

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 524**

51 Int. Cl.:

**C08L 77/00** (2006.01)  
**C08L 77/02** (2006.01)  
**C08L 77/06** (2006.01)  
**C08L 77/12** (2006.01)  
**A22C 13/00** (2006.01)  
**C08L 29/04** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2004 PCT/EP2004/000397**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2004 WO04065466**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2004 E 04703362 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 1594914**

54 Título: **Envoltura de alimentos permeable al humo a base de poliamida y polímeros solubles en agua**

30 Prioridad:

**24.01.2003 DE 10302960**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.02.2018**

73 Titular/es:

**KALLE GMBH (100.0%)  
RHEINGAUSTRASSE 190-196  
65203 WIESBADEN, DE**

72 Inventor/es:

**DELIUS, ULRICH;  
SCHMIDT, MICHAEL y  
STALBERG, STEFANIE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 653 524 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Envoltura de alimentos permeable al humo a base de poliamida y polímeros solubles en agua

5 La presente invención se refiere a una envoltura de alimentos permeable al humo, resistente a la humedad, tubular y orientada biaxialmente. Se refiere además a un procedimiento para la preparación de la envoltura y su uso como envoltura artificial para embutidos para tipos de embutido ahumados.

10 Para la producción de fiambres ahumados se han utilizado hasta el momento principalmente envolturas a base de celulosa regenerada o de colágeno. Sin embargo, la producción de estas envolturas es técnicamente costosa. Así, por regla general, se producen envolturas de celulosa según el principio de viscosa. En este procedimiento, primero se convierte celulosa en xantato de celulosa con ayuda de sosa cáustica y sulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>). La denominada solución de viscosa que se produce a este respecto tiene que madurar primero varios días antes de que se suministre a las máquinas hiladoras de tripas. Estas máquinas constan fundamentalmente de una tobera de hilar, 15 baños de precipitación, baños de lavado y de preparación así como estaciones de secado. En los baños de precipitación, el xantato de celulosa se regenera para formar celulosa. Las tripas de colágeno (también denominadas tripas de fibra de piel) constan de proteína de tejido conectivo curada. En su producción, primero se tritura mecánicamente tejido conectivo de pieles de animales y se descompone químicamente. La masa homogeneizada que se produce a este respecto se procesa posteriormente entonces en un procedimiento de secado o de hilado en húmedo. En el procedimiento de hilado en húmedo, la masa de colágeno se solidifica tras la extrusión por una tobera anular en un baño de precipitación que provoca la coagulación (G. Effenberger, Wursthüllen - Kunst Darm, Holzmann-Buchverlag, Bad Wörishofen, 2.<sup>a</sup> ed. [1991] pág. 21 - 27).

20 Las envolturas de celulosa y de colágeno no solo son muy permeables para el humo, sino también para el vapor de agua. La permeabilidad asciende en general a más de 500 g/m<sup>2</sup> · d. Sin embargo, por la alta permeabilidad al vapor de agua de la envoltura, el embutido se seca de manera indeseada cuando se almacena algún tiempo.

25 Otra desventaja de las envolturas de colágeno y de celulosa consiste en los altos costes de producción a causa de los procesos químicos húmedos mencionados.

30 Para fiambres no ahumados, hoy en día se utilizan a gran escala envolturas baratas de plásticos termoplásticos. Los plásticos habituales son poliamidas, poliésteres y copolímeros de cloruro de vinilo. Las envolturas pueden ser de una o varias capas. En las envolturas multicapa, frecuentemente están presentes aún capas de poliolefina. La ventaja decisiva de estas envolturas se encuentra en la producción técnicamente relativamente sencilla y económica. Las envolturas termoplásticas tienen una permeabilidad al vapor de agua (WDD, por sus siglas en alemán) de 35 aproximadamente 3 a 20 g/m<sup>2</sup> · d. Con ello, son considerablemente menos permeables que las envolturas de celulosa o colágeno regenerados. Por eso, los fiambres en tal envoltura pierden considerablemente menos peso durante el almacenamiento. Las envolturas producidas de plástico termoplásticos, por ejemplo, de poliamida, se han considerado hasta el momento generalmente no permeables al humo y, con ello, no ahumables.

40 Sin embargo, también se conocen algunas envolturas de plástico ahumables. Así, en el documento EP-A 139 888 está revelado un procedimiento para ahumar alimentos en una envoltura de poliamida alifática. La poliamida absorbe al menos el 3 % en peso, preferentemente al menos al 5 % en peso, de agua. Por eso, se ahúma en presencia de agua o vapor de agua, lo cual necesita una cámara de ahumado con temperatura controlada.

