



ESPAÑA

CONFIDENCIAL

NUMERO	454.702
FECHA DE PRESENTACION	30.12.76

~~SECRET~~

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 SET. 1978

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 59 318.4-41	31.12.75	ALEMANIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A22C 13/00	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TRIPAS DE POLIURETANO PARA EMBUTIDOS"

(71) SOLICITANTE (S)

NATURIN-WERK BECKER & Co.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6940 Weinheim (ALEMANIA) Badeniastrasse, 13

(72) INVENTOR (ES)

RUDI KORLATZKI y Dr. GUNTER SCHUMACHER

(73) TITULAR (ES)

NATURIN-WERK BECKER & Co.

(74) REPRESENTANTE

D. J. ISERN CUYAS, Abogado y Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a una tripa para embutidos, de por lo menos una capa, en la que una capa consta de un elástomero especial de poliuretano, así como un procedimiento para su producción. Dicha invención comprende por lo tanto láminas de una y de varias capas, constando en caso de láminas de varias capas preferentemente la capa exterior del elástomero especial de poliuretano.

La tripa para embutidos, según la presente invención, se presta especialmente para salchichas cocidas y escaladas, las que una vez llenadas se calientan en agua o mediante vapor hasta temperaturas aproximadas de 70 -á 100°C. En estos embutidos se plantea el siguiente problema: Al calentar los embutidos, lo que se hace normalmente en el armario de cocción o de escaldado, aumenta el volumen de los embutidos, dilatándose al mismo tiempo el material de tripa. Después del escaldado o de la cocción respectivamente, los embutidos por cierto están tensos y prácticamente exentos de arrugas, y por consiguiente presentan un aspecto impecable. Sin embargo al enfriarse los embutidos, lo que se hace desde el exterior al interior, se vuelve a reducir el volumen de los embutidos, pero la tripa vuelve sólo parcialmente al estado antes del calentamiento encogiéndose. De esta forma el embutido llega a ser arrugado y con una presentación poco atractiva. Sin embargo el consumidor considera que la presentación arrugada y poco atractiva es debida a que la mercancía ya no está fresca, dando la preferencia por consiguiente a una mercancía tensa y exenta de arrugas al efectuar la compra.

Se ha tratado de eliminar este defecto cubriendo un material de láminas hidrófilas, tal como la celulosa, con un po-

límero impermeable al vapor de agua. En esta lámina que consta de varias capas, el lado exterior está constituido por la celulosa, por regla general de una manga de un regenerado ccelulósico, reforzada por fibras de celulosa, y que contiene, en su

5. lado interior dirigido al embutido, una capa de un polímero impermeable al vapor de agua. El recubrimiento de la manga de celulosa se hace en esta caso bien sea desde el exterior o desde el interior. En caso del recubrimiento desde el exterior, se debe dar la vuelta a la manga de celulosa, lo que no permite una producción continua de la manga recubierta. El recubrimiento desde el interior exige un procedimiento comparativo complicado.

10.

También se han enfriado láminas compound, de varias capas, de distintos materiales termoplásticos, como tripa para el envasado de salchichas cocidas y escaldadas, pero también dichas

15. láminas, que constan de varias capas, de materiales termoplásticos, al igual que las láminas de una sola capa, tienen la capacidad poco deseable de arrugas después del enfriamiento del contenido y de formar pliegues longitudinales, porque la

20. tripa no efectúa el encogimiento de volumen del contenido causado por el enfriamiento. En el caso de las láminas, tanto de una como de varias capas, de materiales sintéticos tales como termoplásticos, se ha tratado de remediar dicho efecto proporcionando a las láminas de manga por medio de determinado estirado subsecuente a la producción, cierta capacidad de

25. emcogimiento. Sin embargo se ha podido asegurar una exención de arrugas del embutido sólo en el caso de que se sumergía en agua hirviendo, nuevamente y durante algunos segundos, a por lo menos algunas horas después del proceso de producción, pero

30. mejor aún al día siguiente. Como consecuencia de este nuevo

recalentamiento hasta la temperatura más elevada en relación al tratamiento por escaldado, sigue encogiéndose la lámina de manga, de tal forma que también después del enfriamiento rodee en forma lisa y exenta de arrugas el contenido. No obstante tal tratamiento adicional por agua caliente, denominado "recalcado" por el experto, complica la producción del embutido, y por consiguiente no les gusta a muchos fabricantes.

- Para obtener una tripa para embutidos, exenta de arrugas, ya se han propuesto también combinaciones de láminas cuya
10. capa interior, impermeable al agua, consta del poliamida 11 ó 12, y la capa exterior del poliamida 6. En este caso se aumenta la capacidad de absorción de agua de la capa exterior de dichas láminas combinadas, de termoplásticos coextrusionables, mediante un tratamiento por ácido de la capa exterior.
 15. En el caso de estas tripas para embutidos se encoge la capa exterior durante el secado, asegurándose de este modo un ajuste relativamente tenso al embutido. No se precisará ningún tratamiento de recalcado. Sin embargo, tal tripa para embutidos todavía no es óptima con respecto a su exención de arrugas.
 20. A saber, después de sacar el embutido de la cámara frigorífica, se precisará un tiempo prolongado de almacenaje a la temperatura ambiente para obtener una presentación más o menos exenta de arrugas. Por lo tanto los embutidos al sacarlos de la cámara frigorífica y colocarlos acto seguido en el mostrador, no tendrán una presentación atractiva hasta pasado algún tiempo.

Lo mismo se puede decir para las tripas para embutidos, a base de láminas de varias capas, que también se habían propuesto y en las que la capa interior consta de un termoplástico fisiológicamente correcto y en las que se trata de conseguir

30. el ajuste libre de arrugas mediante las propiedades elásticas

de la capa exterior. Además se trata en ambas tripas para embutidos arriba descritas, de láminas de varias capas cuya fabricación es más costosa que las láminas de una sola capa.

- Ya se había tratado de solucionar el problema del ajuste
5. exento de arrugas de la tripa al embutido por medio de una tripa que consta de una sola capa de cloruro de polivinilideno, altamente estirado, o de un copolímero de cloruro de vinilideno (70 - 90%) y 30 - 10% de vinilcloruro. Sin embargo esta tripa para embutidos tampoco es perfecta en lo que
 10. se refiere a la exención de arrugas. Además el cloruro de polivinilideno se puede extrusionar tan sólo con dificultades. Tiene una gama de fusión muy estrecha que oscila entre 140 á 145° y segrega HCL, exigiéndose por consiguiente una extrusidora resistente al ácido y muy costosa. Además el
 15. cloruro de polivinilideno es térmicamente inestable. Se autocataliza la descomposición térmica por el ácido clorhídrico segregado. Por consiguiente el cloruro de polivinilideno no se puede extrusionar tantas veces como se desee. A esto hay que añadir que las tripas para embutidos, de cloruro de poli-
 20. vinilideno, no se pueden fabricar y almacenar sin miedo de separación, debido a la pegajosidad de la lámina. Finalmente, el cloruro de polivinilideno es relativamente costoso y no se puede extrusionar bien junto con otros plásticos.
- La presente invención tiene pues por objeto la obtención
25. de una tripa para embutidos, especialmente para salchichas cocidas y escaldadas, que sea mejor que las tripas ya conocidas y no tenga sus desventajas, ajustándose por consiguiente sin arrugas después del tratamiento por cocción o escaldado y el enfriamiento subsecuente al embutido, que se puede fa-
 30. bricar económica y sencillamente, es decir se puede extrusionar

fácilmente también junto con otros plásticos y finalmente estirarse con facilidad con objeto de mejorar las propiedades mecánicas.

