

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06.05.2005**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.12.2006**
(Věstník č. 12/2006)

(21) Číslo dokumentu:

2005-291

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

A22C 13/00

(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Cutisin, s. r. o., Jilemnice, CZ

(72) Původce:

Pavlinec Juraj Ing., Bratislava, SK

Ganzer Tibor Ing., Komárno, SK

(74) Zástupce:

Patentservis Praha, a. s., Jivenská 1, Praha, 14000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Uditelný plochý nebo tubulární potravinový
obal nebo fólie s nízkou propustností vodní
páry pro balení potravin**

(57) Anotace:

Řešení se týká uditelného plochého nebo tubulárního potravinového obalu nebo fólie, který je vytvořen z homogenní plastové taveniny ze směsi plastů, obsahující polyamid, blokový kopolymer polyether-ester a ionomer Na, přičemž tato směs vykazuje: podíl polyamidu od 45 do 94 % hmotn., podíl blokového kopolymeru polyether-ester od 5 do 45 % hmotn., a podíl ionomeru od 1 do 10 % hmotn. Řešení se dále týká použití potravinového obalu nebo fólie pro výrobu zauzených masných výrobků uzených přírodním nebo tekutým kouřem, kde tento obal nebo fólie vykazuje při tloušťce stěny maximálně 25 μm propustnost pro vodní páru menší než 120 $\text{g/m}^2 \cdot 24$ hod při 25 °C.

CZ 2005 - 291 A3

**Uditelný plochý nebo tubulární potravinový obal nebo fólie
s nízkou propustností vodní páry pro balení potravin**

Oblast techniky

Předložený vynález se týká uditelných plochých nebo tubulárních potravinových obalů nebo fólií pro balení potravin, jako například obalů uzenin, smrštitelných sáčků nebo podobných, na polymerní bázi, které jsou vyrobeny především vytlačovacím postupem z homogenní plastové taveniny směsi obsahující polyamid, ionomer Na a poly-ether-ester blok kopolymer.

Dosavadní stav techniky

Pro potravinářské výrobky, zejména uzenářské výrobky, se již tradičně používají přírodní obaly ze střívek jatečných zvířat. Tyto přírodní obaly však představují nedostatkový produkt a mohou podléhat bakteriální infekci, proto je snaha stále vyvíjet nové syntetické analogy k těmto přírodním obalům, které by bylo možno vyrábět jednoduchou technologií, zejména vytlačováním.

Dokument DE 199 42 835 A1 uvádí obal pro uzeniny z plastového materiálu, např. měkkého plastového materiálu z nízkotlakého polyethylenu, který je prostupný pro plyny a kyslík. Obalový materiál popsáný v DE 199 42 835 A1 má být uditelný a současně vykazovat dostatečně vysokou pevnost.

DE 35 26 394 A1 popisuje obal syrových uzenin, který má být vyroben z materiálu tvarovaného v podélném směru do

hadice, bez pojiv, z neorientovaného vláknitého rouna vyrobeného pod tryskou z nejméně jednoho polyamidu. Obal syrových uzenin má být uditelný. Přitom je v tomto dokumentu odkázáno také na DE 30 29 028 A1, který přináší plastové obaly zesílené vláknitým rounem, které mají být uditelné. Zde používané vláknité rouno může být vytvořeno na bázi polyamidu. Zvláště vhodná jsou vláknitá rouna na bázi polyamidu a polypropylénu. Tato vláknitá rouna jsou impregnována povrstvovacími roztoky. Jako povrstvovací materiál jsou opět vhodné podle DE 30 290 28 A1 všechny filmotvorné polymery, které jsou nanесeny jako prášky a následně teplem roztaveny na film nebo nanášeny jako povrstvení ve formě roztoku v tavenině, suspenze nebo disperze a navazujícím sušením může být tvořen film. Přitom by byly jako povrstvovací materiály vhodné mimo jiné molekulární disperze nebo koloidní roztoky, případně suspenze různých polymerů, jako například polyvinylalkoholu, samotných nebo ve směsích.