45 En el documento EP-A 217 069 también está descrita una lámina ahumable para envasar alimentos. Comprende al menos una capa que consta de una mezcla de poliamida, un copolímero de etileno/alcohol vinílico (EVOH) y poliolefina, estando los componentes de la capa en una relación en peso determinada. La capa tiene una permeabilidad al vapor de agua de menos de 40 g/m<sup>2</sup> · d a una temperatura de 40 °C y una humedad atmosférica 50 relativa del 90 %. Sin embargo, esto es solo un pequeño aumento con respecto al rango de valores anteriormente mencionado para envolturas termoplásticas. Correspondientemente, en condiciones habituales tampoco hay que esperar ningún paso de humo satisfactorio.

55 Con ello, al igual que antes, existe el objetivo de poner a disposición una envoltura de plástico que presente una muy buena permeabilidad al humo sin que tengan que mantenerse condiciones especiales (humedad ambiental determinada, temperatura determinada, etc.) durante el ahumado. Especialmente, tanto con ahumado en caliente (aproximadamente de 70 a 80 °C; especialmente para salchicha escaldada) como con ahumado en frío (aproximadamente de 20 a 35 °C, especialmente para salchicha cocida y salchicha curada), debería ser posible una transferencia de color y de sabor al relleno de embutido. Para el experto resulta familiar que la difusión de gases por 60 plásticos sea muy dependiente de la temperatura. Con ello, la aplicación de ahumado en frío necesita *a priori* una mayor permeabilidad del plástico que la del ahumado en caliente.

65 Aparte de eso, la envoltura debería ser económica y sencilla de producir de manera termoplástica. Debería ser permeable al humo y resistente incluso a agua caliente y vapor de agua para que pueda utilizarse también durante la producción de salchicha escaldada. La permeabilidad al vapor de agua de la envoltura (determinada de acuerdo con la norma DIN 53 122) debería ascender al menos a 40 g/m<sup>2</sup> · d, pero no a más de 200 g/m<sup>2</sup> · d, con una exposición

por un lado de la envoltura a aire que presenta una temperatura de 23 °C y una humedad atmosférica relativa del 85 %, para que los alimentos situados en la envoltura se sequen lo menos posible tras el ahumado.

5 El objetivo se resolvió con una envoltura de una mezcla que contiene poliamida alifática y/o copoliamida alifática, al menos un polímero orgánico soluble en agua termoplastificable así como, dado el caso, adiciones de otras sustancias orgánicas o inorgánicas. En relación con la presente invención, se denominan «solubles en agua» los polímeros cuya solubilidad en agua a 80 °C asciende al menos a 20 g/l.

10 Polímeros sintéticos solubles en agua, especialmente alcohol polivinílico (PVAL), se usan desde hace tiempo para la producción de determinadas membranas semipermeables. La obtención de membranas se realiza en principio a partir de soluciones. La película producida a través de un proceso de precipitación tiene que reticularse posteriormente para contrarrestar la solubilidad en agua.

15 Hasta el momento, se conoce poco sobre la deformación termoplástica de polímeros solubles en agua. A causa de su alta polaridad y de las interacciones intermoleculares unidas a ello, su punto de fusión se encuentra en general considerablemente por encima de la temperatura de descomposición. Además de esto, los objetos de los polímeros solubles en agua tienen que someterse a un tratamiento de reticulación posterior para hacer que sean resistentes a la humedad en la aplicación posterior.

20 Sorprendentemente, se comprobó que las combinaciones de (co)poliamida alifática y polímero soluble en agua

- son resistentes al agua sin reticulación posterior, es decir, que no se disuelve prácticamente ningún polímero soluble en agua por agua fría o caliente,
- pueden extruirse de manera no destructiva y deformarse para formar láminas tubulares,
- 25 - se pueden procesar mediante procedimientos de estiramiento tubular para formar envolturas de alimentos con propiedades mecánicas ventajosas, y
- muestran permeabilidades al vapor de agua y al humo en el intervalo anteriormente exigido.

30 Ya se conocen en principio combinaciones de poliamidas y polímeros solubles en agua. Sin embargo, las publicaciones pertinentes no hacen referencia al ámbito de aplicación de la presente invención y describen además otras propiedades.

