

(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
16. Februar 2006 (16.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/015765 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A22C 13/00**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008346
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2005 (02.08.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 038 162.3 6. August 2004 (06.08.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KALLE GMBH** [DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196,
65203 Wiesbaden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STALBERG, Stefanie**
[DE/DE]; Klingenthaler Strasse 1, 65232 Taunusstein-We-
hen (DE). **KLEINSCHMIDT, Roland** [DE/DE]; Lerchen-
weg 1a, 65232 Taunusstein (DE). **FERON, Bernhard**
[DE/DE]; Paulinenstrasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).
- (74) Anwälte: **PLATE, Jürgen** usw.; Patentanwaltskanzlei
Zounek, Industriepark Kalle-Albert, Rheingaustrasse 196,
65206 Wiesbaden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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: MULTI-LAYERED FOOD WRAPPING COMPRISING COARSE-GRAINED PARTICLES IN A CENTRAL LAYER,
AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MEHRSCICHTIGE NAHRUNGSMITTELHÜLLE MIT GROBKÖRNI-
GEN PARTIKELN IN EINER MITTLEREN SCHICHT UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to tubular, multi-layered, thermoplastic food wrapping comprising an outer layer (Z), an inner layer (I), and at least one intermediate layer (P), at least one layer (P) containing coarse-grained inorganic and/or organic particles and more than 50 wt. % of at least one thermoplastic polymer. The at least one layer (P) comprises at least one type of coarse-grained particle having an average equivalent sphere diameter d_{50} larger than 5 μm , and the surface of the outer layer (Z) and/or the inner layer (I) has an average surface roughness R_z of at least 5 μm , averaged over respectively 5 measurements. The invention also relates to a method for producing one such food wrapping.

(57) Zusammenfassung: Offenbart sind schlauchförmige, mehrschichtige, thermoplastische Nahrungsmittelhüllen mit einer Außenschicht (Z), einer Innenschicht (I) und mindestens einer dazwischen liegenden Schicht (P), wobei mindestens eine Schicht (P) grobkörnige anorganische oder/und organische Partikel und mehr als 50 Gew.-% an mindestens einem thermoplastischen Polymer enthält, wobei die mindestens eine Schicht (P) mindestens eine Art grobkörniger Partikel mit einem mittleren Äquivalenzkugeldurchmesser d_{50} größer als 5 μm aufweist und wobei die Oberfläche der Außenschicht (Z) oder/und der Innenschicht (I) eine gemittelte Rauhtiefe R_z von mindestens 5 μm aufweist, gemittelt über jeweils 5 Messungen. Daneben ist ein Verfahren zur Herstellung.



WO 2006/015765 A1

Mehrschichtige Nahrungsmittelhülle mit grobkörnigen Partikeln in einer mittleren Schicht und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft eine schlauchförmige, mehrschichtige, thermoplastische Nahrungsmittelhülle, die eine Außenschicht, eine Innenschicht und mindestens
5 eine dazwischen liegende Schicht umfasst. Sie betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Hülle.

Nahrungsmittelhüllen, speziell Wursthüllen, werden traditionell aus Naturdarm, Kollagenfasern, Hautfasern, faserverstärkter Cellulose oder aus Textilien hergestellt. Diese Hüllen haben auf dem Weltmarkt nach wie vor den größten Anteil,
10 insbesondere bei höherwertigen Wurstwaren. An zweiter Stelle folgen die Hüllen aus thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere solche aus Polyamid oder aus Polyamid-Polyolefin-Verbundsystemen. Die Mehrzahl der thermoplastischen Hüllen wiederum wird bei der Herstellung streckorientiert, was zu thermischem Schrumpfvermögen und zu besseren mechanischen Eigenschaften führt. Das
15 Aussehen der thermoplastischen Hüllen ist jedoch sehr künstlich. Außerdem sind die thermoplastischen Hüllen üblicherweise so glatt, dass sie den natürlich strukturierten Oberflächen eines Kollagendarms nur wenig ähneln, und außerdem gleiten sie beim Füllen leicht aus der Hand.

Die Kollagen- und Hautfaserdärme werden nach einem sehr aufwendigen und
20 umweltbelastenden Verfahren aus Rinderhäuten hergestellt: Das Hautgewebe wird mit Säuren wie z.B. Milchsäure bis zu den Fibrillen aufgeschlossen; die hochviskose Masse wird extrudiert und mit gasförmigem Ammoniak oder Ammoniumhydroxid langsam und kompakt ausgefällt und verfestigt. Beim Trocknen erfolgt dann eine Vernetzung (Härtung), um den Produkten eine ausreichende
25 Stabilität zu verleihen, so dass sie den Brühprozess ohne wesentlichen Festigkeitsverlust überstehen. Naturdärme wie auch Hautfaserdärme werden jedoch aufgrund verschiedener Vorfälle wie der BSE-Seuche bei Rindern und dem Missbrauch von Antibiotika von den Endverbrauchern zunehmend weniger akzeptiert. Es drohen außerdem gesetzliche Beschränkungen. Eine Alternative
30 zu den genannten Därmen ist daher wünschenswert. Cellulosedärme, selbst solche mit Faserverstärkung, können diese Aufgabe nur eingeschränkt über-

nehmen. Ihr Herstellverfahren ist nicht weniger aufwendig und umweltschädigend als das Verfahren bei den Kollagen- und Hautfaserdärmen. Nicht essbare Kollagendärme werden als Hautfaserdärme bezeichnet.

5 Ein großer Vorteil der thermoplastischen Nahrungsmittelhüllen ist ihre einfache, preiswerte Herstellung. Jedoch hat der Endverbraucher vielfach Vorbehalte gegen Würste in diesen Hüllen. Die naturgemäß stark glänzende Oberfläche des Kunststoffs vermittelt oft den Eindruck eines Produktes geringeren Wertes. Der optische Eindruck ließ sich bisher nur dahingehend verbessern, dass sie matt bedruckt wurden, aber noch nicht so, dass eine natürlich wirkende Imitation einer
10 Kollagendarm-, Hautfaserdarm- oder Cellulose-Hülle mit Faserverstärkung gelang. Hinzu kommt die schlechte Griffigkeit der Würste, wenn die Kunststoff-Oberfläche mit Feuchtigkeit oder Fett benetzt ist.

Bei Hüllen aus Naturdarm und insbesondere aus faserverstärkter Cellulose oder Kollagen sorgt die faserige Konsistenz für eine grobkörnig strukturierte, raue
15 Oberfläche. Der Verbraucher, der diese Optik seit vielen Jahrzehnten kennt, assoziiert damit einen höheren Wert bzw. die traditionelle Herstellung des Wurstproduktes.

Aus der DE-A 41 41 292 sind einschichtige, transparente, biaxial orientierte, schlauchförmige Nahrungsmittelhüllen auf Polyamidbasis bekannt, die Feinstpigmente einer Partikelgröße von 0,01 bis 15 µm enthalten. Die Feinstpigmente
20 sollen vor allem eine geringere Verblockungstendenz bewirken.

In der WO 02/00026 sind mehrschichtige, biaxial orientierte, schlauchförmige Kunststoffdärme offenbart, die aus mindestens einer Polyamid und gegebenenfalls Polyolefin enthaltenden Schicht mit darin dispergierten Nanopartikeln
25 mit einem Anteil von 0,1 bis 4 Gew.-% besteht. Bei den Nanopartikeln handelt es sich insbesondere um Schichtsilicate, deren Ausdehnung in keiner Dimension 100 nm überschreitet. Die beschriebene Folie soll eine hohe Transparenz besitzen und als deutlich verbesserte Sauerstoffbarriere wirken.

In der WO 01/03508 ist eine Cellulose-Lebensmittelhülle beschrieben, die auf
30 der Außenseite eine mit einer wässrigen Suspension auf Basis von kationischem Harz und Siliciumoxid aufgetragene Beschichtung aufweist. Die

Partikelgrößen der anorganischen Substanz liegen in der Regel im Bereich von 0,1 bis 25 µm, wobei deren Anteil von 20 bis 83,3 Gew.-% variieren kann.

5 Hochpermeable Verbundfolien werden in der WO 03/020513 beschrieben. Diese bestehen aus mindestens zwei Schichten: Aus einer Innenschicht, die in der Regel aus Polyolefin und einem anorganischen Füllstoff besteht, und aus einer Außenschicht, die eine Mischung aus mindestens zwei inkompatiblen Polymeren, vorzugsweise ataktisches Polypropylen und low-density Polyethylen bzw. Polystyrol und einen Haftvermittler enthält. Durch die Orientierung dieses Mehrschichtverbundes werden Mikrorisse erzeugt, die für die hohe Permeabilität der Folien verantwortlich sind. Anwendungen dieser Materialien liegen vor allem im Bereich Hygieneartikel, z.B. Babywindeln.

15 In den aufgeführten Publikationen steht das natürliche Aussehen und die entsprechende Oberflächenbeschaffenheit, d.h. die Nachstellung der besonderen Haptik und Optik eines Kollagendarms, nicht im Vordergrund des Interesses. Die eingebauten anorganischen Substanzen dienen dort vor allem einer besseren Griffigkeit beim Füllprozess insbesondere von Hand, zur Erzeugung einer geringeren Verblockungstendenz der aufgerollten Ware, zur Erzielung einer verbesserten Sauerstoffbarriere bzw. einer besonders hohen Permeabilität oder im Fall organischer Füllstoffe zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit. Die feinen Partikel ermöglichen auch keine ausreichende Rauheit und Griffigkeit. Außerdem werden zum Teil andere Polymermatrizes bzw. Kombinationen unterschiedlicher Polymere eingesetzt als die in der erfindungsgemäßen Hülle verwendeten Materialien.

25 In der DE-A 103 45 839 ist eine mehrschichtige Nahrungsmittelhülle beschrieben, bei der in der Außenschicht eine organische Substanz in einer Polymermatrix dispergiert ist. Diese dispergierte Substanz kann in die Masse der Außenschicht in Form von Partikeln und in anderer Form eingebracht worden sein. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der Gehalt an grobkörnigen weichen organischen Partikeln in der Masse der Außenschicht bei der Verarbeitung zu Problemen führt, insbesondere zu Ablagerungen an den Werkzeugen wie insbesondere an der Düsenspaltkante am Austritt der Masse aus der Co-

30

extrusionsdüse. Außerdem können die weniger temperaturstabilen organischen Bestandteile bei den hohen Extrusionstemperaturen oft etwa im Bereich von 200 bis 280 °C thermisch angegriffen, thermisch zersetzt oder/und verbrannt werden. Vorzugsweise sind die der Masse zugesetzten organischen Substanzen in Bezug auf den Temperaturverlauf des Extrudiervorgangs weitgehend oder gänzlich temperaturstabil. Diese Bestandteile werden ebenfalls oft an den Werkzeugen abgelagert. Diese Ablagerungen führen wie bei einem Gehalt an anorganischen Partikeln zu einem häufigen Anhalten der Fertigung, um die Düsen alle paar Minuten zu reinigen, zum Verwerfen eines oft längeren Hüllenabschnitts und zu Schwankungen des effektiven Durchmessers (Kalibers) beim Extrudieren und somit zu Schwankungen des Durchmessers des extrudierten Stranges.

In der DE-A 10 2004 005 642 sind mehrschichtige Nahrungsmittelhüllen offenbart, die in der Außenschicht grobkörnige anorganische Partikel enthalten und der Hülle eine hervorragende Mattigkeit und Rauheit verleihen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der Gehalt an grobkörnigen harten anorganischen Partikeln in der Masse der Außenschicht bei der Verarbeitung zu Problemen führt.

Insbesondere führt dies zu Ablagerungen an den Düsen, die Anlass geben zu einer sehr häufigen Reinigung der Düse – gegebenenfalls alle 5 bis 10 Minuten, wobei die Fertigung oft angehalten werden muss - und zu Kaliberschwankungen und somit zu Schwankungen des Strangdurchmessers. Insbesondere bei besonders grobkörnigen anorganischen Partikeln können jedoch die Hüllen, die aufgrund dieser Partikel etwas spröder geworden sein können, an diesen Partikeln aufplatzen lassen und sogar ein- bzw. durchreißen.

Die Hartstoffpartikel führen an den metallischen Werkzeugen im Extruder und im Bereich der Düse zu Abrieb, insbesondere an den Kanten, sowie auch zur schnelleren Abnutzung der Werkzeuge wie Messer, die zum Schneiden der Nahrungsmittelhüllen z.B. auf die benötigten Längen benutzt werden und die aufgrund der Hartstoffpartikel an den Oberflächen der Hüllen schneller stumpf werden und ausgetauscht oder nachgeschärft werden müssen.

Auf die nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen DE 103 45 839.5 sowie DE 10 2004 005 642.0 zu ähnlichen, Partikel enthaltenden Nahrungsmittelhüllen wird Bezug genommen hinsichtlich der eingesetzten Substanzen, Partikel und ihrer Größen, ihrer Herstellung und der Eigenschaften der hergestellten Hüllen.

- 5 Es bestand daher die Aufgabe, eine mehrschichtige Nahrungsmittelhülle vorzuschlagen, die so gestaltet werden kann, dass sie weitgehend oder gänzlich das Aussehen oder/und die Griffigkeit eines Natur-, Kollagen-, Hautfaser- bzw. faserverstärkten Cellulosedarms, dabei gleichzeitig eine verbesserte Stabilität des Produktionsprozesses und eine geringe Ausschussquote aufweist.
- 10 Die Aufgabe wird gelöst durch eine schlauchförmige, mehrschichtige, thermoplastische Nahrungsmittelhülle, die eine Außenschicht (Z), eine Innenschicht (I) und mindestens eine dazwischen liegenden Schicht (P) umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht (P) mehr als 50 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers und grobkörnige anorganische
- 15 oder/und organische Partikel enthält, die mindestens eine Art grobkörniger Partikel mit einem mittleren Äquivalentkugeldurchmesser d_{50} größer als 5 μm umfasst, und wobei die Oberfläche der Außenschicht (Z) oder/und der Innenschicht (I) eine gemittelte Rauhtiefe R_z von mindestens 5 μm aufweist, gemittelt über jeweils 5 Messungen.
- 20 Die thermoplastischen Polymere der Schicht (P) sind bevorzugt solche auf Basis von jeweils mindestens einem (Co-)Polyamid, (Co-)Polyester, (Co-)Polyolefin, (Co-)Polyurethan, Polyvinyl-haltigem (Co-)Polymer, deren gemeinsamen Copolymeren oder/und deren Gemischen.
- 25 Die Arten der Partikel zeichnen sich durch deutlich unterschiedliche Partikelkollektive aus. Die erste Art der Partikel kann sich z.B. von der zweiten Art insbesondere durch eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung, durch eine deutlich unterschiedliche Herstellungsmethode, durch deutlich unterschiedliche Partikelformen oder/und eine deutlich unterschiedliche Partikelgrößenverteilung unterscheiden.

Eine grobkörnige Partikel enthaltende Schicht wird im folgenden als Schicht (P) bezeichnet. Sie grenzt gegebenenfalls direkt an die an der äußeren Oberfläche liegende Außenschicht (Z) an oder/und ist eine der gegebenenfalls weiteren vorhandenen mittleren Schichten. Sie kann auch an die Innenschicht (I) angrenzen, die die innere Oberfläche der Hülle bildet. Die Schicht(en) (P) enthält/enthalten mindestens einen anorganischen oder/und organischen Feststoff in grobkörniger Partikelform. Ein Teil der grobkörnigen Partikel kann gegebenenfalls sogar einen Durchmesser aufweisen, der größer ist als die durchschnittliche Dicke des gesamten Schichtpaketes der Hülle. Dadurch kann sich mindestens ein Teil der grobkörnigen Partikel durch die an die Oberflächen grenzenden Schichten (Z) oder/und (I) drücken oder/und Aufwölbungen insbesondere von jeweils mindestens einer Schicht verursachen, wodurch der Hülle eine große Rauheit verliehen werden kann. Die grobkörnigen Partikel von mindestens einer Schicht (P) weisen vorzugsweise eine solche Verteilung und Häufigkeit auf, dass durchschnittlich mindestens drei Partikel je mm^2 der äußeren oder/und der inneren Oberfläche einen solchen Durchmesser aufweisen und so in der Hülle eingelagert sind, dass sie zumindest teilweise aus den ebenen Partien der Oberfläche durch Aufwölbungen der Grundmasse um diese Partikel oder/und durch aus der Grundmasse herausstehende Partien der Partikel herausragen. Vorzugsweise sind die grobkörnigen Partikel einer Masse nach dem Extrudieren primär in einer dünnwandigen Schicht der Hülle eingebaut, und das Schichtenpaket wird um die grobkörnigen Partikel herum aufgewölbt.

