



(11) *Número de Publicação:* PT 682476 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
A22C013/00 A

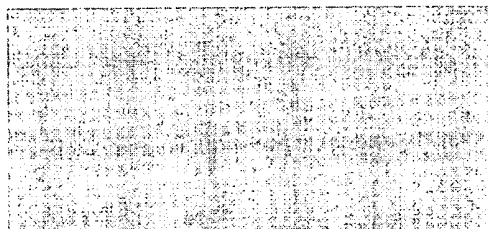
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1994.11.09	(73) <i>Titular(es):</i> NATURIN GMBH & CO BADENIASTRASSE 13 D-69469 WEINHEIM DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1993.11.19 DE 4339337	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1995.11.22	(72) <i>Inventor(es):</i> HARTMUT GRUND DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.08.22	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PELÍCULA TUBULAR DE CINCO CAMADAS ESTIRADA BIAIXIALMENTE PARA EMBRULHAR E RECOBRIR PRODUTOS ALIMENTARES COM A FORMA DE PASTA

(57) *Resumo:*

PELÍCULA TUBULAR DE CINCO CAMADAS ESTIRADA BIAIXIALMENTE PARA EMBRULHAR E RECOBRIR PRODUTOS ALIMENTARES COM A FORMA DE PASTA



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA

REF.: FBK7492

Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3

Linha azul: 01 888 10 78 • Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66

E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☒		MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 682.476 (11)		N.º Objectos ☐		N.º Desenhos ☐		
REQUERENTE (71) Naturin GmbH & Co, alemã, industrial, com sede em Badeniastrasse 13, (NOME E MORADA) D-69469 Weinheim, Alemanha CÓDIGO POSTAL						
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) GRUND, HARTMUT						
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)						FIGURA (para interpretação do resumo)
DATA DO PEDIDO		PAÍS DE ORIGEM		N.º DO PEDIDO		
EPIGRAFE (54) "PELÍCULA TUBULAR DE CINCO CAMADAS, ESTIRADA BIAXIALMENTE, PARA EMBRULHAR E RECOBRIR PRODUTOS ALIMENTARES COM A FORMA DE PASTA"						
RESUMO (max. 150 palavras) (57) A invenção refere-se a uma película de poliamida tubular, com cinco camadas para embrulhar e recobrir produtos alimentares com a forma de pasta, em especial invólucros de salsichas, à base de poliamida, caracterizada por ser constituída por uma camada interior e uma camada exterior do mesmo material de poliamida, que consiste em pelo menos uma poliamida alifática e/ou pelo menos uma copoliamida alifática e ou pelo menos uma poliamida parcialmente aromática,						

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
 Telef.: 01 888 51 51 / 2 / 3
 Linha azul: 01 888 10 78 • Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66
 E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



FOLHA DO RESUMO (Continuação)

PAT. INV. ☐	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º		N.º Objectos N.º Desenhos			
N.º (11)		DATA DO PEDIDO / / (22)			

RESUMO (continuação) (57)

uma camada média de poliolefina, bem como duas camadas intermédias de adesão, do mesmo material. A fracção da poliamida parcialmente aromática e/ou da copoliamida tem o valor de 5% a 60%, em especial de 10% a 50%, com referência ao peso total da mistura de poliamidas parcialmente aromáticas e alifáticas, e copoliamidas.

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS



288

Descrição

“Película tubular de cinco camadas, estirada biaxialmente, para embrulhar e recobrir produtos alimentares com a forma de pasta”

A invenção refere-se a uma folha tubular estirada biaxialmente, com cinco camadas, com barreiras superiores para o vapor de água e para o oxigénio, para embrulhar produtos alimentícios, que no estágio de enchimento apresentam uma consistência pastosa ou líquida por fusão e que, depois do enchimento, são sujeitas a um tratamento por aquecimento até à temperatura de esterilização. Em especial, trata-se de produtos alimentícios tais como salsichas escaldadas ou cozidas, bem como queijo fundido.

Os invólucros para tais produtos alimentícios têm de satisfazer uma série de exigências, para que sejam apropriados para esta prática. As exigências mais importantes são:

1. O invólucro, mesmo depois do arrefecimento do produto de enchimento antes aquecido, independentemente da diminuição de volume durante o arrefecimento, tem de ficar isento de dobras a fim de se aplicar ao conteúdo do invólucro, de modo a conferir ao produto uma aparência que favoreça a sua venda.
2. O invólucro, quando do enchimento e devido à pressão do conteúdo que se dilata quando do aquecimento, não deve deformar-se permanentemente. O invólucro deve manter a sua forma exactamente cilíndrica, não devendo dobrar-se em arco, nem amolgar-se.
3. O invólucro tem de ter uma rigidez suficiente para que possa resistir a esforços de pressão pelo recheio, nos processos de cozedura ou de esterilização, sem rebentar, nem se romper.

4. O invólucro deve possuir uma permeabilidade ao vapor de água apenas reduzida, a fim de, no caso de um armazenamento sem refrigeração, se evitar uma grande perda de peso, um enrugamento do produto, bem como uma alteração de cor da superfície do recheio, devidos aos efeitos da secagem.

5. O invólucro tem de possuir uma elevada barreira ao oxigénio, para impedir um acinzamento prematuro da superfície do recheio, mesmo no caso de um armazenamento sem refrigeração.

6. O invólucro deve apresentar aderência na fritura, a fim de impedir a deposição de geleia entre o invólucro e o recheio.

7. O invólucro tem de poder dobrar-se e receber cliques, sem danificação.

8. O invólucro tem de permitir facilmente uma impressão e ter uma boa aderência para a tinta de impressão, durante o processo de escaldação e esterilização.

9. O invólucro deve ser insuspeito, do ponto de vista ecológico, em especial não deve conter quaisquer compostos de cloro e metais pesados que impeçam o seu descarte térmico.