35 En el documento WO 94/16020 están descritas combinaciones biodegradables de dos polímeros, de los cuales cada uno debería ser ya biodegradable. Como primer polímero se menciona, entre otras cosas, también poliamida (PA), como segundo componente, entre otras cosas, PVAL, poliláctica y otros poliésteres alifáticos. De manera opcional, debería estar añadido adicionalmente un polisacárido. En los ejemplos se enumeran sobre todo combinaciones de EVOH y PVAL. Si láminas de las combinaciones se tratan con agua caliente, se produce la extracción del PVAL de la matriz. Por lo tanto, las combinaciones mencionadas no son adecuadas para producir de ellas láminas para la envoltura de alimentos húmedos.

40 En el documento WO 94/03544 están reveladas combinaciones de un polímero soluble en agua y un polímero de matriz no soluble en agua para la producción de artículos médicos. El polímero soluble en agua en un polietilenglicol, una poli(etiloxazolina), un alcohol polivinílico, una poli(acrilamida), una polivinilpirrolidona o un ácido poli(acrílico). El polímero de matriz, a su vez, es un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), una poliolefina, un cloruro de polivinilo (PVC), un poliestireno, un copolímero de poliestireno/butadieno, un policarbonato, poli(acrilato), una poliamida o un copolímero de los mismos, un poliuretano, un poliéster o un copolímero de los mismos. La superficie de los artículos es hidrófila y compatible con proteínas, lo cual reduce especialmente la absorción de proteína de la sangre.

50 En el documento JP-A 62-132952 están reveladas combinaciones termoplásticas del 20 al 80 % en peso de una poliamida y del 80 al 20 % en peso de PVAL así como artículos producidos de las mismas, por ejemplo, láminas y tubos, que se caracterizan por una resistencia superficial eléctrica reducida y, con ello, propiedades antiestáticas mejoradas.

55 El objeto del documento US-A 4 611 019 es una combinación de homopolímero de alcohol polivinílico termoplástico con un grado de saponificación de más del 95 %, un plastificante y un porcentaje pequeño (del 0,5 al 4,5 % en peso, con respecto a PVAL) de poliamida o poliéster. En comparación con PVAL puro, la combinación tiene la ventaja de una barrera de oxígeno mejorada especialmente con altos valores de humedad (es decir, a más del 75 % de humedad relativa). Esta comprobación se opone directamente al objetivo de acuerdo con la invención, en el que sí es deseable la permeación de gases (de ahumado).

60 El objeto del documento WO 02/078455 A1 es una lámina polimérica para envasar alimentos. La lámina comprende una matriz de poliamida y una fase dispersa de un componente permeable al vapor de agua y a constituyentes de humo. La fase dispersa forma dominios con una extensión lineal de 0,1 a 3 µm perpendicularmente al plano de la lámina. Concretamente, está revelada una envoltura polimérica del 80 % en peso de poliamida-6, el 15 % en peso

de alcohol polivinílico y el 5 % en peso de glicerina. Para esta envoltura, está indicada una permeabilidad al vapor de agua de 509 g/m<sup>2</sup> d, medido al 65 % de humedad relativa y 30 °C.

5 En resumen, puede decirse que las combinaciones termoplásticas de poliamidas y polímeros solubles en agua ya se conocen, pero hasta ahora no existe ningún indicio de la alta permeabilidad al vapor de agua y al humo de tales combinaciones o de su idoneidad para la producción de envolturas de alimentos.

10 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es una envoltura de alimentos permeable al humo, resistente a la humedad, tubular y orientada biaxialmente, que está caracterizada por que comprende una mezcla de al menos una (co)poliamida alifática, al menos un polímero orgánico sintético soluble en agua, que presenta una solubilidad en agua caliente a 80 °C de al menos 20 g/l, y un agente auxiliar de plastificación, comprendiendo el agente auxiliar de plastificación glicerina, mono- y diglicol, trimetilolpropano, un mono-, di- o triéster de glicerina con ácidos carboxílicos, formamida, acetamida, N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida, y el polímero sintético soluble en agua se premezcla con uno o varios agentes auxiliares de plastificación, y por que la permeabilidad al vapor de agua de la envoltura asciende de 40 a 200 g/m<sup>2</sup> · d, medido según la norma DIN 53 122 con una exposición por un lado a aire con el 85 % de humedad relativa y a 23 °C. Dado el caso, la mezcla contiene adicionalmente una o varias sustancias adicionales orgánicas y/o inorgánicas que modifican las propiedades de la envoltura.

20 En relación con la presente invención, el término «(co)poliamida» se usa como abreviatura de «poliamida o copoliamida». «Ácido (met)acrílico» representa «ácido acrílico y/o ácido metacrílico». Se aplica lo correspondiente a «(met)acrilamida» y denominaciones similares.