Hierbei ist es bevorzugt, dass die Außenschicht (Z) und die Innenschicht (I) keine derart grobkörnigen Partikel aufweist. Diese Schichten oder/und mindestens eine der mittleren Schichten können jedoch mattierende partikuläre anorganische oder/und organische Füllstoffe enthalten, die z.B. eine mittlere Partikelgröße oft im Bereich von 0,5 bis 8 μm , vorzugsweise im Bereich von 1 bis 6 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 5 μm aufweisen können. Diese mattierenden Partikel zeigen oft Teilchengrößen, die nicht größer sind als die durchschnittliche Dicke der Außenschicht (Z). Vorzugsweise ist die Partikelgrößenverteilung dieser Mattierungsmittel vergleichsweise schmal, so

dass das mindestens eine Mattierungsmittel keine oder fast keine Partikel größer als 8 µm, größer als 10 µm, größer als 13 µm, größer als 16 µm oder größer als 20 µm aufweist. Die Hülle kann auch hierdurch eine stumpfmatte, Kollagendarm-ähnliche Optik und Haptik sowie eine besonders gute Griffigkeit erhalten.

5 Vorzugsweise enthält mindestens eine Schicht, insbesondere die Außenschicht (Z) oder/und die Innenschicht (I), jeweils mindestens ein Mattierungsmittel.

Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle kann insbesondere 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 Schichten in Abfolge enthalten. Diese Hülle kann daher in einzelnen Ausführungsformen eine Außenschicht (Z), eine Innenschicht (I) sowie insbesondere ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben oder acht weitere, sogenannte mittlere Schichten aufweisen, von denen mindestens eine dieser mittleren Schichten so hergestellt wird, dass der Masse ein Anteil an grobkörnigen anorganischen oder/und organischen Partikeln zugesetzt wird, der über die weitere Verarbeitung bei der Coextrusion in der aus dieser Masse hergestellten entsprechenden Schicht zumindest teilweise in Partikelform oder im wesentlichen unverändert oder gänzlich unverändert erhalten bleibt. Dies ist die mindestens eine Schicht (P). In bevorzugten Ausführungsformen weist die erfindungsgemäße Hülle neben der Außenschicht (Z) und der Innenschicht (I) insbesondere eine, zwei, drei oder vier weitere Schichten auf, die Funktions-
10 schichten wie z.B. Schichten des Typs (A), (B), (C) oder/und (HV) sind. Die Schichtarten können auch kontinuierliche Übergänge aufweisen, z.B. (B-HV). Die einzelnen Schichten können sich - müssen sich aber nicht - deutlich voneinander abgrenzen. Zwei aneinander grenzende Schichten können fließende Übergänge zeigen oder/und eine unruhig rau wechselnde Grenzfläche
15 zwischen zwei Schichten aufweisen. Vorzugsweise ist die Schicht (P) eine Schicht mit einer Schichtdicke von mindestens 5 µm, von mindestens 10 µm, von mindestens 12,5 µm oder von mindestens 15 µm, besonders bevorzugt von mindestens 17,5 µm, von mindestens 20 µm oder von mindestens 22,5 µm, insbesondere von mindestens 25 µm.

30 Die Gesamtdicke der Hülle liegt in der Regel im Bereich von 20 bis 300 µm, oft im Bereich von 25 bis 240 µm, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 180 µm, besonders bevorzugt größer als 35 oder kleiner als 140 µm oder als 120 µm,

ganz besonders bevorzugt größer als 40 oder kleiner als 100 µm oder als 80 µm. Vielfach weisen die erfindungsgemäßen Hüllen eine Gesamtdicke von etwa 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76 oder/und 78 µm auf.

- 5 Die Nahrungsmittelhülle ist insbesondere im wesentlichen schlauchförmig, vorzugsweise von im wesentlichen kreisförmigem Querschnitt, sowie flexibel. Sie kann insbesondere als Wursthülle, aber auch als Hülle für Molkereiprodukte oder/und andere Nahrungsmittel verwendet werden. Die Nahrungsmittelhülle kann beispielsweise in Form von Abschnitten, von gerafften Raupen, von
10 Naturdärmen wie z.B. Fettenden oder/und in Kranzformen eingesetzt werden.

Gegenüber dem Stand der Technik zeichnet sich die erfindungsgemäße Wursthülle vor allem durch ihr Erscheinungsbild ähnlich einem Kollagendarm, Hautfaserdarm, faserverstärkten Cellulosedarm oder/und Naturdarm aus, das durch einen mehrschichtigen Aufbau insbesondere mit einem erhöhten Gehalt
15 von synthetischen thermoplastischen Polymeren sowie mindestens einer Schicht (P) zwischen der Außenschicht (Z) und der Innenschicht (I) aus sowie durch eine gesteigerte Produktionsstabilität.

Unter thermoplastischen Substanzen im Sinne dieser Anmeldung werden insbesondere solche verstanden, die aus einem wesentlichen Anteil von typisch
20 thermoplastischen Polymeren bestehen. Viele dieser typisch thermoplastischen Polymere weisen oberhalb der Gebrauchstemperatur und unterhalb des Bereiches des Schmelzens einen Fließübergangsbereich auf oder/und - insbesondere bei zumindest teilweise kristallinen Polymeren - einen Schmelzpunkt.

Die mindestens eine grobkörnige Partikel enthaltende Schicht (P) enthält in
25 manchen Ausführungsformen auch anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalentkugeldurchmesser größer als 15 µm oder größer als 20 µm, besonders bevorzugt größer als 25 µm, größer als 30 µm, größer als 35 µm oder größer als 40 µm, ganz besonders bevorzugt größer als 45 µm oder größer als 50 µm, insbesondere größer als 55 µm oder größer als 60 µm, vor allem größer
30 als 65 µm oder größer als 70 µm. Es können jedoch in manchen Ausführungsformen auch anorganische oder/und organische Partikel, insbesondere

nur organische Partikel, mit einem Äquivalentkugeldurchmesser größer als 75 µm, größer als 80 µm, größer als 85 µm, größer als 90 µm, größer als 95 µm oder größer als 100 µm auftreten. Vorzugsweise ist die Partikelgrößenverteilung der grobkörnigen Partikel durchschnittlich breit oder besonders breit, um einen Anteil außerordentlich grobkörniger Partikel aufzuweisen. Vorzugsweise weist die Gesamtheit der anorganischen oder/und organischen Partikel von mindestens einer Schicht (P) oder zumindest ihre im wesentlichen isometrisch geformten Partikel eine Äquivalentkugeldurchmesserverteilung mindestens teilweise im Bereich zwischen 20 und 40 µm auf. Insbesondere enthält mindestens eine Schicht (P) mindestens 0,5 Gew.-% anorganische oder/und organische Partikel, besonders bevorzugt mindestens 0,8 oder mindestens 1,2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 1,6 oder mindestens 2 Gew.-%.

Als anorganische partikuläre Substanzen, die insbesondere einer Schicht (P) der Hülle vorteilhaft zugegeben werden können, eignen sich unter anderem:

1. Fasern aus Glas wie z.B. Glasfasern, Glasfilamente oder/und Glas stapelfasern;
2. Kurzfasern aus Steinwolle wie z.B. aus Basaltwolle, Schlackenwolle oder/und Mineralwollfasern;
3. Füllstoffe bzw. Verstärkungsmaterialien aus Carbonat(en) wie z.B. aus Kreide, Kalksteinmehl, Calcit, gefällttem Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Dolomit oder/und anderen Mischcarbonaten;
4. Sulfate wie z.B. Bariumsulfat oder/und Calciumsulfat;
5. Silicate wie z.B. Talk, Pyrophyllit, Chlorite, Hornblenden, Glimmer, Kaoline, Tone, Wollastonit, Gesteinsmehl wie z.B. Schiefermehl, gefällte oder/und natürliche Alkali-haltige oder/und Erdalkali-haltige Silicate, Silicate mit mehreren Kationen wie z.B. MgFe-, AlMg-, CaAl-, NaAl- bzw. KAl-Silicate, Feldspäte, Feldspatvertreter, Mullite, Zeolithe oder/und Erdalkali-Metasilicate;

6. Kieselsäuren von unterschiedlicher Art wie z.B. Quarz, Quarzgut, Cristobalit, Erden oder/und Mahlgüter von Stoffen mit sehr hohem SiO_2 -Gehalt wie z.B. Kieselgur oder/und Neuburger Kieselerde, gefällte bzw. pyrogene Kieselsäure, Glasmehl, Bismehl, Perlit, feingemahlene Fritten oder/und (Mikro-)Glaskugeln oder/und Aluminiumsilikat-kugeln als Vollkugeln, Hohlkugeln oder/und deren Fragmenten;
7. Oxide wie z.B. Aluminiumhydroxide, Aluminiumoxide, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Titandioxide, Siliciumdioxide oder/und
8. weitere wie z.B. Kohlenstofffasern, Ruß- oder/und Graphitpartikel.

Insbesondere bestehen die anorganischen Partikel vorwiegend oder weitgehend aus Partikeln auf Basis von Aluminiumoxid, Carbonat, Phosphat, Siliciumoxid, Silicat wie z.B. Wollastonit, Sulfat, Gestein oder/und glasartiger Substanz.

Die Oberfläche insbesondere der anorganischen Partikel kann z.B. mit einem Haftvermittler modifiziert sein, so dass eine höhere Verträglichkeit mit der umgebenden Polymermatrix (= Grundmasse, Matrix) erzielt werden kann, oder farblich beschichtet sein. In der polymeren Matrix können an den anorganischen oder/und organischen Partikeln gegebenenfalls Hohlräume auftreten, insbesondere durch das Verstrecken.

Die größeren anorganischen oder/und organischen Partikel in einer Schicht (P) sind insbesondere förderlich für die Rauigkeit und Griffigkeit der Hülle. Ein Anteil an mittelgroßen oder/und feineren anorganischen oder/und organischen Partikeln kann insbesondere für die Verstärkung des matten Aussehens und die Erzeugung einer Feinstruktur dienen. Hierbei kann ein Gemisch mit unterschiedlichen Partikelformen vorliegen. Der Anteil der größeren Partikel von primär zweidimensionaler Erstreckung wie z.B. Plättchen ist vorzugsweise gering oder (praktisch bei) Null.

In manchen Ausführungsformen ist wenigstens ein Teil der anorganischen Partikel vorzugsweise von im wesentlichen isometrischer, linealartiger, nadeliger oder/und faseriger Form. Es ist dann u.U. bevorzugt, dass die meisten der eingesetzten Partikel, insbesondere die größeren, vorzugsweise eine derartige Form aufweisen. Vorzugsweise wird eine Mischung aus anorganischen Partikeln

eingesetzt, die sowohl im wesentlichen isometrische Partikel und im wesentlichen linealartige, nadelige oder/und faserige Partikel aufweist, insbesondere in einem Verhältnis im Bereich von 5 : 95 bis 95 : 5, vorzugsweise im Bereich von 15 : 85 bis 85 : 15, besonders bevorzugt mehr als 25 : 75 oder mehr als 35 : 65 bzw. weniger als 75 : 25 bzw. weniger als 65 : 35, ganz besonders bevorzugt etwa 45 : 55 oder etwa 55 : 45. Letztere können teilweise oder gänzlich, etwas oder stark ausgerichtet sein. Letztere können aber auch bevorzugt irregulär in einer Schicht (P) enthalten sein, um keine Vorzugsrichtung erkennen zu lassen. Je größer die anorganischen Partikel von mittlerer oder hoher Härte sind, desto eher ist es bevorzugt, dass die besonders großen Partikel verrundet sind.

Die Partikel in einer Schicht (P), vor allem solche in Form von Fasern oder/und im wesentlichen isometrische, nadelige oder/und plättchenförmige Partikel, verleihen der Hülle eine sehr natürliche seidenmatte Optik und eine gut griffige Haptik. Die Oberfläche erhält dadurch eine leichte Rauigkeit, die über die Art, Menge und Größenverteilung der Partikel eingestellt werden kann. Über diesen Partikelanteil kann zudem die Ringelfähigkeit der Hülle beeinflusst werden. Ferner wurde gefunden, dass die anorganischen Partikel als Verstärkungsmittel wirken können, wodurch die Kaliberstabilität des gefüllten Materials (Variation der Durchmesser) gegenüber dem ungefüllten deutlich erhöht ist.

Das Gewichtsverhältnis zwischen anorganischen oder/und organischen Partikeln und Kunststoffen in der gesamten Nahrungsmittelhülle beträgt vorzugsweise 0,01 : 99,99 bis zu 40 : 60, besonders bevorzugt mindestens 0,05 : 99,95 bzw. bis zu 30 : 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,1 : 99,9 bzw. bis zu 20 : 80, insbesondere mindestens 0,3 : 99,7 oder mindestens 0,5 : 99,5 bzw. bis zu 16 : 84, bis zu 12 : 88 oder bis zu 8 : 92, vor allem mindestens 0,8 : 99,2 oder mindestens 1 : 99 bzw. bis zu 6 : 94 oder sogar bis zu 4 : 96.

Das Gewichtsverhältnis zwischen allen anorganischen oder/und organischen Partikeln bzw. Kunststoffen in einer Schicht (P) oder/und in einer weiteren, gröbere Partikel enthaltenden Schicht - jeweils bezogen auf eine Schicht - beträgt vorzugsweise 0,1 : 99,9 bis zu 50 : 50, besonders bevorzugt mindestens 0,3 : 99,7 bzw. bis zu 40 : 60, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 : 99,5

bzw. bis zu 30 : 70, insbesondere mindestens 0,75 : 99,25 oder mindestens 1 : 99 bzw. bis zu 25 : 75 oder bis zu 20 : 80, vor allem mindestens 1,5 : 98,5 oder mindestens 2 : 98 bzw. bis zu 15 : 85 oder sogar bis zu 10 : 90.

5 Eine Schicht (P) kann anstelle oder zusätzlich zu den anorganischen Partikeln noch mindestens eine Art organischer Partikel enthalten.