5. Dicho objetivo se soluciona por medio de una tripa para embutidos que consta de por lo menos una capa de un elástomero especial de poliuretano. Preferentemente se debe tratar en este caso de una tripa para embutidos, de una sola capa, pero como consecuencia de la coextrusionabilidad, sorprendentemente buena, del elástomero de poliuretano, empleado según la presente invención, y con objeto de mejorar las demás propiedades de la tripa, tales como impermeabilidad al agua y al gas, se pueden fabricar también tripas de varias capas en las que por lo menos una de las mismas conste del elástomero especial de poliuretano, a saber preferentemente la capa exterior.
- 10.
- 15.

Los elástomeros de poliuretano empleados para las tripas para embutidos según la presente invención son nuevos y combinan en una forma única las propiedades de un elástomero (alta elasticidad) con las de un termoplástico (alta resistencia):

20. Como es sabido se obtienen los elástomeros de poliuretano principalmente a base de diisocianatos, polioles de moléculas superiores (por regla general polioles de poliéster y/o polioles de poliéster), así como de polioles de moléculas inferiores (por regla general glicoles) como prolongadores de cadena.

25. Los compuestos elásticos de moldeo de poliuretano empleados para las tripas para embutidos de acuerdo con la presente invención se caracterizan porque las unidades base de polioliol y de diisocianato constan principalmente de unidades C_6 alifáticas lineales, y que están presentes los polioles de moléculas superiores y los
30. diisocianatos en una proporción de equivalencia de aproximadamente

- 1 : 3,5 hasta 1 : 70, preferentemente 1 : 10 hasta 1 : 50, y especialmente de 1 : 15 a 1: 30, y una proporción de cantidad por peso de aproximadamente 1 : 0,4 a 1: 4,0, preferentemente 1: 0,6 a 1: 3.5, especialmente 1: 0,8 a 1: 3,0, y en una forma especialmente preferida de 1; 1,2 a 1: 2,5, y los polioles ya conocidos, de moléculas inferiores, que contienen átomos activos de hidrógeno y que sirven de prolongadores de cadena, tales como por ejemplo glicoles de moléculas inferiores, en una proporción de equivalencia de aproximadamente 5: 1 a 70 : 1, preferentemente 7; 1 a 60 : 1 y especialmente 9 : 1 a 50 : 1, en relación a los componentes de poliol de moléculas superiores, debiendo contener en este caso los prolongadores de cadena, de moléculas inferiores, tan solo hasta un 50% molar de unidades C_6 alifáticas, lineales.
5. Es conveniente que los compuestos elásticos de moldeo de poliuretano empleados para las tripas para embutidos de acuerdo con la presente invención, tengan un peso molecular superior a 2000. También es conveniente emplear para la obtención de los compuestos de moldeo de acuerdo con la presente invención de poliester y/o poliester, de moléculas superiores, con un peso molecular superior a 500. En los componentes de poliol, de moléculas superiores, del poliuretano de los compuestos de moldeo según la presente invención es conveniente que las unidades C_6 sigan por regla general sucesivamente la una a la otra, es decir otras unidades base, por ejemplo unidades C_2 o C_4 , no deben figurar dentro de la molécula en el poliol en una extensión considerable, indistintamente si esta secuencia es regular o irregular.
10. Puede ser conveniente que también el prolongador de cadena contenga, en la forma ya descrita, unidades lineales, alifáticas C_6 , debiéndose elevar en este caso sin embargo el porcentaje de unidades de C_6 tan solo hasta aproximadamente 50 Mol-%, constando el resto
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- de glicoles, preferentemente glicol estilénico, 1,2 y/o 1,3-propandiol y/o 1,4-butandiol y/o neopentilglicol, Preferentemente se emplean para la fabricación de tripas para embutidos, según la presente invención, compuesto de moldeo que contengan un poliéster obtenido de ϵ -caprolactona. Además se dá la preferencia a los compuestos de moldeo cuyo poliéster consta de ácido adipínico y 1,6-hexandiol. Como elemento base de diisocianato en los compuestos de moldeo, empleados según la presente invención, se presta especialmente el diisocianato de hexametileno. La fabricación de dichos compuestos de moldeo de poliuretano, empleados para la tripa de embutidos según la presente invención, se hace preferentemente en una sola operación. Se pesan juntamente los elementos de glicoles, poliéster y diisocianato, y se calientan en la caldera de reacción removiendo todo. Una vez que se haya terminado la reacción exotérmica, y previo enfriamiento, se puede granular el producto fundido preferentemente en forma de una placa. Hasta ahora en principio no se han tenido en cuenta los poliuretanos para las tripas para embutidos que están en contacto inmediato con el contenido de los embutidos destinados para el consumo humano, porque no son resistentes a la hidrólisis y transfieren a los productos un alto porcentaje de elementos dudosos desde el punto de vista de la legislación sobre productos alimenticios. Además los ya conocidos poliuretanos elásticos debido a su gran pegajosidad, no se han considerado como apropiados para la elaboración de tripas para embutidos, pues las láminas de manga hechas a base de los mismos, siguen siendo tan pegajosas, también durante un tiempo prolongado después de la extrusión que la película de manga plana queda pegada, y lo mismo ocurre también con los enrollamientos individuales de la película de manga en la bobina de reserva. De esta forma se dificulta mucho el manejo como tripa para embutidos, y especialmente el llenado posterior. Sorprendentemente muestran los compuestos de moldeo de poliuretano empleados para la tripa para embutidos según la/.....

