymispisteeseen saakka, ja joista mainittakoon esimerkiksi polykaprolaktaami, polyamino-heptanoyylihapoamido, polyheksametyleeni-adi-pamidi ja polyheksametyleeni-sebakamidi, muodostuvat kalvot, sekä esimerkiksi edellä kuvattuja polyamideja ja vähintään yhtä ionomeerista hartsia, modifioitua eteenin ja vinyyliasettaatin välistä kopolymeria tai modifioitua polyolefiinia sisältävistä polymeerisekotteista muodostuvat kalvot ovat käyttökelpoisia savustettavia, lämpömuovautuvia, synteettisiä päällyksiä. Kuitenkin mainitussa patenttihakemuksessa julkaistaan konkreettisesti pelkästään värittämiä, läpinäkyviä, kutistuvia päällyksiä muodostavat, polykaprolaktaamista tai

polyheksametyleeni-adipamidista valmistetut kalvot. Polykaprolaktaamista ja polyheksametyleeni-adipamidista valmistettujen päällysten kyky toimia hapen estokerroksena on riittämätön, ja tästä syystä täten valmistettuja päällyksiä ei voida käyttää elintarvikkeiden pitkäaikaiseen säilyttämiseen, ei varsinkaan siinä tapauksessa, että säilytettävät elintarvikkeet eivät kestä happea.

Näin ollen, oheisen keksinnön tavoitteena on saada aikaan lämpömuovautuvasta hartsista valmistettu elintarvikkeiden pakkauskalvo, jonka savustettavuus on hyvä ja joka toimii erinomaisesti hapen estokerroksena.

Keksinnön tavoitteena on nimittäin saada aikaan elintarvikkeiden savustettava pakkauskalvo, joka saadaan savustumaan hyvin, joka toimii hyvin hapen estokerroksena, ja jota voidaan käyttää elintarvikkeiden, jotka eivät kestä happea, pitkäaikaiseen säilyttämiseen.

Lukuisissa tämän tavoitteen saavuttamista selvittävässä tutkimuksissa saatujen tulosten perusteella oheisen keksinnön puitteissa todettiin, että elintarviketta pakkaavan kalvon kyky päästää savua lävitseen savustamistoimenpiteen aikana riippuu selvästi kalvon kyvystä läpäistä savukomponenttina olevaa metanolia, ja että mikäli hapelle herkkien elintarvikkeiden tapauksessa nämä elintarvikkeet pakataan lämpömuovautuvasta hartsista valmistettuun, elintarvikkeiden savustettavaan pakkauskalvoon, jonka kyky toimia happikaasun estokerroksena on riittävä käytännön tarpeita ajatellen, ja joka läpäisee metanolia ennalta määrätyllä tavalla olettaen, että kalvon kyky läpäistä savua on sama kuin sen kyky läpäistä metanolia, saadaan tällöin elintarvikkeen pakkaus, jonka savustuvuus on hyvä, ja jossa elintarviketta voidaan säilyttää pitkiä ajanjaksoja pakkaamatta sitä ensin toisena pakkauksena toimivaan muovipussiin. Oheinen keksintö on toteutettu näiden havaintojen perusteella.

Yhteenvedo keksinnöstä

Oheisen keksinnön ensimmäisessä piirteessä saadaan aikaan elintarvikkeiden savustettava pakkauskalvo, jonka käsittämä vähintään yksi kerros on muodostettu 50...90 paino-% polyamidia ja 10...50 paino-% α -olefiinin ja vinyylialkoholin välistä kopolymeeria sisältävästä seoksesta, joka kalvo läpäisee metanolia sen 50-prosenttisessa pitoisuudessa vähintään nopeudella 200 g/m².vrk.atm 60 °C lämpötilassa ja 0 % suhteellisessa kosteudessa, ja joka kalvo läpäisee happikaasua korkeintaan nopeudella 50 cm³/m².vrk.atm 30 °C lämpötilassa ja 60 % suhteellisessa kosteudessa.

Oheisen keksinnön toisessa piirteessä saadaan aikaan elintarvikkeiden savustettava pakkauskalvo, jonka käsittämä yksi kerros on muodostettu 50...90 paino-% polyamidia ja 10...50 paino-% α -olefiinin ja vinyylialkoholin välistä kopolymeeria sisältävästä seoksesta, joka kalvo läpäisee metanolia sen 50-prosenttisessa pitoisuudessa vähintään nopeudella 200 g/m².vrk.atm 60 °C lämpötilassa, suhteellisen kosteuden ollessa 0 %, ja joka kalvo läpäisee happikaasua korkeintaan nopeudella 50 cm³/m².vrk.atm 30 °C lämpötilassa, 60 % suhteellisessa kosteudessa, ja jonka käsittämä vähintään yksi muu kerros valitaan (a) α -olefiinin kopolymeerin, kuten polyeteenin, polypropeenin, polybuteenin-1, (b) eteenin, propeenin tai buteenin-1 ja vinyylisetaatin tai (met)akryyliesterin välisen kopolymeerin, (c) eteenin, propeenin tai buteenin-1 ja (met)-akryylihapon välisen kopolymeerin ja sen metallisuolan, (d) elastomeerin, kuten pehmitetyn polyvinyylidikloridin, polyesterin ja styreenikumin, (e) selluloosan ja (f) polyamidin, joka läpäisee happea enemmän kuin 50 cm³/m².vrk.atm 30 °C lämpötilassa, suhteellisen kosteuden ollessa 60 %, muodostamasta ryhmästä.