Dokument DE 42 20 957 A1 přichází s obaly s ohebným nosným materiálem z přírodních nebo chemických vláken, který je opatřen lehčenou vrstvou. Jako povrstvovací materiál má zde najít použití plně zmýdelněný polyvinylalkohol. Pěna na tomto základě je vodotěsná, nepropustná pro kyslík, dusík a CO₂, v podstatě neprostupná. Pouze vodní pára by mohla regulovaně procházet lehčenou vrstvou z plně zmýdelněného polyvinylalkoholu. Plně zmýdelněný polyvinylalkohol je proto vhodný pro obaly uzenin, zvláště pro syrové uzeniny. Také je myslitelná kombinace polyvinylalkoholu s jinými plastovými disperzemi.

Tím jsou ze stavu techniky známé uditelné obaly potravin na bázi polyamidů s polyvinylalkoholem. Tyto známé

uditelné obaly na polyamidové bázi musí ale zase obsahovat vláknité rouno, síť nebo jiný nosný, případně výztužný materiál, na který je pak nanášeno povrstvení. Takové známé uditelné obaly uzenin nemohou být vyráběny ve velkém měřítku. Nejsou navíc vhodné pro strojové zpracování například ve velkých masokombinátech kvůli své malé tuhosti, a tím menší řasitelnosti, jakož i kvůli všeobecně neuspokojivé tvarové stabilitě.

Patentový spis US 6 406 797 B1 popisuje druh balicí fólie se třemi vrstvami. Tato balicí fólie obsahuje vodorozpustnou polymerní fólii, která je vhodná k balení agresivních materiálů. Agresivní nebo nebezpečné materiály (například čisticí prostředky, mýdla, pesticidy, hnojiva) jsou baleny do dávkovacích přípravků, jako jsou lahve z vysokohustotního PE, nebo do jiných schránek/nádob. Poté, co je jejich chemický obsah spotřebován, musí být odstraněny ekologickou cestou. To může být technicky obtížné a drahé. Proto má být nalezena polymerní fólie, která bere v úvahu ekologické a bezpečnostní zájmy a může uložit jednoduchým a účinným způsobem agresivní nebo možná nebezpečné chemikálie. Zde je navržena koextrudovaná fólie, která a) vykazuje vnější vrstvu, zahrnující plně hydrolyzovaný polyvinylalkohol, částečně hydrolyzovaný polyvinylalkohol a polyetylénoxid, zahrnující skupiny vybraných materiálů, b) zahrnuje mezivrstvu, vybranou z těchto skupin materiálů, a c) vykazuje vnitřní vrstvu, zahrnující materiál vybraný ze skupiny obsahující akrylátový kopolymer, styren-maleinahydridový kopolymer, blokový kopolymer polyéter-blokamid a polyetyloxazolin.

Dokument WO 00/75220 popisuje fólii či obal z termoplastického polymeru (polyamidu) majícího polyetherové

řetězce, kde tyto fólie jsou propustné pro vodní páru, přičemž propustnost pro vodní páru činí minimálně 150 g/m².24 hod.

Další skupina řešení známých ze stavu techniky uvádí potravinové obaly či fólie obsahující polyamidy a ionomerní pryskyřice.

Dokument EP 0 252 597 A2 popisuje uditelný potravinový obal, který je vytvořen z polyamidové pryskyřice, výhodně ve směsi s olefinovým polymerem, a z 2 až 20 % aditiva, přičemž olefinový polymer je výhodně tvořen ionomerní pryskyřicí a aditivum výhodně zahrnuje glycerol, polyoxyethylen sorbitan monooleát nebo glycerol monostearát. Toto aditivum je kompatibilní s polymerními složkami, rozpouští se ve vodě a/nebo oleji a při teplotách v rozmezí 70 až 95 °C je v kapalném stavu, což v podmínkách následného zahřátí obalu může vést k potivosti vnitřního i vnějšího povrchu obalu, čímž se obal stává těžko propustným pro vodní páru a plyn, což vede ke zhoršení mechanických vlastností potravinového obalu.

Dokument EP 0 797 918 A1 popisuje obal pro uzení a skladování potravin, který má alespoň jednu vrstvu z polyamidové pryskyřice a alespoň jednu vrstvu z modifikovaného polyolefinu, přičemž tento polyolefin může být tvořen ionomerní pryskyřicí, jak je patrné ze str. 3, řádku 29 tohoto dokumentu.

