

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/005024 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/32**,
A22C 13/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/007498

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juli 2002 (05.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **NATURIN GMBH & CO.** [DE/DE]; Badeniastrasse
13, 69469 Weinheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRUND, Hartmut**
[DE/DE]; Pappelstrasse 1, 67166 Otterstadt (DE). **RAUE,**
Frank [DE/DE]; Klauprechtstrasse 19, 76137 Karlsruhe
(DE). **SCHAUER, Helmut** [DE/DE]; Nelkenstrasse 20,
68309 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **KLÖPSCH, Gerald**; Boehmert & Boehmert,
Benrather Schlossallee 53, 40597 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIAXIAL STRETCH TUBULAR FILM FOR THE PACKAGING AND COVERING OF MEAT WITH OR WITHOUT
BONES ARE PASTE-LIKE FOODSTUFFS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: BIAXIAL VERSTRECKTE SCHLAUCHFOLIE ZUR VERPACKUNG UND UMHÜLLUNG VON FLEISCH
MIT ODER OHNE KNOCHEN ODER PASTÖSEN LEBENSMITTELN UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a biaxial stretch tubular film with at least five layers and which may be shrunk and sealed,
for the packaging and covering of meat, meat with bones or paste-like foodstuffs and use thereof. Said tubular film has the first
four layers thereof, counting from the inside out, made from at least one polyolefin and/or modified polyolefin. A layer or several
layers follow on said layers which are made from polyvinylidene chloride copolymer and/or polyamide and/or ethylene vinyl alcohol
copolymer and/or polyolefin and/or modified polyolefin.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine mindestens fünfschichtige, biaxial verstreckte, schrumpf- und siegelfähige
Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln sowie ihre Verwen-
dung. Bei der erfindungsgemässen Schlauchfolie bestehen die ersten vier Schichten, von innen nach aussen gezählt, aus jeweils we-
nigstens einem Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin. Auf diese Schichten folgt eine Schicht oder folgen mehrere Schich-
ten auf Basis Polyvinylidenchlorid-Copolymer und/oder Polyamid und/oder Ethylenvinylalkohol-Copolymer und/oder Polyolefin
und/oder modifiziertem Polyolefin. Auf diese Schichten folgt eine Schicht oder folgen mehrere Schichten auf Basis Polyvinyl-
idenchlorid-Copolymer und/oder Polyamid und/oder Ethylenvinylalkohol-Copolymer und/oder Polyolefin und/oder modifiziertem
Polyolefin.

WO 2004/005024 A1

Biaxial verstreckte Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch mit oder ohne Knochen oder pastösen Lebensmitteln und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine biaxial verstreckte, mindestens fünfschichtige, schrumpf- und siegelfähige Schlauchfolie sowie deren Verwendung zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, das Knochen aufweisen kann, sowie für pastöse Lebensmittel.

Die Verpackungshüllen für Fleisch mit Knochen (Beutel, zumeist aus einer Schlauchfolie, die an einem Ende herstellerseitig mit einer Siegelnaht in Querrichtung verschlossen wird) müssen nicht nur sauerstoff- und wasserdampfundurchlässig sein, damit das Verpackungsgut nicht verdirbt oder austrocknet, sondern müssen auch hohe mechanische Belastungen beim Einfüllen und bei den weiteren Schritten der Verpackung nach dem Verschließen des Beutels wie dem Schrumpfen der Hülle auf das Verpackungsgut durch Erwärmen und während der Lagerung und des Transports aushalten. Hierbei besteht insbesondere die Gefahr, daß spitze Knochen die Verpackungshülle durchstoßen. Neben allen anderen für eine Verpackungshülle für Fleisch wichtigen Eigenschaften müssen daher derartige Fleischverpackungen sowohl eine gute Siegelbarkeit bei absoluter Dichtigkeit der Siegelnaht auch unter Belastungen wie auch eine hohe Durchstoßfestigkeit aufweisen.

Bereits die US 6,004,599 beschreibt eine Beutelanordnung zur Verpackung von Fleisch mit Knochen, die aus schrumpffähigen und hitzesiegelbaren Folienhüllen besteht. Zur Erhöhung der Durchstoßfestigkeit werden zwei ineinanderliegende Beutel verwendet, die jeweils aus einer dreischichtigen Folie bestehen. Bei der Anwendung wird das zu verpackende Fleisch mit Knochen nacheinander in zwei Beutel verpackt, so daß zur Erhöhung der Durchstoßfestigkeit gegenüber hervorstehenden Knochen die doppelte Wandstärke eines einzelnen Beutels zur Verfügung steht. Beide Beutel sind am Boden versiegelt, wobei die Siegelnaht des Innenbeutels Unterbrechungen aufweist, damit beim abschließenden Evakuieren die Luft aus dem Innenbeutel abgezogen werden kann, bevor der gegen den Innenbeutel längere Außenbeutel verschlossen wird. Auch diese Lösung ist umständlich und kostenaufwendig.