Yksityiskohtainen kuvaus

Keksinnön mukainen elintarvikkeiden savustettava pakkauskalvo käsittää vähintään yhden kerroksen, joka on valmistettu

50...90 paino-% polyamidia ja 10...50 paino-% α -olefiinin ja vinyylialkoholin välistä kopolymeeria sisältävästä seoksesta, jolloin kalvo läpäisee metanolia sen 50-prosenttisessa pitoisuudessa vähintään nopeudella 200 g/m².vrk.atm 60 °C lämpötilassa, suhteellisen kosteuden ollessa 0 %, ja läpäisee happikaasua korkeintaan 50 cm³/m².vrk.atm 30 °C lämpötilassa, suhteellisen kosteuden ollessa 60 %.

Keksinnössä käsitteellä "metanolin pitoisuus" tarkoitetaan suhteellista pitoisuutta, kun pitoisuus metanolin kylläisessä höyrynpaineessa, kyseisessä lämpötilassa, asetetaan 100 prosentiksi.

Keksinnön mukaisen, lämpömuovautuvasta hartsikerroksesta muodostuvan kalvon kykyä läpäistä metanolia voidaan pitää kalvon savustuvuusominaisuuden mittana. Savustamisprosessissa materiaalin kuumentamisen aikana muodostuneet savukomponentit läpäisevät tavallisesti elintarviketta pakkaavan kalvon ja siirtyvät elintarvikkeeseen ja saavat aikaan savulle tunnusomaisen aromin ja maun. Mittauksista, joilla on selvitetty erilaisten pakkauskalvojen kykyä läpäistä savukomponentteja, saatujen tulosten perusteella on todettu, että kalvon kyky läpäistä metanolia soveltuu sen savustuvuusominaisuuden parametriksi.

Sianlihasta valmistetut makkarat pakattiin taulukossa 1 esitetyistä materiaaleista valmistettuun letkumaiseen päällykseen (paksuus 40 μ m), ja kunkin päällyksen molemmat päät suljettiin. Näitä makkaraita savustettiin 60 °C lämpötilassa 75 minuuttia, jonka jälkeen päällyksen sisällön maku ja aromi arvosteltiin aistinvaraisesti, ja päällyksen kyky läpäistä savun komponentteja mitattiin (malliaineita käyttäen). Tulokset esitetään taulukossa 1.

Aistinvarainen tutkimus (paneelikoe, johon osallistui 10 maistajaa) arvioitiin seuraavasti:

- 0: savustumaton (savustuksen vaikutus mitätön)
 1: heikosti havaittava savumainen aromi
 2: selvästi havaittava savumainen aromi
 3: voimakkaasti havaittava savumainen aromi
 4: erittäin voimakas savumainen aromi

Kalvon kyky läpäistä savun komponentteja esitetään taulukossa 1 suhteellisina arvoina, jotka perustuvat siihen oletukseen, että nylonin-6 kyky päästää läpi kaikkia savun komponentteja on arvoltaan 1. Näistä tuloksista voidaan nähdä, että kalvon kyky läpäistä metanolia korreloi savustamisen aistinvaraisessa arvioinnissa saatujen tulosten kanssa.

Koska muut komponentit kuin metanoli eivät käyttäydy savustamisen aistinvaraisessa arvioinnissa saatujen tulosten mukaisesti, ne eivät sovellu parametreiksi savustuvuuden arviointiin.

Taulukko 1

Kalvo- materiaali	Sellu- loosa	Nylon -6	Matala- tiheyk- sinen poly- eteeni	Pehmennetty vinyliideeni- kloridiko- polymeeri	Poly- eteeni- terefta- laatti
Kokeet					
Savustuvuuden aistinvarainen arviointi	4	3,1	2,6	1,9	0,3
Läpäisevyys (suhteell. arvo)					
Vesihöyry	10<	1	0,1	0,04	0,3
Metanoli	1,7	1	0,2	0,1	0,01
Asetoni	2	1	100	200	1
Etyyliasettaatti	1	1	17	17	0,8
Kresoli	-	1	250	13	-
Happi	100<	1	49	0,6	0,9

Huomautuksia

- 1) Kalvojen kyky läpäistä vesihöyryä mitattiin menetelmän JIS Z-0208 mukaisesti olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila oli 40 °C ja suhteellinen kosteus 90 %.