- presente invención, una elevada resistencia a la hidrólisis. En adición a esto tienen también una alta resistencia frente a otros disolventes así como grasas, transfiriendo al medio circundante tan sólo muy pocas cantidades de componentes
5. que están de acuerdo con los requisitos establecidos en la legislación referente a productos alimenticios. Además se pueden extrusionar los compuestos de moldeo de poliuretano, empleados según la presente invención, sin que se produzca la pegajosidad indeseable, en forma de tripas para embutidos.
 10. Sin embargo, y a pesar de la reducida tendencia a la pegajosidad, se pueden co-extrusionar dichos compuestos de moldeo en forma de láminas o películas, de varias capas, junto con los demás termoplásticos, gracias a su amplia gama de fusión que oscila entre aproximadamente 180 y 220°C, en el caso de
 15. que fuese conveniente modificar las propiedades de la película de una sola capa. En este caso es de suma importancia la posibilidad de efectuar la co-extrusión sin emplear un mediador de adherencia. Debido a la gama relativamente ancha de fusión, los compuestos de moldeo de poliuretano empleados
 20. según la presente invención, se prestan especialmente para la extrusión por soplado preferida para la fabricación de la tripa para embutidos. Como consecuencia de sus propiedades especiales los compuestos de moldeo empleados según la presente invención, cumplen para la elaboración en el procedimiento
 25. de extrusión por soplado los dos siguientes requisitos esenciales:
 1. El estirado y soplado, exentos de defectos, en forma de una película de manga, en el procedimiento continuo, y
 2. el desvío y enrollamiento de la película a los pocos segundos después de salir de la tobera, sin que se pegue.
 - 30.

Del requisito exigido de la tripa para embutidos según la presente invención, según el que la tripa, también después del escalado, la cocción y el reenfriamiento, debe ajustarse prácticamente sin que se formen arrugas ni se produzca un desprendimiento del contenido del embutido de la pared de la tripa, -

5. es responsable en primer lugar la sorprendente y única combinación de propiedades elásticas y de resistencia de los compuestos de moldeo de poliuretano empleados com material base para la tripa para embutidos según la presente invención. Algunas -
10. de las más importantes propiedades para el empleo como tripa para embutidos, oscilan en el caso de los compuestos de moldeo de poliuretano en la siguiente gama:

Dureza Shore : 50 - 80, preferentemente 60 - 70.

15. Resistencia a la tracción (N/mm^2) : Medida en una película de un espesor de 50 u.

Alargamiento de rotura (%) : 100 - 400, preferentemente 150-350.

Valor de tensión en caso de un alargamiento de 50% (N/mm^2):

20. 15 - 50, preferentemente 20 - 40.

Valor de tensión en caso de un alargamiento de 100% (N/mm^2)

20 - 45, preferentemente 25 - 35.

Modulo de empuje 400 - 500 kp/cm^2

a 0° C : preferentemente 4400 - 4600 kp/cm^2

25. especialmente alrededor de 4500 kp/cm^2

Modulo de empuje 2000 - 3000 Kp/cm^2

a 20° C :preferentemente 2500 -2700 kp/cm^2

especialmente alrededor de 2600 kp/cm^2 .

Temperatura de vi- -30 á -70, preferentemente -40 á -60
drio : grados C.

Mientras que debido a la elevada elasticidad, especialmen-
te a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente (baja
5. temperatura de transición) se asegura un ajuste exento de arru-
gas, de la tripa para embutidos también a temperaturas relativa-
mente bajas e incluso inferiores a la temperatura ambiente,
las buenas propiedades de resistencia son responsables de
que se pueda cumplir otro requisito a exigir de la tripa para
10. embutidos, a saber su estabilidad de forma, evitándose abomba-
dos en forma de pera;

La fabricación de la tripa para embutidos según la presen-
te invención se hace mediante extrusión, preferentemente según
el procedimiento de extrusión por soplado, de los compuestos
15. de moldeo de poliuretano arriba descritos, en una forma ya por
si conocida. El compuesto de moldeo se calienta y se conforma
por medio de una extrusionadora por soplado ya conocida.

Se pueden mejorar aún más de acuerdo con los métodos ya
por si conocidos, las propiedades de la tripa para embutidos
20. extrusionada por medio del estirado biaxial. En este caso se
lleva a cabo convenientemente el estirado longitudinal con
proporciones de estirado que oscilan entre aproximadamente
1 ; 1 y 1 : 4, pero preferentemente entre 1 : 1,5 y 1 : 3,
mientras que se trabaja en la dirección transversal también
25. con proporciones de estirado que oscilan entre aproximadamen-
te 1 : 1 y 1 : 4.

Como ya se ha mencionado, los compuestos de moldeo de poliur-
etano tienen una gama de fusión relativamente ancha. Dicha
gama se puede modificar a drede en la gama entre aproximadamen-
30. te 150 y 250°C, variando por ejemplo la relación entre los

- grupos de NCO y los OH en los componentes base de los poliuretanos, en una pequeña extensión, por ejemplo entre 1,00 y 0,95. Gracias a esta amplia gama de fusión, los compuestos de moldeo de poliuretano empleados según la presente invención se pueden
5. co-extrusionar junto con otros plásticos, por ejemplo con polietileno, PVC, PVDC, poliamidas y poliésteres sin mediadores de adherencia, en forma de películas de dos o tres capas, con tal de que la gama de elaboración de estos otros termoplásticos se encuentre en la de los compuestos de moldeo de poliuretano empleados según la presente invención. Mediante la
10. combinación con otros plásticos se pueden ampliar aún más las ventajas de los poliuretanos empleados según la presente invención. Puede oscilar el espesor de las tripas para embutidos dentro de la gama de 20 á 150 μm . Las tripas para embutidos
15. características, de plástico, tienen un espesor aproximado de 30 á 70 μm , preferentemente de 40 á 50 μm . En caso de películas de varias capas, la proporción de espesor entre la capa interior y la capa exterior oscila entre 1 : 1 y 1 : 6, resultando ser óptima una relación de 1 (capa interior) á 3 (capa
20. exterior) para la mayoría de los embutidos. El espesor de las películas de varias capas que oscila entre aproximadamente 40 y 60 μm , se encuentra dentro del margen de la película convencional de una capa sola .

Por consiguiente las tripas para embutir según la presente

25. invención tienen en total las siguientes ventajas:

1. Como consecuencia de su suficiente cristalisabilización se pueden desenrollar inmediatamente después de la extrusión sin que se peguen ni se adhieran.
 - 2.- A pesar de esto tienen una muy elevada elasticidad que
30. se puede mejorar aún más por medio del estirado biaxial.

3. Sus características mecánicas son en todos los casos mejores que las de los plásticos convencionales, tales como por ejemplo películas de polietileno, poliamida cloruro de polionilo y poliéster no alineado.
- 5.
4. El material base para las tripas de poliuretano para embutidos es más económico que aquel utilizado para las ya conocidas tripas a base de poliamida 12 ó cloruro de polivinilideno.
10. 5. La composición química del material base permite una amplia modificación de la tripa de manga deseada, por ejemplo tipos más blandos y más duros, elasticidad más alta y más baja, facilidad de teñido, trabajos sin otros aditivos etc.
- 15.
6. Como quiera que la tripa de poliuretano para embutidos según la presente invención se fabrica sin el empleo de aditivos, se excluye prácticamente el riesgo de una exudación de aditivos monómeros dudosos desde el punto de vista de la legislación sobre productos alimenticios al contenido.
- 20.
7. La tripa para embutidos según la presente invención muestra una permeabilidad mínima al gas y una reducida permeabilidad al vapor de agua.
25. 8. La tripa para embutidos según la presente invención tiene una elevada resistencia a la hidrólisis frente a las ya conocidas películas de poliuretano, prestándose por consiguiente muy bien como tripa para salchichas cocidas y escaldadas.
30. La tripa según la presente invención se ajusta tensa y

absolutamente exenta de arrugas al contenido.