Die organischen Partikel sind vorzugsweise solche auf Basis von Polysacchariden, Proteinen, hochtemperaturstabilen Kunststoffen wie u.a. für Materialien wie sie zumindest chemisch ähnlich auch für Kunstfasern verwendet werden und deren Gemischen. Sie bestehen vorzugsweise vorwiegend oder
10 weitgehend aus Partikeln auf Basis von Polysacchariden, Proteinen oder/und hochtemperaturstabilen Kunststoffen. Sie sind vorzugsweise ausgewählt aus ausreichend hochtemperaturstabilen organischen Materialien: Aus organischen Materialien mit erhöhtem Schmelzpunkt, aus organischen Materialien mit erhöhtem Erweichungspunkt oder/und aus organischen Materialien mit erhöhtem
15 Zersetzungspunkt, insbesondere mit einem Schmelzpunkt oder/und mit einem Zersetzungspunkt größer als 140 °C, größer als 160 °C, größer als 180 °C, größer als 200 °C, größer als 220°C, größer als 240 °C, größer als 260 °C oder/und größer als 280 °C oder/und mit einem Erweichungspunkt größer als 180 °C, größer als 200 °C, größer als 220 °C oder/und größer als 240 °C. Die
20 Temperaturstabilität für das gewählte Herstellverfahren bzw. die gewählten organischen Substanzen zeigt sich auch daran, dass gegebenenfalls ein Teil der organischen Substanz(en) angebrannt, verbrannt oder/und anderweitig zersetzt wird. Diese Zersetzungserscheinungen werden oft an ihrer hell- oder/und dunkelbraunen Farbe erkannt. Während beispielsweise Alginate und Carra-
25 geenan recht temperaturempfindlich sind, ist Guarkernmehl etwas weniger temperaturempfindlich, ist Stärkepulver in der Regel noch weniger temperatur-empfindlich und ist Cellulose von diesen Substanzen am temperaturstabilsten. Daher empfehlen sich unter den vielen Arten von organischen Partikeln, die der Masse von mindestens einer Schicht zugesetzt werden können, aus Gründen
30 der Temperaturstabilität Partikel von Cellulose oder/und Stärke. Besonders bevorzugt sind Massen bzw. Schichten mit einem Gehalt an mindestens einem Kunststoff für die Matrix auf Basis von Polyamid oder/und mit einem Gehalt an

mindestens einem Polyamid sowie mit Partikeln auf Basis von mindestens einem Polysaccharid, zumal diese Materialien einen höheren Anteil an polaren Bindungen enthalten.

- 5 Die erfindungsgemäß mit anorganischen oder/und organischen Partikeln modifizierte Schicht (P) bildet aufgrund der Größe einiger Partikel bzw. aufgrund großer Agglomerate oder/und Aggregate während der Herstellung des Folien-
- 10 schlauches ebenfalls überaus raue, matte Oberflächen der Außenschicht (Z) oder/und der Innenschicht (I) aus, welche in optischer sowie haptischer Hinsicht den Oberflächen z.B. von Cellulose-Faserhüllen oder Kollagenhüllen nahe kommen können. Dieser Eindruck kann noch verstärkt werden, wenn in die Außenschicht (Z) oder/und in die Innenschicht (I) Mattierungsmittel wie z.B. anorganische oder/und organische Partikel mit einer mittleren Partikelgröße pro Schicht oder pro Partikelart im Bereich von 0,5 bis 8 µm eingelagert wird. Die Schicht (P) oder/und mindestens eine andere Schicht kann hierbei auch ein
- 15 Blend enthalten von jeweils mindestens einem Polysaccharid, einem Protein oder/und einem hochtemperaturstabilen Kunststoff insbesondere in Form von Fasern oder/und im wesentlichen isometrischen oder/und nadeligen Partikeln, besonders bevorzugt von jeweils mehr oder minder isometrischen, irregulären, verrundeten oder/und eckigen Partikeln.
- 20 Es kann mindestens ein Polysaccharid in mindestens einer Schicht eingesetzt werden in Form zugesetzter Partikel oder/und in der Matrix. Das verwendete mindestens eine Polysaccharid kann natürlichen Ursprungs oder/und chemisch derivatisiert sein. Es kann verzweigt, vernetzt oder/und linear aufgebaut sein. Geeignete Polysaccharide sind insbesondere native, thermoplastische Stärke
- 25 (TPS) oder/und Stärkederivate. Im Bereich der nicht derivatisierten Stärken ist native oder/und thermoplastifizierte Mais- oder/und Kartoffelstärke bevorzugt. Stärkederivate sind beispielsweise Stärkeester wie Stärkeacetate, -maleate, -propionate, -butyrate, -laurate oder/und -oleate, Stärkexanthogenate, Stärkephosphate, Stärkesulfate, Stärkenitrate, Stärkeether wie Stärkemethylether, -ethylether, -propylether, -butylether, -alkenylether, -hydroxyethylether oder/und -
- 30 hydroxypropylether, gepfropfte Stärken wie mit Maleinsäure- oder/und Bernstein-

säureanhydrid gepfropfte Stärken oder/und oxidierte Stärken wie Dialdehydstärke, Carboxystärke oder/und mit Persulfat abgebaute Stärke.

Alternativ zu oder in Kombination mit mindestens einer der oben aufgeführten Stärken bzw. Stärkederivate können überdies andere Komponenten aus der Familie der Polysaccharide enthalten sein. In Frage kommen hier insbesondere pflanzliche Pulver, Fasern oder Faserabschnitte wie z.B. solche aus Cellulose, Baumwolle, Kapok, Flachs, Leinen, Hanf, Jute, Kenaf, Ramie, Sisal, Torf, Stroh, Weizen, Kartoffeln, Tomaten, Karotten, Kokos, Ananas, Äpfeln, Orangen, Fichte, Kiefer oder/und Kork. Fasern und ihre längeren oder kürzeren Abschnitte werden im folgenden nur als „Fasern“ bezeichnet.

Darüber hinaus kommen auch organische, synthetische, insbesondere hochtemperaturstabile oder/und hochschmelzende Kunstfasern bzw. Kunststoffpulver in Form zugesetzter Partikel oder/und in der Matrix in Frage wie z.B. auf Basis von Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyacrylonitril, Polyester, Fluorpolymer, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherketon, Polyphenylensulfid, Polyaramid, Polyimid, aromatischem Polyester, Polychinoxalin, Polychinolin, Polyzimidazol oder/und Leiterpolymer.

Derartige Fasern oder/und Pulver (zusammen Partikel genannt) besitzen in der Regel deutlich höhere Schmelzpunkte, deutlich höhere Erweichungspunkte oder/und deutlich höhere Zersetzungspunkte als die sie in der Nahrungsmittelhülle umgebende Polymermatrix, so dass diese unter den Verarbeitungsbedingungen nicht oder nur teilweise aufschmelzen oder/und mit höherer Viskosität erweichen bzw. aufschmelzen als die umgebende Polymermatrix und gegebenenfalls z.B. als sogenannte Stippen in der Folie sichtbar bleiben können. Solche organischen Komponenten haben sich daher ebenfalls als sehr wirksam für die Erzeugung einer rauen, strukturierten Oberfläche erwiesen.

Insbesondere mindestens eine Schicht kann darüber hinaus noch mindestens einen weiteren hoch- oder/und niedrigmolekularen Bestandteil wie z.B. mindestens eine weichmachende Substanz wie Glycerin, Polyethylenglykol, Glycerincarbonsäureester, Phthalsäureester, Stabilisator, bakterizide Substanz,

fungizide Substanz oder/und mindestens ein weiteres sonstiges Additiv enthalten.

Als Kunststoffkomponente(n) vorzugsweise in mindestens einer Schicht der Hülle, besonders bevorzugt in der Schicht (P), insbesondere für die Matrix der Masse bzw. der Schicht sind prinzipiell alle thermoplastischen Polymere
5 geeignet wie z.B. Polyurethane, Polyetherurethane, Polyesteretherurethane, Polystyrole, aliphatische (Co-)Polyamide, Polyolefine wie Polyethylene oder/und Polypropylene, Copolymere aus Ethylen, Propylen oder/und α -Olefinen, aliphatische oder/und teilaromatische (Co-)Polyester, Vinylcopolymere wie z.B.
10 Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylalkohole, deren Copolymere oder/und deren Gemische. Unter den Polyurethanen sind hierfür Polyaddukte, die z.B. unter Reaktion von Toluylendiisocyanat (TDI), Isophorondiisocyanat oder/und Hexamethyldiisocyanat mit Poly-1,2-propandiol (Polypropylenglykol, PPG) oder/und Poly-1,4-butandiol (Polytetramethylenglykol, PTMG) hergestellt
15 wurden, bevorzugt. Unter den Polyamiden sind hierfür PA6, PA66, PA12, PA6/66 oder/und PA6/12 besonders geeignet. Unter den Polyestern sind hierfür Polylactid, Polycaprolacton, Copolymere von aliphatischen Diolen mit aliphatischen Dicarbonsäuren und Terephthalsäure sowie Poly(butylenglykolterephthalat) besonders bevorzugt. Vielfach enthält die Zusammensetzung dieser
20 mindestens einen Schicht, insbesondere der Schicht (P), ein Gemisch mit einer oder mit mindestens zwei dieser thermoplastischen Polymere.

Der Anteil an thermoplastischen Bestandteilen kann insbesondere in mindestens einer Schicht wie insbesondere der tragenden Schicht größer sein als 50 Gew.-%, vorzugsweise größer als 55 oder als 60 Gew.-%, besonders bevorzugt größer
25 als 65 oder als 70 Gew.-%, gegebenenfalls sogar größer als 75, 80 oder 85 Gew.-%, speziell auf Basis von mindestens einem (Co-)Polyamid und gegebenenfalls von jeweils mindestens einem weiteren Polymer oder/und Copolymer.

Mindestens eine Schicht kann darüber hinaus auch mindestens eine weitere organische Substanz wie z.B. auf Basis von Kohlenhydraten, insbesondere
30 Stärken, oder/und Proteinen oder/und gegebenenfalls Additiven enthalten wie z.B. weitere hoch- oder/und niedrigmolekulare Bestandteile wie z.B.

weichmachende Substanzen wie Glycerin, Polyethylenglykole, Glycerincarbon-
säureester, Phthalsäureester bzw. Stabilisatoren bakterizide oder/und fungizide
Substanzen. Vorzugsweise werden organische Partikel mit mindestens einem
Plastifizierungsmittel zumindest teilweise plastifiziert und somit zumindest
5 teilweise thermoplastisch gemacht, so dass die organischen Partikel zumindest
teilweise mit mindestens einer Substanz der Grundmasse eine Mischphase
bilden und dabei angelöst oder/und zumindest teilweise aufgelöst werden.

Die Farbe und die Farbvariation der coextrudierten Nahrungsmittelhüllen kann
durch Zusatz von anorganischen oder/und organischen Farbstoffen oder/und
10 anorganischen oder/und organischen Farbpigmenten, die im Sinne dieser
Anmeldung zu den Partikeln gezählt werden, zu einer beliebigen Schicht
oder/und beliebigen Schichten, insbesondere der Schicht (P), eingestellt werden
und z.B. durch unterschiedliche Mengen und unterschiedliche Homogenität bzw.
Strukturierung variiert werden.

15 Alle oder fast alle Schichten der Nahrungsmittelhülle sind vorzugsweise homo-
gen oder im wesentlichen homogen aufgebaut oder im wesentlichen homogen,
wenn von der Verteilung der anorganischen oder/und organischen Partikel
oder/und von der Verteilung der anorganischen oder/und organischen Farbstoffe
oder/und von Farbunterschieden abgesehen wird. Innerhalb der Matrix kann oft
20 eine mehr oder weniger gleichmäßige Verteilung der nicht miteinander
vermischten organischen Substanzen oder/und der Partikel vorliegen. Wenn die
organischen Substanzen der Matrix und gegebenenfalls auch der organischen
Partikel unterschiedliche chemische Eigenschaften aufweisen und daher
schlecht miteinander verträglich sind, werden sie sich oft nicht oder nicht
25 vollständig mischen und ein mehrphasiges Gemisch bilden, das eine Art einer
„körnigen“ Struktur aus mindestens zwei Phasen bildet. Falls jedoch die
chemischen Eigenschaften von einzelnen oder allen organischen Substanzen
recht oder sehr ähnlich sind, können sie auch eine gemeinsame Mischphase
bilden. Hierbei können u.U. sogar organische Partikel wie z.B. plastifizierte und
30 dabei thermoplastisch gewordene Stärkepartikel im Kontakt mit einigen anderen
thermoplastischen organischen Substanzen teilweise bzw. vollständig aufgelöst
werden und dabei eine Mischphase bilden.

Eine Schicht, die mindestens zwei anorganische oder/und organische Phasen aufweist, bei der die einzelnen Substanzen der Matrix und der gegebenenfalls enthaltenen Partikel, soweit sie nicht während des Herstellungsprozesses mindestens eine Mischphase ausgebildet haben, jeweils eine gesonderte Phase darstellen, kann, wenn die „körnige“ Struktur feinkörnig ist und wenn die verschiedenen Phasen gegebenenfalls einschließlich der vorhandenen Partikel unterschiedliche optische Eigenschaften aufweisen, vor allem unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen. Dann kann die Schicht auch aufgrund der verschiedenen optischen Eigenschaften einen matten Eindruck aufweisen, der nicht durch Unebenheiten der Oberfläche und nicht durch Porenräume bedingt sein muss, aber durch diese verstärkt werden kann. Je mehr optisch wirksame Grenzflächen auftreten und je unterschiedlicher die optischen Eigenschaften wie die Brechungsindizes sind, desto matter kann dieser Eindruck sein.

Mindestens eine Schicht (P) enthält vorzugsweise mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens 10 μm oder/und mit einem Partikelvolumen von mindestens 524 μm^3 , bzw. von mindestens 15 μm oder/und mit einem Partikelvolumen von mindestens 1767 μm^3 , besonders bevorzugt mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens 20 μm bzw. mit einem Partikelvolumen von mindestens 4189 μm^3 bzw. mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens 25 μm bzw. mit einem Partikelvolumen von mindestens 8181 μm^3 bzw. mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens 30 μm bzw. mit einem Partikelvolumen von mindestens 14137 μm^3 , ganz besonders bevorzugt mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens 40 μm bzw. mit einem Partikelvolumen von mindestens 33510 μm^3 oder mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens 45 μm bzw. mit

einem Partikelvolumen von mindestens $47713 \mu\text{m}^3$, insbesondere mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens $50 \mu\text{m}$ bzw. mit einem Partikelvolumen von mindestens $65450 \mu\text{m}^3$ oder mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens $55 \mu\text{m}$ bzw. mit einem Partikelvolumen von mindestens $87114 \mu\text{m}^3$, vor allem mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens $60 \mu\text{m}$ bzw. mit einem Partikelvolumen von mindestens $113097 \mu\text{m}^3$ oder mindestens 0,05 Vol.-% oder mindestens 0,2 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalenzkugeldurchmesser von mindestens $70 \mu\text{m}$ bzw. mit einem Partikelvolumen von mindestens $179594 \mu\text{m}^3$.

Bei der erfindungsgemäßen Hülle kann die Gesamtheit der anorganischen oder/und organischen Partikel von mindestens einer Schicht (P) oder können zumindest ihre im wesentlichen isometrisch geformten Partikel eine Äquivalenzkugeldurchmesserverteilung vorzugsweise mindestens im Bereich zwischen $20 \mu\text{m}$ und $60 \mu\text{m}$ aufweisen, besonders bevorzugt im Bereich zwischen $25 \mu\text{m}$ und $70 \mu\text{m}$, zwischen $30 \mu\text{m}$ und $80 \mu\text{m}$ oder zwischen $40 \mu\text{m}$ und $90 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich zwischen $50 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$, zwischen $60 \mu\text{m}$ und $110 \mu\text{m}$ oder zwischen $70 \mu\text{m}$ und $120 \mu\text{m}$. Neben dem gewählten, hier genannten Bereich können darüber hinaus insbesondere auch feinere als die genannten Partikelgrößen vorhanden sein.

Die Gesamtheit der anorganischen oder/und organischen Partikel von mindestens einer Schicht (P) enthält bei einem Teil der Ausführungsformen vorzugsweise zu mindestens 10 Vol.-% des Volumens aller anorganischen oder/und organischen Partikel im wesentlichen isometrisch geformte Partikel, besonders bevorzugt zu mindestens 30 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 50 Vol.-%, insbesondere zu mindestens 70 Vol.-%.

Die Gesamtheit der anorganischen oder/und organischen Partikel von mindestens einer Schicht (P) kann bei einzelnen Ausführungsformen – soweit

derartige Partikelformen in gewissem Umfang enthalten sind – vorzugsweise zu mindestens 2 Vol.-% des Volumens aller Partikel im wesentlichen faserig, nadelig oder linealförmig geformte Partikel enthalten, besonders bevorzugt zu mindestens 5 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 10 Vol.-%, insbesondere zu mindestens 20 oder mindestens Vol.-%.

