


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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : A22C 13/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 03452 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Juni 1987 (18.06.87)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00721 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Dezember 1986 (08.12.86) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 43 739.1 P 36 25 409.6 (32) Prioritätsdaten: 11. Dezember 1985 (11.12.85) 26. Juli 1986 (26.07.86) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): NATURIN-WERK BECKER & CO. [DE/DE]; Badeniastr. 13, D-6940 Weinheim/Bergstrasse (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ERK, Gayyur [TR/DE]; Lärchenweg 14, D-6941 Gornheimertal (DE). KÜHN, Joachim [DE/DE]; Tulpenweg 4, D-6940 Weinheim/Bergstrasse (DE).		(74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gross St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: CONDITIONED POLYAMIDE FOODSTUFF WRAPPER READY FOR FILLING, PROCESS FOR ITS PRODUCTION AND USE FOR PACKING OF FOODSTUFFS (54) Bezeichnung: FÜLLFERTIG KONDITIONIERTE POLYAMID-NAHRUNGSMITTELHÜLLE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNG ZUR VERPACKUNG VON NAHRUNGSMITTELN (57) Abstract A ready-for-filling conditioned foodstuff wrapper made from a polyamide or a mixture of this polyamide with up to 50% by weight of a ionomer resin and/or a modified ethylene vinyl acetate co-polymer which, in relation to the polyamide content, consists of at least 5% by weight of water and no refined lubricant and no moisture-containing agent. Process for the manufacture and use of these wrappers for the production in particular of hot-packed foodstuffs, or foodstuffs subjected to heat treatment after packing, in particular meat and sausage products. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft eine füllfertig konditionierte Nahrungsmittelhülle aus einem Polyamid oder einer Mischung dieses Polyamids mit bis zu 50 Gew.-% eines Ionomerharzes und/oder eines modifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, welches, bezogen auf den Polyamidanteil, wenigstens 5 Gew.-% Wasser sowie keine Raffschmiermittel und keine Feuchthaltemittel enthält, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung dieser Hüllen zur Herstellung von insbesondere heiss verpackten oder nach dem Verpacken einer Hitzebehandlung unterworfenen Nahrungsmitteln, insbesondere Fleisch- und Wurstwaren.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Füllfertig konditionierte Polyamid-Nahrungsmittelhülle,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verwendung zur
Verpackung von Nahrungsmitteln

Die Erfindung betrifft eine füllfertig konditionierte Nahrungsmittelhülle aus wenigstens einem Polyamid, das wenigstens 5 Gew.-% Wasser aufnehmen kann oder einer Mischung dieses Polyamids mit wenigstens einem Ionomerharz und/oder einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, insbesondere zur Verpackung und Umhüllung von heiß abgepackten oder nach dem Verpacken erhitzten Nahrungsmitteln, ein Verfahren zur Herstellung dieser Nahrungsmittelhülle und ihre Verwendung zur Verpackung und Umhüllung von Nahrungsmitteln.

Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle ist eine Weiterentwicklung der in den DE-PS 28 50 181, DE-PS 28 50 182 sowie DE-PS 32 27 945 beschriebenen Polyamid-Wursthüllen. Auf den Inhalt der genannten Patentschriften wird ausdrücklich Bezug genommen.

Bei diesen vorbekannten Hüllen handelt es sich um schrumpffähig verstreckte Hüllen (DE-PS '181 und '181) bzw. bei den Verarbeitungstemperaturen nicht schrumpffähige, weil vollständig thermofixierte Hüllen (DE-PS '945).

Die tägliche Fertigungs- und Anwendungserfahrung mit den erfolgreich vermarkteten Nahrungsmittelhüllen gemäß den o.g. Patentschriften hat gezeigt, daß sie sowohl konfektionierungstechnisch als auch anwendungstechnisch noch verbesserungsbedürftig sind.

Die konfektionierungstechnische Weiterentwicklung

betrifft das Raffen und das einseitige Verschließen der Hüllen, während die anwendungstechnische Verbesserung sich auf Vermeidung von Verarbeitungsfehlern bei einfachster Handhabung bezieht und ein wesentlich verbessertes Aussehen des Endprodukts zur Folge hat.

Konfektionierungstechnische Weiterentwicklung

Raffen

Es ist der Stand der Technik, daß alle bisher bekannt gewordenen Nahrungsmittelhüllen, so auch die im Rahmen dieser Anmeldung zu verbessernden, nur unter Einsatz von hydrophoben Raffschmiermitteln zerstörungsfrei, d.h. frei von Rafflöchern gerafft werden können. Als Schmiermittel sind lebensmitteltaugliche Triglycerid-Gemische besonders geeignet. Diese Öle werden meistens unmittelbar vor dem Raffen an der Raffmaschine dem zu raffenden Schlauch appliziert.

Um die Haftung des Bräts an der Hülle nicht negativ zu beeinflussen, werden die dem Fachmann bekannten Raffschmiermittel in der Regel auf die Außenoberfläche der Nahrungsmittelhüllen während des Raffens auf den handelsüblichen Raffautomaten gesprüht.

Diese Vorgehensweise hat für Hüllen gemäß DE-PS 28 50 181, DE-PS 28 50 182 und DE-PS 32 27 945 erhebliche Nachteile:

- Das von außen auf die Nahrungsmittelhülle applizierte Raffschmiermittel benetzt sowohl die Hüllenoberfläche als auch die Raffwalzen, vermindert

so die Reibungswerte und verursacht, weil die Raffwalzen die aufgeblasene Hülle nicht weiterbefördern können, Hüllenstau vor dem Raffdorn.