10. Tiene un tacto blando y flexible.
11. Las tripas según la presente invención son absolutamente inertes desde el punto de vista del olor y sabor, y se pueden extrusionar fácilmente a amplias gamas de temperatura (180 á 235°C). Precisamente en esto son superiores las tripas según la presente invención a las ya conocidas tripas de cloruro de polivinilideno para embutidos, las que no solamente tienen un olor desagradable por contener casi todas aditivos, asi como medios antibloqueantes, sino que se pueden extrusionar tan sólo con dificultades y dentro de estrechos límites de temperatura.
10. 12. Se pueden imprimir fácilmente las tripas según la presente invención.
15. 13. Las tripas según la presente invención pueden sellarse y soldarse en caliente. Frente a otras películas plásticas muestran una buena adherencia y por lo tanto se pueden coextrusionar bien.
20. 14. Las tripas para embutidos según la presente invención no contaminan el ambiente, porque al eliminar los desperdicios mediante combustión no se producen ningunas uniones agresivas de cloro, tal como ocurre en el caso de las ya conocidas tripas de cloruro de polivinilideno, las que como es sabido, segregan ácido clorhídrico al calor.
25. 15. Las tripas según la presente invención tienen una resistencia tan buena al desgarre que se pueden mojar.

La presente invención se explicará a base de los siguientes ejemplos:

30. A) Fabricación del compuesto de moldeo de poliuretano empleado como material base.

Ejemplo I

Composición de la mezcla y base de PUR

PUR= Compuesto elástico de moldeo de poliuretano empleado según la presente invención.

5. 24.00 partes por peso de policaprolactona con MG 200 (Contenido de H_2O : 0, 03%)
50.40 partes por peso de 1.6-diisocianato de hexametileno
25,46 partes por peso de 1.4-butandiol
Proporción de equivalencia entre el poliol de moléculas superiores y el diisocianato= 1: 25.
Proporción de equivalencia entre el prolongador de cadena y el poliol de moléculas superiores= 24,5: 1
Procedimiento de fabricación: La fabricación se lleva a cabo en una sola operación, Se calientan hasta 60°C 1.4-butandiol, policaprolactona y diisocianato removiendo todo en un recipiente de reacción. Debido a la reacción exotérmica la temperatura subirá a continuación en aproximadamente 10 minutos hasta 240°C. A estas temperaturas se echa el producto sobre una película de politetrafluoretileno. Al cabo de aproximadamente 5 horas se puede granular la placa.

20. Ejemplo II

Composición de la mezcla PUR: 27.00 partes por peso de policaprolactona con MG 200 Contenido de H_2O : 0,03%)

50.40 partes por peso de 1.6-diisocianato de hexametileno

26.32 partes por peso de 1.4-butandiol

- 25, Proporción de equivalencia entre el poliol de moléculas superiores y el diisocianato= 1: 22,2.
Proporción de equivalencia entre el prolongador de cadena y el poliol de moléculas superiores = 21,7 : 1
La producción se hace conforme a la descripción en el ejemplo 1.

30. Ejemplo III

- Composición de la mezcla PUR: 24.00 partes por peso de policrapo-
lactona con MG 4000 (Contenido de H₂O : 0, 03%)
50.40 partes por peso de 1.6-diisocianato de hexetileno
27.00 partes por peso de 1.4-butandiol
5. Proporción de equivalencia entre el polioliol de moléculas superiores
y el diisocianato = 1: 50.
Proporción de equivalencia entre el prolongador de cadena y el po-
lioliol de moléculas superiores = 50: 1
La producción se hace conforme a la descripción en el Ejemplo 1.
10. Ejemplo IV:
Composición de la mezcla de PUR: 30.00 partes por peso de policra-
polactona con MG 1000 (contenido de H₂O: 0,03%).
50.40 partes por peso de 1.6-diisocianato de hexametileno
24.84 partes por peso de 1.4-butandiol.
15. Proporción de equivalencia entre el polioliol, de moléculas superio-
res, y el diisocianato = 1: 10.
Proporción de equivalencia entre el prolongador de cadena y el po-
lioliol de moléculas superiores = 9,2 : 1.
La producción se hace conforme a la descripción en el Ejemplo 1.
20. B Fabricación de la tripa para embutidos según la presente Inven-
ción: Los compuestos de moldeo de los Ejemplos A) I a IV se ex-
trusionan según el procedimiento de láminas por soplado, en una
forma ya conocida, en forma de tripas para embutidos, sin estirar
y de una sola capa, extrusionándose los compuestos de moldeo I y
25. III, así como II y VI bajo las mismas condiciones descritas a con-
tinuación:
- Compuestos de moldeo I y III: En una extrusionadora Tipo Reifenhäu-
ser, con un diámetro de tornillo sin fin de 30 mm. y una longitud
del mismo de 20 D, con un cabezal de extrusión de desvío y un in-
tersticio de tobera de 1,0 mm. se extrusiona el granulado de poliur-
- 30.

- retano previamente secado con una humedad restante de 0,05%. La extrusora no tiene partes especialmente protegidas contra la corrosión. Visto en la dirección de extrusión se regulan las siguientes temperaturas: 200, 210, 220, 225, y 220°C. El tornillo
5. sin fin alimenta con un número de revoluciones de 60 r.p.m.. La expulsión de fusión obtenida de este modo permite una velocidad de extracción de 12 metros por minuto, elevándose a aproximadamente 50 μ m el espesor de la pared de la tripa extrusionada. El diámetro de la película o manga se eleva a 60 mm. Las desviaciones del espesor de pared se han limitado hasta \pm 8% mediante el
10. ajuste del intersticio de tobera. La fusión se enfría con aire refrigerado hasta por debajo del puente de solidificación, se extrae, se aplasta y se enrolla. La extracción y el enrollado se llevan a cabo en este caso convencionalmente.
15. La longitud de la burbuja de aire entre la tobera extrusora y el rodillo estrangulador se eleva a aproximadamente 2 mm, La manga se puede enrollar acto seguido. No existe el peligro de un bloqueo tampoco en el caso de que no se insuflase un medio separador, por ejemplo un aceite o polvo apto para los fines de los
20. productos alimenticios.
- Compuestos de moldeo II y IV: En una extrusora Reifenhäuser con un diámetro de tornillo sin fin de 20 mm, y una longitud de tornillo sin fin 20 d, con un cabezal de extrusión de desvío y un intersticio de tobera de 1,0 mm., se extrusiona el granulado de
25. poliuretano previamente secado con una humedad restante de 0,05% La extrusora no tiene ninguna pieza especialmente protegidas contra la corrosión. Visto en la dirección de extrusión se han regulado las siguientes temperaturas:
- 180, 190, 200, 215 y 210°C. El tornillo sin fin alimenta con un
30. número de revoluciones de 50 r.p.m. La expulsión conseguida de

este modo permite una velocidad de extracción de 10 metros por minuto, elevándose el espesor medio de la pared a $45 \mu\text{m} \pm 8 \%$ y el diámetro de manga a 60 mm. Se enfría la fusión mediante aire refrigerado hasta por debajo del punto de solidificación. La

5. burbuja de aire hasta el rodillo estrangulador tiene una longitud de 2 mm. La manga plana se puede enrollar acto seguido sin que exista el peligro de un bloqueo.