Mindestens eine Schicht (P) enthält vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% Partikel ausgewählt aus anorganischen oder/und organischen Partikeln, besonders bevorzugt mindestens 1, 2 oder 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 8, 10, 13 oder 18 Gew.-%, insbesondere mindestens 20, 24 oder 28 Gew.-%, vor allem mindestens 32 oder mindestens 36 Gew.-%.

Falls jedoch ein Anteil an Fasern der Zusammensetzung der Außenschicht (Z) oder/und einer anderen Schicht zugesetzt ist, enthält diese bei einem Teil der Ausführungsformen vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-% faseriger anorganischer Partikel, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 1, 2 oder 4 Gew.-%, insbesondere mindestens 6, 10 oder 15 Gew.-%, vor allem mindestens 20 Gew.-%.

Um den haptischen Eindruck von Natur-, Kollagen-, Hautfaser- bzw. faserverstärkten Cellulosedärmen zu erzielen, werden vorzugsweise folgende jeweils über mindestens 5 Messungen gemittelte Rauheitswerte der Außenschichtoberfläche eingestellt:

$R_a \geq 0,8 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $R_a \geq 1,0 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt $R_a \geq 1,2 \mu\text{m}$, insbesondere $R_a \geq 1,4 \mu\text{m}$, vor allem $R_a \geq 1,6 \mu\text{m}$ oder/und
 $R_z \geq 5,0 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $R_z \geq 6,0 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt $R_z \geq 7,0 \mu\text{m}$, insbesondere $R_z \geq 8,0 \mu\text{m}$, vor allem $R_z \geq 9,0 \mu\text{m}$ oder/und
 $R_{\text{max}} \geq 6,0 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $R_{\text{max}} \geq 7,5 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt $R_{\text{max}} \geq 9 \mu\text{m}$, insbesondere $R_{\text{max}} \geq 10,5 \mu\text{m}$, vor allem $R_{\text{max}} \geq 12 \mu\text{m}$.

Insbesondere liegen die gemittelten Rauheitswerte bei $R_a \geq 1,8 \mu\text{m}$, $R_a \leq 5,0 \mu\text{m}$, $R_z \geq 10 \mu\text{m}$, $R_z \leq 35 \mu\text{m}$, $R_{\text{max}} \geq 13 \mu\text{m}$ oder/und $R_{\text{max}} \leq 45 \mu\text{m}$. Vor allem liegen die gemittelten Rauheitswerte R_a bei etwa 2, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0 3,2, 3,4, 3,6, 3,8, 4, 4,2, 4,4, 4,6 oder 4,8 μm , R_z bei etwa 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 21,

23, 25, 27, 29, 31 oder 33 μm oder/und R_{max} bei etwa 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 41 oder 43 μm .

Um den optischen Eindruck von Natur-, Kollagen-, Hautfaser- bzw. faser-
verstärkten Cellulosedärmen zu erzielen, sollten vorzugsweise folgende jeweils
5 über mindestens 5 Messungen gemittelte Glanzwerte der Außenschicht-
oberfläche eingestellt werden, die bei einem Einstrahlwinkel von 60 ° gemessen
werden:

Insbesondere weist die Oberfläche der Außenschicht (Z) einen Glanzwert
gemessen mit einem Gerät Micro Gloss 60 der Fa. BYK Gardner gemittelt über 5
10 Messungen von nicht mehr als 65 auf. Die gemittelten Glanzwerte liegen
vorzugsweise bei ≤ 65 , besonders bevorzugt ≤ 55 , ganz besonders bevorzugt ≤ 45 ,
insbesondere ≤ 35 , vor allem ≤ 25 . Je geringer die Glanzwerte sind, desto
matter wirkt die Außenschicht (Z) oder/und die Innenschicht (I), wobei die
Ursachen dieses Eindrucks nicht oder nicht nur bei Bestandteilen dieser
15 Schicht(en) liegen müssen, aber können. Insbesondere liegen die gemittelten
Glanzwerte bei $\geq 0,5$, ≥ 2 , ≥ 4 , ≥ 6 oder ≥ 8 bzw. bei ≤ 22 , ≤ 20 , ≤ 18 , ≤ 16 oder ≤ 14 .
Vor allem liegen sie bei etwa 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 oder 21.

Die Reißfestigkeit der erfindungsgemäßen Hüllen (an trockenen Proben gemessen)
liegt vorzugsweise bei mindestens 20, 30 oder 40 N/mm^2 , besonders bevorzugt
20 bei mindestens 50 oder 60 N/mm^2 , ganz besonders bevorzugt bei mindestens
70 oder 80 N/mm^2 , insbesondere bei mindestens 90 oder 100 N/mm^2 .

Die Reißdehnung der erfindungsgemäßen Hüllen (an trockenen Proben gemessen)
liegt vorzugsweise bei mindestens 30, 40, 50 oder 60 %, besonders bevorzugt
bevorzugt bei mindestens 70 oder 80 %, ganz besonders bevorzugt bei mindestens
25 90 oder 100 %, insbesondere bei mindestens 110 oder 120 %.

Vorzugsweise weist mindestens eine Schicht außer oder gleichzeitig mit der
Außenschicht (Z) die Kunststoff-typischen, mechanischen Eigenschaften der
Hülle wie z.B. hohe Reißfestigkeit oder/und hohe Elastizität auf. Diese
mindestens eine Schicht ist vielfach als tragende Schicht der Hülle von
30 Bedeutung. Die mindestens eine tragende Schicht der Hülle sollte möglichst
unversehrt hergestellt sein und sollte möglichst wenige oder gar keine Partikel

- oder nur kleine Partikel aufweisen, da diese die mechanischen Eigenschaften der Hülle meistens etwas herabsetzen. Deswegen wird eine Schicht (P) nur selten auch eine tragende Schicht sein können. Eine tragende Schicht hat vorzugsweise eine Schichtdicke von mindestens 15 µm, besonders bevorzugt von mindestens 18 µm, ganz besonders bevorzugt von mindestens 22 µm. Gegebenenfalls sorgt mindestens eine Schicht neben der Außenschicht (Z) für eine hohe Gas- und Wasserdampfdichtigkeit. In einzelnen Ausführungsformen kann auch die Außenschicht (Z) eine hohe Gas- und Wasserdampfdichtigkeit zeigen.
- Mindestens eine weitere Schicht neben der Schicht (P) enthält bevorzugt mindestens einen Kunststoff auf Basis von (Co-)Polyamid, Polyolefin, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH), Vinylidenchlorid-(Co-)Polymer oder/und (Co-)Polymerisate mit Haftvermittler-Eigenschaften. Besonders bevorzugt ist, dass mindestens eine der Schichten der Hülle einen Anteil auf Basis von (Co-)Polyamid von mindestens 50 Gew.-% bezogen auf diese Schicht oder von mindestens 55 Gew.-% oder von mindestens 60 Gew.-% aufweist, ganz besonders bevorzugt mindestens 65 Gew.-% oder mindestens 70 Gew.-% oder mindestens 75 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% oder mindestens 85 Gew.-% oder mindestens 90 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-% oder mindestens 98 Gew.-% oder sogar etwa 100 Gew.-%. Diese Schicht kann auch die Außenschicht (Z) sein und kann gegebenenfalls auch reich an (Co-)Polyamid sein. Es ist jedoch oft bevorzugt, dass eine andere Schicht als die Außenschicht (Z) oder/und als die mindestens eine Schicht (P) die Funktionen und die Zusammensetzung der Schicht (A) aufweist. Die Schichten (P) sind in vielen Ausführungsformen allein schon wegen ihres Gehalts an vergleichsweise großen anorganischen oder/und organischen Partikeln keine tragenden Schichten, da sie die entsprechenden Eigenschaften vielfach nicht erreichen oder da sie nicht dick genug sind.
- Die (Co-)Polyamid-reicheren Schichten (nachfolgend mit "A" abgekürzt) können ein oder mehrere aliphatische Polyamide oder/und aliphatische Copolyamide sowie gegebenenfalls auch einen Gehalt an teilaromatischen Polyamiden oder/und an teilaromatischen Copolyamiden enthalten. Beispiele hierfür sind:

- aliphatische Polyamide: PA6, PA66, PA12;
- aliphatische Copolyamide: PA4/6, PA6/66, PA6/69, PA6/9, PA6/10, PA6/12, Polyetheramide, Polyesteramide, Polyetheresteramide, Polyamidurethane, Poly(ether-Block-Amide);
- 5 - teilaromatische Polyamide: PA6-I, Nylon-MXD6 (Polykondensat aus *meta*-Xylylendiamin und Adipinsäure) oder
- teilaromatische Copolyamide: PA6-I/6-T, PA-6/6-I.

Besonders bevorzugte Komponenten sind PA6, PA66, PA12, PA6/66, Nylon-MXD6 und PA6-I/6-T. Besonders bevorzugte Mischungen enthalten mindestens
10 zwei dieser Polyamide. Der Anteil an teilaromatischen (Co-)Polyamiden beträgt vorzugsweise nicht mehr als 40 Gew.-% bezogen auf eine Schicht (A), besonders bevorzugt nicht mehr als 25 Gew.-%.

Zusätzlich kann die Schicht (A) noch andere Polymere enthalten, beispielsweise olefinische Copolymere wie EMAA (Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer), hieraus
15 abgeleitete Ionomere, EVOH oder auch (heiß-)wasserlösliche synthetische Polymere wie z.B. Polyvinylalkohol - gegebenenfalls teilweise und vollständig verseift, Copolymere des Vinylalkohols mit Propen-1-ol, Polyalkylenglykole, Polyvinylpyrrolidon, Copolymere aus Vinylpyrrolidon mit mindestens einem α,β -olefinisch ungesättigten Monomerbaustein, Polymerisate von N-Vinylalkylamiden
20 oder (Co-)Polymere der Acrylsäure oder/und des Acrylamids. Der Anteil der weiteren Polymere beträgt vorzugsweise nicht mehr als 35 Gew.-% bezogen auf die Schicht (A). Darüber hinaus können die Schichten (A) bei Bedarf auch noch Pigmente oder/und sonstige Kunststoff-typische Additive enthalten.

In manchen Fällen ist es bevorzugt, dass mindestens eine Schicht als Wasserdampfbarriere wirkt. Dies kann mit mindestens einer polyolefinischen Schicht
25 erzielt werden. Die polyolefinischen Schichten (nachfolgend mit "B" abgekürzt) bestehen üblicherweise im wesentlichen aus Polyethylen, Polypropylen oder/und aus Copolymeren mit Einheiten aus Ethylen, Propylen oder/und α -Olefinen bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen oder/und aus Dienen. Auch funktionalisierte
30 Vinylmonomere wie z. B. Vinylacetat, (Meth-)Acrylsäure und (Meth-)Acryl-

säureester kommen als Co-Bausteine in Frage. Geeignet sind insbesondere C₂/C₃- oder/und C₂/C₈-Copolymere. Den Schichten (B) kommt in erster Linie die Funktion einer Feuchtigkeitsbarriere zu, da Polyolefine gemeinhin sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeiten besitzen. Darüber hinaus können Schichten (B) insbesondere noch Farbstoffe oder/und feinkörnige Pigmente enthalten, wie sie typischerweise zur Einfärbung oder zum UV-Schutz eingesetzt werden. Diese Schichten können daher auch eingefärbt sein.

Um eine gute Barriere für Sauerstoff und sonstige Gase zu erzielen, können bei Bedarf Schichten aus Kunststoffen mit entsprechender Sperrwirkung hinzugefügt werden (nachfolgend mit "C" bezeichnet). Geeignete Kunststoffe hierfür sind Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, die gegebenenfalls teil- oder vollverseift sind (EVOH), und Vinylidenchlorid-Copolymere z.B. mit Vinylchlorid oder Methylacrylat als Comonomer (PVDC). Diesen Polymeren können auch Additive wie z.B. Weichmacher sowie andere Polymere wie z.B. Copolyamide oder Ionomere beigemischt sein. Auch die Schichten (B) bzw. (C) sind üblicherweise von thermoplastischer Natur.

Zu berücksichtigen ist, dass Schichten entsprechend (A), (B) und (C) im Folienverbund z.T. nicht von selbst gut aneinander haften. Eine gute Haftung wird erzielt, indem zusätzlich mindestens eine Haftvermittlerschicht ("HV") als Zwischenschicht oder/und Innenschicht eingebracht wird, die bei der Folienherstellung z.B. durch Coextrusion Adhäsion zu den jeweils angrenzenden Schichten ausbildet. Geeignete Haftvermittler sind insbesondere Pfropf- oder/und lineare Copolymere, wobei diese Copolymere hier auch mehr als zwei Monomerarten beinhalten können, z.B. Ethylen- oder/und Propylen-Einheiten sowie Bausteinen aus der Gruppe bestehend aus (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylsäureester, Vinylacetat oder/und Maleinsäureanhydrid. Besonders bevorzugt sind u.a. Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polyethylen (LLDPE-g-MAA), Ethylen-Acrylsäureester-Copolymere sowie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA). Die genannten Polymere können einzeln oder in Mischung in den HV-Schichten enthalten sein. Zusätzlich können die HV-Schichten noch weitere Polymere wie z.B. Polyethylen oder/und sonstige Additive oder/und Pigmente enthalten.

Die HV-Schichten können auch weggelassen werden, wenn eine ausreichende Eigenhaftung zwischen den Funktionsschichten gegeben ist wie sie z.B. oft zwischen Polyamid und manchem EVOH besteht oder indem man die Haftvermittlerkomponente in die Komponenten z.B. der angrenzenden Schicht (B) einmischt.

Die Unterschiede in Aufbau, Struktur oder/und Zusammensetzung zwischen den einzelnen Schichten können jeweils unabhängig voneinander von Schicht zu Schicht gering oder deutlich ausgeprägt sein. Die Übergänge zwischen den einzelnen Schichten können jeweils unabhängig voneinander von Schichtgrenze zu Schichtgrenze deutlich oder schwach ausgeprägt oder fließend sein. Die Schichtgrenzen können im wesentlichen durchgängig eben oder insbesondere aufgrund benachbarter größerer Partikel oder Partikelansammlungen recht rau und gegebenenfalls dann auch mit starker Schwankung der einzelnen Schichtdicken sein. Besonders bevorzugt ist, dass mindestens eine Schicht, insbesondere eine andere Schicht als eine Schicht (P), eine Schicht mit mechanisch tragender Funktion ist. Falls eine Schicht (P) eine tragende Schicht ist, weist diese Schicht vorzugsweise eine Schichtdicke von mindestens 15 µm, besonders bevorzugt von mindestens 20 µm auf.