10. O invólucro deve ser oferecido a um preço reduzido.

Até agora, não se conhecem quaisquer folhas tubulares estiradas biaxialmente que preencham todos estes requisitos.

As folhas tubulares estiradas de copolimerizados de policloreto de vinilideno (PVDC) aos requisitos de constituir barreiras para o vapor de água e para o oxigénio. Mas as salsichas sem dobras só podem obter-se, com estes invólucros, se se sujeitarem, depois de um bom arrefecimento, a um tratamento térmico adicional, que é conhecido pelos especialistas por “encolhimento complementar”. “Encolhimento complementar” significa que a salsicha bem arrefecida é aquecida de

cerca de 3°C, durante alguns segundos, num banho de água quente ou por tratamento com ar aquecido, até cerca de 80°C. O invólucro encolhe então e aplica-se contra o bolo de carne da salsicha, cujo volume diminuiu devido ao arrefecimento de maneira íntima e sem dobras. Porém, este encolhimento complementar usualmente não se inclui no processo conhecido de fabricação de salsichas escaldadas ou cozidas. Portanto, este passo ulterior do processo, exige equipamento e consumo de energia adicionais, não aceites ou dificilmente aceites pelos técnicos. Também do ponto de vista ecológico, os produtos de embalagem que contêm cloro são sempre postos de parte e substituídos por outras soluções de embalagem.

Também no caso das folhas tubulares estiradas biaxialmente, de tereftalato de polietileno, é necessária uma contracção complementar, para obter salsichas sem dobras. Além disso, estes invólucros de salsichas apresentam um comportamento desfavorável no que respeita ao seu assentamento, isto é, depois do processo de escaldamento, acumula-se geleia em grande quantidade entre o invólucro e o recheio da salsicha.

São conhecidas folhas tubulares distendidas uniaxialmente, com base em poliamidas alifáticas, na literatura de patentes.

Na patente DE 32 27 945 descreve-se uma folha tubular elástica, com uma camada única de poliamida, que pode cristalizar na forma α . As propriedades particularmente elásticas são obtidas termofixando o tubo, depois da distensão multiaxial, completamente, com encolhimento multiaxial controlado. Este invólucro preenche uma grande parte dos requisitos, mas não os requisitos de fornecer uma barreira importante contra o oxigénio e, em especial, contra o vapor de água.

258

A patente De 28 50 181 descreve uma folha tubular, rectilínea ou curva, de uma mistura de materiais plásticos, constituída por pelo menos uma poliamida alifática e uma resina ionómera e/ou um copolímero modificado de etileno, acetato de vinilo. Por meio da mistura de polímero, que têm uma permeabilidade ao vapor de água menor que as poliamidas alifáticas, pode baixar-se a permeabilidade das folhas ao vapor de água com uma matriz PA, mas não pode atingir-se desse modo a impermeabilidade das barreiras para o vapor de água dos invólucros de copolimerizados de PVDC. Como a mistura destes componentes apresenta, em comperação com as poliamidas alifáticas, uma maior permeabilidade ao oxigénio, por meio da mistura destes componentes à poliamida aumenta-se a permeabilidade ao oxigénio de um invólucro desta mistura, em comparação com um invólucro de apenas poliamida.

De acordo com a patente EP 02 16 094, obtém-se uma melhor barreira para o oxigénio, simultaneamente com uma maior permeabilidade para os portadores do sabor a fumo, pela mistura de copolímeros de álcool etilenovinílico (EVOH) à poliamida. Os copolímeros de álcool etilenovinílico possuem boas características de barreira relativamente ao oxigénio, sendo esta barreira substancialmente piorada pela absorção de água. Também as poliamidas podem receber quantidades importantes de água, de modo que se eleva notavelmente a taxa de permeabilidade para o oxigénio.

Na patente DE 38 01 344, descreve-se uma folha tubular estirada biaxialmente, constituída por uma mistura de polímeros, formada por poliamida alifática, poliéster do ácido tereftálico e poliamida aromática e, adicionalmente, matéria corante. O objectivo desta mistura de polímeros consiste em obter uma

distribuição homogénea dos pigmentos corantes na folha, bem como possibilitar um estiramento biaxial, sem problemas.

Todas as folhas com uma camada realizadas à base de poliamidas alifáticas não obedecem aos requisitos simultaneamente de uma elevada acção de barreira relativamente ao vapor de água e ao oxigénio. Em todas as folhas tubulares com uma só camada, à base de poliamidas, se transfere humidade para a poliamida, pelo contacto directo com a massa da salsicha que contém água, resultando portanto uma taxa de permeabilidade substancialmente mais elevada para o oxigénio, que no caso de uma folha de poliamida seca. A elevada permeabilidade para o vapor de água das poliamidas não pode também baixar-se por mistura de outros componentes na mesma medida alcançável para a barreira contra o vapor de água dos copolimerizados PVDC.

As características exigidas pelos utilizadores de uma folha tubular para a embalagem de produtos alimentícios só podem obter-se com folhas tubulares coextrudidas, estiradas biaxialmente. Em especial é então necessário combinar materiais que possuam uma elevada barreira contra o vapor de água e contra o oxigénio. Isso dá-se especialmente, para as poliolefinas, relativamente à barreira contra o vapor de água, e pelas poliamidas, alifáticas e parcialmente alifáticas, para o caso da barreira para o oxigénio.