- Dabei drehen die Raffwalzen auf demselben Hüllenteil und erhitzen Hülle und Raffschmiermittel derart, daß Rafflöcher entstehen und/oder das Druckbild verschmiert wird.
- In gewissen Grenzen schwankende Raffschmiermittelmengen auf der Hüllenoberfläche sind technisch unvermeidbar. Sie führen zu unterschiedlichen Reibungswerten der Hüllenoberfläche. Dies ist die Ursache von untragbar hohen Kaliberschwankungen beim Füllen der Hüllen mit Wurstbrät, beispielsweise auf den üblichen Füll- und Clipautomaten mit von außen wirkender Bremslippe.
- Die hydrophoben Raffschmiermittel erschweren die Benetzung der Hüllenoberfläche mit Wasser und infolgedessen die gründliche Wässerung der Hüllen vor Ort. Inhomogen oder unzureichend gewässerte Hüllen gemäß DE-PS 28 50 181, DE-PS 28 50 182 und DE-PS 32 27 945 sind jedoch zum Füllen unbrauchbar, weil ihre speziellen Schrumpf- bzw. Elastizitätseigenschaften nur in mit Wasser gesättigtem Zustand aktiviert sind. Es ist nicht möglich, mangelhaft gewässerte Hüllen kaliberkonstant auf das vorgeschriebene Mindestkaliber zu füllen. Faltige und/oder ungleichmäßige Endprodukte sind in der Regel auf solche Mängel zurückzuführen. Sie sind unerwünscht, weil sie den Verkaufswert des Endproduktes mindern. Die Weiterverarbeitung von Wurstwaren mit stark schwankenden Produktionskalibern zu

Aufschnittstapelpackungen ist nicht möglich, weil die Gewichte der einzelnen Scheiben zu stark differieren.

- Raffschmiermittel wirken gleichzeitig als Trennmittel. Sie erschweren das Anbringen von Haftetiketten auf das Fertigprodukt.

Abbinden/Clippen

Nahrungsmittelhüllen gemäß den vorgenannten Patentschriften werden üblicherweise durch einen kombinierten Knoten-/Clip-Verschluß zu einseitig abgebundenen Einzelhüllen unterschiedlicher Länge konfektioniert. Zu diesem Zweck werden sie in der Plissierstation einer handelsüblichen Abbindemaschine durch ein Walzenpaar mit ineinandergreifender Zahnung geführt, dadurch in Falten gelegt und von einem Greifer zum Fixieren in gefaltetem Zustand erfaßt und anschließend zur Clip- und Knotenstation weiter befördert.

Während der Übergabe an den Greifer springen die Falten der Hülle auf und erschweren dadurch das exakte Plazieren von Clip und Garnknoten. Es kommt häufig vor, daß sich der Clip in aufgesprungene Falten hineinbohrt oder zumindest schief sitzt.

Alle angesprochenen Konfektionierungsmängel sind Ursachen für Fertigungsunterbrechungen und Ausschuß. Es ist das Hauptziel der Erfindung, diese Nachteile zu vermeiden.

Anwendungstechnische Weiterentwicklung

Endprodukte mit schwankenden Durchmessern als Folge von unterschiedlichen Raffschmiermittelmengen auf dem Darm und als Folge unzureichender Wasserbenetzung vor Ort wurden bereits angesprochen.

Die Vermeidung von Endprodukten mit stark schwankenden Kalibern ist auch anwendungstechnisch gesehen eine Zielsetzung der Erfindung.

Ein weiteres, ebenfalls sehr wichtiges anwendungstechnisches Weiterentwicklungsziel der Erfindung ist die Vermeidung bzw. Minimierung von Raff-Falten im Endprodukt.

Es wurde erkannt, daß die Raffung der in Rede stehenden Nahrungsmittelhüllen, insbesondere gemäß DE-PS 32 27 945, nach dem Stand der Technik, d.h. lufttrocknen und unter Anwendung des Raffschmiermittels, eine scharfe Einprägung der Raff-Falten in die Hülle verursacht. Auch nach dem Füllen der Hülle mit Brät unter 10%iger Durchmesserexpansion und sogar nach der Hitzebehandlung des Füllgutes unter weiterer Querexpansion können diese Falten nicht geglättet werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Schlauchfolien gemäß DE-PS 28 50 181, DE-PS 28 50 182 und DE-PS 32 27 945 so zu verbessern, daß sie sich problemloser konfektionieren lassen, d.h. insbesondere ohne Verwendung eines zusätzlichen Raffschmiermittels so raffend lassen, daß die Hülle kaliberkonstant gefüllt werden kann, die Hülle fehlerfrei und ohne nennenswerten

Ausschuß abgebunden bzw. geclippt werden kann und auf der gefüllten Hülle keine Raff-Falten mehr erkennbar sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1.

Es muß überraschen, daß mit einer einzigen Maßnahme, nämlich mit einer Befeuchtungsbehandlung vor dem Konfektionieren, alle angesprochenen Mängel mit einem Schlag beseitigt werden, wobei diese Mängel unterschiedliche, voneinander unabhängige Ursachen haben. So ist es z.B. nicht möglich, die Vorgänge beim Rafffen mit den Vorgängen beim Abbinden/Clippen und bei der Verarbeitung der Hüllen ursächlich miteinander in Verbindung zu bringen. Es handelt sich auch nicht um allgemeine, d.h. für alle bekannten Nahrungsmittelhüllen gültige Mängel. Es handelt sich vielmehr um spezielle Probleme der Polyamid-Hüllen gemäß den genannten Patentschriften.

Umfangreiche physikalische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Wässerung der vorbekannten Hüllen vollkommen neue Eigenschaften herbeiführt.

Parallel zu den physikalischen Untersuchungen durchgeführte Raff- und Abbinde/Clip-Versuche belegen die Reproduzierbarkeit der überraschenden Befunde. Die Auswertung von anwendungstechnischen Tests mit gewässert konfektionierten Hüllen zeigte schließlich, daß diese äußerst kaliberkonstant gefüllt werden können und auf den hitzebehandelten Endprodukten keine Raff-Falten mehr aufweisen.

Aus der Wässerung der Hüllen ergibt sich die praktische Konsequenz, daß die erfindungsgemäßen Hüllen vor ihrer Verarbeitung beispielsweise in der Fleischwarenfabrik, nicht mehr gewässert zu werden brauchen, wenn sie in wassergesättigt konfektioniertem Zustand feuchtigkeitsdicht verpackt vorliegen. Damit sind diese Hüllen füllfertig und ersparen dem Anwender den Aufwand der Wässerung vor Ort. Dadurch entfallen auch die als potentielle Kontaminationsherde bekannten Wässerungsbehälter.