Die Außenschicht (Z) oder/und die mindestens eine Schicht (P) lässt/lassen sich mit den anderen genannten Schicht-Typen zu unterschiedlichen Mehrschichtstrukturen kombinieren. In vielen Ausführungsformen ist es wesentlich, dass unter der Außenschicht (Z) mindestens eine Schicht mit mechanisch tragender Funktion existiert. In der folgenden Auflistung der bevorzugten Schichtabfolgen ist statt (Z) für die Außenschicht die Art der Außenschicht angegeben worden. Bevorzugte Schichtstrukturen sind (zu den Abkürzungen siehe weiter oben):

Schlauchaußenseite:

Schlauchinnenseite

1) A / P / A

2) B / P / A

3) C / P / A

4) A / P / HV / B

5) A / P / HV / C

- 5 6) A / P / B / A
 7) B / P / C / A
 8) A / P / A / A
 9) B / HV / P / A
 10) C / HV / P / A
 11) A / B / P / A
 12) A / B / P / C
 13) A / P / B / C / A
 14) A / P / A / HV / B
 10 15) A / P / A / HV / A
 16) A / C / P / B / A
 17) A / HV / A / P / A
 18) B / HV / C / P / A
 19) A / P / A / P / B
 15 20) A / P / A / P / A
 21) A / P / HV / P / A
 22) A / P / P / HV / B
 23) C / A / B / P / A
 24) A / P / HV
 20 25) A / P / HV / B / HV / A
 26) B / HV / A / P / A / C
 27) A / P / A / HV / B / HV / C
 28) B / HV / P / HV / C / HV / A
 29) A / P / A / A / A
- 25 Besonders bevorzugt sind Strukturen gemäß 1), 2), 4), 6), 13), 14), 15), 20) und
 30 21). Auf der Schlauchaußenseite befindet sich die Außenschicht (Z) und auf der
 Schlauchinnenseite die Innenschicht (I). Die mindestens eine Schicht (P) der
 Hülle kann jeweils eine Zusammensetzung bzw. Funktion der Schicht (A), (B),
 (C) oder/und (HV) einnehmen, wobei auch alle möglichen Kombinationen der
 Übergänge zwischen diesen Arten von Schichten für eine Schicht (P), als auch
 für andere Arten von Schichten wie z.B. (Z) und (I) möglich sind. Vorzugsweise
 ist eine Schicht (P) eine Schicht (A) oder eine Schicht auf Basis von (A)

kombiniert mit (B), (C) oder/und (HV). Besonders bevorzugt ist, dass eine Schicht (P) die erste Schicht unter der Außenschicht (Z) ist oder bei einer Hülle mit insgesamt mindestens 5 Schichten die erste oder zweite Schicht ist unter der Außenschicht (Z).

- 5 Vorzugsweise weist die Nahrungsmittelhülle neben der Schicht (P) mindestens eine Schicht auf ausgewählt aus Schichten (A) mit einem Gehalt an thermoplastischer Substanz auf Basis von (Co-)Polyamid(en), Schichten (B) mit einem Gehalt an Polyolefin(en) und Schichten (C) mit einer Sperrwirkung für Sauerstoff und weitere Gase auf sowie gegebenenfalls zusätzlich auch
- 10 mindestens eine Schicht (HV) als Haftvermittler-Zwischenschicht oder/und als Haftvermittler-Innenschicht.

- Vorzugsweise enthält die Nahrungsmittelhülle mindestens eine Schicht (A) mit einem Gehalt an thermoplastischer Substanz auf Basis von (Co-)Polyamid(en) und mindestens eine tragende Schicht als eine mittlere Schicht sowie
- 15 gegebenenfalls auch mindestens eine Schicht (B) mit einem Gehalt an Polyolefin(en), gegebenenfalls auch mindestens eine Schicht (C) mit einer Sperrwirkung für Sauerstoff und weitere Gase oder/und gegebenenfalls auch mindestens eine Schicht (HV) als Haftvermittler-Zwischenschicht oder/und als Haftvermittler-Innenschicht.

- 20 Vorzugsweise weist die Nahrungsmittelhülle mindestens eine Schicht (A) mit einem Gehalt an thermoplastischer Substanz auf Basis von (Co-)Polyamid(en) sowie mindestens eine Art der folgenden Schichten auf: Gegebenenfalls auch mindestens eine Schicht (B) mit einem Gehalt an Polyolefin(en), gegebenenfalls auch mindestens eine Schicht (C) mit einer Sperrwirkung für Sauerstoff und
- 25 weitere Gase oder/und gegebenenfalls auch mindestens eine Schicht HV als Haftvermittler-Zwischenschicht oder/und als Haftvermittler-Innenschicht.

- Vorzugsweise weist die Nahrungsmittelhülle neben der Außenschicht (Z) mindestens eine Schicht (A) mit einem Gehalt an thermoplastischer Substanz auf Basis von (Co-)Polyamid(en) und mindestens eine Schicht (HV) als
- 30 Haftvermittler-Zwischenschicht oder/und Haftvermittler-Innenschicht auf.

Vorzugsweise ist mindestens eine Schicht (P) eine Schicht (A) mit einem Gehalt an thermoplastischer Substanz auf Basis von (Co-)Polyamid(en).

- 5 Vorzugsweise weist mindestens eine Schicht, insbesondere eine Schicht, die nicht grobkörnige Partikel aufweist, oder insbesondere eine mittlere Schicht, eine tragende Funktion und einen Gehalt an thermoplastischen Bestandteilen auf Basis von (Co-)Polyamid(en) von mehr als 50 Gew.-% auf.

- 10 Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung einer Nahrungsmittelhülle, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens drei thermoplastische Massen hergestellt und bei einer Coextrusion erweicht oder/und zumindest partiell erschmolzen werden, wobei mindestens drei Schichten erzeugt werden, die zu einer einzigen Folie in Form einer im wesentlichen schlauchförmigen Hülle verarbeitet werden und dass mindestens einer
- 15 Masse, die zur Herstellung von einer Schicht (P) im mittleren Bereich des Schichtaufbaus zwischen der Außenschicht (Z) und der Innenschicht (I) verwendet wird, anorganische oder/und organische grobkörnige Partikel zugesetzt werden, bei denen zumindest eine Art Partikel eine mittlere Partikelgröße d_{50} von mindestens 5 μm aufweist.

- 20 Die Herstellung des Blends aus der thermoplastischen Kunststoffmatrix und den anorganischen bzw. organischen Partikeln für die Schicht (P) kann z.B. in einem Compoundierungsschritt nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Hieran kann sich eine Coextrusion als Schlauchextrusion anschließen. Die oben angegebenen Stoffe werden ebenfalls bei Bedarf während des Knet- bzw. Mischprozesses zugegeben und meist gleichmäßig oder im wesentlichen
- 25 gleichmäßig in die Zusammensetzung für die jeweilige Schicht eingearbeitet. Bei der Schlauchextrusion werden alle Schichten in der Coextrusionsringdüse gleichzeitig geformt und anschließend hinter der Düse zu einer einzigen, nahtlosen, mehrschichtigen Folie in Form einer schlauchförmigen Hülle zusammengeführt und verschmolzen.

- 30 Die Herstellung der Nahrungsmittelhülle gemäß einer der beschriebenen Strukturen erfolgt durch Coextrusion und vorzugsweise anschließend durch

Schlauchblasen oder durch biaxiale Schlauchstreckung. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann an sich geläufig.

Die Blends aus den anorganischen bzw. organischen Partikeln und der Kunststoffmatrix sowie die weiteren vorgesehenen Polymere bzw. Gemische werden
5 üblicherweise in separaten Extrudern aufgeschmolzen sowie anschließend in einer beheizten Coextrusions-Ringdüse zusammengeführt. Der ringförmig austretende aus mehreren Schichten bestehende Schmelzefilm kann nun entweder direkt zu einem Folienschlauch aufgeblasen werden oder durch einen Biaxial-Streckprozess mit gegebenenfalls nachgeschalteter Thermofixierung
10 geführt werden. Bei letzterem Prozess wird der Schmelzefilm in der Regel durch schnelles Abkühlen zu einem amorphen Vorschlauch verfestigt und durch anschließendes Wiedererwärmen auf meistens ca. 80 °C und mittels eines zwischen zwei Quetschwalzenpaaren eingeschlossenen Luftpolsters biaxial verstreckt (= orientiert). Die anschließende Thermofixierung kann erfolgen,
15 indem der verstreckte Schlauch durch eine weitere Heizzone, gegebenenfalls unter Stabilisierung mit einem zweiten Luftpolster, geführt wird. Auf diese Weise lässt sich die thermische Schrumpfnegung der Hülle auf praxisrelevante Werte verringern, die in der Regel bei ca. 5 bis 20 % in Längs- und Querrichtung liegen und die bei 80 °C gemessen werden. Schließlich kann der erfindungsgemäß
20 hergestellte Hülle anschließend zu einem einseitig abgebundenen Abschnitt, zu einer Raffraupe, zu einer naturdarmähnlichen Form, insbesondere zu einem Kranzdarm oder zu einem Fettende, verarbeitet werden. Diese Hülle kann als Lebensmittelverpackung insbesondere für ein Milchprodukt oder für eine Wurstware, vorzugsweise als künstliche Wursthülle, verwendet werden.

25 Die erfindungsgemäßen Nahrungsmittelhüllen weisen die folgenden Vorteile auf:

- 1) Die Hülle lässt sich stabiler und eher fehlerfrei produzieren, wenn die grobkörnigen Partikel nicht direkt in die Außenschicht (Z) und nicht direkt in die Innenschicht (I) eingebaut werden, weil sie der entsprechenden
mindestens einen Masse, die für die mittlere Schicht vorgesehen ist,
30 zugesetzt wird. Wenn sich die grobkörnigen Partikel dagegen direkt in der Außenschicht (Z) befinden, so sammeln sich in der Regel an der

- Düsenspaltkante in kurzer Zeit Ablagerungen an, die den Produktionsprozess behindern können. Es wurde bei den ersten Versuchen ermittelt, dass die Menge der Ablagerungen im wesentlichen umgekehrt proportional zu ihrer Härte bzw. der Härte der Partikel sind. Die Ablagerungen sind oft bei grobkörnigen organischen Partikeln deutlich stärker als bei grobkörnigen anorganischen Partikeln. Die Ablagerungen können z.B. im Fall Polyamid-haltiger Systeme auch zumindest teilweise hervorgerufen sein durch in Zersetzung befindliches, abgebautes oder/und verbranntes organisches Material wie z.B. niedermolekulares Polyamid, das u.a. bei der Herstellung eines Masterbatch-Ansatzes z.B. auf der Basis von Füllstoff (= Partikeln) und Polyamid entstehen kann. Beim Einsatz grobkörniger organischer Partikel können derartige Ablagerungen auch aus oder eher durch den zumindest teilweise verbrannten Stoff der organischen Partikel entstehen. Wenn die grobkörnigen Partikel nicht primär in der Außenschicht (Z) und nicht primär in der Innenschicht (I) eingeschlossen sind, so dass die Düsenpaltkante keinen direkten Kontakt mit der Partikel enthaltenden Schicht hat, kann dieses zumindest teilweise verbrannte Material weniger oder gar nicht angehäuft werden.
- 5
- 10
- 15
- 20 1a) Die Düsenablagerungen führen vor allem zu den so genannten Kaliberschwankungen, d.h. die Ablagerungen wirken sich störend auf die Gleichmäßigkeit des Schlauchdurchmessers aus. Sie führen vielfach an der Düse zu Verengungen des wirksamen Düsenquerschnitts und somit zu Schwankungen des Durchmessers (Kalibers) des extrudierten Stranges.
- 25 Ein erstes Teilstück des Schlauches zeigt beispielsweise einen Durchmesser von 47 mm, das nächste Teilstück von 46 mm, das darauf folgende wieder von 47 mm usw.. Dies ist ein ernstes Problem.
- 30 1b) Teilweise können die Ablagerungen ohne Anhalten des Extruders entfernt oder zumindest teilweise entfernt werden. Hierbei kann jedoch der Strang leicht beschädigt werden. Wenn die Produktion jedoch angehalten wird, was sogar z.B. etwa alle 5 bis 10 Minuten erforderlich sein kann, lässt sich die Ansammlung an Ablagerungen in der Regel mit einem Wischen

- insbesondere an der Düsenspaltkante der Coextrusionsringdüse entfernen, bevor die Fertigung wieder angefahren wird. Hierbei wird der extrudierte Strang oft abgeschnitten und der meist zu kurze und teilweise fehlerhafte Hüllenabschnitt, der oft etwa 50 bis 450 m lang ist, verworfen.
- 5 Wenn fast keine oder keine Ablagerungen auftreten, läuft der Herstellungsprozess stabiler und mit geringerer Ausschussquote, da der Herstellungsprozess nicht deswegen angehalten werden muss, um die Ablagerungen zu entfernen, da diese während des Extrudierens üblicherweise nur teilweise oder gar nicht entfernt werden können.
- 10 1c) Wenn die Ablagerungen nicht entfernt werden, können sie sich zu einer Größe ansammeln, dass sogar vereinzelt ein Teil der Ablagerungen von dem extrudierten Strang mitgerissen und gegebenenfalls in die Folie sogar mit eingebaut wird. Die Folie kann an solchen Stellen leichter einreißen und dann auch durchreißen. Solche in die Hülle eingebauten
- 15 Fehlstellen sind jedoch nicht vertretbar, und der Hüllenabschnitt ist auszusortieren. Das Einreißen von Hüllen aufgrund von mitgerissenen bzw. in die Hülle eingebauten Ablagerungen kommt hin und wieder einmal vor. Denn bei der Schlauchorientierung herrschen in der Regel Drücke zwischen 1,5 und 2,5 bar.
- 20 2) Die Folienoberfläche ist weniger abrasiv, wenn sich die grobkörnigen Partikel nicht direkt in der Außenschicht (Z) und nicht direkt in der Innenschicht (I), sondern in mindestens einer der mittleren Schichten befinden. Die grobkörnigen Partikel drücken sich, obwohl sie sich primär in mindestens einer der mittleren Schichten befinden, in vielen
- 25 Ausführungsformen zumindest teilweise aus der Außenschicht (Z) heraus oder/und drücken die Außenschicht (Z) oder/und die Innenschicht (I) und gegebenenfalls auch mindestens eine der mittleren Schichten zumindest teilweise um die grobkörnigen Partikel herum aus dem sonst im wesentlichen ebenen Niveau der Oberfläche heraus. Sie sind bei der
- 30 letztgenannten Ausführungsvariante jedoch vereinzelt oder oft von einem dünnen Kunststofffilm umgeben. Auf diese Weise kann die Abnutzung der Maschinen, Hilfsmittel und Werkzeuge wie z.B. Messer oder/und

Gummilippen, die z.B. beim Befüllen der Hülle mit Wurstbrät helfen, deutlich vermindert werden. Dies betrifft vor allem Hüllen, in denen grobkörnige anorganische Partikel eingelagert sind, und weniger solche mit organischen Partikeln.

- 5 3) Aufgrund des Gehalts an grobkörnigen Partikeln lässt sich die erfindungsgemäße Hülle besser von dem umhüllten Nahrungsmittel abziehen und einreißen, abreißen bzw. durchreißen.
- 10 4) Wenn eine der äußeren Schichten, insbesondere die Außenschicht (Z), mindestens ein Mattierungsmittel enthält, ergibt sich nicht nur ein besonders rauher, sondern auch ein wesentlich matterer Eindruck von der äußeren Oberfläche der Hülle. Entsprechendes gilt auch für die Innenschicht (I).

15 Es gelang überraschenderweise auf vergleichsweise einfache Weise, gleichartige hochwertige Hüllen hoher Rauheit und matten Erscheinungsbildes mit hoher Produktionsstabilität und Fehlerarmut bzw. Fehlerfreiheit herzustellen.

Es war überraschend, dass es gelang, Nahrungsmittelhüllen herzustellen, die Natur-, Kollagen-, Hautfaser- und faserverstärkten Cellulosedärmen weitgehend gleichen, obwohl die grobkörnigen Partikel sich nicht in der Außenschicht (Z) befinden und der Hülle trotzdem eine hohe Rauheit verleihen können.

- 20 Es war überraschend, dass es gelang, Hüllen mit rauem matten Erscheinungsbild herzustellen, wenn die grobkörnigen Partikel nicht in der Außenschicht (Z), sondern in mindestens einer der anderen Schichten vorhanden sind und wenn die Außenschicht (Z) Mattierungsmittel enthält. Befinden sich die grobkörnigen Partikel in der Außenschicht (Z), so treten die Düsenablagerungen oft bereits
- 25 nach etwa 5 min auf. Sind sie hingegen in einer mittleren Schicht, so bilden sie sich im selben Ausmaß oft erst nach etwa 500 min, also nach über 8 Stunden.