- 2) Jotta kalvon kyky läpäistä metanolia saataisiin mitatuksi, pala kalvoa laitettiin kaasuläpäisevyyttä mittaavaan kennoon Yanako GTR 10XL (kauppanimike, jota valmistaa yhtiö Yanagimoto Seisakusho Co., Ltd.), metanolihöyry laimennettiin 50 % pitoisuuteen tyypellä, jonka lämpötila oli 60 °C ja suhteellinen kosteus 0 %, ja saatettiin kosketuksiin kalvon yhden puolen kanssa, kun taas typpikaasua, jonka lämpötila oli 60 °C ja suhteellinen kosteus 0 %, saatettiin kosketuksiin kalvon toisen puolen kanssa, jonka jälkeen kalvon läpäissyt metanolimäärä määritettiin kaasukromatografisesti.

Kalvon kyky läpäistä muita savun komponentteja (malliaineita) mitattiin samoin tällä samalla, edellä kuvatulla menetelmällä.

- 3) Kalvon kyky läpäistä happea mitattiin olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila oli 30 °C ja suhteellinen kosteus 60 %, käyttäen kalvopalaa ja laitetta Oxtran-100 (kauppanimike, jota yhtiö Modern Control Co. valmistaa).

Keksinnön mukainen kalvo kykenee läpäisemään pitoisuudeltaan 50 % olevaa metanolia vähintään nopeudella 200 g/m².vrk.atm, mieluummin vähintään 300 g/m².vrk.atm ja mieluiten vähintään 1000 g/m².vrk.atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on 60 °C ja suhteellinen kosteus 0 %.

Kalvolla, joka läpäisee metanolia vähemmän kuin 200 g/m².vrk.atm, ei saavuteta minkäänlaista savustumisvaikutusta, ei edes sellaisiin elintarvikkeisiin, joihin toivotaan vain vähäistä savun makua ja hajua. Täten oheisen keksinnön mukaisen kalvon on läpäistävä metanolia vähintään 200 g/m².vrk.atm, mielellään vähintään 300 g/m².vrk.atm, tavallisen savumaisen aromin saavuttamiseksi. Tätäkin voimakkaamman savumaisen aromin aikaansaamiseksi kalvon tulisi läpäistä metanolia vähintään 1000 g/m².vrk.atm, ja hyvin voimakkaan savumaisen aromin aikaansaamiseksi, mitä nimitetään voimakkaaksi savustamiseksi, käy-

tään kalvoa, joka läpäisee metanolia vähintään 2000 g/m².vrk. atm.

On välttämätöntä, että kalvo toimii happikaasun estokerrokse-
na, mikä voidaan todeta ennalta määrättyä arvoa heikommasta
kyvystä läpäistä happikaasua, jotta savustettuja elintarvik-
keita voitaisiin säilyttää pitkiä aikoja. Oheisen keksinnön
mukainen kalvo läpäisee happea korkeintaan 50 cm³/m².vrk. atm
30 °C lämpötilassa, suhteellisen kosteuden ollessa 60 %. Vaik-
ka tavallisia elintarvikkeita ei olekaan välttämätöntä pakata
toiseen kertaan, mikäli ne on pakattu kalvoon, joka läpäisee
happea korkeintaan 200 cm³/m².vrk. atm, ei kuitenkaan hapelle
erityisen herkkiä elintarvikkeita voida säilyttää pitkiä aiko-
ja tällaisessa kalvossa, vaan sekundäärinen pakkaus on vält-
tämätön. Erityisesti, mikäli happea kestävämpiä elintarvik-
keita, kuten lihapasteijaa, jonka sisältämä myoglobiini, jne.,
menettää herkästi värinsä hapen vaikuttaessa siihen, pakataan
kalvoon, joka päästää happea lävitseen enemmän kuin 50 cm³/
m².vrk. atm, eivät nämä elintarvikkeet säily kauan, ja niiden
sisältämä myoglobiini tai muu vastaava voi menettää värinsä
säilytyksen aikana.

Oheisen keksinnön mukaisessa elintarvikkeiden savustettavassa
pakkauskalvossa polyamidin, jonka muodostaman kerroksen omi-
naisuutena on kyky läpäistä 50-prosenttista metanolia vähin-
tään 200 g/m².vrk. atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpöti-
la on 60 °C ja suhteellinen kosteus 0 %, ja jonka muodostama
kerros päästää lävitseen happikaasua korkeintaan 50 cm³/m².
vrk. atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on 30 °C ja
suhteellinen kosteus 60 %, osuus on 50...90 paino-%, mielel-
lään 55...75 paino-%, ja α-olefiinin ja vinyylialkoholin
välisen kopolymeerin osuus on 50...10 paino-%, mielellään
45...25 paino-%.