Následující dokument RU 2 113 125 C1 se rovněž týká fólie pro potravinové produkty, která obsahuje směs polyamidů, kopolymer s olefinovými jednotkami a ionomerní

pryskyřici, přičemž tyto fólie mají sníženou propustnost pro vodní páru a kyslík.

Ve stavu techniky jsou dále popsána řešení, která uvádějí polymerní směsi obsahující polyamid a blokový polymer či kopolymer.

Dokumenty WO 96/17003 a JP 8-283432 charakterizují fólie obsahující polyamidové bloky a polyetherové bloky.

Polymerní směs podle DE 103 23 417 B3 obsahuje kromě polyamidu a polyether blok amidu PEBAX ještě polyvinylalkohol. Tato směs je rovněž vhodná pro uditelné obaly nebo potravinové fólie, např. pro salámy. Tyto obaly a fólie mají vysokou propustnost pro vodní páru, alespoň $1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hod.}$

Dokument US 2004/0047951 A1 se týká uditelného obalu, který obsahuje polyamidy nebo směs polyamidů a polymer mající polyamidové bloky a polyetherové bloky. Tento obal má tloušťku 15 až 45 μm a propustnost pro vodní páru větší než $200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hod.}$

Dokument US 2003/00551181 A1 charakterizuje uditelné fólie obsahující polyamid a blokový kopoly-ether-ester, přičemž tyto fólie vykazují vynikající propustnost pro vodní páru při vysokých teplotách. Vlastnosti těchto fólií jsou pak patrné z tabulek uváděných v tomto spisu, ze kterých je patrné, že tyto fólie vykazují propustnost pro vodní páru na úrovni 642 až 1016 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ hod}$ při 38 °C.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu je tedy poskytnout potravinový obal nebo fólii pro balení potravin mající nízkou propustnost pro vodní páru, který by zaručil minimální ztrátu hmotnosti zabalených potravin během uzení, tepelných úprav a skladování. Zároveň však tento obal či fólie musí mít vysokou propustnost pro kouř, a tím i dobrou uditelnost. Dále tento obal nebo fólie musí být dostatečně pevný a tuhý, aby byl strojově zpracovatelný.

Tento úkol je vyřešen uditelným plochým nebo tubulárním potravinovým obalem nebo fólií pro balení potravin, podle předloženého vynálezu, který je vytvořen z homogenní plastové taveniny ze směsi plastů, obsahující polyamid, poly-ether-ester blok kopolymer a ionomer Na, přičemž tato směs vykazuje:

- podíl polyamidu od 45 do 94 % hmotn.
- podíl poly-ether-ester blok kopolymeru od 5 do 45 % hmotn.
- podíl ionomeru Na od 1 do 10 % hmotn.

Tato směs plastů složená ze 45 až 94 % hmotn. polyamidu, 5 až 45 % hmotn. poly-ether-ester blok kopolymeru a 1 až 10 % hmotn. ionomeru Na, umožňuje především zvláště dobrou výrobu uditelných plochých nebo hadicových potravinových obalů nebo fólií vytlačovacím postupem, které vyhovují především všem požadavkům na uditelné obaly uzenin, jako jsou například párky nebo salámy. Přitom je u obalu uzenin nebo potravinové obalové fólie dosaženo minimální propustnosti pro vodní páru a maximální pro kouř, přičemž právě propustnost pro kouř je pro proces uzení významná. Zároveň je dosaženo co nejvyšší tuhosti, která je

rozhodující pro dobrý proces řasení. Tyto uzenářské obaly nebo potravinové fólie rovněž mají dobrou tvarovou stabilitu požadovanou pro optimální plnicí proces. Dále vykazují malou přilnavost k uzenářské směsi a dobrou schopnost loupání. U potravinové fólie nebo uzenářského obalu podle předloženého vynálezu se v neposlední řadě také dosahuje vysoké barvitelnosti povrchu, která vytváří typický optický vzhledový obraz uzenin.

Ve výhodném provedení podle vynálezu, pak podíl jednotlivých složek ve směsi plastů činí 50 až 75 % hmotn. polyamidu, 15 až 30 % hmotn. poly-ether-ester blok kopolymeru a 4 až 8 % hmotn. ionomeru Na, přičemž polyamid je výhodně vybrán ze skupiny zahrnující: polykaprolaktam PA6, polyhexametylenadipamin PA66, kopolymer PA6/66, nebo směsi těchto polyamidů.