Gewässert wird die Hülle bis zu einem Wassergehalt von größer als 80% der Sättigungskonzentration, vorzugsweise von größer als 95% und insbesondere von größer als 99% der Sättigungskonzentration.

Genauso fortschrittlich einzustufen ist die Tatsache, daß der durch zu kurzes Wässern, insbesondere der vollflächig bedruckten Ware, verursachte Verarbeitungsfehler "Vorgeschiedenes Mindestfüllkaliber nicht erreicht, deshalb faltiges Endprodukt", sicher vermieden wird.

Füllfertig bedeutet:

- 1.) füllfertig als Rollenware
- 2.) füllfertig abgebunden/geclippt und
- 3.) füllfertig gerafft

Bei den durchgeführten physikalischen Messungen zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen Hüllen handelt es sich um

1. Bestimmung des Reibungsverhaltens nach DIN 53 375

2. Scrubtest

und

3. Kugeldruckversuch nach DIN 53 325

zur Simulation der Raffvorgänge auf handelsüblichen Raffautomaten sowie zur Bestimmung einer Mikrovorschädigung auf gerafften bzw. abgebundenen/geclippten Nahrungsmittelhüllen.

Diese Versuche werden im Rahmen der Beispiele näher erläutert.

Die Umwandlung der Hüllen in den erfindungsgemäßen Zustand erfolgt am leichtesten durch Wässerung. Dies kann von der Hüllenaußenoberfläche, von der Hüllinnenoberfläche oder von außen und von innen gleichzeitig geschehen. Dabei ist die Dauer der Wässerung ebenso unkritisch wie die Wasserbadtemperatur. Es muß jedoch in jedem Fall sichergestellt sein, daß die Hüllen die ihrem chemischen Aufbau und ihrer Kristallinität entsprechende Sättigungswassermenge absorbiert haben. Höhere Badwassertemperaturen beschleunigen die Wasseraufnahme, sind aber ohne Einfluß auf die Sättigungsmenge.

Die minimale Zeit zur Erreichung der Sättigungskonzentration bei Lagerung im Wasser von Raumtemperatur beträgt, sofern nur eine frei zugängliche Hüllenoberfläche (unbedruckt, nicht mit Raffschmiermittel benetzt) zur Verfügung steht, 20 Minuten. Bei 70°C Wassertemperatur beträgt die entsprechende Zeit nur noch 5 Minuten.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Bereitstellung der erfindungsgemäßen Nahrungsmittelhüllen ist ihre kontinuierliche Wässerung von innen nach der

Blasentechnik. Hierzu sperrt man keimfreies, bis zu 70°C erwärmtes Trinkwasser in die Hülle und wickelt sie bei Geschwindigkeiten von 10 bis 60 m pro Minute um. Dies kann in line mit der Hüllenproduktion oder nach dem Bedrucken der Hülle von Rolle zu Rolle erfolgen, in jedem Fall aber vor der Raff- bzw. Abbinde/Clip-Konfektionierung. Die Hülle kann feuchtheitsdichtverpackt vor und nach dem Rafften und Abbinden/Clippen gelagert werden. Dabei verschimmelt sie nicht. Sie erfährt hierdurch auch sonst keine negativen Eigenschaftänderungen. Die innenseitige Wässerung ist bevorzugt, weil sie eine exakte Kontrolle der aufgenommenen Wassermenge zulässt, weil die Rekontaminationsgefahr des Wassers weitgehend ausgeschlossen ist, weil rostempfindliche Maschinenteile der Raff- bzw. Abbindeautomaten sicher vor Spritzwasser geschützt sind und weil die innere Hüllenoberfläche im Gegensatz zu einer großflächig bedruckten Außenseite eine ungehinderte Wässerung zulässt.

Die erfindungsgemäße Hülle besteht bevorzugt aus wenigstens einem Polyamid, welches in der α -Form kristallisiert.

Besonders bevorzugt besteht die Hülle aus wenigstens einem der Polyamide 6 (Polycaprolactam), 6.6 (Polyhexamethylenadipamid) oder aus Mischungen von PA-6 und PA-6.6 und/oder Copolyamiden aus Caprolactam, Hexamethyldiamin und Adipinsäure.

Polycaprolactam und Polyhexamethylenadipamid sind hochkristallin, chemisch einwandfrei definiert und daher konstant in ihrer Wasseraufnahme bei Sättigung.

Mischungen dieser Homopolyamide untereinander und mit speziellen Polyolefinen wie Ionomerharze (Sur-

lyn[®] A 1650 oder 1652) Plexar[®] (Plexar 1 und Plexar 3), Admer[®] (LF 300, NF 300 und QF 300), Lupolen[®] (A2910) sowie EEA-Harze (Primacor 1410, 1420, 1430) sind ebenfalls geeignet. Diese Mischungen sind in der Patentschrift DE-PS 28 50 181 genau beschrieben.

Chemisch und in ihrer Kristallinität nicht so genau definierte Copolyamide aus Caprolactam und/oder Hexamethylenadipamid oder Mischungen dieser Polyamide mit einer Mindestwasseraufnahme von 7 Gew.-% sind ebenfalls brauchbar. Auch Hüllen, deren Polyamidanteil aus einer Mischung von Polycaprolactam und Polyhexamethylenadipamid und/oder Copolyamiden aus Caprolactam, Hexamethyldiamin und Adipinsäure bestehen, sind geeignet. Der Polyamidanteil dieser Hüllen nimmt bis zu 13 Gew.-% Wasser bis zur Sättigungskonzentration auf. Erfindungsgemäße Hüllen weisen eine Kristallinität des Polyamidanteils von größer 50 Vol.% entsprechend einer Dichte von größer $1,14 \text{ g/cm}^3$ auf.

Erfindungsgemäße Hüllen aus Polycaprolactam haben eine Mindestkristallinität von 50 Vol.% entsprechend einer Minstdichte von $1,14 \text{ g/cm}^3$ und nehmen, bezogen auf ihr Trockengewicht bzw. das Trockengewicht des Polyamidanteils $10 \pm 0,5 \text{ Gew.-%}$ Wasser auf. Bei Polyhexamethylenadipamid-Nahrungsmittelhüllen bzw. Hüllen, die dieses Polyamid enthalten betragen die entsprechenden Werte: 55 Vol.%, $1,15 \text{ g/cm}^3$ und $7,5 \pm 0,5 \text{ Gew.-%}$.