25 De las (co)poliamidas alifáticas son preferentes poli(ε-caprolactama), también denominada PA 6, la poliamida de hexametildiamina y ácido adípico (= poli(hexametilendipamida) o PA 66), la copoliamida de ε-caprolactama y ω-lauro lactama (= PA 6/12) así como la poliamida 6/66. Entre las copoliamidas también se incluyen poliamidas heterofuncionales, especialmente poliéteramidas, poliésteramidas, polieterésteramidas y poliamiduretanos. Entre estos polímeros, son preferentes aquellos con distribución a modo de bloque de las distintas funcionalidades, es decir, copolímeros en bloque. Copolímeros en bloque especialmente preferentes son poli(éter-bloques-amidas).

30 El porcentaje de la (co)poliamida alifática asciende en general del 40 al 94 % en peso, preferentemente del 55 al 90 % en peso, más preferentemente del 60 al 85 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla.

El polímero orgánico, sintético, termoplastificable y soluble en agua es preferentemente

- 35 a) un alcohol polivinílico (PVAL), como el que puede obtenerse por saponificación parcial o completa de acetato de polivinilo (PVAC), o un copolímero con unidades de alcohol vinílico (por ejemplo, un copolímero con unidades de alcohol vinílico y propen-1-ol),
- 40 b) un glicol de polialquileno, especialmente polietilenglicol, polipropilenglicol o un copolímero correspondiente con unidades de alquilenglicol, especialmente unidades de etilenglicol y/o propilenglicol, y unidades de otros monómeros,
- c) una polivinilpirrolidona o un copolímero soluble en agua con unidades de vinilpirrolidona y unidades de al menos un monómero α,β-olefínicamente insaturado,
- 45 d) un polímero de N-vinilalquilamidas, por ejemplo, poli(N-vinilformamida), poli-(N-vinilacetamida) o
- e) un (co)polímero de o con unidades de ácidos carboxílicos α,β-insaturados o amidas de ácido carboxílico α,β-insaturadas, especialmente con unidades de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilamida.

50 De estos grupos, resulta especialmente preferente a). Resulta incluso más preferente un PVAL con un peso molecular medio M<sub>w</sub> de 10 000 a 50 000 y un grado de saponificación de los grupos acetato en el intervalo del 75 al 98 %.

El porcentaje del polímero soluble en agua sintético asciende en general del 3 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, más preferentemente del 15 al 30 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla termoplástica.

55 Dado el caso, la mezcla termoplástica contiene aditivos que influyen en las propiedades de la envoltura. Con ello, se pueden ajustar exactamente, según lo deseado o requerido, propiedades como la óptica, la háptica, la capacidad de retención de humedad o el comportamiento de pelado. Se consideran para ello especialmente polisacáridos, cargas inorgánicas y pigmentos de color.

60 Los aditivos orgánicos preferentes son polisacáridos. A ellos pertenecen el almidón (nativo o desestructurado, en el último caso con aditivos plastificantes, como glicerina), celulosa (en forma de polvos o fibras cortas, pudiendo ser las fibras cortas de origen nativo o fibras obtenidas por hilatura de viscosa), exo-polisacáridos (como carragenano, goma garrofín o goma guar) y derivados de polisacáridos (como almidón reticulado, ésteres de almidón, ésteres de celulosa, ésteres de celulosa y ésteres de carboxialquilcelulosa).

65

Entre las cargas inorgánicas se consideran especialmente polvo de cuarzo, dióxido de titanio, carbonato cálcico, talco, mica u otros aluminosilicatos, fibras cortadas de vidrio, otras fibras minerales o microesferas de vidrio. Los pigmentos de color pueden ser, según la coloración deseada, de naturaleza orgánica y/o inorgánica.

5 Otros componentes presentes convenientemente son, por ejemplo, agentes auxiliares de plastificación, como glicerina, mono- y diglicoles, trimetilolpropano, mono-, di- y triésteres de glicerina con ácidos carboxílicos (especialmente ácidos alcanóicos (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) lineales), formamida, acetamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, además estabilizadores y agentes auxiliares de procesamiento.

10 El porcentaje de las otras sustancias presentes dado el caso asciende en general del 0 al 25 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, más preferentemente del 2 al 8 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla termoplástica. A este respecto, los polisacáridos deberían estar contenidos en un porcentaje de como máximo el 5 % en peso para mantener la permeabilidad al vapor de agua dentro de los límites mencionados.

15 El objeto de la invención también es un procedimiento para producir la envoltura de alimentos de acuerdo con la invención. La producción se realiza en general por procedimientos de extrusión son en sí conocidos por el experto.

La mezcla que va a extruirse se genera de la manera más sencilla por mezclado mecánico de los componentes granulados y posterior fusión conjunta en la extrusora.