Na patente DE 38 16 942, descreve-se uma folha de material plástico, com várias camadas, com uma camada exterior de resina de poliamida e uma camada interior de resina de poliolefina, devendo a camada de resina de poliolefina entrar em contacto com o produto de enchimento. A folha tubular é adicionalmente sujeita a uma descarga eléctrica por efeito de coroa e tem de estar dotada de um inibidor de

bloqueio. Estas propostas mostram que as camadas de poliolefinas são inconvenientes para usar no lado interior de folhas para embalagem de produtos alimentícios, visto que podem conduzir a uma aderência insuficiente entre o produto de enchimento e a parede interior do invólucro, favorecendo a deposição de geleira. Portanto, é necessário melhorar a aderência, por meio de um tratamento ulterior dispendioso a seguir à extrusão. Além disso, o tratamento pela descarga eléctrica luminosa no lado interior não atinge a poliolefina na aresta de assentamento, de modo que se verifica aí assentamento de geleia.

Também uma camada disposta interiormente, de uma resina ionómera, numa folha de poliamidas com várias camadas tem de ser tratada com uma radiação ionizante, como se indica na patente EP 01 27 296.

A patente De 41 28 081 descreve uma folha tubular com várias camadas, estirada biaxialmente, constituída por pelo menos três camadas, compreendendo como camada exterior pelo menos uma camada de copolímeros olefinicos, como camada central, pelo menos uma camada de bloqueio do oxigénio, de EVOH (Co/poliamida aromática ou alifática), e como camada interior pelo menos uma camada de bloqueio do vapor de água, como (Co)poliamida alifática. Este invólucro preenche os requisitos de uma boa barreira para o vapor de água e mostra também uma boa aderência ao recheio. Mas, a partir do recheio, durante o armazenamento, passa humidade para a camada do meio, que serve de camada de bloqueio do oxigénio. Como a humidade se acumula na camada média e não pode ser expulsa através da camada exterior de poliolefina, que funciona como camada de bloqueio do vapor de água, a barreira contra o oxigénio é deteriorada durante o tempo de armazenamento. Portanto, este invólucro, para tempos de armazenamento grandes,

em especial para o armazenamento sem refrigeração, não é apropriado. Uma camada exterior de poliolefina tem além disso o inconveniente de a folha ter de ser sujeita a uma descarga eléctrica luminosa, antes da operação de impressão, para que se consiga uma aderência suficiente das tintas de impressão.

Na patente DE 41 30 486, descreve-se uma folha tubular com cinco camadas, coextrudida, estirada biaxialmente, formada por pelo menos três camadas de poliamida, que formam as camadas média, interior e exterior. Entre estas camadas situam-se camadas de EVOH ou promotores de aderência. Na constituição proposta da folha, uma ou duas camadas de promotor de aderência, constituídas por copolímeros de etileno ou propileno, com grupos funcionais, actuam como barreira para o vapor de água. Tais copolímeros possuem, devido aos grupos funcionais, permeabilidade para o vapor de água mais elevadas que o polietileno ou o polipropileno e portanto, não se obtém, para uma espessura das camadas igual, a mesma acção de bloqueio contra o vapor de água, que a camada de polietileno ou polipropileno.

A patente EP 04 039 A2 reivindica um invólucro de embalagem, de forma tubular e com várias camadas, à base de poliamida, que é caracterizado por ser constituído por uma camada exterior, à base de poliamida alifática, copoliamida alifática ou uma mistura de polímeros de pelo menos um destes compostos, uma camada média de poliolefina e componentes promotores da aderência e uma camada interior, à base de poliamidas alifáticas e/ou parcialmente alifáticas e/ou copoliamidas alifáticas, e/ou parcialmente alifáticas. Apenas na descrição é mencionado que a camada média pode ser ou uma mistura homogénea de poliolefina e promotor de aderência ou que o promotor de aderência é colocado dos dois lados

ZSS

da camada de poliolefina, de modo que a camada média é constituída por uma camada de um núcleo de poliolefina e, dos dois lados deste núcleo de poliolefina respectivamente uma camada de promotor de aderência. Os exemplos de realização e as reivindicações abrangem apenas uma folha com várias camadas, que pode ser formada por uma camada exterior de uma poliamida alifática, uma única camada média e uma camada interior, ou da mesma poliamida alifática que a camada exterior, ou uma mistura de poliamidas alifáticas e parcialmente alifática, ou também, de acordo com a reivindicação 1, totalmente de poliamida parcialmente aromática ou, respectivamente de copoliamida. A camada exterior é a própria camada de suporte do invólucro de várias camadas e possui também a espessura maior, em comparação com duas outras camadas. Se se pretender melhorar a barreira do invólucro ao oxigénio, a camada interior é feita de uma mistura de poliamida alifática e poliamida parcialmente alifática. No entanto, visto que, a camada deve ser formada como camada muito fina, não são de esperar por isso quaisquer características particularmente boas para o bloqueio do oxigénio. A camada média, que deve servir como barreira para o vapor de água, é constituída por uma mistura de poliolefina e componentes promotores da aderência. No que respeita aos componentes promotores da aderência, trata-se de uma poliolefina modificada com grupos funcionais. Como estas poliolefinas modificadas possuem uma permeabilidade para o vapor de água maior que os polietilenos ou os polipropilenos, pioram-se, por meio desta mistura, as características, em si boas, de bloqueio do vapor de água das poliolefinas. Além disso, a camada média apresenta, em comparação com uma camada de promotor da aderência puro, uma aderência mais fraca nas camadas de poliamida, o que pode conduzir a fenómenos de delaminação.

Verificou-se que, os invólucros deste género nem sempre satisfazem todos os requisitos. Assim as salsichas que sejam revestidas com tais invólucros mostram, em especial no caso de armazenamento sem refrigeração, sempre uma grande perda de peso, uma alteração de cor da superfície exterior do recheio e uma formação de dobras no produto, após armazenamento prolongado.

Portanto, o objectivo da presente invenção consiste em aperfeiçoar os invólucros conhecidos, relativamente a evitar uma perda de peso no caso de armazenamento sem refrigeração, a formação de dobras no produto embalado, no caso de armazenamento não em câmara frigorífica, mas sim à temperatura ambiente, bem como evitar uma alteração de cor da superfície exterior do recheio.