Die erfindungsgemäße Schlauchfolie kann gerade oder gekrümmt sein. Ihre Wandstärke beträgt vorteilhaft 0,025 bis 0,100 mm, bevorzugt 0,055 bis 0,08 mm.

Erfindungsgemäße Hüllen weisen vorteilhaft eine Berstdruckfestigkeit von mindestens 0,7 bar auf.

Die erfindungsgemäßen Nahrungsmittelhüllen sind gegebenenfalls in der Masse eingefärbt oder vollflächig farbig bedruckt. Sie enthalten jedoch außer Wasser keine weiteren Zusatzmittel, insbesondere keine Raffschmier- und Feuchthaltemittel.

Sie werden in ihrer erfindungsgemäß präparierten Form ohne Applikation von Raffschmiermitteln einwandfrei gerafft bzw. abgebunden/geclipt. Sie weisen keine Verschmierungen des Druckbildes auf. Es ist kein Problem, auf ihrer Außenoberfläche Haftetiketten anzubringen. Sie sind kalibertreu, d.h. mit minimaler Durchmesserchwankung entlang der Wurstlängsachse füllbar und frei von Raff-Falten auf dem hitzebehandelten Endprodukt. Sie werden in feuchtigkeitsdichten Verpackungen verarbeitungsfertig geliefert.

Es ist möglich, auch bei einem weit unterhalb der Sättigungskonzentration liegenden Befeuchtungsgrad, bspw. ab 3,5 Gew.-% Wassergehalt in der Hülle, lochfrei zu rafften bzw. mit minimierter Ausschußquote abzubinden/abzuclippen und dann die Hüllen auf ihre erfindungsgemäße, füllfertige Form zu bringen, d.h., in einem zweiten Schritt durch Nachwässern in den wassergesättigten Zustand zu überführen. Diese Vorgehensweise ist zwar brauchbar, jedoch nicht bevorzugt, weil sie die Raff-Falten auf dem hitzebehandelten Endprodukt nicht in dem Maße minimiert, wie die zuvor beschriebene bevorzugte Ein-Stufen-Sättigung vor dem Rafften.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert:

BEISPIEL 1

1030 m einer bedruckten nach DE-PS 32 27 945 multiaxial simultan verstreckten und unter kontrolliertem multiaxialen Schrumpf thermofixierten Polycaprolactam-Schlauchhülle mit einem Nennkaliber von 90 mm wurden mit Wasser gesättigt, indem ca. 4 l 65°C heißen entkeimten Trinkwassers eingefüllt, als Blase eingesperrt und von Rolle zu Rolle umgewickelt wurden. Durch diese Behandlung nahm die Nahrungsmittelhülle 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf ihr absolutes Trockengewicht, auf.

Zur gleichmäßigen Verteilung des aufgenommenen Wassers in der Hüllenwand wurde die Hüllenrolle 30 Minuten in einem LDPE-Beutel versiegelt zwischengelagert.

Aus dieser mit Wasser gesättigten Schlauchrolle wurden dann auf einer handelsüblichen Raffmaschine (Typ 6/1, Fabrikat Küko, Groß-Gerau/BRD) ohne Raffschmiermittelbesprühung 25 Stück 20 m-Raupen hergestellt und erneut feuchtigkeitsdicht verpackt.

20 der auf diese Weise präparierten 25 Raupen wurden mit Druckluft von 0,3 bar beaufschlagt und durch Tauchen in Wasser in einem 22 m langen Wasserbecken auf Raffbeschädigungen (Löcher) untersucht.

Parallel hierzu fand die visuelle Überprüfung der Raupen auf Verschmierungen des Druckbildes statt.

Die Ergebnisse wurden sortiert, gezählt, protokolliert und in der Tabelle 1 aufgelistet.

4 weitere Raupen wurden ohne das übliche Einweichen auf einem marktüblichen Portionier- und Clipautomaten (Typ FCA-Super 3451, Fabrikat Niedecker GmbH, Frankfurt/BRD) zu 10 kg schweren Brühwürsten von 1,35 m Länge mit einem typischen Bologna-Brät (gem. Leitsätze für Fleisch und Fleischerzeugnisse 2.224.4) gefüllt. Bei 50 der so gefüllten Würste wurden die maximalen Kaliberschwankungen durch Messen des Wurstdurchmessers in 0,1 m Entfernung von den beiden Wurstenden und in der Wurstmitte festgestellt, protokolliert und in der Tabelle 1 aufgelistet.

Danach wurden die Würste 3,5 Stunden bei 78°C im Brüschrack gebrüht, für 15 Minuten mit dampfgesättigtem Heißrauch geräuchert, durch Duschen und schließlich im Kühlraum auf 3°C im Kern durchgekühlt und visuell auf die Sichtbarkeit von Raff-Falten auf dem Endprodukt begutachtet. Die Beurteilung ist in der Tabelle 1 festgehalten. Die letzte Testraupe schließlich diente einmal zur exakten Bestimmung des Wassergehalts in der Nahrungsmittelhülle und zum zweiten zur Feststellung einer eventuellen Mikroschädigung während des Raffens mit Hilfe des Kugeldruckversuchs nach DIN 53 325. Liegt eine Mikroschädigung beispielsweise am Kreuzungspunkt einiger Raff-Falten in Form von "Crazes" vor, die noch kein Raffloch verursacht hat, jedoch bei höherer Innendruckbelastung während der Wurstgarung durchbrechen würde, so stellt man bei diesem Versuch fest, daß die Bruchkraft F_B und der Bruchweg a nur 30% der tatsächlichen F_B - und a -Werte bei "Crazes"-freien Proben erreichen.

Die letztgenannten Versuchsergebnisse sind in Tabelle

2 aufgelistet.