V dalším výhodném provedení má uditelný plochý nebo tubulární potravinový obal či fólie pouze jednu vrstvu.

Předložený vynález dále umožňuje připravit potravinový obal či fólii s tloušťkou stěny 5 až 62 μm , přičemž vytlačovacím postupem jsou zvláště dobře vyrobitelné tloušťky fólie 10 až 40 μm při kalibrech/průměru až 150 mm. Ve výhodném provedení pak tento obal či fólie vykazuje při tloušťce stěny 15 až 40 μm nízkou propustnost pro vodní páru, maximálně 120 g/m². 24 hod při 25 °C.

Předložený vynález se dále rovněž týká použití potravinového obalu nebo fólie pro výrobu zauzených masných výrobků uzených přírodním nebo tekutým kouřem, přičemž tento obal nebo fólie vykazuje při tloušťce stěny maximálně 25 μm

propustnost pro vodní páru menší než 120 g/m^2 . 24 hod při 25°C .

Další detaily obalů a fólií podle předloženého vynálezu, tak jako i výhody z nich vyplývající, jsou patrné z následujících příkladů provedení.

Příklady provedení vynálezu

Přihlašovatel provedl řadu pokusů a zkoušek, které umožnily určit optimální kvalitativní a kvantitativní složení směsi polymerů vedoucí k získání potravinové fólie či obalu uzenin poskytující novou kvalitu. Provedení uditelného potravinového obalu nebo fólie pro balení potravin podle předloženého vynálezu obnáší podíl polyamidu 45 až 94 % hmotn., výhodně 50 až 75 % hmotn., podíl poly-ether-ester blok kopolymeru leží mezi 5 až 45 % hmotn., nejlépe mezi 15 až 30 % hmotn. a podíl ionomeru Na činí 1 až 10 % hmotn., přednostně 4 až 8 % hmotn.

Pokusy a zkoušky při hledání optimálního dávkování jednotlivých složek směsi polymerů umožnily poznat různé trendy, které ovlivňují výsledné vlastnosti vyrobeného obalu či fólie.

Například vyšší podíl polyamidu je žádoucí pro dobrou tvarovou stabilitu a tuhost, ale současně snižuje propustnost pro kouř a přináší možnou vyšší přilnavost k uzenářské směsi, než je žádoucí.

Dále se ukázalo, že přidavek poly-ether-ester blok kopolymeru silně zvyšuje propustnost pro vodní páru.

Následující Tabulka 1 obsahuje výběr 4 výhodných plastových směsí, které byly v podmínkách přihlašovatele úspěšně testovány, přičemž podíly jednotlivých složek směsí jsou vždy uváděny ve hmotnostních procentech.

Tabulka 1 : Výhodná složení plastových směsí pro přípravu potravinářských fólií

Č.	PA 6/66	poly-ether-ester blok kopolymer	ionomer Na
1	UBE NYLON 5023 B = 76,0 % hmotn	Armitel PM 381 = 20,0 % hmotn.	Surlyn 1801 = 4 % hmotn.
2	UBE NYLON 5023 B = 72,5 % hmotn.	Armitel PM 381 = 22,5 % hmotn.	Surlyn 1801 = 5 % hmotn.
3	UBE NYLON 5023 B = 69 % hmotn.	Armitel PM 381 = 25,0 % hmotn.	Surlyn 1801 = 6 % hmotn.
4	UBE NYLON 5023 B = 65,5 % hmotn.	Armitel PM 381 = 27,5 % hmotn.	Surlyn 1801 = 7 % hmotn.

Z plastové směsi podle předloženého vynálezu pak byly následně, vytlačovacím postupem, vyrobeny fólie mající vysokou propustnost pro kouř a nízkou propustnost pro vodní páru; oproti patentu US 2003/0055181 A1, ve kterém fólie mají vysokou propustnost pro obě složky udícího prostředí, tj. jak pro kouř, tak i pro vodní páru, a to pro vodní páru na úrovni 642 až 1016 g/m² x 24 hod při 38 °C .