20 El polímero sintético soluble en agua se premezcla primero con un o varios agente(s) auxiliar(es) de plastificación. La producción de esta premezcla puede realizarse, por ejemplo, en una caldera calentable con agitador de alta velocidad para espacios limitados.

25 Típicamente, se disponen 100 partes de polímero soluble en agua (como PVAL y/o PEG) en forma de polvo y se premezcla con 5 a 15 partes de plastificante (como glicerina o etilenglicol) y, dado el caso, hasta 15 partes de agua. Con agitación continua, la mezcla se calienta y se sigue agitando de 100 a 120 °C hasta que se ha conseguido una distribución homogénea del plastificante. Tras la refrigeración, debería estar presente un polvo homogéneamente de grano fino y suelto.

30 Este polvo puede mezclarse directamente con los componentes restantes y extruirse o incluso reprocesarse de antemano para formar granulado. Una ventaja de la forma de granulado es la mejor miscibilidad con los otros componentes presentes generalmente asimismo en forma granulada así como la dosificación más sencilla en la extrusora. Para la producción de granulado son apropiadas amasadora de doble husillo de uso comercial con tobera perforada, sección de refrigeración por aire y herramienta cortadora de cuerda.

35 Tras la fusión en la extrusora, la mezcla se homogeneiza y se plastifica conjuntamente. La masa fundida se extruye entonces por una tobera anular. A este respecto, se forma un tubo primario con un espesor de pared relativamente alto. A continuación, el tubo primario se refrigera rápidamente para congelar el estado amorfo de los polímeros. 40 continuación, se vuelve a calentar entonces a la temperatura necesaria para el estiraje, por ejemplo, a aproximadamente 80 °C. El tubo se estira entonces en dirección longitudinal y transversal, lo cual se lleva a cabo preferentemente en un ciclo de trabajo. El estiraje longitudinal se efectúa habitualmente con ayuda de 2 pares de rodillos de presión con velocidad de accionamiento creciente; el estiraje transversal se realiza por una presión de gas que actúa desde dentro sobre las paredes del tubo. La relación de estiraje de la superficie (esto es, el producto 45 de la relación de estiraje longitudinal y transversal) asciende generalmente a aproximadamente 6 a 18, preferentemente de manera aproximada de 8 a 11.

Tras el estiraje, el tubo preferentemente se termofija. Con ello se pueden ajustar exactamente las propiedades de contracción deseadas. Finalmente, el tubo se refrigera, se coloca en plano y se enrolla.

50 En una forma de realización especial, el tubo se conforma posteriormente en una corona.

Para ello, el tubo se infla, se calienta por un lado (por regla general, sin contacto por calor radiante) y después se dobla en el estado calentado, de manera que adopta una forma anular o de espiral. Procedimientos y dispositivos para conformar una corona se conocen generalmente por el experto y también están descritos en la bibliografía de patentes.

55 Los siguientes ejemplos sirven para explicar, pero no tienen carácter limitante para el alcance de la invención. Los porcentajes son porcentajes en peso, siempre que no se indique lo contrario o sea evidente por el contexto.

60 Se utilizaron los siguientes materiales de partida:

Poliamida alifática (PA):

- PA1: poliamida 6/66 (relación en peso 85 : 15 partes en peso) con una viscosidad relativa de 4 (medida en ácido sulfúrico al 96 %), ®Ultramid C4 de la empresa BASF AG
- 65 PA2: poliamida 6/12 (relación en peso 80 : 20 partes en peso) con un índice de volumen de fusión de 50 ml/10 min (medido a 275 °C con 5 kg de carga) ®Grilon CR9 HV de la empresa Ems-Chemie AG

## ES 2 653 524 T3

### Polímero sintético soluble en agua (WP)

WP1: alcohol polivinílico (PVAL) con un peso molecular medio  $M_w$  DE 26 000 Y UN GRADO DE SAPONIFICACIÓN DEL 88 % (@MOWIOL 26-88 DE LA EMPRESA CLARIANT DEUTSCHLAND GMBH)

WP2: polietilenglicol (PEG) con un grado de polimerización medio de 300 (@Genapol PEG 300 de la empresa Hoechst AG)

### Agente auxiliar de plastificación (PL)

glicerina al 96%, pureza de acuerdo con la DAB (*Deutsches Arzneimittelbuch*, Farmacopea Alemana)

#### Otros componentes

almidón: almidón de maíz de grano fino de la empresa Cerestar

Lote de carga 1: mezcla madre de carbonato de calcio y poliamida 6, relación en peso 50 : 50 (HT-MAB-PA9098 de la empresa Treffert)