En la siguiente Tabla I se han recopilado las propiedades de las películas I ' hasta IV' obtenidas de los compuestos de moldeo I a IV:

10.

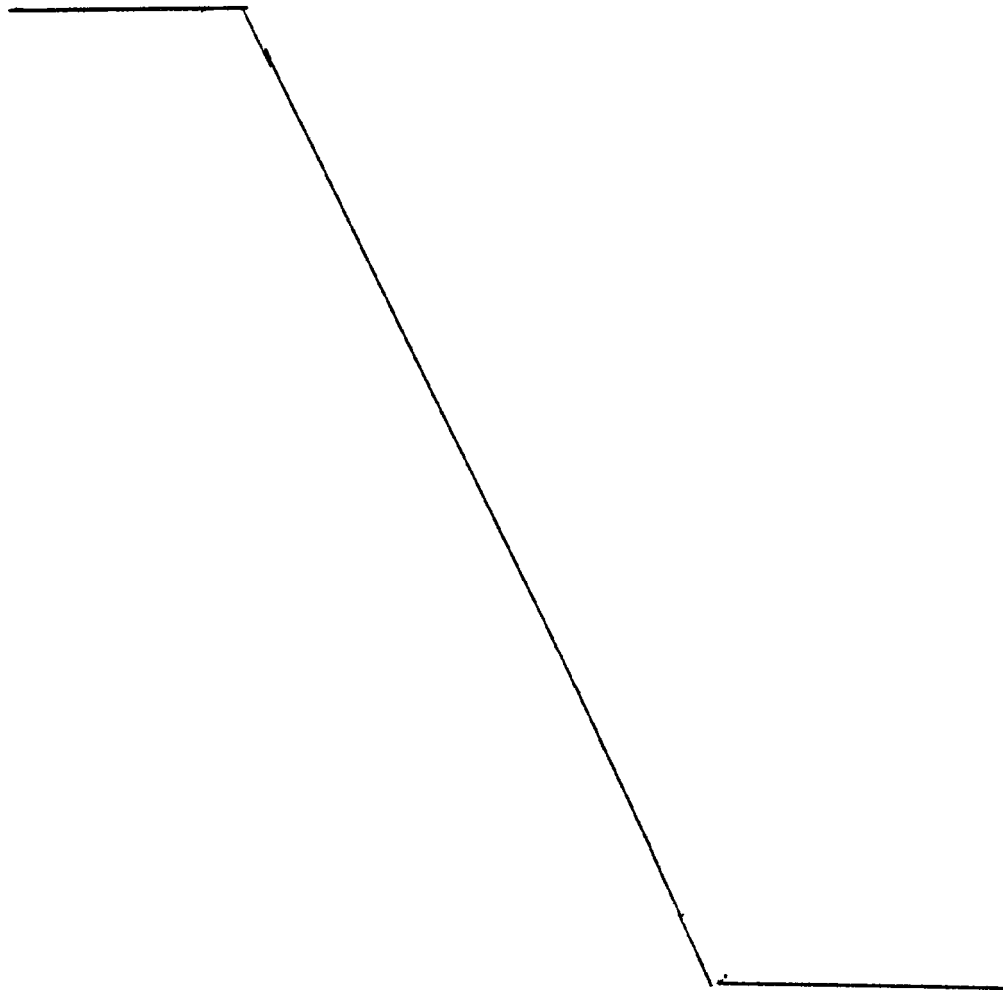


TABLA I

	TRIPA I'		TRIPA II'		TRIPA III'		TRIPA IV'	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
Resistencia a la tracción (N/ mm ²)	50	35	42	36	36	36	48	37
Valor de tensión con un alargamiento al 50 % (N/ mm ²)	30	23	27	24	26	26	28	24
Valor de ensión con un alargamiento al 100 % (N/ mm ²)	35	26	32	26	29	27	34	25
Alargamiento de rotura (%)	260	250	200	350	180	300	200	330

Sorprendentemente se ha descubierto que las tripas para embutidos fabricadas a base de los compuestos de moldeo de poliuretano empleados según la presente invención son inesperada y altamente resistentes a la acción del agua, ácido acético diluido, etanol al 10% y copra. En la siguiente Tabla II se pueden apreciar los resultados de los ensayos de migración para una tripa para embutidos según el Ejemplo I.

Los diferentes ensayos de migración se han llevado a cabo en las condiciones establecidas por la Junta Federal de Sanidad (Boletín Federal de Sanidad 1970, Número 14, Páginas 203 - 204, Comunicación nº 15). Se descubrió que se transfieren en estos casos cantidades inferiores a las permisibles, es decir menos de 6 mg de migrato por dm^2 de superficie de película (suplemento de la recomendación de plásticos XXXIV del 1.3.1975. Con esto y sin perjuicio de la aprobación explícita de la Junta Federal de Sanidad se han cumplido los requisitos establecidos para plásticos en la circulación de productos alimenticios.