30 Überraschenderweise kann eine Hülle, die nur mittelgroße organische Partikel und keine größeren anorganischen Partikel aufweist, die sich wenig oder gar nicht in einer organischen Mischphase auflösen, einen deutlich matteren Eindruck ergeben als eine Hülle, die als größere Partikel nur grobkörnige anorganische Partikel enthält.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Im folgenden werden die Eigenschaften erfindungsgemäßer Hüllen durch ausgewählte Ausführungsbeispiele verdeutlicht.

5 Beispiel 1

Wollastonit und PA6, Schlauch biaxial verstreckt und thermofixiert

Mit Hilfe der Coextrusionstechnik wurde ein fünfschichtiger Primärschlauch über fünf Einschnckenextruder und eine nachgeschaltete Coextrusionsringdüse hergestellt mit

- 10 a) einer Innenschicht (I = A) bestehend aus 80 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34) und 20 Gew.-% PA6I/6T (Grivory® G21),
- b) einer mittleren Schicht (HV) bestehend aus einem Haftvermittler auf Basis von MSA-gepfropftem LLDPE (Modic-AP® L513),
- c) einer weiteren mittleren Schicht (A) bestehend aus 100 Gew.-% Polyamid
15 PA6 (Grilon® F34),
- d) einer mittleren Schicht (P = A) bestehend aus einem auf einem Zweiwellenknetter hergestellten Compound aus 85 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34) und 15 Gew.-% Wollastonit (Tremin® 283 100 EST) und
- e) einer Außenschicht (Z = A) bestehend aus 100 Gew.-% Polyamid PA6
20 (Grilon® F34).

Das der Schicht d) zugesetzte Wollastonit-Pulver hatte eine mittlere Partikelgröße von 8 µm und eine breite Partikelgrößenverteilung mit d₉₅ bei etwa 50 µm und mit den größten Partikeln bei etwa 70 µm. Der Primärschlauch wurde schnell auf ca. 20 °C abgekühlt und anschließend auf ca. 80 °C erwärmt und bei
25 dieser Temperatur biaxial bei einem Flächenstreckverhältnis von 9,25 verstreckt. In einer weiteren Heizzone wurde der Schlauch anschließend thermofixiert, so dass der thermische Schrumpf - in Wasser bei 80 °C gemessen - noch ca. 10 - 12 % betrug. Der Durchmesser des thermofixierten Schlauches betrug 70 mm bei einer Gesamtwandstärke im Bereich von 50 bis 70 µm. Dabei entfielen ca.

10 % auf die Innenschicht a), ca. 30 % auf die mittlere Schicht b), ca. 30 % auf die mittlere Schicht c), ca. 20 % auf die mittlere Schicht d) und ca. 10 % auf die Außenschicht e). Dieser Hüllenaufbau entspricht dem oben beschriebenen Aufbau A / HV / A / P / A. Die Schicht (P) enthält als einzige Schicht Partikel. Die
5 Schicht (P) verleiht der Hülle einen besonders rauen und matten Eindruck: Die Hülle zeichnet sich durch einen recht geringen Oberflächenglanz und eine sehr hohe Rauheit aus (siehe Tabelle 1). Beim biaxialen Verstrecken der Hülle ergaben sich keine Beschädigungen. Es gab nahezu keine Düsenablagerungen und bei kurzen Produktionsversuchen keine sichtbare Abnutzung der Werk-
10 zeuge, der Gummilippen und der Messer.

Beispiel 2

Cellulose und PE, Schlauch biaxial verstreckt und thermofixiert

Mit Hilfe der Coextrusionstechnik wurde ein vierschichtiger Primärschlauch über vier Einschneckenextruder und eine nachgeschaltete Coextrusionsringdüse
15 hergestellt mit

- a) einer Innenschicht (I = A) bestehend aus 80 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34) und 20 Gew.-% PA6I/6T (Grivory® G21),
- b) einer mittleren Schicht (A) bestehend aus 100 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34),
- 20 c) einer mittleren Schicht (P) bestehend aus einem auf einem Zweiwellenknetzer hergestellten Compound aus 54 Gew.-% Polyethylen LDPE (Escorene® LD165BW), 40 Gew.-% eines Haftvermittlers auf Basis von MSA-gepfropftem LLDPE (Modic-AP® L513) und 6 Gew.-% Cellulose-Pulver (Jelucel® PF90), so dass ein Übergang zwischen den Schichtarten (B) und (HV) vorliegt, und
- 25 d) einer Außenschicht (Z = A) bestehend aus 100 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34).

Das Cellulose-Pulver der Schicht c) zeigte eine mittlere Partikelgröße von etwa 32 µm, wobei die größten Partikel eine Partikelgröße von etwa 110 µm aufwiesen. Der Primärschlauch wurde schnell auf ca. 20 °C abgekühlt und
30 anschließend auf ca. 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur biaxial bei einem Flächenstreckverhältnis von 9,25 verstreckt. In einer weiteren Heizzone wurde

der Schlauch anschließend thermofixiert, so dass der thermische Schrumpf - in Wasser bei 80 °C gemessen - noch ca. 10 - 12 % betrug. Der Durchmesser des thermofixierten Schlauches betrug 70 mm bei einer Gesamtwandstärke im Bereich von 55 bis 75 µm. Dabei entfielen ca. 15 % auf die Innenschicht a), ca. 50 % auf die mittlere Schicht b), ca. 25 % auf die mittlere Schicht c), und ca. 10 % auf die Außenschicht d). Die Schicht (P) enthält als einzige Schicht Partikel. Die Hülle zeichnet sich unter anderem durch einen recht geringen Oberflächen-
glanz und eine sehr hohe Rauheit aus (siehe Tabelle 1). Dieser Hüllenaufbau entspricht dem oben beschriebenen Aufbau A / A / P / A. Beim biaxialen
Verstrecken der Hülle ergaben sich keine Beschädigungen. Es gab fast keine Mengen an Düsenablagerungen und bei Produktionsversuchen keine sichtbare Abnutzung der Werkzeuge, der Gummilippen und der Messer.

Beispiel 3

Wollastonit und PA6, Schlauch biaxial verstreckt und thermofixiert

Mit Hilfe der Coextrusionstechnik wurde ein dreischichtiger Primärschlauch über drei Einschnckenextruder und eine nachgeschaltete Coextrusionsringdüse hergestellt mit

- a) einer Innenschicht (I = A) bestehend aus 80 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34) und 20 Gew.-% PA6I/6T (Grivory® G21),
- b) einer mittleren Schicht (A), die auch als Schicht (P) dient, bestehend aus einem auf einem Zweiwellenknetter hergestellten Compound aus 85 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34) und 15 Gew.-% Wollastonit (Tremin® 283 100 EST; $d_{50} = 8 \mu\text{m}$ und $d_{95} = 50 \mu\text{m}$) und
- c) einer Außenschicht (HV) bestehend aus 50 Gew.-% eines Haftvermittlers auf Basis von MSA-gepfropftem LLDPE (Modic-AP® L513), 40 Gew.-% Polyethylen LDPE (Escorene® LD165BW) und 10 Gew.-% Wollastonit als Mattierungsmittel (Tremin® 283 600 AST; $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$, $d_{95} = 13 \mu\text{m}$).

Das Mattierungsmittel Wollastonit zeigte eine recht enge Partikelgrößenverteilung, während die grobkörnigen Wollastonit-Partikel eine recht breite Partikelverteilung aufwies. Der Primärschlauch wurde schnell auf ca. 20 °C abgekühlt

und anschließend auf ca. 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur biaxial bei einem Flächenstreckverhältnis von 9,25 verstreckt. In einer weiteren Heizzone wurde der Schlauch anschließend thermofixiert, so dass der thermische Schrumpf - in Wasser bei 80 °C gemessen - noch ca. 10 - 12 % betrug. Der Durchmesser des thermofixierten Schlauches betrug 70 mm bei einer Gesamtwandstärke im Bereich von 45 bis 65 µm. Dabei entfielen ca. 60 % auf die Innenschicht a), ca. 30 % auf die mittlere Schicht b) und ca. 10 % auf die Außenschicht c). Die Schicht (P) enthält als einzige Schicht Partikel größer als 18 µm. Die Hülle zeichnet sich unter anderem durch einen recht geringen Oberflächenglanz und eine sehr hohe Rauheit aus (siehe Tabelle 1). Dieser Hüllenaufbau entspricht dem oben beschriebenen Aufbau A / P / HV. Beim biaxialen Verstrecken der Hülle ergaben sich keine Beschädigungen. Es gab nahezu keine Düsenablagerungen und bei kurzen Produktionsversuchen keine sichtbare Abnutzung der Werkzeuge, der Gummilippen und der Messer.

15 **Beispiel 4**

Stärke, Glycerin und PA6, Schlauch biaxial verstreckt und thermofixiert

Mit Hilfe der Coextrusionstechnik wurde ein dreischichtiger Primärschlauch über drei Einschneckenextruder und eine nachgeschaltete Coextrusionsringdüse hergestellt mit

- 20 a) einer Innenschicht (A) bestehend aus 80 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34) und 20 Gew.-% PA6I/6T (Grivory® G21),
- b) einer mittleren Schicht (A), die auch als Schicht (P) dient, bestehend aus einem auf einem Zweiwelchenknetter hergestellten Compound aus 50 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34), 30 Gew.-% Maisstärkepulver und 20 Gew.-%
25 Glycerin sowie
- c) einer Außenschicht (A) bestehend aus 100 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34).

Die Partikelgrößenverteilung lag im Bereich von 5 bis 35 µm, die mittlere Partikelgröße d_{50} bei 18 µm. Der Primärschlauch wurde schnell auf ca. 20 °C
30 abgekühlt und anschließend auf ca. 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur

biaxial bei einem Flächenstreckverhältnis von 9,25 verstreckt. In einer weiteren Heizzone wurde der Schlauch anschließend thermofixiert, so dass der thermische Schrumpf - in Wasser bei 80 °C gemessen - noch ca. 10 - 12 % betrug. Der Durchmesser des thermofixierten Schlauches betrug 70 mm bei einer
5 Gesamtwandstärke im Bereich von 45 bis 65 µm. Dabei entfielen ca. 60 % auf die Innenschicht a), ca. 30 % auf die mittlere Schicht b) und ca. 10 % auf die Außenschicht c). Nur die Schicht (P) enthält als einzige Schicht Partikel. Die Hülle zeichnet sich unter anderem durch einen sehr geringen Oberflächenglanz und eine erhöhte Rauheit aus (siehe Tabelle 1). Dieser Hüllenaufbau entspricht
10 dem oben beschriebenen Aufbau A / P / A. Beim biaxialen Verstrecken der Hülle ergaben sich keine Beschädigungen. Es gab fast keine Düsenablagerungen und bei Produktionsversuchen keine sichtbare Abnutzung der Werkzeuge, der Gummilippen und der Messer.

Durch den Glycerin-Gehalt wurde die Stärke plastifiziert und dadurch thermoplastisch gestaltet. Sie wurde dadurch für Polyamid chemisch verträglich
15 gestaltet, so dass die Stärke teilweise mit dem Polyamid eine Mischphase als Grundmasse bildete und der Gehalt an Stärke-Partikeln zurückging. Obwohl der Anteil und die Größe der grobkörnigen organischen Partikel signifikant zurückging, ist der optische Eindruck bei einem Glanzwert von 4 erstaunlich
20 hoch. Möglicherweise wirkt sich hierbei auch eine Struktur der Hülle mit häufigen deutlichen Brechungsindexunterschieden aus.

Beispiel 5

Wollastonit und PA6, wasserdampfdurchlässiger Schlauch, biaxial verstreckt und thermofixiert

25 *Herstellung des Polyvinylalkohol-Compounds:*

In einem Rührkessel mit einer Mantel-Flüssigkeitsheizung und mit einem wandgängigen Rührer wurden bei Raumtemperatur 75 Gew-% Polvinylalkohol (Mowiol® 26-88 der Hoechst AG) vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren bei ca. 1000 U/min zunächst 15 Gew-% Polyethylenglykol und danach 7,5
30 Gew-% Glycerin sowie 2,5 Gew-% Wasser zugesetzt, jeweils bezogen auf die

Gesamtmasse des Gemisches. Der Kesselinhalt wurde auf 100 bis 110 °C erwärmt, 15 min bei dieser Temperatur gerührt und unter weiterem Rühren wieder auf 30 – 40 °C abgekühlt. Das resultierende Pulver wurde über eine Dosiervorrichtung in einen beheizten Zweiwellenknetter von 25 mm Zylinderdurchmesser und einem L/D-Verhältnis von 36 über eine Einloch-Austrittsdüse dosiert, so dass sich ein Massestrom von 8 kg/h ergab. Die Schneckendrehzahl betrug 250 U/min. Die Heizungen waren auf Temperaturen von 120 °C (Aufgabestelle) stromabwärts bis auf 180 °C steigend zur Düse hin eingestellt. Der austretende wasserklare Strang wurde auf einer Luftkühlstrecke abgekühlt und anschließend mittels eines Stranghäckslers zu Granulatkörnern zerteilt.

Herstellung des coextrudierten Schlauchs

Mit Hilfe der Coextrusionstechnik wurde ein dreischichtiger Primärschlauch über drei Einschneckenextruder und eine nachgeschaltete Coextrusionsringdüse hergestellt mit

- 15 a) einer Innenschicht (I = A) bestehend aus 80 Gew.-% PA6 (Grilon® F34) und 20 Gew.-% Polyvinylalkohol-Compound,
- b) einer mittleren Schicht (P = A) bestehend aus 75 Gew.-% PA6 (Grilon® F34), 20 Gew.-% Polyvinylalkohol-Compound (PVAL) und 5 Gew.-% Wollastonit (Tremin® 283 100 EST, $d_{50} = 8 \mu\text{m}$, $d_{95} = 50 \mu\text{m}$) und
- 20 c) einer Außenschicht (Z = A) bestehend aus 80 Gew.-% PA6 (Grilon® F34) und 20 Gew.-% Polyvinylalkohol-Compound.

Der Primärschlauch wurde schnell auf ca. 20 °C abgekühlt, anschließend auf ca. 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur biaxial bei einem Flächenstreckverhältnis von 9,25 verstreckt. In einer weiteren Heizzone wurde der Schlauch anschließend thermofixiert, so dass der thermische Schrumpf - in Wasser bei 80°C gemessen - noch ca. 10 - 12 % betrug. Der Durchmesser des thermofixierten Schlauches betrug 70 mm bei einer Gesamtwandstärke im Bereich von 50 bis 70 μm . Dabei entfielen ca. 60 % auf die Innenschicht a), ca. 30 % auf die mittlere Schicht b) und ca. 10 % auf die Außenschicht c). Dieser Hüllenaufbau entspricht dem oben beschriebenen Aufbau A / P / A. Die Schicht

(P) enthält als einzige Schicht Partikel. Die Schicht (P) verleiht der Hülle einen besonders rauen und matten Eindruck: Die Hülle zeichnet sich durch einen recht geringen Oberflächenglanz und eine sehr hohe Rauheit aus (siehe Tabelle 1). Beim biaxialen Verstrecken der Hülle ergaben sich keine Beschädigungen. Es gab nahezu keine Düsenablagerungen und bei den Produktionsversuchen keine sichtbare Abnutzung der Werkzeuge, der Gummilippen und der Messer. Der Polyvinylalkohol quillt mit Wasser auf, hält den Wassergehalt in der Hülle, dient als Transportmedium für Wasser und Wasserdampf.