De acordo com a invenção, este problema resolve-se por meio de uma folha de envolvimento, em forma de tubo, com cinco camadas, coextrudida, eventualmente estirada biaxialmente e termofixada, de acordo com a reivindicação 1.

A camada interior da folha tubular de cinco camadas, de preferência estirada biaxialmente e termofixada, está voltada para o recheio e apresenta aderência ao bloco de carne, impedindo-se assim a deposição de geleia entre o invólucro e o recheio. Como esta camada tem de apresentar características de bloqueio, relativamente ao vapor de água e ao oxigénio, e não tem também de obedecer a qualquer requisito relativamente à resistência mecânica, a espessura de parede pode ser escolhida o menor possível. A espessura de parede tem um valor em geral de 1 μm a 8 μm .

A camada exterior tem a seu cargo permitir o assentamento sem dobras do invólucro em torno do conteúdo da embalagem. A resistência mecânica da camada

exterior de poliamida impede a deformação do invólucro durante o enchimento, bem como durante o tratamento ulterior pelo aquecimento. Também os esforços de pressão durante o processo de cozedura e esterilização são suportados pelo invólucro, sem rebentamento nem rasgamento. A camada exterior é também responsável pela elevada barreira do invólucro contra o oxigénio. Como a camada exterior está separada do produto de enchimento pela camada média de poliolefina, praticamente permeável ao vapor de água, também a camada exterior pode não receber qualquer humidade proveniente do produto de enchimento, o que teria como consequência um abaixamento da barreira contra o oxigénio. Devido à tensão superficial suficientemente elevada da camada de poliamida exterior, a folha tubular pode ser facilmente impressa e apresenta uma boa aderência para as tintas de impressão, também nos procedimentos de cozedura e esterilização. A espessura de parede desta camada tem geralmente um valor entre 10 μm e 40 μm .

As camadas interior e exterior, feitas do mesmo material, da folha tubular são constituídas por pelo menos uma poliamida alifática e/ou pelo menos uma copoliamida alifática e/ou pelo menos uma poliamida parcialmente alifática e/ou pelo menos uma copoliamida parcialmente alifática. Conseguem-se resultados particularmente bons, relativamente à barreira do oxigénio, com misturas de poliamida alifática e poliamida parcialmente aromática e/ou uma copoliamida parcialmente aromática. A fracção da poliamida parcialmente aromática e/ou da copoliamida tem o valor de 5% a 60%, em especial de 10% a 50%, em relação à mistura de polímeros de poliamidas parcialmente aromáticas e alifáticas e copoliamidas.

Como poliamidas alifáticas e copoliamidas alifáticas são apropriadas

poliamidas tais como as que foram descritas de uma maneira geral no *Kunststoffhandbuch Teil VI "Polyamide"* p. 7 e seguintes, de Carl Hanser Verlag München 1966. A poliamida alifática é um condensado de homopolicondensados de diaminas primárias alifáticas e ácido dicarboxílico alifático ou um homopolimerizado de ácidos amino carboxílico e/ou suas lactamas. O copoliamida alifática contém as mesmas unidades e é, por exemplo, um polímero à base de uma ou várias diaminas alifáticas e um ou mais ácidos dicarboxílicos alifáticos e/ou um diferentes ácidos dicarbônicos ou as suas lactamas. As diaminas primárias alifáticas contêm em especial 4 a 8 átomos de C. Diaminas apropriadas são as tetra, hexa e octa-metilenodiaminas, particularmente preferida é a hexametilenodiamina. Os ácidos dicarbônicos alifáticos contêm em especial 4 a 12 átomos de C. São exemplos de ácidos dicarboxílicos apropriados o ácido adipínico, o ácido azeolínico, o ácido sebazínico e o ácido dodecandicarboxílico. Os ácidos ω -aminocarboxílicos, ou as suas lactamas, contêm 6 a 12 átomos de C. Um exemplo de ácido aminocarboxílico ω é o ácido aminodecano. São exemplos de lactamas a caprolactama ϵ e a laurilactama ω . Poliamidas alifáticas particularmente preferidas são policaprolactama (PA 6) e poli-hexametileno-adipinamida (PA 66). Uma copoliamida alifática particularmente preferida é PA 6/66, constituída por unidades de caprolactama, hexametilenodiamina e ácido adipínico.

Descrevem-se poliamidas com componentes aromáticos em forma de anel no *Kunststoffhandbuch Teil VI "Polyamide"* p. 142 e seguintes, Carl Hanser Verlag München 1966. Para fins de extrusão interessam, no entanto, devido ao pontos de fusão, apenas poliamidas parcialmente aromáticas ou copoliamidas. No caso das poliamidas parcialmente aromáticas ou das copoliamidas, ou as unidades de

diaminas preponderantemente ou exclusivamente as unidades podem formar as unidades aromáticas, enquanto que as unidades de ácidos dicarboxílicos são preponderantemente ou exclusivamente de natureza alifática, ou as unidades de diaminas são preponderantemente ou exclusivamente de natureza alifática, enquanto que as unidades de ácidos dicarboxílicos formam preponderante ou exclusivamente as unidades aromáticas.

São exemplos da primeira forma de realização as poliamidas e copoliamidas parcialmente aromáticas, nas quais as unidades de diaminas aromáticas são constituídas por xililenodiamina e fenilenodiamina. As unidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos desta forma de realização contêm usualmente 4 a 10 átomos de carbono, como por exemplo ácido adipínico, ácido sebazínico e ácido azeolínico. Além das unidades de diaminas aromáticas e das unidades de ácidos dicarbónicos aromáticos podem ainda conter-se unidades de diaminas alifáticas e unidades de ácidos dicarboxílicos em quantidades respectivamente de até 5 mol %. Uma forma de realização particularmente preferida é constituída por unidades de xililenodiamina e ácido adipínico. Esta poliamida (PA MXD6) é comercializada pela firma Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. com a designação de MX-Nylon.