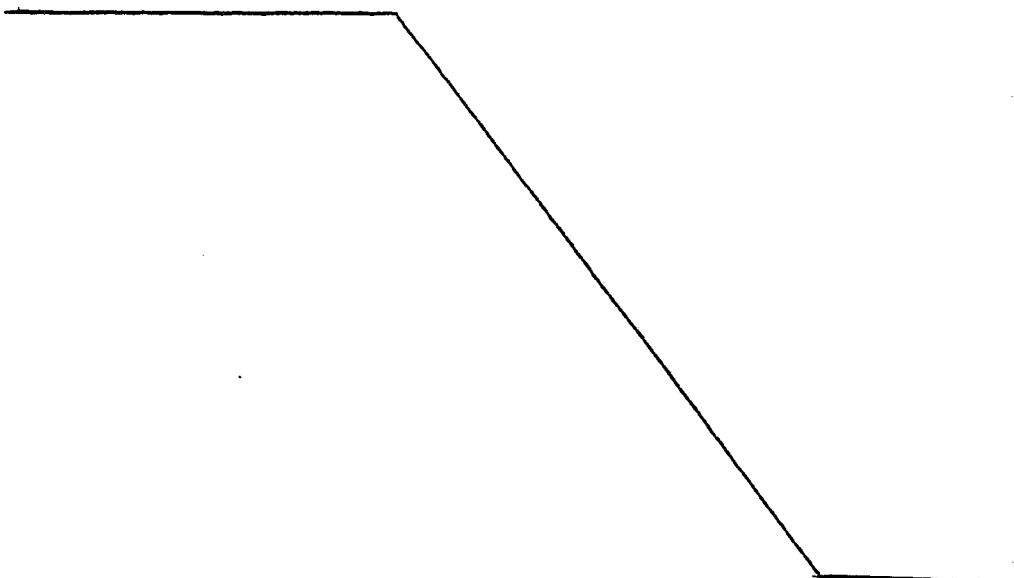


TABLA II

Material de ensayo	Temperatura de ensayo (oc)	Duración de ensayo (horas)	AGUA	CH ₂ COOH	C ₂ H ₅ OH	Copra
			destilada	al 3% por peso	al 10% por volumen	limpia
Tripa para embudinos según Ejemplo I	40	10 x 24	2,9 mg/dm ²		3,8 mg/dm ²	XXXXX
	70	2		4.2 mg/dm ²		XXXXX
Calibre 50 Ø Espesor de pared 43 - 47 u	100	1/2	5,5mg/dm ²			4,2 mg/dm ²
	212	1/2				4,6 mg/dm ²

X Como simulantes de productos alimenticios se utilizaron los siguientes medios de extracción.

XX Agua destilada y desionizada (con indicación de la conductibilidad específica y ensayo oleo).

XXX Acido acético al 3% por peso (CH₃COOH) partiendo del grado de pureza p.a. aproximadamente igual según análisis.

XXXX Alcohol etílico al 10% en volumen (C₂H₅OH) partiendo del grado de pureza p.a aproximadamente igual según análisis.

XXXXX Copra limpia I (I = limpieza de copra); ver Boletín federal de Sanida 1970, Número 14, Páginas 203-204.

Acete de cacahute o triglicéridos (ester de glicerina con ácidos grasos de longitud de cada una media. La aptitud de la grasa a ensayar debe averiguarse por medio de un ensayo en vacío.

Otra sorprendente ventaja de las tripas para embutidos según la presente invención frente a las tripas convencionales a base de materias termoplásticas, por ejemplo poliámidas, consiste en que las propiedades de resistencia se disminuyen tan sólo mucho menos que los correspondientes valores del poliámidas a temperaturas elevadas que corresponden más o menos a las del tratamiento por cocción o escaldado. En la siguiente Table III se ha comparado σ_s a 20 y a 40° C para las tripas de poliuretano para embutidos según la presente invención y de poliámidas 12.

TABLA III

15.

20° C	PUR sin estirar		Poliámidas 12 sin estirar	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
σ_s (N/mm ²)	28	30	36	30
ϵ_s (%)	22	10	9	8,5

20.

80° C	PUR sin estirar		POLIAMIDAS 12 sin estirar	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
σ_s (N/mm ²)	10	15	8	7,8
ϵ_s (%)	16	14	17	17

25.

Esto tiene por consiguiente que no se deformen las tripas para embutidos según la presente invención al escaldarlas.
 c) Fabricación de una tripa para embutidos, de una sola capa, biaxialmente estirada:

30. El estirado biaxial se lleva a cabo de acuerdo con los méto-

dos ya por si conocidos.

- En una extrusionadas tipo Reifenhäuser, con un diámetro de tornillo sin fin de 30 mm., una longitud de tornillo sin fin de 20 D, y una cabeza de extrusion de desvío y un inters-
5. ticio de tobera de 1,0 mm. se extrusiona granulado de poliure-
tano previamente secado según el Ejemplo I con una humedad
restante de 0,05%. La extrusionadora no tiene ningunas piezas
esenciales protegidas contra la corrosión. Visto en la direc-
ción de la extrusión., se han regulado las siguientes tempe-
10. raturas; 200, 210, 220, 225 y 220° C. El tornillo sin fin
alimenta con un número de revoluciones de 60 r.p.m. Se enfría
la fusión al salir. Por medio de una tubería de aire que pasa
a través del cabezal de extrusión se infla la manga enfriada.
El transporte posterior de la película de manga de un espe-
15. sor aproximado de 200 μ m se lleva a cabo mediante un par de
rodillos de-trás del cual se ha dispuesto un recorrido de ca-
lefación para el recalentamiento. Allí se lleva la tripa con-
tínuamente hasta la temperatura de estirado de aproximadamen-
te 105°. Mediante el aire comprimido alimentado se infla la
20. tripa radialmente en la proporción de 1 : 2, mientras que se
estira simultáneamente también en la dirección longitudianl
y en la misma proporción de 1: 2 por medio de otro par de
rodillos dispuesto en la dirección de transporte detrás del
dispositivo recalentador, y que extrae la tripa a una velo-
25. cidad doble en relación al primer par de rodillos, aplástando-
la al mismo tiempo. El estirado transversal se regula por me-
dio del volumen de aire incluido mediante una válvula regula-
dora de presión en función del diámetro. El espesor fianl de
pared se eleva a 45 μ m \pm 10%. El diámetro de la tripa estirada
30. se eleva a 60 mm. La película obtenida de esta forma se somete

a un ensayo de tracción según DIN 53455 a 20 y 80° C. Los valores obtenidos para la tensión de estirado y alargamiento se han comparado en la Tabla IV con los correspondientes valores para una tripa sin estirar de acuerdo con la presente invención.

5. Los resultados de los ensayos de tracción muestran que se puede conseguir por medio de estirado una mejora sorprendentemente - grande de la resistencia a la tracción, que alcanza 3 á 4 veces los valores en relación al estado sin estirar. Además el estirado disminuye el porcentaje de las zonas amorfas, con la consecuencia de que aumenta considerablemente la impermeabilidad al gás, así como la hermeticidad al agua y a la grada, Como quiera que se congele la orientación molecular en la película inmediatamente después del estirado, por una refrigeración intensa, se obtiene una trasparencia mucho mayor. Durante la fabricación de
10. salchichas cocidas o escaldadas, a 70 - 85°C se liberan fuerzas de
15. encogimiento que originada durante el enfriamiento permiten que la tripa siga la contracción de volumen del contenido hasta la temperatura de la cámara frigorífica.