Beispiel 6

10 **Grobkörnige Partikel und Mattierungsmittel aus Wollastonit, PA6, Schlauch biaxial verstreckt und thermofixiert**

Mit Hilfe der Coextrusionstechnik wurde ein fünfschichtiger Primärschlauch über fünf Einschneckenextruder und eine nachgeschaltete Coextrusionsringdüse hergestellt mit

- 15 a) einer Innenschicht (I = A) bestehend aus 80 Gew.-% PA6 (Grilon® F34) und 20 Gew.-% PA6I/6T (Grivory® G21),
- b) einer mittleren Schicht (HV) bestehend aus einem Haftvermittler auf Basis von MSA-gepfropftem LLDPE (Modic-AP® L513),
- c) einer weiteren mittleren Schicht (A) bestehend aus 100 Gew.-% PA6 (Grilon® F34),
- 20 d) einer weiteren mittleren Schicht (P = A) bestehend aus einem auf einem Zweiwellenknetter hergestellten Compound aus 90 Gew.-% PA6 (Grilon® F34) und 10 Gew.-% Wollastonit (Tremin® 283 100 EST, $d_{50} = 8 \mu\text{m}$, $d_{95} = 50 \mu\text{m}$) und
- 25 e) einer Aussenschicht (Z = A) bestehend aus 90 Gew.-% PA6 (Grilon® F34) und 10 Gew.-% Wollastonit als Mattierungsmittel (Tremin® 283 600 AST, $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$, $d_{95} = 13 \mu\text{m}$).

Der Primärschlauch wurde schnell auf ca. 20 °C abgekühlt und anschließend auf ca. 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur biaxial bei einem Flächenstreckverhältnis von 9,25 verstreckt. In einer weiteren Heizzone wurde der Schlauch anschließend thermofixiert, so dass der thermische Schrumpf - in

Wasser bei 80 °C gemessen - noch ca. 10 - 12 % betrug. Der Durchmesser des thermofixierten Schlauches betrug 70 mm bei einer Gesamtwandstärke im Bereich von 55 bis 75 µm. Dabei entfielen ca. 10 % auf die Innenschicht a), ca. 30 % auf die mittlere Schicht b), ca. 30 % auf die mittlere Schicht c), ca. 20% auf die mittlere Schicht d) und ca. 10% auf die Außenschicht e). Dieser Hüllenaufbau entspricht dem oben beschriebenen Aufbau A / HV / A / P / A. Die Schicht (P) enthält als einzige Schicht grobkörnige Partikel, die Schicht (Z) dagegen feinkörnige als Mattierungsmittel. Die Hülle ist sehr rau und gewährt einen besonders matten Eindruck (siehe Tabelle 1). Beim biaxialen Verstrecken der Hülle ergaben sich keine Beschädigungen. Es gab nahezu keine Düsenablagerungen und bei den Produktionsversuchen keine sichtbare Abnutzung der Werkzeuge, der Gummilippen und der Messer.

Beispiel 6 weist anders als Beispiel 1, das ansonsten gleichartig hergestellt und gleichartig aufgebaut ist, auch Mattierungsmittel – in der Außenschicht (Z) – auf. Die mechanischen und weiteren Eigenschaften dieser Hüllen sind recht ähnlich.

Im Vergleich zu der Hülle des Vergleichsbeispiels 2, die gleichartig hergestellt und gleichartig aufgebaut ist, wenn man davon absieht, dass sich die grobkörnigen Wollastonit-Partikel in der Außenschicht (Z) und nicht in der mittleren Schicht (P) befinden und dass die Außenschicht (Z) auch kein Mattierungsmittel enthält, sind alle mechanischen Eigenschaften der Proben von Beispiel 6 deutlich höher als beim Vergleichsbeispiel 2.

Beispiel 7

Wollastonit, Maisstärke und PA6, Blasschlauch

Mit Hilfe der Coextrusionstechnik wurde ein dreischichtiger Blasschlauch über drei Einschneckenextruder und eine nachgeschaltete Coextrusionsringdüse hergestellt mit

- a) einer Innenschicht (I = A) bestehend aus 100 Gew.-% PA12 (Grilamid® L25),
- b) einer mittleren Schicht (P = A) bestehend aus einem auf einem Zweiwellenknetter hergestellten Compound aus 72 Gew.-% PA6 (Grilon® F34), 20

Gew.-% Maisstärke und 8 Gew.-% Wollastonit (Tremi[®] 283 100 EST, $d_{50} = 8 \mu\text{m}$, $d_{95} = 50 \mu\text{m}$) und

c) einer Außenschicht (Z = A) bestehend aus 100 Gew.-% PA12 (Grilamid[®] L25).

- 5 Nach Austritt der verschiedenen Schichten aus der Coextrusionsringdüse wurde der Schlauch durch Hineinblasen von Luft ins Innere des Schlauches und anschließendes Abquetschen des Schlauches durch zwei Walzenpaare auf den gewünschten Durchmesser aufgeblasen. Der Durchmesser des Blasschlauches betrug 90 mm, die Gesamtwandstärke lag im Bereich von 90 bis 110 μm . Dabei
- 10 entfielen ca. 50 % auf die Innenschicht a), ca. 40 % auf die mittlere Schicht b) und ca. 10 % auf die Außenschicht c). Dieser Hüllenaufbau entspricht dem oben beschriebenen Aufbau A / P / A. Die Schicht (P) enthält als einzige Schicht Partikel. Die Schicht (P) verleiht der Hülle einen besonders rauen und matten Eindruck: Die Hülle zeichnet sich durch einen sehr geringen Oberflächenglanz
- 15 und eine recht hohe Rauheit aus (siehe Tabelle 1). Während des Blasprozesses ergaben sich keine Beschädigungen der Hülle. Es gab nahezu keine Düsenablagerungen und bei den Produktionsversuchen keine sichtbare Abnutzung der Werkzeuge, der Gummilippen und der Messer. Die Stärke-Partikel waren nicht plastifiziert worden und waren somit nicht thermoplastisch geworden, so dass sie
- 20 wahrscheinlich keine Mischphase mit der umgebenden organischen Substanz gebildet haben.

Vergleichsbeispiel 1

(ohne Partikel, Schlauch biaxial verstreckt und thermofixiert)

25 In gleicher Weise wie in den Beispielen 1 bis 6 beschrieben wurde ein biaxial verstreckter thermofixierter dreischichtiger Schlauch hergestellt bestehend aus

- a) einer Innenschicht (A) bestehend aus 85 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon[®] F34) und 15 Gew.-% PA6I/6T (Grivory[®] G21),
- b) einer Partikel-freien mittleren Schicht, die Eigenschaften der Schichtart (B) und der Schichtart (HV) aufweist, die jedoch nicht als Schicht (P) dient,
- 30 bestehend aus 50 Gew.-% eines Polyethylen LDPE(Escorene[®] LD165BW)

vermischt mit 50 Gew.-% eines MSA-gepropften LLDPE (Admer[®] NF518E) als Haftvermittler und

- c) einer Außenschicht (A) bestehend aus 100 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon[®] F34).

- 5 Der Durchmesser des thermofixierten Schlauches betrug ca. 70 mm bei einer Gesamtwandstärke im Bereich von 40 bis 60 µm. Dabei betrug der Anteil der Innenschicht a) ca. 20 %, der der mittleren Schicht b) ca. 40 % und der der Außenschicht c) ca. 40 %. Im Unterschied zu den vorherigen Beispielen enthält die im Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Hülle keine grobkörnigen Partikel.
- 10 Keine der Schichten enthält Partikel. Dadurch erscheint die Hülle sehr viel glatter und glänzender als die erfindungsgemäßen Hüllen (siehe Tabelle 1). Allerdings sind aufgrund der fehlenden Partikel die mechanischen Eigenschaften der Folie leicht verbessert: Sie ist weniger spröde und zeigt eine höhere Reißfestigkeit und Reißdehnung. Dieser Hüllenaufbau entspricht dem oben beschriebenen Aufbau
- 15 A / HV-B / A. Beim biaxialen Verstrecken der Hülle ergaben sich keine Beschädigungen. Es gab keine Düsenablagerungen und bei den Produktionsversuchen keine sichtbare Abnutzung der Werkzeuge, der Gummilippen und der Messer.

Vergleichsbeispiel 2

- 20 **Grobkörnige Partikel (Wollastonit) nur in der Außenschicht (Z), Schlauch biaxial verstreckt und thermofixiert**

In gleicher Weise wie in den Beispielen 1 bis 6 beschrieben wurde ein fünfschichtiger Primärschlauch über fünf Einschneckenextruder und eine nachgeschaltete Coextrusionsringdüse hergestellt mit

- 25 a) einer Innenschicht (I = A) bestehend aus 80 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon[®] F34) und 20 Gew.-% PA6I/6T (Grivory[®] G21),
- b) einer mittleren Schicht (HV) bestehend aus einem Haftvermittler auf Basis von MSA-gepropftem LLDPE (Modic-AP[®] L513),
- c) einer weiteren mittleren Schicht (A) bestehend aus 100 Gew.-% Polyamid
- 30 PA6 (Grilon[®] F34),

- d) einer mittleren Schicht (A) bestehend aus 100 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34) und
- e) einer Außenschicht (Z = A = P) bestehend aus einem auf einem Zweiwellenknetter hergestellten Compound aus 85 Gew.-% Polyamid PA6 (Grilon® F34)
- 5 und 15 Gew.-% Wollastonit (Tremin® 283 100 EST).

Der Primärschlauch wurde schnell auf ca. 20 °C abgekühlt und anschließend auf ca. 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur biaxial bei einem Flächenstreckverhältnis von 9,25 verstreckt. In einer weiteren Heizzone wurde der Schlauch anschließend thermofixiert, so dass der thermische Schrumpf - in

10 Wasser bei 80 °C gemessen - noch ca. 10 - 12 % betrug. Der Durchmesser des thermofixierten Schlauches betrug 70 mm bei einer Gesamtwandstärke im Bereich von 50 bis 70 µm. Dabei entfielen ca. 10 % auf die Innenschicht a), ca. 30 % auf die mittlere Schicht b) und ca. 30 % auf die mittlere Schicht c), ca. 20% auf die mittlere Schicht d) und ca. 10 % auf die Außenschicht e). Die Hülle

15 zeichnet sich durch einen geringen Oberflächenglanz und eine sehr hohe Rauheit aus (siehe Tabelle 1). Dieser Hüllenaufbau entspricht dem oben beschriebenen Aufbau A / HV / A / A / P. Keine der mittleren Schichten enthält Partikel, dafür aber die Außenschicht (Z). Es gab sehr starke Düsenablagerungen, die bereits nach 5 min störten, aber bei den kurzen Produktions-

20 versuchen noch keine sichtbare Abnutzung der Werkzeuge, der Gummilippen und der Messer, hervorriefen. Die Düsenablagerungen führten beim biaxialen Verstrecken der Hülle sehr oft zu starken Kaliberschwankungen, häufig zu störenden Stippen im Schlauch – hervorgerufen durch mitgerissene und in den Schlauch eingelagerte Ablagerungen – und manchmal auch zum Platzen des

25 Schlauches.

Tabelle 1: Zusammensetzung der mittleren Schicht (P) und Eigenschaften der Hüllenoberfläche aufgrund des Gehalts bzw. des Fehlens anorganischer bzw. organischer Partikel sowie Durchmesserschwankungen

	Schicht (P)	Größenverteilung der Partikel in Schicht (P) [µm] d ₅₀ d ₉₅	Rauigkeit [µm] R _a R _z R _{max}	Glanzwert bei 60 °	Haptischer Eindruck	Optischer Eindruck	Düsenablagerungen nach	Kaliberschwankungen
Beispiel 1	Wollastonit, PA6	8 50	2,3 14,1 19,9	20	sehr gut	gut	8 h	keine
Beispiel 2	Cellulose, PE	32 90	3,3 19,1 28,4	22	sehr gut	gut	8 h	keine
Beispiel 3	Wollastonit, PA6	8 50	2,7 14,2 23,6	16	sehr gut	gut	8 h	keine
Beispiel 4	Stärke, Glycerin und PA6	18 25	1,7 11,2 18,4	4	gut	sehr gut	8 h	keine
Beispiel 5	Wollastonit, PA6, PVAL	8 50	2,2 12,6 20,9	20	sehr gut	gut	8 h	keine
Beispiel 6	Wollastonit, PA6	8 50	1,8 12,2 19,5	13	sehr gut	bes. gut	8 h	keine
Beispiel 7	Wollastonit, Stärke, PA6	8 50 18 25	2,1 12,9 17,4	3	gut	sehr gut	8 h	keine
Vergleichsbeispiel 1	ohne anorg./org. Partikel	- -	0,3 3,0 3,5	90	sehr schlecht	sehr schlecht	8 h	keine
Vergleichsbeispiel 2	Partikel (Woll.) nur in Schicht (Z), PA6	8 50	2,4 15,3 23,8	15	sehr gut	gut	5 min	sehr stark

Tabelle 2: Foliendicke, Schichtenabfolge, Schichtdickenverteilung, mechanische Daten und Wasserdampfdurchlässigkeit der Hüllen

	Folien- dicke [µm]	Schichtdicken- verteilung [%] innen außen	Reißfestigkeit längs quer [N/mm ²]	Reißdehnung längs quer [%]	Sigma-5-Wert längs quer [N/mm ²]	Sigma-15-Wert längs quer [N/mm ²]	WDD ¹⁾ [g/m ² d]
Beispiel 1	60	10 / 30 / 30 / 20 / 10 A / HV / A / P / A	77 72	94 81	13,1 12,5	25,7 21,9	5
Beispiel 2	65	15 / 50 / 25 / 10 A / A / P / A	82 76	160 113	7,2 6,4	15,2 15,5	6
Beispiel 3	55	60 / 30 / 10 A / P / HV	72 68	73 80	11,8 9,3	30,5 20,2	7
Beispiel 4	56	60 / 30 / 10 A / P / A	83 60	120 96	8,4 6,9	18,2 15,5	6
Beispiel 5	61	60 / 30 / 10 A / P / A	38 27	74 60	6,1 3,5	16,3 10,8	100
Beispiel 6	63	10 / 30 / 30 / 20 / 10 A / HV / A / P / A	82 68	90 91	12,5 10,0	27,3 19,8	6
Beispiel 7	100	50 / 40 / 10 A / P / A	42 33	573 503	19 18,0	21,3 20,0	3
Vergleichs- beispiel 1	50	20 / 40 / 40 A / HV-B / A	150 150	120 100	15 14,0	30,0 32,0	6
Vergleichs- beispiel 2	60	10 / 30 / 30 / 20 / 10 A / HV / A / A / P	63 62	83 87	9 7,3	19,9 17,4	5

¹⁾ WDD = Wasserdampfdurchlässigkeit

Tabelle 1 zeigt, dass sich die erfindungsgemäß beschriebenen Nahrungsmittelhüllen, die nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, durch die mittlere Schicht (P), die anorganische oder/und organische Partikel enthält, deutlich von den üblichen Hüllen hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften unterscheiden.

Die Partikelgrößenverteilung der anorganischen Partikel wurde mit einem Lasergranulometer in verdünnter wässriger Suspension bestimmt. Die Rauheitswerte wurden nach DIN 4762, ISO 4287/1 und DIN 4762/1E mit einem Perthometer S5P mit dem Perthen-Taster RHT6/50E 6110457 (Diamond) bei einem Cut-Off-Grade von 0,8 mm ermittelt. Der Mittenrauhwert R_a ist der arithmetische Mittelwert aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der Mittellinie innerhalb der Gesamtmessstrecke. Die gemittelte Rauhtiefe R_z ist der Mittelwert aus den Einzelrauhtiefen von fünf aufeinanderfolgenden Einzelmessstrecken von je 5 mm Länge im Rauheitsprofil. Die maximale Rauhtiefe R_{max} ist die größte der fünf ermittelten Einzelrauhtiefen. Die Rauheitswerte wurden jeweils über 5 Messungen gemittelt. Je größer diese Werte sind, desto rauer ist die Oberfläche.

Die Glanzwerte wurden nach DIN 67530, ISO 2813 und ASTM D 523 bei einem Einstrahlwinkel von 60 ° mit dem Gerät Micro Gloss 60 der Fa. BYK Gardner bestimmt. Hierbei wurde das von der Oberfläche reflektierte Licht fotoelektrisch erfasst. Je kleiner die Glanzwerte sind, desto matter erscheint die Oberfläche.