São exemplos para a segunda forma de realização poliamidas e copoliamidas parcialmente aromáticas, nas quais as diaminas alifáticas possuem usualmente 4 a 8 átomos de C. Entre os ácidos dicarbónicos aromáticos destacam-se em especial o ácido isoftálico e o ácido tereftálico. Além das unidades de diaminas alifáticas e das unidades de ácidos dicarboxílicos podem também conter-se ainda unidades de diaminas aromáticas e unidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos, em quantidades respectivamente de 5 mol %. Uma forma de realização particularmente preferida é

constituída por unidades de hexametilenodiamina, ácido isoftálico e ácido tereftálico. Esta poliamida (PA 6I/6T) é comercializada, por exemplo, pela firma EMA_Chemie AG e com a designação de Grivory G 21.

A camada média de poliolefina tem a função de actuar como camada de bloqueio para o vapor de água, a fim de evitar, mesmo no caso de um armazenamento sem refrigeração, um grande perda de peso, a produção de um produto com dobras, bem como uma alteração da cor da superfície exterior por efeito da secagem. São poliolefinas apropriadas os homopolímeros de etileno ou de propileno, ou copolímeros de olefinas α lineares, com 2 a 8 átomos de C, ou misturas destes homopolímeros ou copolímeros entre si. São particularmente apropriados poliolefinas com ponto de fusão superior a 120°C, como, por exemplo, LLDPE, HDPE, polipolimerizados de polipropileno, bem como copolimerizados de blocos de polipropileno e copolimerizados aleatórios de polipropileno. A espessura de parede da camada média tem em geral um valor de 10 μm a 30 μm .

Como entre as camadas coextrudidas de poliolefinas e poliamidas há forças de adesão reduzidas ou nulas, é necessário, quando se pretender evitar uma delaminação, em determinadas utilizações, introduzir entre essas camadas uma camada de um promotor da aderência. Portanto, no caso das folhas tubulares de acordo com a invenção haverá duas a cinco camadas de promotor de aderência, dispostas entre a camada de poliamida interior e a camada de poliolefina média, bem como entre a camada de poliamida exterior e a camada de poliolefina média. A espessura de parede de cada uma destas camadas de promotor de aderência tem geralmente um valor de 4 μm a 8 μm .

As camadas do promotor de aderência são constituídas de preferência por

238

poliolefinas modificadas. Trata-se neste caso de homo- ou copolímeros modificados de etileno e/ou de propileno e eventualmente outras olefinas α com 3 a 8 átomos de C, que contêm monómeros do grupo dos ácidos dicarboxílicos insaturados α , β , como por exemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico ou os seus anidrido de ácido, éster de ácido, amidas de ácido ou imidas de ácido, enxertados. Além disso são apropriados copolimerizados de etileno ou propileno e eventualmente outras olefinas α lineares com 3 a 8 átomos de C com ácidos carboxílicos insaturados α, β , como ácido acrílico, ácido metacrílico e/ou os seus sais metálicos e/ou os seus ésteres alquílicos ou polímeros enxertados correspondentes dos referidos monómeros de poliolefinas ou copolimerizados de etileno/acetato de etileno parcialmente saponificados, eventualmente polimerizados, enxertados com um monómero dos ácidos referidos e apresentando um grau de saponificação baixo, ou as suas misturas. São produtos conhecidos correspondentes que podem obter-se comercialmente, por exemplo, com a designação comercial Admer (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd), Plexar (DSM Polymers International), Novatec (Mitsubishi Kasei Corporation), Bynel (Du Pont Company), Surlin (Du Pont Company) ou Primaco (Dow Chemical).

O invólucro de acordo com a invenção é fabricado por coextrusão, com distensão biaxial, em seguida, e termofixação. É também possível, depois do estiramento biaxial da folha tubular rectilínea, primeiramente realizar, por um processo conhecido, uma forma helicoidal e depois a termofixação. O estiramento biaxial é feito em geral de modo que se faz a extrusão de um tubo primário, através de uma tubeira de fenda anular, arrefecendo-o rapidamente, a fim de manter os polímeros, parcialmente cristalinos, o mais amorfos possível. O tubo primário é

então de novo aquecido por radiação de raios infravermelhos ou por ar quente e estirando biaxialmente, entre dois pares de tambores que se fecham de maneira estanque aos gases, que rodam com velocidades periféricas diferentes, na direcção longitudinal, bem como por meio de uma ampola de ar fechada, na direcção transversal, simultaneamente. Ao estiramento biaxial segue-se a termofixação, sendo então o tubo de novo sujeito a um tratamento térmico com uma ampola de ar fechada. Descreve-se um processo equivalente para a fabricação de folhas tubulares estiradas biaxialmente, por exemplo, na patente US 3 788 503.

O estiramento biaxial é realizado a uma temperatura de 70°C a 120°C. As relações de estiramento, na direcção longitudinal e na direcção transversal situam-se no intervalo de cerca de 1:1,5 a 1:4. A relação de estiramento superficial situa-se no intervalo de 6 a 14. Por meio do estiramento biaxial orientam-se as cadeias dos polímeros. Portanto, o invólucro apresenta uma assinalável estabilidade de deformação, uma elevada rigidez e capacidade de retroalongamento elástico.

A termofixação é realizada a temperaturas de 100°C a 180°C. Por meio de termofixação, o invólucro atinge a sua estabilidade dimensional. De acordo com a temperatura de termofixação pode produzir-se uma folha tubular susceptível de contracção, ou não susceptível de contracção. Pode então ajustar-se a contracção da folha, medida em água a 80°C, num intervalo de 0% a 20%. Pode além disso a folha tubular ser sujeita, durante o tratamento de termofixação, a uma contracção controlada na direcções longitudinal e transversal.