Mikäli polyamidia on läsnä vähemmän kuin 50 paino-%, huononee
pakkauskalvon mekaaninen lujuus, ryömyvastus, ulottuvuuksien
pysyvyys, sen kyky tarttua tuotteeseen tuotteen mukaisesti, ja
sen savustuvuus huonontuu ja siitä on vaikea muodostaa elin-

tarvikkeiden toivotunkaltaista savustettaa pakkauskalvoa. Toisaalta, mikäli polyamidin osuus ylittää 90 paino-%, on kalvoa vaikea saada toimimaan happikaasun estokerroksena.

Esimerkkeinä keksinnön mukaisesta polyamidista mainittakoon nylon-6, nylon-7, nylon-8, nylon-10, nylon-11, nylon-12, nylon 6-6, nylon 6-10, niiden seokset ja niiden muodostamien monomeerien kopolymeerit.

Esimerkkeinä keksinnön mukaisesta α -olefiinin ja vinyylialkoholin välisestä kopolymeerista mainittakoon eteenin ja vinyylialkoholin väliset kopolymeerit, propeenin ja vinyylialkoholin väliset kopolymeerit, sekä buteenin-1 ja vinyylialkoholin väliset kopolymeerit.

Vinyylialkoholin osuus α -olefiinin ja vinyylialkoholin muodostamassa kopolymeerissa on 40...80 mooli-%, mielellään 50...70 mooli-%. Mikäli vinyylialkoholin osuus on alle 40 mooli-%, on tällöin vaikea päästä toivottuihin, happikaasun läpikulkua estäviin ominaisuuksiin, kun taas vinyylialkoholin osuuden ylittäessä 80 mooli-% kalvon lämpöstabiilisuus heikkenee niin paljon, että elintarvikkeiden stabiilin, savustettavan pakkauskalvon valmistaminen on vaikeata.

Keksinnön toisessa suoritusmuodossa elintarvikkeiden pakkauskalvo muodostuu laminaatista, jonka lämpömuovautuva hartsi-kerros on valmistettu 50...90 paino-% polyamidia ja 10...50 paino-% α -olefiinin ja vinyylialkoholin välistä kopolymeeria sisältävästä seoksesta, jonka hartsikerroksen savustuvuusominaisuudet ja happikaasun läpikulkua estävät ominaisuudet ovat tyydyttävät, ja jonka laminaatin käsittämä vähintään yksi muu kerros valitaan ryhmästä, joka koostuu a) α -olefiinin kopolymeerista, kuten polyeteenistä, polypropeenista, polybuteenista-1, b) eteenin, propeenin tai buteenin-1 ja vinyliasetaatista tai (met)akryyliesterin välisestä kopolymeerista, c) eteenin, propeenin tai buteenin-1 ja (met)akryylihapon ja sen metallisuolan välisestä kopolymeerista, d) elastomeerista, kuten pehmitetystä polyvinyylidikloridista, polyesteristä ja sty-

reenikumista, e) selluloosasta ja f) polyamidista, jonka kyky läpäistä happikaasua ylittää oheisen keksinnön mukaisen arvon ($50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{vrk} \cdot \text{atm}$).

Oheisen keksinnön mukaisen, elintarvikkeiden savustettavan pakkauskalvon paksuus on $15 \dots 100 \text{ } \mu\text{m}$, mielellään $20 \dots 60 \text{ } \mu\text{m}$. Monta kerrosta käsittävässä laminaattikalvossa lämpömuovautuvan hartsikerroksen, joka voidaan savustaa ja joka toimii hapen estokerroksena, paksuus on $15 \dots 100 \text{ } \mu\text{m}$, ja muun kerroksen (muiden kerrosten) paksuus on mielellään $10 \dots 50 \text{ } \mu\text{m}$.

Oheisen keksinnön mukaiseen elintarvikkeiden pakkauskalvoon pakattavat elintarvikkeet ovat savustettavaa laatua, ja niiden säilyvyys on hyvä pitkien varastointijaksojen aikana. Tällaisista elintarvikkeista esimerkkeinä mainittakoon eläintuotteet, kuten kinkku, makkarat, pekoni ja liha, meijerituotteet, kuten juusto, jalostetut merituotteet, kuten kalat ja äyriäiset, sekä jalostetut munatuotteet.

Oheisen keksinnön mukainen, lämpömuovautuvasta hartsista muodostettava elintarvikkeiden pakkauskalvo valmistetaan tavallisella kuplamenetelmällä, ja joko venyttämätöntä tai venytettyä kalvoa (kutistumatonta tai kutistuvaa kalvoa) käytetään tarkoituksesta riippuen. Venytettyä (kutistuvaa) kalvoa saadaan tavanomaisella menetelmällä venyttämällä.