Die CA 2,230,820 beschreibt einen durchstoßfesten Folienbeutel, der aus aufeinanderangesiegelten Flachfolien hergestellt wird, zur Verpackung von knochenhaltigem Fleisch mit Bereichen, die einen siebenschichtigen Folienaufbau haben. Diese siebenschichtigen Folienbereiche weisen als äußere hitzesiegelbare Schicht ein Polyethylen auf, beispielsweise mit einem Metallocen-Katalysator hergestellt, anschließend eine Zwischenschicht aus einem Polyamid, beispielsweise einem PA6/66, das mittels einer Haftschrift auf Basis Polyolefin aufgebracht ist, wobei sich an die Zwischenschicht eine Kernschicht anschließt, die als Sauerstoffbarriere dient und beispielsweise aus EVOH (Ethylen-Vinyl-Alkohol) besteht, anschließend eine weitere Zwischenschicht, wie zuvor aus Polyamid und als innere heißsiegelbare Schicht Polyethylen, das beispielsweise mit einem Metallocen-Katalysator hergestellt ist, die über eine Haftschrift auf Basis Polyolefin mit der Polyamidschicht verbunden ist. Bei diesem Aufbau dienen die innen- und außenliegende Schicht zur Heißsiegelung und auch als Feuchtigkeitsschutz für die Kernschicht und verleihen der Gesamtstruktur Festigkeit. Auch die Zwischenschichten aus Polyamid, die die Kernschicht einschließen, verleihen dem Film Festigkeit, nämlich gegen Durchstoß, sowie auch Wärmebeständigkeit. Der Folienbeutel, der zur Verpackung von Fleisch mit Knochen verwendbar ist, besteht aus zwei übereinandergelegten Folienabschnitten aus siebenschichtiger Folie, die an einer ihrer Berührungskanten ineinander übergehen können und an zwei weiteren Berührungskanten durch Heißsiegeln miteinander verbunden wurden. Die nicht miteinander verbundenen Kanten dieser übereinanderliegenden siebenschichtigen Folienabschnitte bilden eine Öffnung, die durch angefügte dünnere dreischichtige Folienabschnitte verlängert werden. Diese dreischichtigen Folienabschnitte werden durch Heißsiegeln miteinander zu einem beidseitig offenendigen Schlauch bzw. mit der Öffnung der aneinandergesiegelten siebenschichtigen Folienabschnitte zu einem durchgehenden Folienbeutel verbunden.

Nach dem Einfüllen eines zu verpackenden Gutes in den Beutel wird dieser durch Aufeinander-siegeln der dünnen, nämlich dreischichtigen Folienabschnitte verschlossen, wobei die siebenschichtigen Folienabschnitte den durchstoßfesten Bereich des Beutels bilden sollen. An diesem Stand der Technik ist nicht nur das aufwendige Herstellungsverfahren des versiegelungsfähigen Beutels durch Aufeinander-siegeln mehrerer Folienabschnitte mit unterschiedlichem Aufbau und unterschiedlicher Dicke nachteilig, sondern überdies wird nicht die Kombination eines durchstoßfesten Folienschlauches mit hoher Siegelnahtfestigkeit erzielt. Denn das Verschließen dieses Folienbeutels erfolgt im Bereich der dreischichtigen und dünnwandigen

gen Folienabschnitte, die angrenzend an den durchstoßfesten siebenschichtigen Abschnitt des Folienbeutels, der das Fleisch mit Knochen aufnehmen soll, gebildet werden. Dieser Folienbeutel sieht vielmehr eine Trennung der Eigenschaften von Durchstoßfestigkeit, durch die siebenschichtige Folie bereitgestellt, und der Versiegelung des Beutels, nämlich an den angefügten dreischichtigen dünneren Folienabschnitten, vor.

Die EP 0 987 103 A1 offenbart Flachfolien mit symmetrischem Aufbau aus insgesamt fünf Schichten, so daß eine Kernschicht beidseitig von einer angrenzenden Schicht umschlossen wird, auf der wiederum als Außenschicht identische Polymere aufgebracht sind. Als Kernschicht werden Polyamide und Polyamidmischungen, beispielsweise Polyamide, basierend auf Hexamethyldiamin, Meta-Xylyldiamin, Sebazinsäure und Adipinsäure oder Mischungen mit Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer verwendet. Die diese Kernschicht umschließenden Schichten bestehen aus einem Anhydrid gepfropften Polyolefin, nämlich linearem Polyethylen niedriger Dichte auf Butenbasis.

Die DE 43 39 337 A1 offenbart eine fünfschichtige, biaxial verstreckte Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von pastösen Lebensmitteln, wie beispielsweise Wurst. Bei dieser Schlauchfolie wird eine Kernschicht aus Polyolefin beidseitig von Zwischenschichten aus dem gleichen Material umgeben, auf denen wiederum beidseitig eine innere bzw. äußere Schicht aus dem gleichen Polyamidmaterial aufgebracht ist. Innen- und Außenschicht bestehen aus wenigstens einem aliphatischen Polyamid und/oder wenigstens einem aliphatischen Copolyamid sowie wenigstens einem teilaromatischen Polyamid und/oder wenigstens einem teilaromatischen Copolyamid, wobei der Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymermischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden beträgt. Einer solchen Schlauchfolie, die durch Coextrusion hergestellt wird, wird durch biaxiales Verstrecken und Thermofixieren ein kontrolliertes Schrumpfvermögen verliehen. Dieser Aufbau eignet sich insbesondere für die Umhüllung von Wurst, da die innere Polyamidschicht eine gute Bräthftung aufweist, die Kernschicht aus Polyolefin eine Wasserdampfbarriere bildet und die außenliegende Polyamidschicht sowohl strukturelle Festigkeit vermittelt, als auch eine Sauerstoffbarriere darstellt, die von dem eingefüllten Gut durch die Kernschicht feuchtigkeitsdicht getrennt ist. Der besondere Vorteil der Polyamid-Innenschicht liegt zum einen in der guten Bräthftung, zum anderen darin, daß bei der thermischen Verschmelzung die Innenschicht

eine Verbindung mit hoher Siegelnahtfestigkeit ergibt. Zur Siegelung einer solchen Folie ist der Siegelbalken auf eine Temperatur von mindestens 140°C als sogenannte Siegeltemperatur einzustellen.