Na coextrusão de folhas tubulares e tubos, utilizam-se ferramentas de coextrusão, com secção transversal de saída na forma de uma fenda circular, como se descrevem, por exemplo, no livro "Kunststoff Extrusionstechnik I", páginas 450 e

seguintes, Carl Verlag München Wien 1979. Geram-se então correntes de material em fusão individuais, a partir de extrusoras individuais, por fusão de polímeros termoplásticos, que são primeiro conduzidos separadamente no interior da ferramenta de coextrusão, reunindo-se depois, no interior da ferramenta de coextrusão, num ponto de condução conjunta e, em seguida, conduzidas até à saída da tubeira. No caso da coextrusão de um tubo com cinco camadas, têm de ser conduzidas à ferramenta de coextrusão cinco correntes de material em fusão, que normalmente têm que ser geradas por cinco extrusoras individuais.

No caso do invólucro com cinco camadas de acordo com a invenção, é possível que sejam suficientes três extrusoras, obtendo assim uma economia nos investimentos, o que conduz a uma diminuição dos custos de fabrico. As camadas interior e exterior de poliamida da folha tubular com cinco camadas podem ser constituídas pela mesma mistura de poliamidas. Também as duas camadas do promotor de aderência podem ser feitas do mesmo material. Portanto a fusão da poliamida ou misturas de poliamidas, bem como dos promotores de aderência, podem fazer-se, em cada caso, com uma extrusora. A corrente de material em fusão preparada pela extrusora é depois dividida em duas correntes de material em fusão, de acordo com a espessura de parede das camadas individuais, antes da ferramenta de coextrusão, sendo as duas correntes depois conduzidas para a ferramenta de extrusão. É particularmente vantajoso utilizar, na divisão das correntes de material em fusão, bombas de rodas dentadas, visto que com elas pode controlar-se com muita precisão as quantidades em cada uma das correntes.

A folha tubular pode ser ulteriormente processada de acordo com processos conhecidos de confecção. Pode ser impressa, sem problemas, dobrada ou trabalhada,

para obter invólucros e ligada ou agraçada de um lado. Também pode realizar-se sem problemas a operação de enchimento com massa de salsichas e em seguida o tratamento térmico até à temperatura de esterilização. Em especial, o invólucro não se amolga e aplica-se, depois do arrefecimento, ao produto de salsicha de maneira justa e sem dobras. As salsichas que foram fabricadas com este invólucro podem cortar-se com um corte liso e sem roturas. É fácil retirar o invólucro, em forma de espiral. Não se verifica a delaminação das camadas.

Devido à importante barreira contra o vapor de água do invólucro de acordo com a invenção podem armazenar-se, mesmo sem refrigeração, salsichas escaldadas ou salsichas de fígado, sem perda de peso notável. A alteração da cor da superfície das salsichas, no caso da utilização de salsichas de fígado fritas verifica-se substancialmente mais tarde, devido às barreiras contra o oxigénio e o vapor de água, do que no caso dos invólucros com uma ou mais camadas da técnica anterior.

A invenção é explicada com mais pormenor nos exemplos seguintes.

Exemplo 1

Plastificaram-se e homogeneizaram-se, separadamente uma das outras, em três extrusoras, os polímeros ou misturas de polímeros A, B e C. Em seguida, separaram-se as correntes de matéria em fusão dos polímeros A e B e conduziram-se agora ao todo cinco correntes de matéria em fusão para uma cabeça de extrusão. Extrudiu-se um tubo primário com a estrutura A/B/C/B/A. As camadas individuais são constituídas pelos materiais seguintes:

Camada exterior:	Mistura seca de 90% de Polyamid 6 (Durethan B 40 F da Bayer AG) e 1% de Polyamid MXD6 (MX-Nylon da Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.). A espessura
------------------	---

ZSS

média da parede tem o valor de 164 μm .

Promotor de aderência: Polietileno modificado (Admer L 2100 da Mitsui Petrochemical Industries, Ltd). A espessura média da parede tem o valor de 38 μm .

Camada média: Polietileno (LLDPE, Dowlex 2045E da Dow Chemical Co.) A espessura média da parede tem o valor de 122 μm .

Promotor de aderência: Polietileno modificado (Admer L 2100 da Mitsui Petrochemical Industries, Ltd). A espessura média da parede tem o valor de 38 μm .

Camada interior: Mistura seca de 90% de Polyamid 6 (Durethan B 40 F Da Bayer AG) e 10% Polyamid MXD6 (MX-Nylon da Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.). A espessura média da parede tem o valor de 38 μm .

O tubo primário tem um diâmetro de 14 mm e uma espessura média de parede de 0,4 mm.

Aquece-se o tubo primário, com radiação de infravermelhos, até 105°C e estira-se biaxialmente com uma relação de estiramento superficial de 9,3. Faz-se a termofixação do tubo estirado biaxialmente, coloca-se num plano e enrola-se. A espessura média de parede total do tubo tem o valor de 55 μm e a largura de assentamento o valor de 62 mm. As espessuras de parede médias das várias camadas têm os valores:

Camada exterior : 23 μm

ZSS

Promotor de aderência : 5 μ m

Camada média : 17 μ m

Promotor de aderência : 5 μ m

Camada interior : 5 μ m

Exemplo 2

De maneira análoga à do Exemplo 1, preparou-se um tubo primário com cinco camadas:

Camada exterior: Mistura seca de 70% de Polyamid 6 (Ultramid B4 da BASF AG), 20% de poliamida MXD6 (MX-Nylon da Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.) e 10% de poliamida 6I/6T (Grivory G21 da EMS Chemie AG).

Promotor de aderência: Propiopropileno modificado (Novatec AP 196 P da Mitsubishi Kasei Co.).