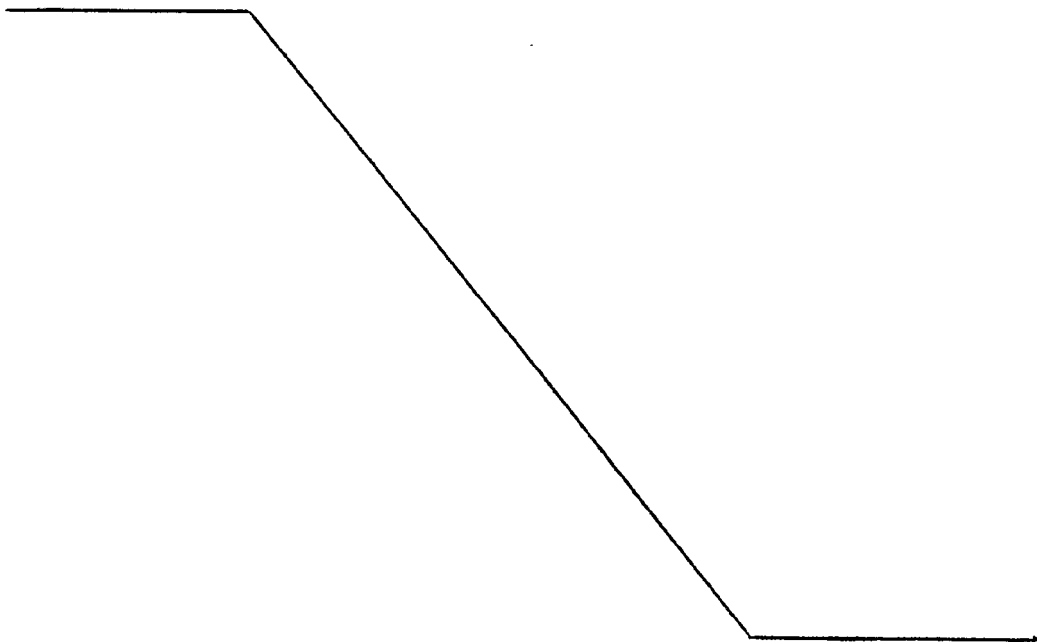


TABLA IV

1. a 20°C

Tensión de estirado σ_s / N/mm ² /	PUR según Ejemplo I sin estirar		PUR según ejemplo I estirado		PVdC estirado	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	transversal
28		30	95	65	55	93
Alargamiento ϵ_s (%)	22	10	62	45	68	50

2. a 80°C

Tensión de estirado σ_s / N/mm ² /	PUR según Ejemplo I		PUR según Ejemplo I		PVdC estirado	
	Longitudinal Sin estirar	Transversal	Longitudinal estirado	Transversal	Longitudinal	Transversal
10		15	51	48	40	44
Alargamiento ϵ_s (%)	16	14	70	60	88	45

D) Fabricación de tripas para embutidos, de varias capas, mediante coextrusión con otros plásticos:

El poliuretano se puede coextrusionar entre otros con copolímeros de poliacrilonitrilo, poliamidas y polietilenos.

5. Con objeto de mejorar la hermeticidad al oxígeno y vapor de agua en caso de una tripa de poliuretano sin estirar se combinan los materiales arriba indicados con PUR.

Ejemplo I PUR/Poliamida 12

10. En la instalación Baroflex según la Memoria de Patente Alemana 1.779.410 se coextrusionan PUR según el Ejemplo I exteriormente y PA 12 interiormente.

Extr. I PUR según Ejemplo I

- | | | |
|-----|-------------------------------|----------------------|
| | Diámetro del tornillo sin fin | 30 mm. |
| | Longitud del tornillo sin fin | 21 D |
| 15. | Número de revoluciones | 60 min ⁻¹ |
| | Temperatura de cilindros | 220°C 220°C |
| | Adaptador | 240°C |

Extr. II PA

- | | | |
|-----|-------------------------------|----------------------|
| | Diámetro del tornillo sin fin | 30 mm. |
| 20. | longitud del tornillo sin fin | 21 D |
| | Número de revoluciones | 40 min ⁻¹ |
| | Temperatura de cilindros | 280°C 270°C |
| | Adaptador | 250°C |
| | Cabezal | 220°C |
| 25. | Tobera | 225°C |

30. Ambas fusiones se unen fuera de la tobera, Insuflando aire en la película se enfria la manga, alimentándose por medio de un par de cilindros extractores a la estación enrolladora. El espesor de pared de la película se eleva a 50 μ , mientras que PUR tiene un espesor de 35 μ y PA 12 espesor de 15 μ .

Permeabilidad al gas para la película de manga compound con un espesor de 50 u.

	Investigacion con	Procedimiento de medición	Valor de medición	Unidad
5.	Vapor de agua (20°C/85% RH)	DIN 53122	4,5	$\frac{g}{m^2 \cdot Tag}$
	Vapor de agua (30°C/90% RH)	DS 1133	20	$\frac{g}{m^2 \cdot Tag}$
10.	Nitrógeno	ASTM D 1434	0,8	$\frac{cm^3}{dm^2 \cdot Tag \cdot atm}$
	Oxígeno	ASTM D 1434	3,5	$\frac{cm^3}{dm^2 \cdot Tag \cdot atm}$
	Bióxido de carbono	ASTM D 1434	10	$\frac{cm^3}{dm^2 \cdot Tag \cdot atm}$

15. La adherencia de ambas capas de películas es mediana hasta buena. Sin embargo es suficiente para la tripa para embutidos según la presente invención.

Ejemplo 2 PUR/Barex

20. PUR exteriormente, copolímero de poliacrilnitrilo con ester metílico de ácido acrílico y butadieno (nombre comercial "Barex", Firma Lonza AG) interiormente.

Extr. I PUR según Ejemplo I

Diámetro del tornillo sin fin 30mm.
 Longitud del tornillo sin fin 21 D
 25. Número de revoluciones 60 min⁻¹
 Temperatura de cilindros 210°C 215°C
 Adaptador 215°C

Extr. II Barex

30. Di-ámetro del tornillo sin fin 30 mm.

	Longitud del tornillo sin fin	21 D
	Número de revoluciones	30 min ⁻¹
	Temperatura de cilindros	180°C 195°C
	Adaptador	200°C
5.	Cabezal	200°C
	Tobera	205°C

Ambas fusiones se unen de la tobera. Insuflando aire en la película se refrigera la manga alimentándose por medio de un par de cilindros extractores a la estación enrolladora. El espesor de pared de la película se eleva a 50 u mientras que PUR tiene un espesor de 35 u y Barex de 15 u.

Impermeabilidad al gas para la película compound con un espesor de 50 u.

15.

Investigacion	Procedimiento de medición	Valor de medición	Unidad
Vapor de agua (38°C/90% RH)	ASTM E 96-63/ Método E	5,8	$\frac{g.0,001 \text{ in}}{100 \text{ in}^2, 24h}$
20. Oxígeno (23°C)	ASTM D 1434	1,0	$\frac{cm^3.0,001 \text{ in}}{100 \text{ in}^2, 24h.atm}$
Acido carbónico (23°C)	ASTM D 1434	1,5	$\frac{cm^3.0,001 \text{ in}}{100 \text{ in}^2, 24h.atm}$
25. Nitrógeno (23°C)	ASTM D1434	0,4	$\frac{cm^3. 0,001 \text{ in}}{100 \text{ in}^2, 24h. atm}$

La adherencia entre ambas capas es mejor que en el ejemplo 3, pero peor que en el ejemplo 1.