Die bisher beschriebenen Schlauchfolien haben insofern nachteilige anwendungstechnische Eigenschaften, als sie keine ausreichende Festigkeit aufweisen, um nicht durch Knochen, die mit Fleisch in ihnen enthalten sind, durchstoßen zu werden. Bei der Verpackung von Fleisch mit Knochen besteht die Gefahr, daß der vorstehende Knochen während oder nach dem Aufschrumpfen der Folie auf das Verpackungsgut, beispielsweise durch Anlegen eines Vakuums an die Schlauchfolie, diese durchstoßen. Bei aus derartigen Schlauchfolien hergestellten Beuteln kommt es außerdem entscheidend auf die Festigkeit der Siegelnaht an. Wenn zum Beispiel aus einem Füllrohr ein Stück Schinken oder Fleisch in einen am unteren Ende durch eine Heißsiegelnaht verschlossenen Beutel aus einer Kunststoffolie fällt, treten in Abhängigkeit vom Gewicht erhebliche Belastungen durch den Fall des Verpackungsguts in den Beutel auf, die dazu führen können, daß die Heißsiegelnaht reißt und der Beutel sich daher am unteren Ende wieder vollständig öffnet. Auch beim späteren Vakuumieren und Schrumpfen der Beutel wird die Heißsiegelnaht extremen Belastungen ausgesetzt. Auch der Transport und die Lagerung der gefüllten Beutel stellt hohe Anforderungen an die Durchstoßfestigkeit der Folie und die Siegelnahtfestigkeit. Generell ist bei der Anwendung zu berücksichtigen, daß derartige Schlauchfolien auf einfache Weise durch Heißsiegeln verschließbar sein müssen, so daß auch dann eine hohe Siegelnahtfestigkeit erreicht wird, wenn durch Reste des Verpackungsgutes wie beispielsweise Fleischfasern, Fett, Wasser, Blut oder Hautreste gesiegelt werden muß.

Eine erhöhte Durchstoßfestigkeit von Folienhüllen zur Verpackung von Fleisch mit Knochen ist in den folgenden Schriften offenbart:

Aus der AU 199938013 A1 ist ein Beutel zur Verpackung von Fleisch mit Knochen bekannt, der eine verbesserte Durchstoßfestigkeit aufweisen soll. Dieser Beutel besteht aus einer dreischichtigen Folie, deren Oberfläche teilweise von einem zusätzlich aufgebrachten Folienstück abgedeckt ist. Das Folienmaterial des eigentlichen Beutels hat einen dreischichtigen Aufbau aus einer innenliegenden heißsiegelfähigen Schicht, einer außenliegenden Abnutzungsschicht sowie einer Kernschicht, die als Sperrschicht dient. Die Sperrschicht verhindert

den Durchtritt von Sauerstoff und ist beispielsweise aus EVOH oder Vinylidenchlorid-Copolymeren (VDC) sowie VDC-Vinylchlorid oder aus VDC-Methylacrylat oder einer Mischung dieser hergestellt. Die siegelfähige Innenschicht besteht aus einer Mischung aus einem Copolymer von Ethylen mit C₃-C₁₀ Alphaolefinen als erste Komponente mit einem Schmelzpunkt von 55 bis 90°C, wie beispielsweise Polyethylen, das unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurde. Als weitere Bestandteile der Innenschicht sind noch Ethylen-Alphaolefinpolymer mit einem Schmelzpunkt von 90 bis 100°C, wie beispielsweise ein weiteres mit Metallocen-Katalysator hergestelltes Polyethylen enthalten, sowie ein weiteres thermoplastisches Copolymer von Ethylen und wenigstens einem Alphaolefin mit einem Schmelzpunkt von 115 bis 130°C. Als weiterer möglicher Bestandteil der Innenschicht werden weitere Polymere angegeben, insbesondere Ethylen-Vinylacetatcopolymer (EVA). Die Abnutzungsschicht besteht auch aus einer Mischung nicht funktionalisierter Polyolefine, wie beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte in Mischung mit EVA. Der bereichsweise außen aufgebrachte Folienabschnitt, der die Durchstoßfestigkeit der Hülle bereichsweise erhöht, besteht im wesentlichen aus einem niedrigschmelzenden Polyolefin, beispielsweise Polyethylen, einem Polyethylen niedriger Dichte, welches mit einem Metallocen-Katalysator hergestellt wurde und einem weiteren Polyethylen niedriger Dichte.

In der Schlauchfolie gemäß AU 199938013 A1 ist nachteilig, daß ein zu verpackendes Fleischstück mit Knochen so zu orientieren ist, daß die Knochen in Richtung des bereichsweise aufgebrachten zusätzlichen Folienabschnitts weisen, um nicht den nicht verstärkten Bereich der Schlauchfolie zu durchstoßen. Weiterhin ist die Siegelfähigkeit in den Bereichen beeinträchtigt, wo der zusätzlich aufgebrachte Folienabschnitt die Dicke der übrigen Schlauchfolie vergrößert, da in diesem Bereich der Wärmedurchgang durch das zusätzlich aufgebrachte Folienstück verändert wird.

In der nicht vorveröffentlichten Anmeldung PCT/EP01/01066 wird eine mehrschichtige, bevorzugt fünfschichtige, biaxial schrumpffähig verstreckte, siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen und pastösen Lebensmitteln beschrieben, welche eine erhöhte Siegelnahtfestigkeit bereits bei niedrigeren Siegeltemperaturen sowie eine hohe Durchstoßfestigkeit aufweist. Diese Schlauchfolie besitzt eine Innenschicht aus wenigstens einem heißsiegelfähigen Copolyamid und wenigstens einem amorphen Polyamid und/oder wenigstens einem Homopolyamid und/oder wenigstens einem modifi-

zierten Polyolefin, eine mittlere Polyolefinschicht sowie eine äußere Schicht aus wenigstens einem Homopolyamid und/oder wenigstens einem Copolyamid und/oder wenigstens einem Copolymeren von Ethylenvinylalkohol und/oder einem modifizierten Polyolefin. Zwischen Innenschicht und Mittelschicht sowie Mittelschicht und Außenschicht befinden sich zwei Zwischenschichten.