Weitere 500 m der mit Wasser übersättigten Schlauchrolle wurden auf einer marktüblichen Abbindemaschine (Typ ZD1 Fabrikat VEB Nagema Dresden/DDR), zu 1.000 Abschnitten von 0,5 m Länge geschnitten, geclipt und abgebunden. Der durch Clipbeschädigungen und schief gesetzte Clips bzw. Knoten entstandene Ausschuss wurde aussortiert, gezählt und in der Tabelle 1 protokolliert. Aus den restlichen 30 m der Ausgangsrolle wurden 10 Probekörper mit je 47 mm Durchmesser gestanzt, die zur Durchführung der wegabhängigen Kugeldruckversuche nach DIN 53 325 dienten. Hier wurde nicht die Bruchkraft F_B und der Bruchweg a des Kugelstempels, sondern in Schritten von 1 mm die Stoßkraft F zu dem jeweiligen Stoßweg a bestimmt.

Die Auftrügung F über a ergab für Stoßwege bis zu 6 mm eine Gerade, deren Steigung dem Aufspringverhalten der Hüllen-Pliessierfalten auf der Abbindemaschine proportional ist. Hier wird ein multiaxialer Elastizitätsmodul E^* gemessen, der aber, weil er nicht auf die konstante Hüllenwandstärke bezogen ist, in (kg/mm) ermittelt wurde. E^* ist in der Tabelle 2 angegeben. Der dazugehörige Kurvenverlauf (1) ist in der Figur 1 dargestellt.

Zur physikalischen Simulation des Raffvorgangs wurden zwei weitere Grundsatzmessungen durchgeführt:

1. Um den Förderstau vor dem Raffdorn zu untersuchen, wurden Reibversuche nach DIN 53 375 herangezogen. Es wurde der Reibungswert zwischen der Außenoberfläche der mit Wasser gesättigten

Hülle gegen ein Polyurethan-Elastomer mit 95 Shore-A Härte gemessen. Mit diesem Polyurethan-Elastomer werden die Raffwalzen bestückt, die die Hülle auf den Raffstab fördern. DIN Probekörper wurden den Praxisbedingungen entsprechend aus noch nicht gerafften, d.h. glatten Hüllen herausgestanzt. Die Meßwerte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

2. Um die Zusammenhänge bei der Knautsch-(Knick-Scrub-) Belastung der Nahrungsmittelhüllen beim Rafften zu simulieren, wurde der Scrubtest ausgewählt, der wie folgt durchgeführt wird:
Aus den Hüllen gemäß Beispiel 1 wurden Probekörper von 90x40 mm ausgestanzt. Die beiden Einspannvorrichtungen der Prüfvorrichtung laufen von einem drehzahlkonstanten Elektromotor angetrieben in entgegengesetzter Richtung parallel zueinander, mit einem maximalen Hub von 20 mm hin und her. Auf den eingespannten Probekörper wird ein Schlitten von 1 kg gesetzt. Die Apparatur vollzieht 70 Hin- und Herbewegungen pro Minute.

Der Probekörper wird mit soviel Dehnungsfreiheit eingespannt, daß er in der weitesten Stellung, d.h. in den Umkehrpunkten nicht bricht oder zerreißt. Durch Einschalten des Elektromotors setzt die Scrubbelastung der Probe ein. Die Hübe werden automatisch gezählt und es wird die Anzahl der Hübe bis zum völligen Versagen (Bruch) der Probe gemessen. Das Meßergebnis (10 Messungen) an Proben gemäß Beispiel 1 ist in der Tabelle 2 angegeben.

BEISPIEL 2

Die gesamte Vorgehensweise des Beispiels 1 wurde mit 1030 m Nahrungsmittelhüllen nach DE-PS 32 27 945 aus Polyhexamethylenadipamid wiederholt. Die Wässerung von innen beim Umwickeln nach der geschilderten Blasentechnik führte dabei zu einer Gewichtszunahme von 8%.

Alle praktischen anwendungstechnischen und physikalischen Versuche des Beispiels 1 wurden auch hier vorgenommen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt und in der Figur 1, Kurve (2) dargestellt.

BEISPIEL 3

Die gesamte Vorgehensweise des Beispiels 1 wurde mit 1030 m Nahrungsmittelhüllen gemäß DE-PS 28 50 181, bestehend aus 88 Gew.-% Polycaprolactam und 12 Gew.-% Ionomerharz Surlyn[®] A 1652 wiederholt. Die Wässerung von innen beim Umwickeln nach der geschilderten Blasentechnik führte dabei zu einer Gewichtszunahme von 8,8%.

Alle praktischen, anwendungstechnischen und physikalischen Versuche des Beispiels 1 wurden auch hier durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. In der Figur 1 ist die wegabhängig gemessene Gerade (3) des Kugeldruckversuchs nach DIN 53 325 eingetragen.

BEISPIEL 4

Es wurde mit einer Polyamidhülle gemäß DE-PS 28 50 182, bestehend aus reinem Polycaprolactam genauso verfahren wie in Beispiel 1. Die erfindungsgemäße Wässerung führte hierbei zu einem Wassersättigungswert von 10%. Die Ergebnisse der praktischen, anwendungstechnischen und der physikalischen Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 aufgezeichnet. Der Kurvenverlauf des wegabhängig aufgenommenen Kugeldruckversuchs nach DIN 53 325 ist identisch mit dem der Geraden (3) in Figur 1 von Beispiel 3.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1 (Stand der Technik gem. DE-PS 32 27 945)

Es wurde mit dem gleichen Schlauchhüllenmaterial wie in Beispiel 1, jedoch ohne die erfindungsgemäße Befeuchtung vor der Konfektionierung operiert. Die Raffung wurde unter Anwendung des Raffschmiermittels Miglyol[®] 812 (ein Triglyceridgemisch der Dynamit Nobel AG, Troisdorf/BRD) auf derselben Raffmaschine wie im Beispiel 1 durchgeführt. Alle praktischen, anwendungstechnischen und physikalischen Messungen des Beispiels 1 wurden durchgeführt.

Die Brätfüllversuche auf dem FCA-S wurden mit vor Ort auf 9% Feuchtegehalt gesättigten Hüllen vorgenommen. Die Bestimmung der Mikroschädigung erfolgte mit Hilfe des Kugeldruckversuchs nach DIN 53 325. Die Probekörper wurden aus lufttrocken mit Raffschmiermittel gerafften Raupen gestanzt.