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften Reißfestigkeit, Reißdehnung, Sigma-5-Wert und Sigma-15-Wert erfolgte nach DIN 53 455 an Hüllenabschnitten mit einer Universalprüfmaschine. Die Messungen an den Proben des Beispiels 7 wurden an trockenen Proben, die Messungen an Proben von allen anderen Beispielen und Vergleichsbeispielen an nassen Proben vorgenommen, wobei alle Hüllenabschnitte eine Breite von 15 mm aufwiesen und wobei die Einspannlänge 50 mm betrug. Die Reißfestigkeit gibt die Festigkeit bis zum Beginn des Reißens an. Die Reißdehnung gibt parallel hierzu die Dehnung bis zum Beginn des Reißens an und ist auch ein Maß für die Sprödigkeit der Hülle. Die Sigma-5- und Sigma-15-Werte kennzeichnen die eingesetzte Kraft bis zu einer Dehnung der Hülle um 5 % bzw. um 15 %.

Die Reißfestigkeit aller Beispiele und Vergleichsbeispiele ist gut bis sehr gut. Sie ist – wenn man das näherungsweise mit Vergleichsbeispiel 1 in Beziehung setzt – aufgrund des Gehalts an grobkörnigen Partikeln deutlich herabgesetzt, aber dennoch sind bei dem Festigkeitsniveau der gemessenen Werte noch keine
5 Probleme beim Füllen der Hüllen mit einer Nahrungsmittelmasse zu erwarten.

Die Reißdehnung aller Beispiele und Vergleichsbeispiele ist gut bis sehr gut. Sie ist – wenn man das näherungsweise mit Vergleichsbeispiel 1 in Beziehung setzt – aufgrund des Gehalts an grobkörnigen Partikeln deutlich herabgesetzt, aber dennoch sind bei dem Dehnungsniveau der gemessenen Werte noch keine
10 Probleme beim Füllen der Hüllen mit einer Nahrungsmittelmasse zu erwarten. Der nicht verstreckte Blasschlauch des Beispiels 7 zeigt dagegen eine sehr hohe Reißdehnung aufgrund der geringen Orientierung der Molekülketten zueinander, d.h., dass die thermoplastischen Polymere weitgehend ungeordnet in der Folie vorliegen und dass die Kristallinität relativ gering ist.

15 Auch die Sigma-5- und Sigma-15-Werte sind alle gut bzw. sehr gut. Alle mechanischen Eigenschaften sind umso besser, je höher die Werte sind.

Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) erfolgte nach DIN 53 122. Dabei wurde jeweils ein Hüllenabschnitt, der abdichtend über ein Trocknungsmittel enthaltendes Schälchen gespannt wurde, im Klimaschrank bei
20 stehender Luft einseitig mit Luft einer relativen Feuchte von 85 % bei 23 °C beaufschlagt, wobei jeweils das Gewicht des gesamten Schälchens inklusive Hülle, Trockenmittel und abdichtendem Wachs vor und nach dem Aufenthalt im Klimaschrank bestimmt wurde.

Diese erfindungsgemäßen Hüllen sehen insbesondere einem Kollagendarm sehr
25 ähnlich.

Patentansprüche

1. Schlauchförmige, mehrschichtige, thermoplastische Nahrungsmittelhülle, die eine Außenschicht (Z), eine Innenschicht (I) und mindestens eine dazwischen liegende Schicht (P) umfaßt, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht (P) mehr als 50 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers und grobkörnige anorganische oder/und organische Partikel enthält, die mindestens eine Art grobkörniger Partikel mit einem mittleren Äquivalentkugeldurchmesser d_{50} größer als 5 μm umfasst, und wobei die Oberfläche der Außenschicht (Z) oder/und der Innenschicht (I) eine gemittelte Rauhtiefe R_z von mindestens 5 μm aufweist, gemittelt über jeweils 5 Messungen.
2. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die grobkörnigen Partikel von mindestens einer Schicht (P) eine solche Verteilung und Häufigkeit aufweisen, dass durchschnittlich mindestens drei Partikel je mm^2 der äußeren oder/und der inneren Oberfläche einen solchen Durchmesser aufweisen und so in der Hülle eingelagert sind, dass sie zumindest teilweise aus den ebenen Partien der Oberfläche durch Aufwölbungen der Grundmasse um diese Partikel oder/und durch aus der Grundmasse herausstehende Partien der Partikel herausragen.
3. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht (P) mindestens 0,05 Vol.-% anorganische oder/und organische Partikel mit einem Äquivalentkugeldurchmesser von mindestens 10 μm oder mit einem Partikelvolumen von mindestens 524 μm^3 enthält.
4. Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtheit der anorganischen oder/und organischen Partikel von mindestens einer Schicht (P) oder zumindest ihre im wesentlichen isometrisch geformten Partikel eine Äquivalentkugeldurchmesserverteilung mindestens teilweise im Bereich zwischen 20 und 40 μm aufweisen.
5. Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht (P) mindestens 0,5 Gew.-% anorganische oder/und organische Partikel enthält.

6. Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Partikel vorwiegend oder weitgehend aus Partikeln auf Basis von Aluminiumoxid, Carbonat, Phosphat, Siliciumoxid, Silicat, Sulfat, Gestein oder/und glasartiger Substanz bestehen.
- 5 7. Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Partikel vorwiegend oder weitgehend aus Partikeln auf Basis von Polysacchariden, Proteinen oder/und hochtemperaturstabilen Kunststoffen bestehen.
- 10 8. Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Außenschicht (Z) einen Glanzwert gemessen mit einem Gerät Micro Gloss 60 der Fa. BYK Gardner gemittelt über 5 Messungen von nicht mehr als 65 aufweist.
- 15 9. Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben der mindestens einen Schicht (P) mindestens eine Schicht ausgewählt aus Schichten (A) mit einem Gehalt an thermoplastischer Substanz auf Basis von (Co-)Polyamid(en), Schichten (B) mit einem Gehalt an Polyolefin(en) und Schichten (C) mit einer Sperrwirkung für Sauerstoff und weitere Gase aufweist sowie gegebenenfalls zusätzlich auch mindestens eine Schicht (HV) als Haftvermittler-Zwischenschicht
20 oder/und als Haftvermittler-Innenschicht.
10. Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht (P) eine Schicht (A) mit einem Gehalt an thermoplastischer Substanz auf Basis von (Co-)Polyamid(en) ist.
- 25 11. Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht, insbesondere die Außenschicht (Z) oder/und die Innenschicht (I), jeweils mindestens ein Mattierungsmittel enthält.
- 30 12. Verfahren zur Herstellung einer Nahrungsmittelhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens drei thermoplastische Massen hergestellt und bei einer Coextrusion erweicht oder/und zumindest partiell erschmolzen werden, wobei mindestens drei Schichten erzeugt werden, die zu einer einzigen Folie in Form einer

nahtlosen, im wesentlichen schlauchförmigen Hülle verarbeitet werden und dass mindestens einer Masse, die zur Herstellung von einer Schicht (P) im mittleren Bereich des Schichtaufbaus zwischen der Außenschicht (Z) und der Innenschicht (I) verwendet wird, anorganische oder/und organische grobkörnige Partikel zugesetzt werden, bei denen zumindest eine Art Partikel eine mittlere Partikelgröße d_{50} von mindestens 5 μm aufweist.

5

10

15

20

25

30

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht, insbesondere eine Schicht, die nicht grobkörnige Partikel aufweist, oder insbesondere eine mittlere Schicht, eine tragende Funktion und einen Gehalt an thermoplastischen Bestandteilen auf Basis von (Co-)Polyamid(en) von mehr als 50 Gew.-% aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die grobkörnigen Partikel einer Masse nach dem Extrudieren primär in einer dünnwandigen Schicht der Hülle eingebaut sind und das Schichtenpaket um die grobkörnigen Partikel herum aufwölben.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die der Masse zugesetzten organischen Substanzen in Bezug auf den Temperaturverlauf des Extrudierverfahrens weitgehend oder gänzlich temperaturstabil sind.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass organische Partikel mit mindestens einem Plastifizierungsmittel zumindest teilweise plastifiziert und somit zumindest teilweise thermoplastisch gemacht werden, so dass die organischen Partikel zumindest teilweise mit mindestens einer Substanz der Grundmasse eine Mischphase bilden und dabei angelöst oder/und zumindest teilweise aufgelöst werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle anschließend zu einem einseitig abgebundenen Abschnitt, zu einer Raffraupe, zu einer naturdarmähnlichen Form, insbesondere zu einem Kranzdarm oder zu einem Fettende, verarbeitet wird.

18. Verwendung der Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Lebensmittelverpackung insbesondere für ein Milchprodukt oder für eine Wurstware, vorzugsweise als künstliche Wursthülle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2005/008346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 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 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/073862 A (KALLE GMBH & CO. KG; STALBERG, STEFANIE; AUF DER HEIDE, CHRISTIAN; AUF) 12 September 2003 (2003-09-12)	1-3, 5-8, 10, 11, 18
Y	page 4, line 25 - page 6, line 6 page 7, line 15 - page 17, line 26; claims 1, 5-8, 10-12, 17-21, 23; tables 1-3	4, 9, 12-17
Y	US 5 407 611 A (WILHOIT ET AL) 18 April 1995 (1995-04-18) column 4, line 34 - column 5, line 31 column 19, lines 50-54	4
Y	US 5 925 454 A (BEKELE ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) abstract; claims 1, 21-28; figures 1, 2 column 2, line 13 - column 14, line 8	9, 12-17
	-/--	

☒ 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

11 October 2005

Date of mailing of the international search report

24/10/2005

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

Rajo Galindo, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008346

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 047 253 A (JUHL ET AL) 10 September 1991 (1991-09-10) abstract; examples 1-3 column 3, line 36 - column 9, line 55 -----	1-18
A	EP 0 319 732 A (VISKASE CORPORATION) 14 June 1989 (1989-06-14) abstract; examples 1-3 page 3, line 57 - page 5, line 51 -----	1-18
A	WO 01/03508 A (DEVRO PLC; TEEPAK INVESTMENTS, INC) 18 January 2001 (2001-01-18) page 2, line 8 - page 8, line 15; tables 1,2 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/008346

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03073862	A	12-09-2003	AU 2002351699 A1	16-09-2003
			AU 2003223834 A1	16-09-2003
			BR 0308082 A	21-12-2004
			CN 1638645 A	13-07-2005
			WO 03073861 A1	12-09-2003
			DE 10208858 A1	11-09-2003
			DE 10296603 D2	24-02-2005
			DE 10390821 D2	27-01-2005
			EP 1482804 A1	08-12-2004
			EP 1482805 A2	08-12-2004
			JP 2005526503 T	08-09-2005
			JP 2005526504 T	08-09-2005
			US 2005106294 A1	19-05-2005
			US 2005112247 A1	26-05-2005
US 5407611	A	18-04-1995	AT 144377 T	15-11-1996
			BR 9301582 A	26-10-1993
			CA 2093253 A1	24-10-1993
			DE 69305565 D1	28-11-1996
			DE 69305565 T2	22-05-1997
			DK 567125 T3	21-04-1997
			EP 0567125 A2	27-10-1993
			ES 2094405 T3	16-01-1997
			US 5328705 A	12-07-1994
US 5925454	A	20-07-1999	AT 234338 T	15-03-2003
			AU 724553 B2	28-09-2000
			AU 6489596 A	10-02-1997
			BR 9609719 A	23-02-1999
			CA 2226865 A1	30-01-1997
			DE 69626677 D1	17-04-2003
			DE 69626677 T2	18-12-2003
			EP 0869989 A1	14-10-1998
			JP 11509254 T	17-08-1999
			NZ 312951 A	29-11-1999
			WO 9703113 A1	30-01-1997
US 5047253	A	10-09-1991	NONE	
EP 0319732	A	14-06-1989	CA 1328768 C	26-04-1994
			DK 635188 A	31-05-1989
			FI 885233 A	31-05-1989
			NZ 226950 A	26-10-1990
			US 4915963 A	10-04-1990
WO 0103508	A	18-01-2001	AU 5996600 A	30-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Abzeichen
PCT/EP2005/008346

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 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 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/073862 A (KALLE GMBH & CO. KG; STALBERG, STEFANIE; AUF DER HEIDE, CHRISTIAN; AUF) 12. September 2003 (2003-09-12)	1-3, 5-8, 10, 11, 18
Y	Seite 4, Zeile 25 - Seite 6, Zeile 6 Seite 7, Zeile 15 - Seite 17, Zeile 26; Ansprüche 1, 5-8, 10-12, 17-21, 23; Tabellen 1-3	4, 9, 12-17
Y	US 5 407 611 A (WILHOIT ET AL) 18. April 1995 (1995-04-18) Spalte 4, Zeile 34 - Spalte 5, Zeile 31 Spalte 19, Zeilen 50-54 ----- -/--	4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* 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

11. Oktober 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/10/2005

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

Royo Galindo, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008346

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 925 454 A (BEKELE ET AL) 20. Juli 1999 (1999-07-20) Zusammenfassung; Ansprüche 1,21-28; Abbildungen 1,2 Spalte 2, Zeile 13 - Spalte 14, Zeile 8 -----	9,12-17
A	US 5 047 253 A (JUHL ET AL) 10. September 1991 (1991-09-10) Zusammenfassung; Beispiele 1-3 Spalte 3, Zeile 36 - Spalte 9, Zeile 55 -----	1-18
A	EP 0 319 732 A (VISKASE CORPORATION) 14. Juni 1989 (1989-06-14) Zusammenfassung; Beispiele 1-3 Seite 3, Zeile 57 - Seite 5, Zeile 51 -----	1-18
A	WO 01/03508 A (DEVRO PLC; TEEPAK INVESTMENTS, INC) 18. Januar 2001 (2001-01-18) Seite 2, Zeile 8 - Seite 8, Zeile 15; Tabellen 1,2 -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abzeichen

PCT/EP2005/008346

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03073862 A	12-09-2003	AU 2002351699 A1	16-09-2003
		AU 2003223834 A1	16-09-2003
		BR 0308082 A	21-12-2004
		CN 1638645 A	13-07-2005
		WO 03073861 A1	12-09-2003
		DE 10208858 A1	11-09-2003
		DE 10296603 D2	24-02-2005
		DE 10390821 D2	27-01-2005
		EP 1482804 A1	08-12-2004
		EP 1482805 A2	08-12-2004
		JP 2005526503 T	08-09-2005
		JP 2005526504 T	08-09-2005
		US 2005106294 A1	19-05-2005
		US 2005112247 A1	26-05-2005
US 5407611 A	18-04-1995	AT 144377 T	15-11-1996
		BR 9301582 A	26-10-1993
		CA 2093253 A1	24-10-1993
		DE 69305565 D1	28-11-1996
		DE 69305565 T2	22-05-1997
		DK 567125 T3	21-04-1997
		EP 0567125 A2	27-10-1993
		ES 2094405 T3	16-01-1997
		US 5328705 A	12-07-1994
US 5925454 A	20-07-1999	AT 234338 T	15-03-2003
		AU 724553 B2	28-09-2000
		AU 6489596 A	10-02-1997
		BR 9609719 A	23-02-1999
		CA 2226865 A1	30-01-1997
		DE 69626677 D1	17-04-2003
		DE 69626677 T2	18-12-2003
		EP 0869989 A1	14-10-1998
		JP 11509254 T	17-08-1999
		NZ 312951 A	29-11-1999
		WO 9703113 A1	30-01-1997
US 5047253 A	10-09-1991	KEINE	
EP 0319732 A	14-06-1989	CA 1328768 C	26-04-1994
		DK 635188 A	31-05-1989
		FI 885233 A	31-05-1989
		NZ 226950 A	26-10-1990
		US 4915963 A	10-04-1990
WO 0103508 A	18-01-2001	AU 5996600 A	30-01-2001