Jedoch erweist sich auch diese siegelfähige Schlauchfolie noch als verbesserungsbedürftig. Es zeigt sich nämlich, daß die Heißsiegelung insbesondere bei niedrigen Temperaturen nicht funktioniert, d. h. keine dichte und mechanisch belastbare Siegelnaht erreicht wird, wenn die Innenschicht an der Stelle, an der zwecks Versiegelung erhitzt werden muß, durch anhaften- des Blut, Fleisch-, Haut- und/oder Knochenreste verunreinigt ist.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine biaxial verstreckte, schrumpffähige und siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung von Fleisch mit Knochen bereitzustellen, die neben der geringen Durchlässigkeit für Wasserdampf und Sauerstoff eine hohe Durchstoßfestigkeit bei möglichst geringer Wandstärke und zusätzlich eine gute Siegelbarkeit aufweist. Eine gute Siegelbarkeit zeichnet sich dadurch aus, daß bei möglichst niedrigen Siegeltemperaturen eine hohe Siegelnahtfestigkeit auch beim Siegeln durch Verunreinigungen erzielt wird. Weiterhin soll eine Schlauchfolie bereitgestellt werden, die sich durch eine gute Bedruckbarkeit der äußeren Oberfläche, eine gute Extrudierfähigkeit und eine leichte Öffnungsfähigkeit eines zusammengelegten Folienschlauches auszeichnet.

Auch wenn die Siegelfähigkeit von Polyolefinen bereits seit längerer Zeit bekannt ist, war es offenbar für Fleischverpackungen mit Knochen als unbedingt notwendig angesehen worden, die eigentliche Verpackungshüllen durch besondere Einrichtungen wie Verstärkungsfolien oder Doppelhüllen so auszugestalten, daß sie die notwendige Durchstoßfestigkeit gegenüber herausragenden Knochen gewährleisten bzw. sicherstellen. Bisher war noch nie in Betracht gezogen worden, für Fleischverpackungen mit Knochen mit „normalen“ Verpackungshüllen, selbst wenn diese mehrschichtig sind, auszukommen, ganz zu schweigen vom Problem der Dichtigkeit der Siegelnaht bei Verunreinigungen. Mit der Schlauchfolie gemäß der Erfindung ist es möglich, ohne aufwendige zusätzliche Verstärkungselemente eine vergleichsweise dünnen Folie mit der hohen Dichtigkeit der Siegelnaht zu vereinigen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine mindestens fünfschichtige, biaxial ver-
streckte, schrumpffähige und siegelfähige Schlauchfolie gelöst, bei der die ersten vier
Schichten, von innen nach außen gezählt, aus Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin
bestehen. Bei den Polyolefinen handelt es sich um Homopolymere von Ethylen oder Propylen
und/oder Copolymere linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen. Die modifizierten Polyole-
fine sind Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen
Alphaolefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt
Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder ent-
sprechende Ppropfcopolymere der genannten Monomere auf Polyolefine oder partiell verseifte
Ethylen/Vinylacetatcopolymere, die gegebenenfalls mit einer Alpha-Beta-ungesättigten Car-
bonsäure ppropfpolymerisiert sind und einen niedrigen Verseifungsgrad aufweisen oder deren
Mischungen. Weiterhin können die modifizierten Polyolefine modifizierte Homo- oder Co-
polymere des Ethylens und/oder Propylens und gegebenenfalls weiterer linearer Alphaolefine
mit 3 bis 8 C-Atomen sein, die Monomere aus der Gruppe der Alpha-Beta-ungesättigten Di-
carbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride,
Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgepfropft enthalten. Diese Polyolefine und/oder
modifizierten Polyolefine zeichnen sich durch Schmelztemperaturen von ca. 70 bis 130°C,
einen Schmelzindex von ca. 0,2 – 15 g/10 min. (ISO 1133) und eine Dichte von ca. 0,86 bis
0,98 g/cm³ (ISO 1183) aus. Vorzugsweise besteht die erste Schicht aus LDPE mit einem ho-
hen Anteil linearer Strukturen. Dies sind beispielsweise mit einem Metallocen-Katalysator
hergestellte Polyethylene niedriger Dichte. Diese LDPE werden auch als Metallocen-LLDPE
oder mLLDPE bezeichnet. Die dritte Schicht besteht bevorzugt aus Polyethylen oder Poly-
propylen und/oder Copolymeren von linearen Alphaolefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, vorzugs-
weise aus linearem Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen-
Homopolymerisat, Polypropylen-Block- und Polypropylen-Random-Copolymerisat. Die erste
Schicht hat eine Wandstärke zwischen 5 und 20 µm, die dritte Schicht zwischen 5 und 30 µm.
Die zweite und die vierte Schicht haben jeweils eine Wandstärke zwischen 3 und 25 µm.

Auf die ersten vier Schichten aus Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin folgen minde-
stens eine oder mehrere weitere Schichten, die der Folie sowohl Festigkeit und Barriereeigen-
schaften gegen Gase verleihen als auch gegen mechanische Beschädigungen von außen schüt-
zen.

Als Polymere für die Gasbarriere kommen bevorzugt Polyvinylidenchlorid-Copolymere, Polyamide oder Mischungen von Polyamiden, Ethylenvinylalkohol-Copolymere oder Mischungen aus Polyamiden und Ethylenvinylalkohol in Frage.

Polyvinylidenchlorid-Copolymere bestehen aus den Monomeren Vinylidenchlorid und Vinylchlorid und/oder Methylacrylat, wobei der Anteil an Vinylidenchlorid mindestens 50 % beträgt.

Bei den Polyamiden handelt es sich um bekannte Homo- und Copolyamide, die aus entsprechenden Monomeren wie z.B. Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecansäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Octamethyldiamin und Xylyldiamin hergestellt werden können. Bevorzugte Homo- und Copolyamide sind Polyamid 6, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid MXD6, Polyamid 6/66, Polyamid 6/12 und Polyamid 6I/6T

Die Ethylenvinylalkohol-Copolymere werden durch Verseifung von Copolymeren des Ethylens mit Vinylacetat hergestellt. Im allgemeinen liegt der Ethylen-Anteil in den Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren zwischen 27 und 48 Mol%. Für die Gasbarriereschicht werden Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere bevorzugt, deren Ethylen-Anteil zwischen 34 und 48 Mol% beträgt.