Oheisen keksinnön mukaisessa savustamismenetelmässä tavallisessa pakkausprosessissa muodostettu, valinnaisesti kuivattu pakkaus laitetaan savustuskammioon ennalta määräytyksi ajaksi (tämä aika riippuu savustettavasta elintarvikkeesta, ja sen pituus on useista minuuteista useisiin tunteihin), kammiossa vallitsevan lämpötilan ollessa $15 \dots 80 \text{ } ^\circ\text{C}$. Savustuslämpötilaksi voidaan valita $15 \dots 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ (kylmasavustusmenetelmä), $30 \dots 50 \text{ } ^\circ\text{C}$ (lämmin savustaminen) tai $50 \dots 80 \text{ } ^\circ\text{C}$ (kuumasavustaminen), mutta mieluiten käytetään lämmintä savustamista ja kuumasavustamista, jotka soveltuvat massatuotantoon korkeassa lämpötilassa ja lyhyissä ajoissa. Savustus voidaan toteuttaa sähköisellä savustusmenetelmällä, jossa sähkökentän annetaan

vaikuttaa kovasta puusta, kuten tammesta ja kirsikkapuusta, saatuun savuilmakehään tavallisella tavalla.

Oheisen keksinnön mukainen elintarvikkeiden savustettava pakkauskalvo päästää hyvin lävitseen pitoisuudeltaan 50-prosenttista metanolia, tämän läpäisevyyden ollessa vähintään 200 g/m².vrk.atm, mielellään vähintään 300 g/m².vrk.atm, ja mieluiten vähintään 1000 g/m².vrk.atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on 60 °C ja suhteellinen kosteus 0 %, ja kalvon kyky toimia happikaasun estokerroksena on hyvä, sen päästäessä happea lävitseen korkeintaan 50 cm³/m².vrk.atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on 30 °C ja suhteellinen kosteus 60 %. Tämän lisäksi kalvon mekaaninen lujuus, ryömyvastus ja ulottuvuuksien pysyvyys ovat hyvät, se tarttuu hyvin tuotteeseen tuotteen mukaisesti, ja samoin se savustuu hyvin. Näin ollen kalvoa voidaan käyttää säilytettäessä savustettuja ja pakattuja elintarvikkeita pitkiä aikoja. Erityisesti sen savustuvuus on erinomainen, ja se toimii happikaasun tehokkaana estokerroksena sellaisissa pakatuissa elintarvikkeissa, jotka eivät kestä happea, kuten kinkun, makkaroiden, lihatuotteiden ja juuston tapauksessa, ja tähän kalvoon pakattuna näitä elintarvikkeita voidaan säilyttää pitkiä aikoja ilman sekundääristä pakkausta.

Oheista keksintöä havainnollistetaan seuraavassa suoritusmuotojensa avulla.

Esimerkit 1...3, vertailuesimerkki 1

Ensin valmistettiin polyamidi, joka muodostuu nylon-6-mono-
meerin ja nylon-6-6-monomeerin (painosuhteessa 85:15) väli-
sestä kopolymeerista, sekä eteenin ja vinyylialkoholin
(moolisuhteessa 43:57) välinen kopolymeeri, vastaavasti. Poly-
amidia ja eteenin ja vinyylialkoholin välistä kopolymeeria
sekoitettiin painosuhteessa 8:2 (esimerkki 1), 7:3 (esimerkki
2) ja 6:4 (esimerkki 3). Kukin seoksista suulakepuristettiin
putkimaiseen muotoon 230 °C lämpötilassa suulakepuristimella,
jonka suuttimen kärki oli pyöreä, ja venytettiin 60 °C lämpö-

tilassa tavallisella puhallusmenetelmällä siten, että esimerkeissä 1, 2 ja 3 saatiin venytettyä putkimaista kalvoa, jonka paksuus on 40 μm ja leveys litistettynä 70 mm.