Lote de carga 2: mezcla madre de polvo de cuarzo y poliamida 6, relación en peso 10 : 90 (@Grilon XE 3690 de la empresa Ems-Chemie AG)

En los ejemplos se usan los parámetros explicados a continuación.

phr = «parts per hundred resin added» (partes por cien de resina añadida) (porcentaje en peso con respecto a la cantidad dispuesta de polímero)

Magnitudes medidas sobre las que se han caracterizado las envolturas:

- a)  $\sigma_R$  = resistencia a la rotura [ $N/mm^2$ ]
- b)  $\epsilon_R$  = alargamiento de rotura [%]
- c)  $\sigma_5$  = tensión al 5 % de alargamiento [ $N/mm^2$ ]
- d)  $\sigma_{15}$  = tensión al 15 % de alargamiento [ $N/mm^2$ ]

Los parámetros (a) a (d) se determinaron de acuerdo con la norma DIN 53 455 con un avance de 50 mm/min y una longitud de sujeción de 50 mm. Se midieron secciones de muestra con una anchura de 15 mm que se habían introducido previamente durante 30 minutos en agua fría.

e) WTR = «Water Vapour Transmission Rate» (permeabilidad al vapor de agua), medida según la norma DIN 53122 con una exposición por un lado de las muestras a aire con el 85 % de humedad relativa y a 23 °C [ $g/m^2 \cdot d$ ].

f) Encogimiento térmico = reducción de dimensionalidad relativa de una sección de la lámina después de que esta se haya almacenado en agua caliente a 80 °C durante 15 minutos [%]

g) Pérdida de extracción = descenso de peso de una muestra después de que esta se haya almacenado en agua caliente a 80 °C durante 1 hora y a continuación se haya secado al vacío [% en peso]

### Ejemplo 1

Producción de un compuesto de polímeros solubles en agua y agente auxiliar de plastificación

En una caldera de agitación con calentamiento de líquido por revestimiento y agitador para espacios limitados se dispusieron 100 phr de WP1 a temperatura ambiente. Por agitación a aproximadamente 1000/min se añadieron primero 20 phr de WP2 y a continuación 10 phr de glicerina así como 3 phr de agua. El contenido de la caldera se calentó de 100 a 110 °C, se agitó durante 15 minutos a esta temperatura y se volvió a refrigerar de 30 a 40 °C con agitación adicional. El polvo resultante se dosificó por dispositivo de dosificación en una amasadora de doble husillo calentada (diámetro del cilindro 25 mm, relación L/D 36) con tobera de salida con un orificio, de manera que se obtuvo una corriente de masa de 8 kg/h. La velocidad del husillo ascendió a 250/min, los calentamientos se ajustaron a temperaturas de 120 °C (lugar de aplicación) corriente arriba aumentando hasta 180 °C (tobera). La cuerda transparente que sale se refrigeró sobre una sección de refrigeración por aire y a continuación se troceó mediante cortadoras de cuerda para formar gránulos de granulado. El compuesto así obtenido se abrevia en lo sucesivo como WP3.

Ejemplos 2 a 6 y ejemplos comparativos V1 y V2

Producción de envolturas tubulares orientadas biaxialmente

Los componentes mencionados en la tabla 1 para cada ejemplo se entremezclaron mecánicamente a temperatura ambiente. Cada mezcla se plastificó entonces en una extrusora de un solo husillo a 220 °C para formar una masa fundida homogénea y se extruyó a 190 °C por una tobera anular para formar un tubo primario. El tubo se refrigeró rápidamente, luego se calentó a la temperatura mínima necesaria para el estiraje (aproximadamente 70 °C), se estiró biaxialmente con ayuda de aire comprimido que actúa desde dentro y a continuación se termofijó en otra zona

de calentamiento. Por la termofijación se redujo el estiraje transversal a aproximadamente el 10 %. Las envolturas acabadas se almacenaron en plano y se enrollaron para formar rollos.

5 Las relaciones de estiraje de las envolturas de alimentos terminadas así como sus espesores de pared son asimismo evidentes en la tabla 1. El diámetro de las envolturas no se han listado; se pueden calcular dado el caso de manera sencilla al multiplicarse el diámetro del tubo primario indicado por las relaciones totales de estiraje transversal.