Die Wandstärken der Gasbarriereschichten betragen im Falle von Polyvinylidenchlorid-Copolymeren oder Ethylenvinylalkohol-Copolymeren 2 bis 12 μm , im Falle von Polyamid oder Mischungen von Polyamid mit Ethylenvinylalkohol 7 bis 30 μm .

Zum Schutz gegen mechanische Beschädigungen von außen können auf die Gasbarriereschicht oder -schichten eine oder mehrere Schichten aus Polyolefin und/oder modifizierten Polyolefinen folgen.

Bei den Polyolefinen handelt es sich um Homopolymere von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymere linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen. Die modifizierten Polyolefine sind Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alphaolefi-

nen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder entsprechende Pfropfcopolymere der genannten Monomere auf Polyolefine oder partiell verseifte Ethylen/Vinylacetatcopolymere, die gegebenenfalls mit einer Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäure pfropfpolymerisiert sind und einen niedrigen Verseifungsgrad aufweisen oder deren Mischungen. Weiterhin können die modifizierten Polyolefine modifizierte Homo- oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens und gegebenenfalls weiterer linearer Alphaolefine mit 3 bis 8 C-Atomen sein, die Monomere aus der Gruppe der Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgefropft enthalten.

Die Wandstärke der äußeren Schutzschicht oder -schichten liegen zwischen 4 und 25 µm.

Als Beispiele für mögliche Schichtaufbauten seien die folgenden Strukturen genannt, wobei die Buchstaben und Zahlen die folgende Bedeutung haben:

- A: Mischung aus Polyolefin und modifiziertem Polyolefin
- B: Modifiziertes Polyolefin
- C: Polyolefin
- D: Polyamid
- E: Ethylenvinylalkohol
- F: Mischung aus Polyamid und Ethylenvinylalkohol
- G: Polyvinylidenchlorid-Copolymer

Die Zahlenindizes 1,2..... bezeichnen mehrere Schichten aus der gleichen Rohstoffklasse.

Fünfschichtiger Aufbau:

AB₁CB₂D; AB₁CB₂E; AB₁CB₂F; B₁B₂CB₃G; C₁B₁C₂B₂D

Sechsschichtiger Aufbau:

AB₁CB₂ED; B₁B₂CB₃EB₄; C₁C₂C₃BFA; B₁C₁C₂B₂GA

Siebenschichtiger Aufbau:

$C_1B_1C_2B_1D_1ED_2$; $AB_1CB_2D_1D_2D_1$; $B_1C_1C_2B_2D_1GD_2$; $C_1A_1C_2A_2EBC_3$; $B_1B_2CB_3EDB_4$;
 $C_1A_1C_2A_2GBC_3$

Achtschichtiger Aufbau:

$AB_1CB_2D_1ED_2B_3$; $C_1B_1C_2B_1D_1D_2D_1A$; $B_1A_1C_1A_2DEB_2C_2$

Neunschichtiger Aufbau:

$C_1B_1C_2B_2D_1ED_2B_3C_3$; $AB_1C_1B_1D_1D_2D_1B_2C_2$

Die Schlauchfolien können zusätzlich Hilfsstoffe wie beispielsweise Antiblockmittel, Stabilisatoren, Antistatika oder Gleitmittel enthalten. Solche Hilfsstoffe werden gewöhnlich in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Überdies läßt sich die Folie durch Zugabe von Pigmenten oder Pigmentmischungen einfärben.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien werden durch Coextrusion hergestellt, wobei das Material einer jeden Schicht in einem Extruder plastifiziert und homogenisiert wird, so daß bei unterschiedlichen Schichten insgesamt mindestens fünf Extruder erforderlich sind. Das Primärrohr wird von einem Mehrschichtextrusionskopf gebildet, dem die Schmelzeströme einzeln zugeführt werden, nämlich entsprechend den gewünschten Verhältnissen der Schichtdicken. Das Primärrohr wird anschließend biaxial verstreckt und gegebenenfalls thermofixiert. Die Thermofixierung ist eine Behandlung im Anschluß an die Verstreckung, wodurch die beim Verstrecken erzielte Molekularorientierung stabilisiert wird.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien weisen Gesamtwandstärken im Bereich von 30 bis 120 μm , vorzugsweise 40 bis 100 μm auf.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen erläutert:

Die mechanischen und anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schlauchfolien wurden hinsichtlich der Siegelnahtfestigkeiten und der Schädigungsarbeit im Durchstoßversuch bestimmt. Die relative Schädigungsarbeit ist der Quotient der Schädigungsarbeit durch die Wandstärke.

Für die Bestimmung der Siegelnahtfestigkeiten wurden die jeweiligen Schlauchfolien quer zur Laufrichtung innenseitig mit einem Laborschweißgerät SGPE 20 der Firma W. Kopp Verpackungsmaschinen verschweißt. Dabei betrug die Temperatur des Siegelbalkens 100 bis 140°C, die Dauer der Siegelung 1 s. Aus den verschweißten Schlauchfolien wurden 25 mm breite Streifenproben entnommen, so daß die Schweißnaht quer zur Längsrichtung des Streifens lag. Diese Streifenproben wurden auf einer Zugprüfmaschine der Firma Instron mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 500 mm/min bis zum Bruch der Schweißnaht auseinandergezogen. Die dabei erreichte Maximalkraft wird als Siegelnahtfestigkeit bezeichnet.

Um den Einfluß von Verunreinigungen auf der Innenseite der Schlauchfolie auf die Siegelnahtfestigkeit zu bewerten, wurde frisches Rindfleisch in Scheiben geschnitten, in die Schlauchfolie eingelegt und manuell für einige Sekunden gegen beide gegenüberliegenden Innenseiten der Schlauchfolie gepreßt. Dabei wurde bei jedem Versuch eine neue, unmittelbar vor dem Einlegen in die Schlauchfolie geschnittene Scheibe Rindfleisch verwendet. Das Fleischstück wurde anschließend entnommen und die Heißsiegelung durchgeführt.