Ausgehend von einer noch nicht erfindungsgemäß gewässerten, lufttrockenen Mutterrolle wurden unter sonst exakt eingehaltenen Bedingungen des Beispiels 1 1.000 Abschnitte à 0,50 m hergestellt.

Dieser Mutterrolle wurden auch die Probekörper für

1. wegabhängige Kugeldruckversuche,
2. für die Reibversuche gegen PUR-Elastomer und
3. für den Scrubtest

entnommen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt und in der Figur 1, Kurve (4) dargestellt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2 (Stand der Technik gem.

DE-PS 32 27 945)

Es wurde mit dem gleichen Schlauchhüllenmaterial wie im Beispiel 1, jedoch ohne die erfindungsgemäße Wässerung und ohne Raffschmiermittelapplikation gerafft. Es war nicht möglich, von 20 Raupen eine einzige rafflochfreie Raupe zu erhalten. Daher wurde auf die Durchführung der anwendungstechnischen und physikalischen Prüfungen verzichtet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Aus den Tabellen 1 und 2 sowie aus der Figur 1 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Hüllen ganz im Gegensatz zu Schlauchfolien gemäß DE-PS 32 27 945

- a. störungs- und rafflochfrei gerafft werden können und dabei kein Raffschmiermittel benötigen,
- b. unter drastischer Reduktion des Ausschusses ab-

gebunden/geclippt werden können und

- c. auch anwendungstechnisch mit minimaler Kaliber schwankung zu füllen sind sowie keine lästigen Raff-Falten mehr auf dem Endprodukt aufweisen.

Tabelle 1 Ergebnisse der Raff- und Abbinde-/Clip-Versuche und der anwendungstechnischen Versuche

Beispiel	(1) Wasser- gehalt %	(2) Miglyol® 812	(3) Raffabfall %	(4) Förderstau %	(5) Druckbild verwischt %	(6) Abbinde/ Clipabfall %	(7) Füll- kaliber- schwankung mm	(8) Raffalten auf dem Endprodukt
1	10,0	nein	0	0	0	< 1	< ± 1	nein
2	7,5	nein	0	0	0	< 1	< ± 1	nein
3	8,8	nein	0	0	0	< 1	< ± 1	nein
4	10,0	nein	0	0	0	< 1	< ± 1	nein
Vgl. 1	1,3	ja	0	25	25	23	± 2,5	ja
Vgl. 2	1,3	nein	100	5	5	-	-	-

- (1) Bestimmt durch Differenzwägung nach 3 h bei 105 ± 2 °C im Vakuum-Trockenschrank.
- (2) Handelsübliches Raffschmiermittel.
- (3) Von 20 Stück 20 m-Raupen. Eine Raupe mit einem oder mehreren Löchern bedeutet 5 % Abfall.
- (4) Von 20 Stück 20 m-Raupen. Eine Raupe mit Förderstau auf den Raffdorn gefördert bedeutet 5 % Abfall.
- (5) Von 20 Stück 20 m-Raupen. Eine Raupe mit wenigstens an einer Stelle verwisstem Druckbild = 5 % Abfall.
- (6) Von 1000 Stück Hüllen. 10 Stück vom Clip bzw. vom Garn schiefe erfaßte Hüllen bedeuten 1 % Abfall.
- (7) Gemessen in 0,1 m Entfernung von den Wurstopfeln und in der Wurstmittle.
- (8) Visuell beurteilt. "Nein" bedeutet: nicht sichtbar in 0,3 m Entfernung.

Tabelle 2 Ergebnisse der physikalischen Messungen

Beispiel	Wasser- gehalt %	(1) Kugeldruckversuch		(2) E* wegabhängig kg / mm	(3) Reibungswert	(4) Anzahl der Hübe bis zum Bruch
		Durchstoß- kraft kg	Durchstoß- weg mm			
1	10,0	15,5	14,8	1,03	35	1119
2	7,5	15,2	16,4	1,08	42	1030
3	8,8	12,5	12,8	0,98	48	1250
4	10,0	10,5	10,7	0,98	40	1170
Vgl. 1	1,3	19,1 18,8 4,2 3,8	11,2 11,0 3,2 3,0	1,71	14	358

- (1) Gemessen nach DIN 53 325 bis zum Bruch zur Bestimmung einer Mikro-Vorschädigung, die sich durch vorzeitigen Bruch bemerkbar macht. Siehe Vgl. 1, 3. und 4. Messung.
- (2) E* ist die der Figur 1 entnommene Steigung der "F über a-Geraden". E* ist dem Aufspringverhalten der Plissierfalten proportional. Kleinere E*-Werte bedeuten eine erfindungsgemäße Verbesserung beim Clippen/Abbinden.
- (3) Gemessen nach DIN 53 375 gegen PUR-Elastomer mit 95 Shore-A Härte. Das Reibverhalten beim Raffén wird simuliert. Ölbeschichtete Folie wie im Vgl. 1 senkt den Reibungswert und verursacht Förderstau beim Raffén.
- (4) Simuliert die Knautsch/Knick-Belastung beim Raffén. Höhere Werte bedeuten höhere Belastbarkeit beim Raffén.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Nahrungsmittelhülle, insbesondere zur Verpackung und Umhüllung von heiß abgepackten oder nach dem Verpacken erhitzten Nahrungsmitteln, enthaltend wenigstens ein Polyamid, das bis zur Sättigung wenigstens 5% seines Gewichts an Wasser aufnehmen kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Nahrungsmittelhülle wenigstens 5 Gew.-% Wasser, keine Raffschmiermittel sowie keine Feuchthaltemittel enthält.

2. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden physikalischen Eigenschaften:

- a) Sie hat im füllfertig gerafften und befeuchteten Zustand eine Minstdurchstoßkraft F_B von 8,0 kg und einen entsprechenden Minstdurchstoßweg a von 8,5 mm, gemessen in Anlehnung an DIN 53 325.
- b) Die Steigung der nach dem Kugeldruckversuch (DIN 53 325) ermittelten Gerade F über a beträgt 0,7 bis 1,3 (kg/mm).
- c) Die nach DIN 53 375 bestimmten Reibungswerte der Nahrungsmittelhülle gegen ein PUR-Elastomer mit 95 Shore A-Härte betragen mindestens 30.
- d) Die Hülle übersteht mindestens 800 Hübe ohne Bruch, wenn sie dem Scrubtest unterzogen wurde.

3. Nahrungsmittelhülle nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Wassergehalt von 6 bis 13, vorzugs-

weise 7 bis 11 Gew.-%.

4. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Wassergehalt der Sättigungskonzentration des Polyamid-Hüllenmaterials entspricht.

5. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Wassergehalt größer 80% ihrer Sättigungskonzentration, vorzugsweise größer 95 und insbesondere größer 99% der Sättigungskonzentration für Wasser beträgt.

6. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polycaprolactam, Polyhexamethylenadipamid, Mischungen von Polycaprolactam und Polyhexamethylenadipamid und/oder Copolyamide aus Caprolactam, Hexamethylen-diamin und Adipinsäure enthält oder aus diesen Polyamiden, Mischungen bzw. Copolyamiden besteht.

7. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung von 50 bis 99 Gew.-% der genannten Polyamide und 1 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Ionomerharzes und/oder eines modifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren besteht.

8. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyamidanteil eine Kristallinität von größer 50 Vol.% entsprechend einer Dichte von größer $1,14 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

9. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1

bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Polyamid besteht, welches in der α -Form kristallisiert.

10. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer maximalen Kaliberschwankung kleiner als $\pm 1,5$ mm verfüllt werden kann.

11. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie einschichtig ist.

12. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie nahtlos ist.

13. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie in geraffter Form als Raupe, einseitig abgebunden oder als Rolle aufgewickelt vorliegt.

14. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie gerade oder nach der Art eines Kranzdarms gekrümmt ist.

15. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 14, gekennzeichnet durch eine Wandstärke von 0,025 bis 0,100 mm.

16. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 15, gekennzeichnet durch eine Berstdruckfestigkeit von mindestens 0,7 bar.

17. Nahrungsmittelhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie in feuchtigkeitsdicht verpackten Zustand ohne Schimmelbildung 6 Monate lagerbeständig ist.

18. Verfahren zur Herstellung einer Nahrungsmittelhülle nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle bis zur Erreichung eines Mindestwassergehalts von 5%, vorzugsweise bis zum Erreichen ihres Sättigungswassergehaltes befeuchtet wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Befeuchtung mit keimfreiem Trinkwasser vorgenommen wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle von außen, vorzugsweise durch eine 30 bis 60 minütige Lagerung in Wasser, befeuchtet wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenseite der Hülle, vorzugsweise durch ein in der Hülle eingeschlossenes Wasservolumen befeuchtet wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle nach der Wasserbehandlung und vor weiteren Verarbeitungsstufen, wie Konfektionierung zwecks homogener Verteilung des Wassers in der Hülle etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle nach der

Wasseraufnahme bis zur Gleichgewichtskonzentration des Polyamids gerafft wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle nach der Wasseraufnahme bis zur Gleichgewichtskonzentration in Abschnitte geschnitten und diese wenigstens einseitig mit Garn und/oder Metallclip verschlossen werden.

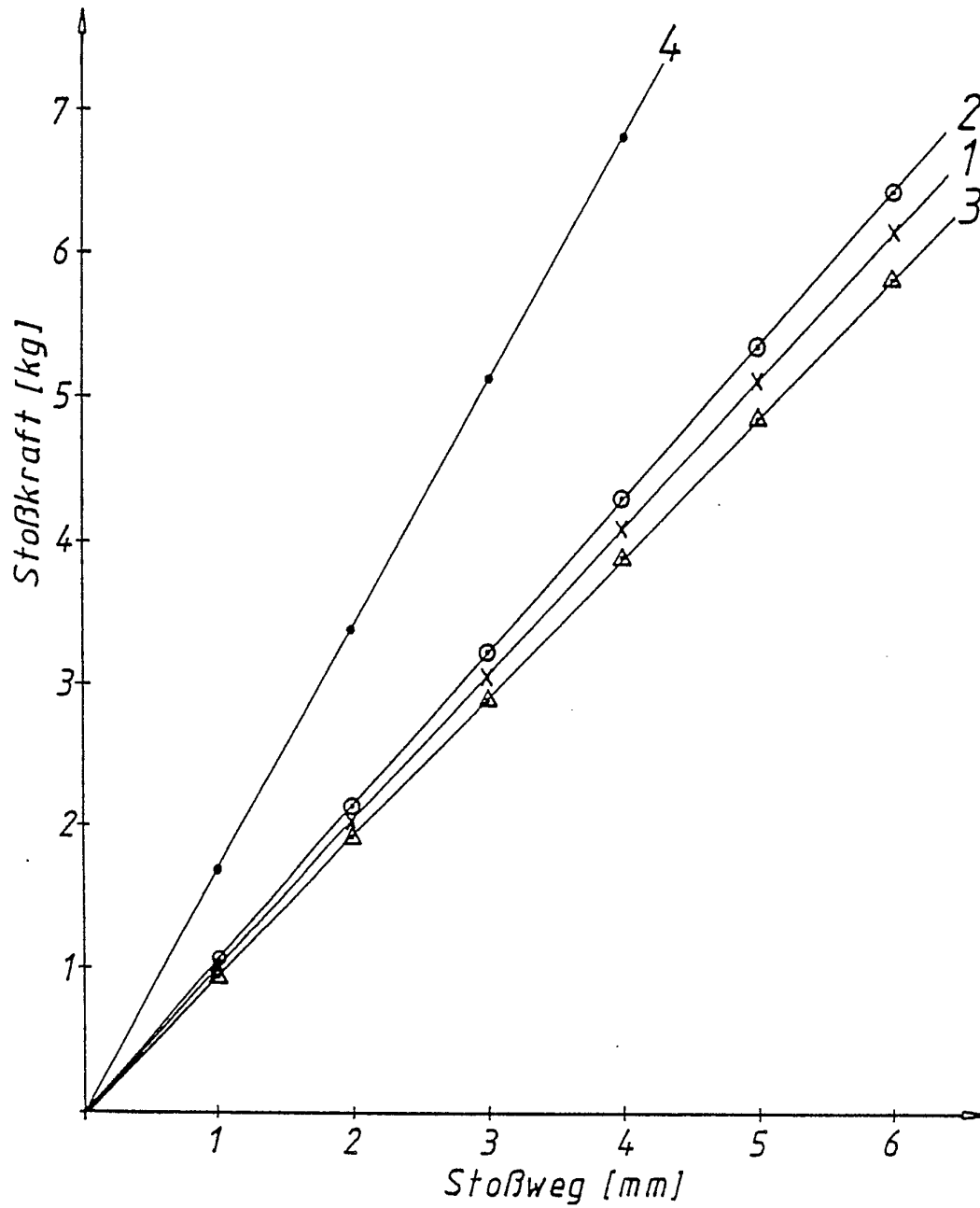
25. Verfahren zur Herstellung von Nahrungsmitteln, insbesondere Kochschinken und Brühwürsten, dadurch gekennzeichnet, daß die Nahrungsmittel in eine Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 16 abgefüllt werden.