Camada média: Copolímero de polipropileno (Novolen 4200 HZ da BASF AG).

Promotor de aderência: Polipropileno modificado (Novatec AP 196 P da Mitsubishi Kasei Co.).

Camada interior: Mistura seca de 70% de poliamida 6 (Ultramid B4 da BASF AG), 20% de poliamida MXD6 (MX-Nylon da Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.) e 10% de poliamida 6I/6T (Grivory G 21 da EMS Chemie AG).

Como no Exemplo 1, estirou-se e fixou-se termicamente o tubo primário. A

ZSS

distribuição das espessuras de parede é igual à do Exemplo 1.

Exemplo 3

De maneira análoga à do Exemplo 1, preparou-se um tubo primário com 5 camada com a seguinte estrutura:

- Camada exterior: Mistura seca de 50% de poliamida 6 (Akulon F 138 C da DSM Polymers International) e 50% de poliamida MXD6 (MX-Nylon da Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.).
- Promotor de aderência: Polietileno modificado (Bynel 4105 da Du Pont Company).
- Camada média: LLDPE (Stamylex 3026 F da DSM Polymers International).
- Promotor de aderência: Polietileno modificado (Bynel 4 105 da Du Pont Company).
- Camada interior: Mistura seca de 50% de poliamida 6 (Akulon F da DSM Polymers International) e 50% de poliamida MXD6 (MX-Nylon da Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.).

De maneira análoga à do Exemplo 1 estirou-se biaxialmente e termofixou-se o tubo primário. A distribuição das espessuras de parede é a mesma que no Exemplo 1.

Para comparação, ensaiaram-se os seguintes protótipos de tubos:

Exemplo de comparação 1: Folha tubular de copolimerizado PVDC

Exemplo de comparação 2: Folha tubular de uma camada de acordo com

ZSS

Exemplo de comparação 3: Folha tubular com três camadas de acordo com

EP 0 467 039

Exemplo de comparação 4: Folha tubular com cinco camadas de acordo com

DE 4 030 436.

Na Tabela 1 estão resumidas as características de barreira, bem como as avaliações de acordo com as técnicas de utilização dos invólucros.

Tabela 1: Características das barreiras e avaliação do ponto de vista da técnica de utilização

	Permeabilidade ao vapor ¹⁾ (g/m ² d)	Permeabilidade ao oxigénio ²⁾	Perda de Peso ³⁾ (%)	Formação de dobras ³⁾	Alteração da cor da superfície do recheio
Exemplo 1	2,9	1,62x10 ⁻¹⁵ m ³ /m ² sPa [14 cm ³ /m ² dbar]	0,7	Ausente	1-2
Exemplo 2	2,8	1,27x10 ⁻¹⁵ m ³ /m ² sPa [11 cm ³ /m ² dbar]	0,7	Ausente	1
Exemplo 3	2,7	0,93x10 ⁻¹⁵ m ³ /m ² sPa [8 cm ³ /m ² dbar]	0,6	Ausente	0-1
Exemplo de comparação 1	2,7	1,16x10 ⁻¹⁵ m ³ /m ² sPa [10 cm ³ /m ² dbar]	0,5	Ausente	0-1
Exemplo de comparação 2	13,0	1,50x10 ⁻¹⁵ m ³ /m ² sPa [13 cm ³ /m ² dbar]	6,0	Após 11 dias	3
Exemplo de comparação 3	7,5	1,62x10 ⁻¹⁵ m ³ /m ² sPa [14 cm ³ /m ² dbar]	3,2	Após 22 dias	2
Exemplo de comparação 4	11,0	1,39x10 ⁻¹⁵ m ³ /m ² sPa [12 cm ³ /m ² dbar]	4,8	Após 17 dias	2

1) Determinada com PERMATRAN-W 200 da Fa. Modern Controls Inc., a 23°C e humidade relativa de 85%

2) Determinada com OX-TRAN 200-H da Fa. Modern Controls Inc., a 23°C e humidade relativa de 50%

3) Ensaio de armazenamento com "Fleischwurstbrät" a 23°C e humidade relativa de 50% durante um lapso de tempo de 28 dias

4) Ensaio de armazenamento com "Leberwurstbrät" com exposição à luz, a 23°C e humidade relativa de 50% durante um lapso de tempo de 28 dias

Avaliação: 0 = ausência de alteração de cor, 1 = variação de cor muito ligeira (difícilmente notável),

2 = variação de cor ligeira, 3 = variação de cor média, 4 = forte variação de cor,

5 = variação de cor muito forte

Lisboa, 22 de Outubro de 2001

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSÉ DE SAMPAIO

A.O.P.I.

Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.

1269-063 LISBOA

ZSS

Reivindicações

1. Película tubular de cinco camadas à base de poliamida para embrulhar e recobrir produtos alimentares com a forma de pasta, especialmente para utilização como revestimento para salsichas, caracterizada pelo facto de ser constituída por uma camada interior e uma camada exterior do mesmo material de poliamida que consiste em pelo menos uma poliamida alifática e/ou pelo menos uma poliamida parcialmente aromática e/ou pelo menos uma copoliamida parcialmente aromática, uma camada intermédia de poliolefina assim como por duas camadas intermédias de adesão, do mesmo material.

2. Película tubular de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de a proporção de poliamida parcialmente aromática e/ou de copoliamida estar compreendida entre 5 e 60%, especialmente entre 10 e 50%, em relação ao peso total da mistura de polímeros de poliamidas e copoliamidas parcialmente aromáticas e alifáticas.