Die Bestimmung der Schädigungsarbeit erfolgte in Anlehnung an DIN 53 373, wobei jedoch abweichend als Stoßkörper ein gehärteter Zylinderstift Form A mit 3 mm Durchmesser entsprechend DIN EN 28 734 eingesetzt wurde und die Prüfgeschwindigkeit 500 mm/min betrug.

Beispiel 1:

Eine erfindungsgemäße neunschichtige Schlauchfolie wurde durch Plastifizieren und Homogenisieren der einzelnen Polymeren der unterschiedlichen Schichten in neun Extrudern hergestellt. Dabei wurden die neun Schmelzeströme entsprechend den gewünschten Einzelwandstärkenverhältnissen in einem Neunschichtextrusionskopf zusammengeführt und zu einem Primärrohr ausgeformt. Dieses Primärrohr hatte einen Durchmesser von 73 mm und eine mittlere Gesamtwandstärke von 0,75 mm. Dieses Primärrohr wurde anschließend biaxial verstreckt und thermofixiert. Zur Verstreckung wurde das Primärrohr per Infrarotstrahlung auf 119°C aufgeheizt und mit einem Flächenreckverhältnis von 9,6 verstreckt. Der biaxial verstreckte Schlauch wurde thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt, die mittlere Gesamtwandstärke dieses Schlauches betrug 85 µm, die Liegebreite 380 mm.

Die Schichten des so hergestellten neunschichtigen Folienschlauches weisen die folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken auf:

1. Schicht (Innenschicht)	Polyethylen (mLLDPE), Luflexen 18PFFX der Firma Basell, 10 µm
2. Schicht	Modifiziertes Polyethylen, Surlyn 1652 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 5 µm
3. Schicht	Polyethylen (LLDPE), Dowlex 2049E der Firma DOW Chemical Company, 15 µm
4. Schicht	Modifiziertes Polyethylen, Admer NF 478 E der Firma Mitsui Chemicals Inc., 5 µm
5. Schicht	Polyamid 6/66, Ultramid C 35 der Fa. BASF AG, 13 µm
6. Schicht	Ethylenvinylalkohol-Copolymer, Soarnol AT 4406 der Fa. Nippon Gohsei, 4 µm
7. Schicht	Polyamid 6/66, Ultramid C 35 der Fa. BASF AG, 13 µm
8. Schicht	Modifiziertes Polyethylen, Admer NF 478 E der Firma Mitsui Chemicals Inc., 5 µm
9. Schicht (Außenschicht)	Modifiziertes Polyethylen (EVA), Escorene FL 00218 der Fa. Exxon Mobil Chemical, 15 µm

Luflexen 18PFFX hat folgende Eigenschaften:

Dichte 0,921 g/cm³

Schmelzindex 1,0 g/10 min

Schmelzpunkt 118°C

Die ermittelten Siegelnahtfestigkeiten betrugen:

Siegeltemperatur (°C)	Siegelnahtfestigkeit Ohne Verunreinigung (N/25 mm)	Siegelnahtfestigkeit mit Verunreinigung (N/25 mm)
140	106	56
120	94	47
100	88	14

Die Schädigungsarbeit betrug 890 mJ, die relative Schädigungsarbeit 10,5 J/mm.

Beispiel 2:

Ein fünfschichtiger Folienschlauch wurde durch Plastifizieren und Homogenisieren der einzelnen Polymeren für die unterschiedlichen Schichten in fünf Extrudern hergestellt. Die fünf Schmelzeströme wurden entsprechend den gewünschten Einzelwandstärkenverhältnissen in einem Fünfschichtextrusionskopf zusammengeführt und zu einem Primärrohr ausgeformt, biaxial verstreckt und thermofixiert. Das zunächst hergestellte Primärrohr hatte einen Durchmesser von 66 mm und eine mittlere Gesamtwandstärke von 0,63 mm. Es wurde mit Infrarotstrahlung auf 113°C aufgeheizt und mit einem Flächenreckverhältnis von 9,6 verstreckt. Der biaxial verstreckte Schlauch wurde thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt. Die mittlere Gesamtwandstärke des Schlauches betrug 70 µm, die Liegebreite 352 mm.

Die Schichten des fertigen Schlauches bestehen aus den folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken:

1. Schicht (Innenschicht)	Modifiziertes Polyethylen, Surlyn 1705 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 11 µm
2. Schicht	Modifiziertes Polyethylen (EAA), Primarcor 1320 der Firma Dow Chemical, 7 µm
3. Schicht	Polyethylen (LDPE), Lupolen 1804 H der Firma Basell, 15µm
4. Schicht	Modifiziertes Polyethylen, Surlyn 1652 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 7µm
5. Schicht (Außenschicht)	Polyamid 6, Durethan B40F der Bayer AG, 30 µm

Surlyn 1705 hat folgende Eigenschaften:

Dichte 0,95 g/cm³

Schmelzindex 5,5 g/10 min

Schmelzpunkt 87°C

Folgende Siegelnahtfestigkeiten wurden ermittelt:

Siegeltemperatur (°C)	Siegelnahftfestigkeit Ohne Verunreinigung (N/25 mm)	Siegelnahftfestigkeit mit Verunreinigung (N/25 mm)
140	56	27
120	56	20
100	46	11

Die Schädigungsarbeit betrug 720 mJ, die relative Schädigungsarbeit 10,3 J/mm.

Vergleichsbeispiel 1:

Diese fünfschichtige Schlauchfolie wurde entsprechend Beispiel 2 hergestellt, wobei die Außenschicht, Kernschicht und Zwischenschichten identisch sind, die Innenschicht jedoch einen großen Anteil Polyamid enthielt.