Esimerkkien 1, 2 ja 3 mukaisten kalvojen kyky päästää lävitseen pitoisuudeltaan 50-prosenttista metanolia 60 °C lämpötilassa, suhteellisen kosteuden ollessa 0 %, ja kyky toimia happikaasun estokerroksena 30 °C lämpötilassa, suhteellisen kosteuden ollessa 60 %, mitattiin edellä kuvatuilla koemenetelmillä. Tulokset esitetään taulukossa 2. Esimerkeissä 1, 2 ja 3 valmistettuihin putkimaisiin kalvoihin täytettiin noin 200 g sianlihasta valmistettua makkaraemulsiota, joka sisälsi 50 paino-% sianlihaa, 20 paino-% rasvaa, 6 paino-% tärkkelystä, 2 paino-% suolaa ja 22 paino-% vettä, ja jokaisen makkaran kumpaankin päähän laitettiin sinkkilä, jolloin saatiin esimerkkien 1, 2 ja 3 mukaiset makkarat. Makkaroita kuivattiin savustuskammiossa 15 minuuttia 60 °C lämpötilassa, suhteellisen kosteuden ollessa 10...30 %, jonka jälkeen niitä savustettiin 90 minuuttia 60 °C lämpötilassa, 40...60-prosenttisessä suhteellisessa kosteudessa. Esimerkkien 1, 2 ja 3 mukaisten kalvojen savustuvuus määritettiin edellä kuvatulla aistinvaraisella tutkimuksella (paneelikoe), joiden tulokset esitetään taulukossa 2.

Vertailuesimerkissä 1 markkinoilta saatavan, pakkauksena käytetyn selluloosapäälläyksen, jonka paksuus on 30 μm ja leveys litistettynä 50 mm, kyky päästää lävitseen metanolia, kyky päästää lävitseen happikaasua ja päälläyksen savustuvuus mitattiin. Tulokset esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2

	Esi- merkki 1	Esi- merkki 2	Esi- merkki 3	Vertailu- esim. 1
Savustuvuuden aistinvarainen arviointi				
Maku	2,5	2,2	2,4	3,0
Haju	2,7	2,8	3,0	3,5
Metanolin läpäisevyys (g/m ² .vrk.atm)				
	6600	4700	3800	2600
Hapen läpäisevyys (cm ³ /m ² .vrk-atm)				
	41	36	26	1000<
Arviointi				
Savustuvuus	A	A	A	A
Säilyvyys	B	B	B	D

Huomautuksia:

(I) Arviointikriteerit

(i) Savustuvuus (10 osallistujan paneelikokeet)

- | | | |
|--|---|-------------------------|
| A: Erittäin voimakkaasti havaittava savumainen aromi | } | (käyttökelpoinen kalvo) |
| B: Voimakkaasti havaittava savumainen aromi | | |
| C: Havaittava savumainen aromi | | |
| D: Heikosti havaittava savumainen aromi | } | (käyttökelvoton kalvo) |
| E: Savustumaton (savustuksen vaikutus mitätön) | | |

(ii) Pitkäaikainen säilyvyys

- | | | |
|---------------------------------|---|-------------------|
| A: Erinomainen (yli 60 vrk) | } | (käyttökelpoinen) |
| B: Hyvä (yli 30 vrk) | | |
| C: Kohtalainen (käyttökelvoton) | | |
| D: Huono (käyttökelvoton) | | |

(II) Savustuvuuden kriteerit (aistinvarainen koe)

(10 osallistujan paneelikokeet)

- 0: Savustumaton (savustuksen vaikutus mitätön)
- 1: Havaittava savumainen aromi
- 2: Selvästi havaittava savumainen aromi
- 3: Voimakkaasti havaittava savumainen aromi
- 4: Huomattava savumainen aromi

Kuten taulukosta 2 selvästi nähdään, oheisen keksinnön mukaisen elintarvikkeiden savustettavan pakkauskalvon savustuvuus- ja säilyvyysominaiset ovat erinomaiset. Erityisesti kalvon kyky päästää lävitseen happikaasua on niin alhainen, että hapelle herkkien elintarvikkeiden pitempiaikainen säilyttäminen kalvoon pakattuna on mahdollista.

Vertailevat esimerkit 2...5

Vertailevassa esimerkissä 2 pala markkinoilta saatavaa venytettyä polyeteenitereftalaatti-kalvoa (paksuus 12 μm) muodostettiin liima-aineella putkimaiseksi kalvoksi, jonka leveys litistettynä on 5 mm. Vertailevissa esimerkeissä 3, 4 ja 5 käytettiin pienitiheyksistä (0,92) polyeteeniä, nylonia-6 ja nylon-6-monomeerin ja nylon-6-6-monomeerin välistä kopolymeeria painosuhteessa 85:15, vastaavasti, ja niistä saatiin esimerkin 1 mukaisella menetelmällä putkimaista venyttämätöntä kalvoa, jonka paksuus on 40 μm ja leveys litistettynä 50 mm. Taulukossa 3 esitetään tulokset, jotka saatiin mittaamalla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla näiden kalvojen kyky päästää lävitseen metanolia ja niiden kyky päästää lävitseen happikaasua.