Ejemplo 3 PUR/polietileno

PUR en el exterior, polietileno en el interior

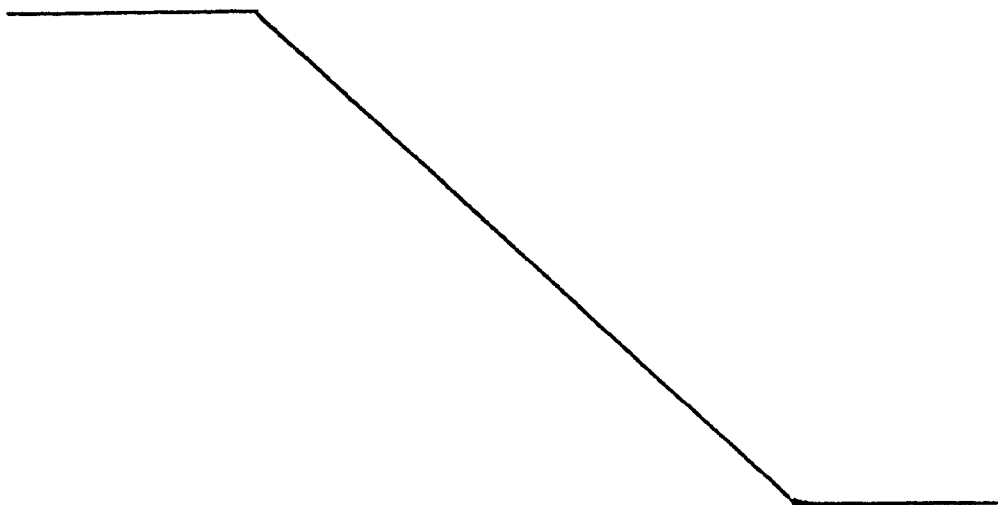
Extr. I PUR Según Ejemplo I

	Diámetro del tornillo sin fin	30 mm.
	Longitud del tornillo sin fin	21 D
	Número de revoluciones	60 min ⁻¹
5.	Temperatura de cilindro	210°C, 215°C
	Adaptador	215°C

Extr. II Polietileno Densidad: 0,94- 0,96

	Diámetro del tornillo sin fin	30 mm
	Longitud del tornillo sin fin	21 D
10.	Numero de revoluciones	30 min ⁻¹
	Temperatura de cilindros	180°C, 200°C
	Adaptador	200°C
	Cabezal	205°C
	Tobera	210°C

15. Ambas fusiones se unen fuera de la tobera. Insunflando aire en la película se enfría la manga alimetándose por medio de un par de cilindros extractores a la estación enrolladora. El espesor de pared de la película se eleva a 50 μ mientras que PUR tiene un espesor de 35 μ y polietileno de 15 μ .



Permeabilidad al gas para la película compound con un espesor de 50 μ

Investigación	Procedimiento de medición.	Valor de medición	Unidad
5. Valor de agua (38°C/90% RH)	ASTM E 96 - 63 Método E	0,3	$\frac{g. 0,001 in}{100 in^2 \cdot 24 h}$
10. Oxígeno	ASTM D 1434	180	$\frac{cm^3 \cdot 0,001 in}{100 in^2 \cdot 24 h \cdot atm}$
Acido carbónico	ASTM D 1434	500	$\frac{cm^3 \cdot 0,001 in}{100 in^2 \cdot 24 h \cdot atm}$
Nitrógeno	ASTM D 1434	sin medir	sin medir

15. La adherencia de ambas capas es muy pequeña, pero suficiente para la tripa de embutidos.

- N O T A -

20. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de Patente alemana núm. P 25 59 318.4.-41, depositada el día 31 - de Diciembre de 1.975, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

25. 1.- Procedimiento para la producción de tripas de poliuretano para embutidos, especialmente para salchichas a cocer y a escaldar, que constan de por lo menos una capa de materia plástica, caracterizado porque se extrusiona mediante moldeo por -- soplado - una masa moldeada de un poliuretano elástico, con --

30. un peso molecular convenientemente superior a aproximadamente

20

- 2000, y cuyas unidades base, y especialmente las unidades base de diisocianato y polioliol, están constituidas esencialmente por unidades de C_6 , alifáticas, lineales, existiendo los polioles de moléculas superiores y los diisocianatos en una proporción equivalente de aproximadamente 1:3,5 hasta 1:70, preferentemente de 1:10 hasta 1:50, especialmente de 1:15 hasta 1:30 y en una proporción cantidad/peso de aproximadamente 1:0,4 - hasta 1:4,0, preferentemente de 1:0,6 hasta 1:3,5 y especialmente de 1:0,8 hasta 1:3,0, y los prolongadores de cadena, -
5. de moléculas bajas, que contienen hidrógeno activo, preferentemente los glicoles de bajas moléculas en una proporción equivalente de aproximadamente 5:1 hasta 70:1, preferentemente de 7:1 hasta 60:1 y especialmente de 9:1 hasta 50:1, en relación a los polioles de moléculas superiores, conteniendo los -
10. prolongadores de cadena de bajas moléculas no mas de 50% en mol de unidades alifáticas lineales de C_6 , estirándose en forma mono- o biaxial las tripas de embutido obtenidas, si fuese necesario.
- 15.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se estira biaxialmente, en dirección longitudinal y transversal, la tripa de embutido con proporciones de estiraje de aproximadamente 1:1 hasta 1:4.

20.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se produce mediante la co-extrusión por lo menos con otra materia plástica, preferentemente polietileno, polivinilcloruro, polivinilidencloruro, poliamidas, poliésteres o poliacrilnitrilo, una tripa de embutido de varias capas.

25.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo la co-extrusión de tal modo - que la capa de poliuretano forma la capa exterior de la tripa

30.

de embutido.

5. 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se extrusiona un poliuretano para cuya obtención se han utilizado polioles de moléculas superiores con un peso molecular mínimo de aproximadamente 500.

6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se extrusiona un poliuretano, cuyas unidades base de polirol contienen poliésteres que constan de ϵ -caprolactona.

10. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza para la extrusión una masa moldeada de un poliuretano, que contiene como unidades base de polirol - unos poliésteres constituidos por ácido adipínico y 1,6-hexandirol y, si fuese necesario, otro diol, siendo el 1,6 hexandirol la parte predominante de la componente de alcohol-glicol del poliéster.

20. 8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza para la extrusión un poliuretano cuyos prolongadores de cadena, de bajas moléculas, contienen como elementos glicólicos hasta un 50% en mol de 1,6-hexandirol, siendo el resto glicoles, preferentemente glicol etilénico, -1,2-, 1,3-propandirol, 1,4-butandirol y/o glicol neopentílico.

25. 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza para la extrusión un poliuretano cuya unidad base de diisocianato consta de 1,6-hexametilondioisocianato.

30. 10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se utiliza para la extrusión de la tripa de embutido un poliuretano que contiene como medio prolongador de cadena 1,4-butandirol o una mezcla de 1,4-butandirol y 1,6-hexan

diol.

11.- Procedimiento para la producción de tripas de poliuretano para embutidos.

5. Según se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 30 de Diciembre de 1.976.

NATURIN - WERK BECKER & Co.

p.a.

p. p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

40