Tabla 1: Datos de producción para ejemplos de envoltura

Ejemplo	Poliamida alifática (PA)	Polímero soluble en agua (WP)	Agente auxiliar de plastificación (PL)	Otros componentes	Tubo primario $\varnothing$ [mm]	Grado total de estiramiento transversal	Grado total de estiramiento longitudinal	Espesor de pared del tubo final [ $\mu\text{m}$ ]
2	PA1 68 % en peso	WP3 30 % en peso	---	Lote de carga 1 2 % en peso	14	3,0	2,75	25
3	PA1 81 % en peso	WP2 15 % en peso	Glicerina 2 % en peso	Lote de carga 1 2 % en peso	14	3,1	2,88	25
4	PA2 68 % en peso	WP3 30 % en peso	---	Lote de carga 1 2 % en peso	16	3,1	2,88	25
5	PA1 69 % en peso	WP3 25 % en peso	Glicerina 2 % en peso	Almidón 4,0 % en peso	16	3,2	2,75	35
6	PA1 67,5 % en peso	WP3 20 % en peso	Glicerina 2,5 % en peso	Almidón Lote de carga 2 respectivamente 5 % en peso	14	3,2	2,75	50
V1	PA1 98 % en peso	---	---	Lote de carga 1 2 % en peso	14	3,0	2,75	25
V2	PA1 93,5 % en peso	---	Glicerina 2 % en peso	Almidón 4,5 % en peso	16	3,1	2,75	35

Tabla 2: Valores de prueba de los ejemplos de envoltura

Ejemplo	$\sigma_R$ longitudinal/transversal	$\epsilon_R$ [%] longitudinal/transversal	$\sigma_5$ [N/mm <sup>2</sup> ] longitudinal/transversal	$\sigma_{15}$ [N/mm <sup>2</sup> ] longitudinal/transversal	Encogimiento térmico [%] longitudinal/transversal	Pérdida de extracción [% en peso]	WTR <sup>a</sup> [g/m <sup>2</sup> · d]
2	45 / 52	95 / 70	4,5 / 4,0	13 / 12,5	18 / 17	2,9	110
3	82 / 75	100 / 80	8,5 / 6,2	17,5 / 16	20 / 18	1,8	72
4	48 / 42	90 / 65	5,2 / 4,8	14,5 / 13	18 / 16	2,8	93
5	71 / 40	130 / 40	5,9 / 5	12 / 15	10 / 8	4,3	86
6	56 / 65	160 / 100	6,3 / 6,1	13 / 16	6 / 5	4,4	81
V1	88 / 81	110 / 85	8,8 / 7,1	18 / 17,5	19 / 18	0,2	26
V2	83 / 54	120 / 45	7,5 / 6,8	14 / 14	9 / 8	1,7	24

Los valores para la pérdida de extracción prueban que por la acción de agua caliente solo se disolvió de la envoltura el agente auxiliar de plastificación, pero no el polímero sintético soluble en agua.

5 Los valores para el paso de vapor de agua (WTR) son una medida para la permeabilidad al humo de la muestra. En los ejemplos 2 a 6, se encuentran aproximadamente un múltiplo mayor que en el caso de los ejemplos comparativos. Con ello, se demuestra considerablemente la superioridad de la envoltura de acuerdo con la invención con respecto al estado de la técnica.

10 Las secciones de envoltura se rellenaron con relleno de salchicha escaldada de grano fino a presión de llenado constante y se cerraron en los extremos con clips metálicos. Después, los embutidos se trataron con vapor de agua saturado de humo a 75 °C durante 30 minutos en un armario de escaldar con un generador de humo, a continuación se cocinaron durante 60 minutos con vapor de agua sin humo a 80 °C. Los embutidos se enfriaron a temperatura ambiente al aire y luego se almacenaron en un espacio de refrigeración a aproximadamente 6 °C.

15 **Tabla 3: Resultados de los ensayos de llenado de embutido**

Ejemplo	Plenitud <sup>1)</sup>	Comportamiento de desenrollado <sup>2)</sup>	Color ahumado <sup>3)</sup>	Sabor ahumado <sup>4)</sup>
2	1	2	7	8
3	2	2	5	6
4	1	2	6	7
5	2	1	8	8
6	2	1	8	9
V1	1	3	0	1
V2	3	1	2	3

La tabla 3 muestra que el relleno de embutido en las envolturas de acuerdo con la invención tras el ahumado está considerablemente más coloreado y presenta un sabor ahumado más intenso que en los ejemplos comparativos o el estado de la técnica.