Taulukko 3

	Vertaileva esim. 2	Vertaileva esim. 3	Vertaileva esim. 4	Vertaileva esim. 5
Savustuvuuden aistinvarainen arviointi				
Maku	0	1,7	2,3	2,7
Haju	0,3	1,8	2,4	2,4
Metanolin läpäisevyys (g/m². vrk. atm)				
	13	910	4500	5900
Hapen läpäisevyys (m³/m². vrk. atm)				
	120	1.100<	80	100
Arviointi				
Savustuvuus	E	B	A	A
Säilyvyys	C	D	C	C

Arvioimiseen ja savustuvuuden aistinvaraiseen arviointiin käytetyt kriteerit ovat samat kuin taulukon 2 tapauksessa.

Esimerkki 4

Seoksesta, joka sisälsi painosuhteessa 60:40 esimerkissä 1 käytettyä polyamidia ja eteenin ja vinyylialkoholien välistä kopolymeria (moolisuhteessa 31:69), valmistettiin laminaatin ulompi kerros. Sisempi kerros valmistettiin eteenin ja vinyyliaasetatin välisestä kopolymerista, jossa monomeerien painosuhte oli 67:33. Ulko- ja sisäkerros suulakepuristettiin samanaikaisesti 230 °C lämpötilassa putkimaisen laminaatin saamiseksi. Laminaatti venytettiin 70 °C lämpötilassa tavallisella puhallusmenetelmää käyttäen siten, että saadun putkimaisen, venytetyn kalvon paksuus oli 40 µm (ulomman kerroksen paksuus: 25 µm, ja sisemmän kerroksen paksuus: 15 µm) ja leveys litistettynä 70 mm.

Täten saadun kalvon kyky läpäistä metanolia, kyky läpäistä happikaasua ja sen savustuvuus mitattiin esimerkissä 1 esitetyllä tavalla. Tulokset esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4

Esimerkki 4

Savustuvuuden aistinvarainen arviointi	
Maku	1,5
Haju	1,8
Metanolin läpäisevyys (g/m ² .vrk.atm)	
	1350
Hapen läpäisevyys (cm ³ /m ² .vrk-atm)	
	49
Arviointi	
Savustuvuus	B
Säilyvyys	A

Arviointiin ja savustuvuuden aistinvaraiseen arviointiin käytetyt kriteerit ovat samat kuin taulukon 2 tapauksessa.

Taulukon 4 perusteella on ilmeistä, että oheisen keksinnön mukaisten elintarvikkeiden savustettavien pakkausten savustuvuus sekä säilyvyys ovat hyvät, ja täten savustettuja elintarvikepakkauksia ei tarvitse pakata toiseen kertaan tavanomaisella kalvolla, joka toimii happikaasun estokerroksena, ei edes hapelle herkkien elintarvikkeiden tapauksessa.

Esimerkki 5

Samaa, esimerkissä 2 käytettyä seosta suulakepuristettiin suulakepuristimella, jonka suuttimen kärki oli pyöreä, paksuudeltaan 50 µm olevan, venyttämättömän, putkimaisen kalvon muodostamiseksi. Täten saadun kalvon kyky läpäistä metanolia, kyky läpäistä happikaasua ja sen savustuvuus mitattiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset esitetään taulukossa 5.

Taulukko 5

Esimerkki 5

Savustuvuuden aistinvarainen arviointi	
Maku	3,1
Haju	2,8

Metanolin läpäisevyys (g/m ² .vrk. atm)		4800
Hapen läpäisevyys (cm ³ /m ² .vrk-atm)		45

Arviointi	
Savustuvuus	A
Säilyvyys	B

Käyttökelpoisuuden arviointiin ja ja savustuvuuden aistinvaraiseen arviointiin käytetyt kriteerit ovat samat kuin taulukon 2 tapauksessa.

Kuten taulukosta 5 nähdään, oheisen keksinnön mukaisten elintarvikkeiden savustettavien pakkausten savustuvuus sekä säilyvyys ovat hyvät, ja täten savustettuja elintarvikepakkauksia ei tarvitse pakata toiseen kertaan tavanomaisella kalvolla, joka toimii hapen estokerroksena, ei edes hapelle herkien elintarvikkeiden tapauksessa.

Vaikka ohessa kuvataankin keksinnön tällä hetkellä parhaimpina pidetyt suoritusmuodot, tulee kuitenkin ymmärtää, että keksintöön voidaan tehdä lukuisia muunnoksia, ja liitteenä olevien patenttivaatimusten on tarkoitus kattaa kaikki keksinnön hengen ja tavoitteiden mukaiset muunnoksensa.