Die Schichten des fertigen Schlauches weisen die folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken auf:

1. Schicht (Innenschicht)	Mischung aus 90 % Polyamid 6/12, Grilon CF6S der Firma EMS-Chemie mit 10 % Ionomerharz, Surlyn 1652 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 11 µm
2. Schicht	Modifiziertes Polyethylen (EAA), Primarcor 1320 der Firma Dow Chemical, 7 µm
3. Schicht	Polyethylen (LDPE), Lupolen 1804 H der Firma Basell, 15µm
4. Schicht	Modifiziertes Polyethylen, Surlyn 1652 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 7µm
5. Schicht (Außenschicht)	Polyamid 6, Durethan B40F der Bayer AG, 30 µm

Die ermittelten Siegelnahftfestigkeiten betrugen:

Siegeltemperatur (°C)	Siegelnahftfestigkeit Ohne Verunreinigung (N/25 mm)	Siegelnahftfestigkeit mit Verunreinigung (N/25 mm)
----------------------------------	--	---

140	100	3
120	92	2
100	0	0

Die Schädigungsarbeit betrug 630 mJ, die relative Schädigungsarbeit 9,0 J/mm.

Vergleichsbeispiel 2:

Handelsübliche Boneguard Beutel, Cryovac TBG der Firma Sealed Air Corporation, bilden ein Beispiel für Beutel zum Verpacken von Fleisch mit Knochen gemäß dem Stand der Technik. Diese Beutel sind zur Verstärkung auf beiden Außenseiten mit einer Verstärkungsfolie versehen, die eine Wandstärke von 130 µm aufweist und aufgeklebt ist. Das Beutelmateriale selbst weist eine Wandstärke von nur 60 µm auf, so daß in dem Bereich, in dem die Verstärkungsfolien aufgeklebt sind, eine Gesamtstärke von 190 µm gebildet wird. In diesem Bereich wurde der Durchstoßversuch zur Bestimmung der Schädigungsarbeit vorgenommen.

Die Siegelnaht wurde in dem Bereich gesetzt, wo sich keine zusätzliche Verstärkungsfolie auf dem Beutel befindet, und folgende Werte wurden ermittelt:

Siegeltemperatur (°C)	Siegelnahtfestigkeit Ohne Verunreinigung (N/25 mm)	Siegelnahtfestigkeit mit Verunreinigung (N/25 mm)
140	36	16
120	35	9
100	20	0

Die Schädigungsarbeit betrug 710 mJ, die relative Schädigungsarbeit 3,7 J/mm.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien gemäß Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 ergeben bereits bei einer Siegeltemperatur von nur 100°C ohne Verunreinigungen hohe Siegelnahtfestigkeiten von 88 bzw. 46 N/25 mm, während sich die Folie aus Vergleichsbeispiel 1 nicht bei dieser Temperatur versiegeln ließ und die Folie gemäß Vergleichsbeispiel 2 nur eine Siegelnahtfe-

stigkeit von 20 N/25 mm erreichte. Bei der Siegelung durch Verunreinigungen hindurch bei 100°C erreichten nur die erfindungsgemäßen Schlauchfolien für die praktische Anwendung akzeptable Siegelnahtfestigkeiten von 14 bzw. 11 N/25 mm, während sich die Schlauchfolie beider Vergleichsversuche bei dieser Temperatur nicht mehr verschweißen ließen.

Zusammenfassend zeigen die Beispiele, daß nur die erfindungsgemäßen Schlauchfolien gleichzeitig eine gute Durchstoßfestigkeit und eine gute Siegel- bzw. Schweißbarkeit ohne und auch mit Verunreinigungen in sich vereinen, was sich in einer relativen Schädigungsarbeit von mehr als 10 J/mm und einer hohen Siegelnahtfestigkeit schon bei Siegeltemperaturen von 100 und 120°C zeigt.

Ansprüche:

1. Mindestens fünfschichtige, biaxial verstreckte, schrumpffähige und siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten vier Schichten, von innen nach außen gezählt, aus jeweils wenigstens einem Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin bestehen und daß auf diese Schichten eine Schicht oder mehrere Schichten auf Basis Polyvinylidenchlorid-Copolymer und/oder Polyamid und/oder Ethylenvinylalkohol-Copolymer und/oder Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin folgen.
2. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht aus Homopolymeren von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymeren linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen besteht.
3. Schlauchfolie nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine der ersten Schicht vorzugsweise aus linearem Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen-Homopolymerisaten, Polypropylen-Block- und Polypropylen-Random-Copolymerisaten bestehen.
4. Schlauchfolie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht aus wenigstens einem Polyethylen besteht, welches unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators hergestellt wurde.
5. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht modifizierte Polyolefine enthält, die Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester, und/oder Pfropfcopolymerisate von Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide, auf Polyolefine oder Polyolefin-Copolymere sind.

6. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht aus einem Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin mit einem Schmelzpunkt von 70 – 130°C, einer Dichte von 0,86 – 0,98 g/cm³ und einem Schmelzindex von 0,2 – 15 g/10 min besteht.
7. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte Schicht aus Homopolymeren von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymeren linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen besteht.
8. Schlauchfolie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine der dritten Schicht vorzugsweise aus linearem Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen-Homopolymerisaten, Polypropylen-Block- und Polypropylen-Random-Copolymerisaten bestehen.
9. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite und vierte Schicht aus Polyolefinen und/oder modifizierten Polyolefinen bestehen.
10. Schlauchfolie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine Homopolymere von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymere linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen sind.
11. Schlauchfolie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Polyolefine Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester, und/oder Pfropfcopolymerisate von Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide, auf Polyolefine oder Polyolefin-Copolymere sind.
12. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, oder eine der Schichten, die den ersten vier Schichten folgen, aus Polyvinyliden-Copolymer be-

steht, das aus den Monomeren Vinylidenchlorid und Vinylchlorid und/oder Methacrylat aufgebaut ist, wobei der Anteil an Vinylidenchlorid mindestens 50 % beträgt.

13. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, oder eine oder mehrere der Schichten, die den ersten vier Schichten folgen, aus einem Homopolyamid und/oder einem Copolyamid oder Mischungen dieser Polyamide besteht, welche aus Monomeren hergestellt sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecansäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Octamethyldiamin und Xylyldiamin.
14. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, oder eine der Schichten, die den ersten vier Schichten folgen, aus Ethylenvinylalkohol-Copolymer besteht, dadurch gekennzeichnet, daß der Ethylen-Anteil zwischen 27 und 48 Mol%, bevorzugt zwischen 34 und 48 Mol% beträgt.
15. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, oder eine der Schichten, die den ersten vier Schichten folgen, aus Mischungen von Ethylenvinylalkohol-Copolymer gemäß Anspruch 14 und Polyamid gemäß Anspruch 13 besteht.
16. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, oder eine oder mehrere der Schichten, die den ersten vier Schichten folgen, aus einem Polyolefin und/oder einem modifizierten Polyolefin oder Mischungen dieser Polymere untereinander besteht.
17. Schlauchfolie nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine Homopolymere von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymere linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen sind.

18. Schlauchfolie nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Polyolefine Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester, und/oder Pfropfcopolymerisate von Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säueester, Säureamide oder Säureimide, auf Polyolefine oder Polyolefin-Copolymere sind.
19. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie coextrudiert und biaxial verstreckt ist.
20. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie coextrudiert, biaxial verstreckt und anschließend thermofixiert ist.
21. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Wandstärke von 30 bis 120 µm, vorzugsweise 40 bis 100 µm aufweist.
22. Verwendung der Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln.
23. Beutel, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 21 durch Verschweißen oder Siegeln der Innenschicht mit sich selbst hergestellt ist.
24. Verwendung eines nach Anspruch 23 hergestellten Beutels zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.	PC. No. 02/07498
-------------------------	------------------

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B32B27/32 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B32B A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 314 749 A (SHAH GAUTAM P) 24 May 1994 (1994-05-24) figure 2 column 1, line 8 - line 10 column 1, line 61 - column 2, line 7 column 4, line 35 - column 5, line 14 column 6, line 12 - line 15	1-21
A	DE 43 39 337 A (BECKER & CO NATURINWERK) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application claims	22-24

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2003

Date of mailing of the international search report

13/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jonge, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02 07498

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL BOX

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-11 (in part), 16-18, 19-24 (in part)

film according to Claim 1 with an outer layer of (modified) polyolefin.

2. Claims 1-11 (in part), 12, 19-24 (in part)

film according to Claim 1 with an outer layer of polyvinylidene chloride.

3. Claims 1-11 (in part), 13, 15 (in part), 19-24 (in part)

film according to Claim 1 with an outer layer of polyamide.

4. Claims 1-11 (in part), 14, 15 (in part), 19-24 (in part)

film according to Claim 1 with an outer layer of ethylene vinyl alcohol copolymer.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No
PCT, LI 02/07498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5314749	A	24-05-1994	AU 651817 B2 04-08-1994
		AU 7518491 A	05-12-1991
		CA 2041351 A1	26-11-1991
		NZ 237840 A	26-05-1993
DE 4339337	A	24-05-1995	DE 4339337 A1 24-05-1995
		AT 204430 T	15-09-2001
		BR 9405983 A	06-02-1996
		CA 2153070 A1	26-05-1995
		DE 59409838 D1	27-09-2001
		DK 682476 T3	01-10-2001
		WO 9513707 A1	26-05-1995
		EP 0682476 A1	22-11-1995
		ES 2080041 T1	01-02-1996
		GR 95300076 T1	31-01-1996
		HK 1009922 A1	08-03-2002
		JP 8505781 T	25-06-1996
		PT 682476 T	30-01-2002
		US 5612104 A	18-03-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen

PCT/EP 02/07498

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/32 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 314 749 A (SHAH GAUTAM P) 24. Mai 1994 (1994-05-24) Abbildung 2 Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 10 Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 7 Spalte 4, Zeile 35 - Spalte 5, Zeile 14 Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 15 ---	1-21
A	DE 43 39 337 A (BECKER & CO NATURINWERK) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	22-24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jonge, S

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-11 (teilweise), 16 - 18, 19 - 24 (teilweise)

Folie gemäss Anspruch 1 mit einer Aussenschicht aus (modifiziertem) Polyolefin.

2. Ansprüche: 1-11 (teilweise), 12, 19 - 24 (teilweise)

Folie gemäss Anspruch 1 mit einer Aussenschicht aus Polyvinylidenchlorid-Copolymer

3. Ansprüche: 1-11 (teilweise), 13, 15 (teilweise),
19 - 24 (teilweise)

Folie gemäss Anspruch 1 mit einer Aussenschicht aus Polyamid

4. Ansprüche: 1-11 (teilweise), 14, 15 (teilweise),
19 - 24 (teilweise)

Folie gemäss Anspruch 1 mit einer Aussenschicht aus Ethylenvinylalkohol-Copolymer

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern es Aktenzeichen

PCT/EP 02/07498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5314749	A	24-05-1994	AU	651817 B2	04-08-1994
			AU	7518491 A	05-12-1991
			CA	2041351 A1	26-11-1991
			NZ	237840 A	26-05-1993
DE 4339337	A	24-05-1995	DE	4339337 A1	24-05-1995
			AT	204430 T	15-09-2001
			BR	9405983 A	06-02-1996
			CA	2153070 A1	26-05-1995
			DE	59409838 D1	27-09-2001
			DK	682476 T3	01-10-2001
			WO	9513707 A1	26-05-1995
			EP	0682476 A1	22-11-1995
			ES	2080041 T1	01-02-1996
			GR	95300076 T1	31-01-1996
			HK	1009922 A1	08-03-2002
			JP	8505781 T	25-06-1996
			PT	682476 T	30-01-2002
			US	5612104 A	18-03-1997