20 Explicaciones a los parámetros de prueba en la tabla 3:

- 1) juicio subjetivo sobre la ausencia de arrugas y la consistencia de los embutidos (1 = perfecto, 3) formación de arrugas considerable)
- 25 2) se evaluó hasta qué punto la envoltura podría desenrollarse en dirección neutral después del corte (1 = puede desenrollarse uniformemente en todas direcciones, 5 = solo es posible extraerla en dirección longitudinal)
- 30 3) medición del color tostado de la superficie de la carne después de pelar la envoltura (10 = color muy oscuro, como en el caso de embutidos en envoltura de celulosa, 0 = sin diferencia de color en el interior de la carne)
- 35 4) juicio subjetivo de la prueba de degustación por un número de 4 sujetos (10 = sabor ahumado muy fuerte, como en el caso de embutidos en envoltura de celulosa, 0 = ningún sabor ahumado, como en el caso de salchicha escaldada no ahumada)

## REIVINDICACIONES

1. Envoltura de alimentos permeable al humo, resistente a la humedad, tubular y orientada biaxialmente, caracterizada por que comprende una mezcla de al menos una (co)poliamida alifática, al menos un polímero sintético soluble en agua, que presenta una solubilidad en agua caliente a 80 °C de al menos 20 g/l, y un agente auxiliar de plastificación, comprendiendo el agente auxiliar de plastificación glicerina, mono- y diglicol, trimetilolpropano, un mono-, di- o triéster de glicerina con ácidos carboxílicos, formamida, acetamida, N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida, y premezclándose el polímero sintético soluble en agua con uno o varios agentes auxiliares de plastificación, y por que la permeabilidad al vapor de agua de la envoltura asciende de 40 a 200 g/m<sup>2</sup> d, medido según la norma DIN 53 122 con una exposición por un lado a aire con el 85 % de humedad relativa y a 23 °C.
2. Envoltura de alimentos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la (co)poliamida alifática es poli(ε-caprolactama), poli(hexametilen-adipamida), la copoliamida de ε-caprolactama y ω-lauro lactama (= PA 6/12), poliamida 6/66, una poliéteramida, poliesteramida, polieteresteramida, poliamida-uretano.
3. Envoltura de alimentos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el porcentaje de la (co)poliamida alifática asciende del 50 al 94 % en peso, preferentemente del 55 al 90 % en peso, más preferentemente del 60 al 85 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla.
4. Envoltura de alimentos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el polímero orgánico, sintético y soluble en agua es un alcohol polivinílico parcial o completamente saponificado, un copolímero con unidades de alcohol vinílico, un glicol de polialquileno, un copolímero con unidades de alquilenglicol, una polivinilpirrolidona, un copolímero con unidades de vinilpirrolidona y unidades de al menos un monómero α,β-olefínicamente insaturado, un homopolímero de o un copolímero con unidades de N-vinilalquilamidas y/o un (co)polímero de o con unidades de ácidos carboxílicos α,β-insaturados o amidas de ácido carboxílico α,β-insaturadas.
5. Envoltura de alimentos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el porcentaje del al menos un polímero sintético soluble en agua asciende del 3 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, más preferentemente del 15 al 30 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla termoplástica.
6. Envoltura de alimentos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la mezcla contiene al menos un aditivo que influye en la óptica, la háptica, la capacidad de retención de humedad o el comportamiento de pelado.
7. Envoltura de alimentos de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada por que el al menos un aditivo es un polisacárido, una carga inorgánica o un pigmento de color.
8. Envoltura de alimentos de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que la carga inorgánica consta de polvo de cuarzo, dióxido de titanio, carbonato cálcico, talco, mica u otro aluminosilicato, de fibras cortadas de vidrio, otras fibras minerales o microesferas de vidrio.
9. Envoltura de alimentos de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, caracterizada por que el porcentaje del al menos un aditivo asciende del 0 al 25 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, más preferentemente del 2 al 8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla.
10. Envoltura de alimentos de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que el polisacárido es almidón, celulosa, un exo-polisacárido o un derivado de polisacárido.
11. Envoltura de alimentos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que es tubular y sin costura.
12. Envoltura de alimentos de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que está doblada en forma de corona.
13. Procedimiento para la preparación de una envoltura de alimentos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que una mezcla que comprende al menos una (co)poliamida alifática y al menos un polímero sintético soluble en agua se termoplastifica y se extruye por una tobera anular para dar formar un tubo primario y por que el tubo primario se refrigera, a continuación se calienta a una temperatura necesaria para el estiraje y después se estira biaxialmente para dar formar la envoltura de alimentos.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la envoltura se termofija tras el estiraje.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la envoltura tubular se conforma posteriormente en una corona, de manera que adopta una forma anular o de espiral.

5 16. Uso de una envoltura de alimentos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 como envoltura artificial para embutidos, preferentemente como envoltura para salchicha escaldada ahumable.