Vlastnosti fólií vyrobených ze směsí podle Tabulky 1 jsou přehledně uvedeny v následující Tabulce 2, která hodnotí uditelnost a propustnost vodní páry fóliemi podle předloženého vynálezu. Vyhodnocení uditelnosti, tedy

propustnosti pro kouřové aroma bylo provedeno senzoričky na hotových masných výrobcích panelem 10 hodnotitelů ve stupnici výborná- dobrá - nedostatečná.

Tabulka 2 : Vlastnosti vyrobených potravinářských fólií

Č.	Tloušťka fólie [μm]	Uditelnost	Propustnost vodní páry při 25 °C [$\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ hod}$]
1	20,5	dobrá	60
2	19,6	dobrá	110
3	20,8	výborná	90
4	20,1	výborná	70

Při porovnání vlastností vyrobených fólií uváděných v Tabulce 2 s dokumenty US 2003/0055181 a US 2004/0047951 je zřejmé, že uditelné ploché nebo tubulární obaly na potraviny podle předloženého vynálezu mají výrazně nízkou propustnost pro vodní páru a současně dostatečnou propustnost pro kouř, čímž se dosahuje dobrý udicí efekt. Obaly a fólie podle předloženého vynálezu tedy zaručují minimální ztráty hmotnosti zabalených potravin během uzení, resp. tepelných úprav a skladování.

Obaly nebo fólie podle vynálezu mohou být podle požadavku nebo účelu použití vyrobeny jako neorientované, jednosměrně orientované nebo biaxiálně orientované, přičemž se jedná zejména o uditelné ploché nebo tubulární obaly potravin nebo fólie pro balení potravin, jako například obaly uzenin, smršťovací sáčky nebo podobné. K uzení

06.05.05

potravin zabalených do těchto obalů či fólií je použitelný přírodní kouř nebo tekutý kouř.

Další výhodnou vlastností uditelného plochého nebo tubulárního obalu potravin podle vynálezu je kromě již zmiňované vynikající pevnosti a tuhosti zvláště dobrá řasitelnost, která dokonce i u malých kalibrů s průměrem pod 30 mm dovoluje poměr přímé ku řasené (shrnuté) délce nejméně 27 m v nataženém stavu a 26 cm ve shrnutém stavu.

Zároveň vykazuje obal nebo fólie podle vynálezu velmi dobrou tvarovou stálost, takže jím vyrobené masné nebo uzeninové výrobky mohou být vyrobeny podle odpovídajících uzenářských postupů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Uditelný plochý nebo tubulární potravinový obal nebo fólie pro balení potravin, na polymerní bázi, **vyznačující se tím**, že je vytvořen z homogenní plastové taveniny ze směsi plastů, obsahující polyamid, poly-ether-ester blok kopolymer a ionomer Na, přičemž tato směs vykazuje:
 - podíl polyamidu od 45 do 94 % hmotn.
 - podíl poly-ether-ester blok kopolymeru od 5 do 45 % hmotn.
 - podíl ionomeru Na od 1 do 10 % hmotn.
2. Uditelný potravinový obal nebo fólie pro balení potravin podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že podíl polyamidu je od 50 do 75 % hmotn.
3. Uditelný potravinový obal nebo fólie pro balení potravin podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že podíl poly-ether-ester blok kopolymeru je od 15 do 30 % hmotn.
4. Uditelný potravinový obal nebo fólie pro balení potravin podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že podíl ionomeru Na je od 4 do 8 % hmotn.
5. Uditelný potravinový obal nebo fólie pro balení potravin podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že polyamid je vybrán ze skupiny zahrnující: polykaprolaktam PA6, polyhexametylenadipamin PA66, kopolymer PA6/66, nebo směsi těchto polyamidů.

6. Uditelný potravinový obal nebo fólie pro balení potravin podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že vykazuje při tloušťce stěny 15 až 40 μm nízkou propustnost pro vodní páru, maximálně 120 g/m². 24 hod při 25 °C.
7. Uditelný potravinový obal nebo fólie pro balení potravin podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že má pouze jednu vrstvu.
8. Použití potravinového obalu nebo fólie podle nároků 1 až 7 pro výrobu zauzených masných výrobků, které jsou uzeny přírodním nebo tekutým kouřem, přičemž tento obal nebo fólie vykazuje při tloušťce stěny maximálně 25 μm propustnost pro vodní páru menší než 120 g/m². 24 hod při 25 °C.