3. Película tubular de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada pelo facto de a poliamida alifática e/ou a copoliamida da camada interior e exterior ser constituída a partir de pelo menos uma diamina primária alifática, de preferência com 4 a 8 átomos de carbono, especialmente hexametenodiamina, e pelo menos um ácido dicarboxílico alifático, de preferência com 4 a 12 átomos de carbono, especialmente ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico e/ou ácido dodecanodicarboxílico e/ou pelo menos um ácido ómega-aminocarboxílico, especialmente ácido 11-amino-undecanóico, e/ou as suas lactamas, especialmente épsiloncaprolactama ou ómega-lauro lactama.

4. Película tubular de acordo com uma das reivindicações 1 a 3,

caracterizada pelo facto de a poliamida e/ou copoliamida parcialmente aromática contida na camada interior e exterior ser constituída por unidades de diaminas aromáticas, de preferência xililenodiamina e fenilenodiamina, e unidades de ácidos dicarboxílicos, de preferência com 4 a 10 átomos de carbono, especialmente ácido adípico, ácido sebácico e/ou ácido azelaico e/ou de diaminas alifáticas, de preferência com 4 a 8 átomos de carbono, especialmente tetrametilenodiamina, pentametilenodiamina, exametilenodiamina e octametilenodiamina e ácidos dicarboxílicos aromáticos, de preferência ácido isoftálico e/ou ácido tereftálico.

5. Película tubular de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo facto de, além das unidades de diaminas aromáticas e das unidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos, conter ainda unidades de diaminas alifáticas e unidades de ácidos dicarboxílicos aromáticos ou, além das unidades de diaminas alifáticas e das unidades de ácidos dicarboxílicos aromáticos, conterem também unidades de diaminas aromáticas e unidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos em quantidades de respectivamente até 5% em moles.

6. Película tubular de acordo com as reivindicações 4 ou 5, caracterizadas pelo facto de a poliamida parcialmente aromática ser constituída por unidades de m-xililenodiamina e de ácido adípico e/ou de unidades de hexametilenodiamina, ácido isoftálico e ácido tereftálico.

7. Película tubular de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo facto de a camada intermédia de poliolefina ser constituída por homopolímeros de etileno ou de propileno e/ou copolímeros de alfa-olefinas lineares com 2 a 8 átomos de carbono.

8. Película tubular de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo

facto de as poliolefinas de camada intermédia terem um ponto de fusão maior do que 120°C e de preferência consistirem em polietileno linear de baixa densidade, polietileno de alta densidade, homopolímeros de polipropileno, copolímeros em bloco de polipropileno e copolímeros aleatórios de polipropileno.

9. Película tubular de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo facto de as duas camadas intermédias de adesão consistirem em poliolefinas modificadas com grupos funcionais.

10. Película tubular de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo facto de as poliolefinas modificadas serem homopolímeros ou copolímeros modificados de etileno e/ou de propileno e eventualmente outras alfa-olefinas lineares com 3 a 8 átomos de carbono, que contêm enxertados monómeros do grupo dos ácidos dicarboxílicos alfa-beta-insaturados como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico ou os seus anidridos, ésteres, amidas ou imidas de ácido.

11. Película tubular de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo facto de as poliolefinas modificadas das duas camadas intermédias de adesão serem copolímeros de etileno ou propileno e eventualmente outras alfa-olefinas lineares com 3 a 8 átomos de carbono com ácidos carboxílicos alfa-beta-insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico e/ou os seus sais metálicos e/ou os seus ésteres de alquilo ou copolímeros enxertados correspondentes dos mencionados monómeros em poliolefinas ou copolímeros de etileno/acetato de vinilo parcialmente saponificados, que eventualmente são polímeros de enxerto com um ácido carboxílico alfa-beta-insaturado que possuem um pequeno grau de saponificação ou as suas misturas.

12. Película tubular de acordo com as reivindicações 1 a 11, caracterizada

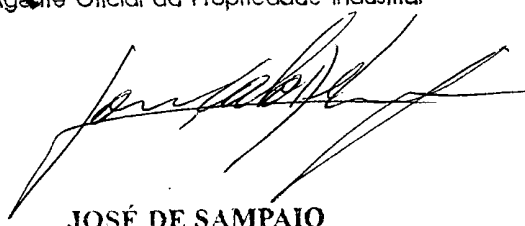
pelo facto de consistir em uma película tubular obtida por coextrusão e biaxialmente estirada.

13. Película tubular de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo facto de ser termofixada.

14. Película tubular de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo facto de a sua espessura da parede estar compreendida entre 30 e 90, preferivelmente entre 40 e 80 μm .

Lisboa, 22 de Outubro de 2001

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial


JOSÉ DE SAMPAIO

A.O.P.I.

Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1269-063 LISBOA

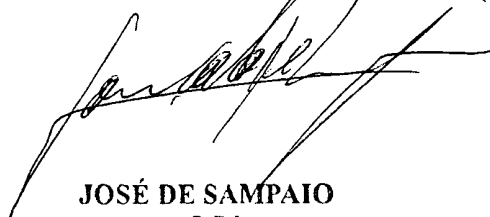
Resumo

“Película tubular de cinco camadas, estirada biaxialmente, para embrulhar e recobrir produtos alimentares com a forma de pasta”

A invenção refere-se a uma película de poliamida tubular, com cinco camadas para embrulhar e recobrir produtos alimentares com a forma de pasta, em especial invólucros de salsichas, à base de poliamida, caracterizada por ser constituída por uma camada interior e uma camada exterior do mesmo material de poliamida, que consiste em pelo menos uma poliamida alifática e/ou pelo menos uma copoliamida alifática e ou pelo menos uma poliamida parcialmente aromática, uma camada média de poliolefina, bem como duas camadas intermédias de adesão, do mesmo material. A fracção da poliamida parcialmente aromática e/ou da copoliamida tem o valor de 5% a 60%, em especial de 10% a 50%, com referência ao peso total da mistura de poliamidas parcialmente aromáticas e alifáticas, e copoliamidas.

Lisboa, 22 de Outubro de 2001

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1269-063 LISBOA