1/1

Fig.1

Kugeldruckversuch DIN 53325

wegabhängig gemessen



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00721

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ A 22 C 13/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	A 22 C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	EP, A, 0139888 (NATURIN-WERK BECKER) 8 May 1985, see claims 1-20 --	1-25
Y	DE, A, 3227945 (NATURIN-WERK BECKER) 02 February 1984, see claims 1-20 cited in the application --	1-25
A	FR, A, 2441558 (NATURIN-WERK BECKER) 13 June 1980, see claims 1-5 & DE, A, 2850181 & DE, A, 2850182 --	1
A	DE, A, 2724252 (HOECHST) 30 November 1978 see claim 1 --	1
A	EP, A, 0006528 (BASF) 09 January 1980 see claims 1,2 --	1
A	DE, A, 3212344 (HOECHST) 13 October 1983 see claims 1-6 -----	1
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
07 April 1987 (07.04.87)		19 May 1987 (19.05.87)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00721 (SA 15720)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/04/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0139888	08/05/85	AU-A- 3126784	14/02/85
		DE-A- 3426723	21/02/85
		JP-A- 60105448	10/06/85
DE-A- 3227945	02/02/84	EP-A, B 0103699	28/03/84
		AU-A- 1731183	02/02/84
		JP-A- 59085717	17/05/84
		US-A- 4560520	24/12/85
		US-A- 4601929	22/07/86
FR-A- 2441558	13/06/80	LU-A- 81886	25/01/80
		NL-A- 7908391	20/05/80
		GB-A, B 2035198	18/06/80
		DE-A, C 2850181	29/05/80
		AU-A- 5291579	22/05/80
		JP-A- 55074744	05/06/80
		US-A- 4303711	01/12/81
		CA-A- 1141888	22/02/83
		SE-A- 7909546	19/05/80
		AT-B- 375814	10/09/84
		CH-A- 646918	28/12/84
		SE-B- 446054	11/08/86
		BE-A- 880124	19/05/80
		DE-A, C 2850182	04/06/80
DE-A- 2724252	30/11/78	FR-A, B 2401073	23/03/79
		US-A- 4243074	06/01/81
		GB-A- 1603014	18/11/81
		CH-A- 635294	31/03/83
		AT-B- 372394	26/09/83
EP-A- 0006528	09/01/80	DE-A, B 2827384	03/01/80
		AT-T- 24	15/03/81
DE-A- 3212344	13/10/83	None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00721

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4. A 22 C 13/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	A 22 C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	EP, A, 0139888 (NATURIN-WERK BECKER) 8. Mai 1985 siehe Ansprüche 1-20 --	1-25
Y	DE, A, 3227945 (NATURIN-WERK BECKER) 2. Februar 1984 siehe Ansprüche 1-20 in der Anmeldung erwähnt --	1-25
A	FR, A, 2441558 (NATURIN-WERK BECKER) 13. Juni 1980 siehe Ansprüche 1-5 & DE, A, 2850181 & DE, A, 2850182 --	1
A	DE, A, 2724252 (HOECHST) 30. November 1978 siehe Anspruch 1 --	1
A	EP, A, 0006528 (BASF) 9. Januar 1980 siehe Ansprüche 1,2 --	1
./.		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "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 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 dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. April 1987		19 MAY 1987
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		M. VAN MOL

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, A, 3212344 (HOECHST) 13. Oktober 1983 siehe Ansprüche 1-6 -----	1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00721 (SA 15720)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/04/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0139888	08/05/85	AU-A- 3126784	14/02/85
		DE-A- 3426723	21/02/85
		JP-A- 60105448	10/06/85
DE-A- 3227945	02/02/84	EP-A, B 0103699	28/03/84
		AU-A- 1731183	02/02/84
		JP-A- 59085717	17/05/84
		US-A- 4560520	24/12/85
		US-A- 4601929	22/07/86
FR-A- 2441558	13/06/80	LU-A- 81886	25/01/80
		NL-A- 7908391	20/05/80
		GB-A, B 2035198	18/06/80
		DE-A, C 2850181	29/05/80
		AU-A- 5291579	22/05/80
		JP-A- 55074744	05/06/80
		US-A- 4303711	01/12/81
		CA-A- 1141888	22/02/83
		SE-A- 7909546	19/05/80
		AT-B- 375814	10/09/84
		CH-A- 646918	28/12/84
		SE-B- 446054	11/08/86
		BE-A- 880124	19/05/80
		DE-A, C 2850182	04/06/80
DE-A- 2724252	30/11/78	FR-A, B 2401073	23/03/79
		US-A- 4243074	06/01/81
		GB-A- 1603014	18/11/81
		CH-A- 635294	31/03/83
		AT-B- 372394	26/09/83
EP-A- 0006528	09/01/80	DE-A, B 2827384	03/01/80
		AT-T- 24	15/03/81
DE-A- 3212344	13/10/83	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82.