Patenttivaatimukset

1. Savustettu elintarvikepakkaus, joka on valmistettu pakkamalla elintarvike savustettavaan kalvoon ja savustamalla pakattu elintarvike, t u n n e t t u siitä, että savustettava elintarvikepakkauskalvo käsittää vähintään yhden, 50...90 paino-% polyamidia ja 10...50 paino-% α -olefiinin ja vinyylialkoholin välistä kopolymeeria sisältävästä seoksesta muodostuvan kerroksen, jonka kalvon ominaisuutena on kyky päästää lävitseen pitoisuudeltaan 50-prosenttista metanolia vähintään 200 g/m².vrk.atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on 60°C ja suhteellinen kosteus 0 %, ja kyky päästää lävitseen happikaasua korkeintaan 50 cm³/m².vrk.atm olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on 30°C ja suhteellinen kosteus 60 %.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen savustettu elintarvikepakkaus, t u n n e t t u siitä, että mainittu polyamidi on nylon-6, nylon-7, nylon-8, nylon-10, nylon-11, nylon-12, nylon-6-6, nylon-6-10, niiden seos tai niistä muodostuvien monomeerien välinen kopolymeeri.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen savustettu elintarvikepakkaus, t u n n e t t u siitä, että mainittu α -olefiini on eteeni, propeeni tai buteeni-1.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen savustettu elintarvikepakkaus, t u n n e t t u siitä, että vinyylin osuus mainitussa α -olefiinin ja vinyylialkoholin välisessä kopolymeerissa on 40...80 mooli-%.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen savustettu elintarvikepakkaus, t u n n e t t u siitä, että savustettavaan kalvoon lisäksi on laminoitu vähintään yksi kerros, joka on valittu (a) α -olefiinin kopolymerin, kuten polyeteenin, polypropeenin tai polybuteenin-1, (b) eteenin, propeenin ja buteenin-1 ja vinyyliasetaatin tai (met)akryyliesterin välisen kopolymerin, (c) eteenin, propeenin tai buteenin-1 ja (met)akryylihapon välisen kopolymerin, ja sen metallisuolan, (d) elastomeerin,

kuten pehmitetyn polyvinyylikloridin, polyesterin tai styreenikumin, (e) selluloosan, ja (f) polyamidin, joka läpäisee happea enemmän kuin $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{vrk} \cdot \text{atm}$ olosuhteissa, joissa vallitseva lämpötila on $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ja suhteellinen kosteus 60 %, muodostamasta ryhmästä.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 5 mukainen savustettu elintarvikepakkaus, t u n n e t t u siitä, että polyamidia ja α -olefiinin ja vinyylialkoholien välistä kopolymeeria sisältävän seoksen muodostaman kerroksen paksuus on $15 \dots 100 \text{ }\mu\text{m}$.

Patentkrav

1. Rökt livsmedelsförpackning som är tillverkad genom förpackning av ett livsmedel i en rökbar film och rökning av det förpackade livsmedlet, k ä n n e t e c k n a d av att den rökbara livsmedelsförpackningsfilmen omfattar minst ett lager av en blandning av $50 \dots 90$ vikt-% polyamid och $10 \dots 50$ vikt-% α -olefin-vinylalkoholsampolymer, vilken film har som egenskap en permeabilitet för 50-procentig metanol som är minst $200 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{dag} \cdot \text{atm}$ vid en temperatur om $60 \text{ }^\circ\text{C}$ och en relativ fuktighet om 0 % samt en permeabilitet för syrgas som är högst $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dag} \cdot \text{atm}$ vid en temperatur om $30 \text{ }^\circ\text{C}$ och en relativ fuktighet om 60 %.

2. Rökt livsmedelsförpackning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att polyamiden är nylon-6, nylon-7, nylon-8, nylon-10, nylon-11, nylon-12, nylon-6-6, nylon-6-10, en blandning därav eller en sampolymer av monomerer därav.

3. Rökt livsmedelsförpackning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att α -olefinen är eten, propen eller buten-1.

4. Rökt livsmedelsförpackning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att vinylens andel i α -olefin-vinylalkoholsampolymeren är $40 \dots 80$ mol-%.

5. Rökt livsmedelsförpackning enligt patentkravet 1, k ä n - n e t e c k n a d av att den rökbara filmen ytterligare lami- nerats med minst ett lager som valts ur gruppen som består av (a) en α -olefinsampolymer av polyeten, polypropen eller poly- buten-1, (b) en sampolymer av eten, propen eller buten-1 och vinylacetat eller (met)akrylsyraester, (c) en sampolymer av eten, propen eller buten-1 och (met)akrylsyra, och ett metall- salt därav, (d) en elastomer av plastificerad polyvinylklorid, polyester eller styrengummi, (e) en cellulosa, och (f) en polyamid med en syrgaspermeabilitet om mer än $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dag} \cdot \text{atm}$ vid en temperatur om 30°C och en relativ fuktighet om 60 %.

6. Rökt livsmedelsförpackning enligt patentkravet 1 eller 5, k ä n n e t e c k n a d av att tjockleken av lagret som består av en blandning av polyamid och α -olefin-vinylalkoholsampoly- mer är $15 \dots 100 \text{ }\mu\text{m}$.