



(51) МПК

*B32B 27/08* (2006.01)*B32B 27/32* (2006.01)*B32B 27/34* (2006.01)*B65D 65/40* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014151888/05, 23.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.12.2014

(45) Опубликовано: 27.04.2016 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2430835 C2, 10.10.2011. EP 0236099  
B1, 20.04.1994. RU 2500540 C2, 10.12.2013. US  
20090208685 A1, 20.08.2009. US 2275811 C2,  
10.05.2006.

Адрес для переписки:

420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68,  
ФГБОУ ВО "КНИТУ", отдел патентно-  
изобретательской деятельности

(72) Автор(ы):

Гарипов Руслан Мирсаетович (RU),  
Загидуллин Артур Ильдусович (RU),  
Ефремова Анна Алексеевна (RU),  
Заикин Александр Евгеньевич (RU),  
Самков Евгений Леонидович (RU),  
Латинский Евгений Евгеньевич (RU),  
Андрианов Владимир Петрович (RU),  
Храмов Данил Дамирович (RU),  
Файзрахманов Ильнар Ильясович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU),  
Общество с ограниченной ответственностью  
"Научно-производственное предприятие  
"Тасма" (ООО "НПП "Тасма") (RU)

## (54) МНОГОСЛОЙНАЯ РУКАВНАЯ ИЛИ ПЛОСКАЯ ОБОЛОЧКА ИЛИ ПЛЕНКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической технологии полимерных материалов и касается многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки для использования в упаковке мясных продуктов, изготовленной путем соэкструзии и вытянутой по двум осям способом тройного раздува, в форме усаживающегося пакета, термосваривающейся пленки или оберточной пленки. Оболочка или пленка содержит девять слоев, считая снаружи внутрь. Первый слой состоит из полиамида (РА). Второй слой состоит из смеси полиамида (РА) с аморфным полиамидом (АРА) в соотношении 85:15 мас. % соответственно. Третий слой состоит из модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена (Тie) и наноглины, при

соотношении, мас. %: 99,99-99,00 и 0,01-1,0 соответственно. Четвертый слой состоит из полиамида (РА). Пятый слой состоит из сополимера этилена и винилового спирта (ЕVОН). Шестой слой состоит из полиамида (РА). Седьмой слой состоит из модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена (Тie). Восьмой слой состоит из полиэтилена, в качестве которого предпочтителен пластомер полиолефиновый (РОР), и наноглины при соотношении, мас. %: 99,99-99,00 и 0,01-1,0 соответственно. Девятый слой состоит из полиэтилена (РЕ). Изобретение обеспечивает снижение проницаемости по кислороду в 2-3 раза и повышение прочности при разрыве на 30 - 40%.  
7 табл., 5 пр.

RU 2 582 701 C1

RU 2 582 701 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*B32B 27/08* (2006.01)*B32B 27/32* (2006.01)*B32B 27/34* (2006.01)*B65D 65/40* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014151888/05, 23.12.2014**(24) Effective date for property rights:  
**23.12.2014**

Priority:

(22) Date of filing: **23.12.2014**(45) Date of publication: **27.04.2016** Bull. № 12

Mail address:

420015, Tatarstan, g. Kazan, ul. K. Marksa, 68,  
FGBOU VO "KNITU", otdel patentno-  
izobretatelskoj dejatelnosti

(72) Inventor(s):

**Garipov Ruslan Mirsaetovich (RU),  
Zagidullin Artur Ildusovich (RU),  
Efremova Anna Alekseevna (RU),  
Zaikin Aleksandr Evgenevich (RU),  
Samkov Evgenij Leonidovich (RU),  
Latinskij Evgenij Evgenevich (RU),  
Andrianov Vladimir Petrovich (RU),  
KHramov Danil Damirovich (RU),  
Fajzrakhmanov Inar Iljasovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Kazanskij natsionalnyj  
issledovatel'skij tekhnologicheskij universitet"  
(FGBOU VO "KNITU") (RU),  
Obschestvo s ogranichennoj otvetstvennostju  
"Nauchno-proizvodstvennoe predpriyatje  
"Tasma" (OOO "NPP "Tasma") (RU)**

(54) **MULTILAYER SLEEVE OR FLAT SHELL OR FILM**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a multilayer planar or tubular membranes or films for use in packaging of meat products, produced by coextrusion and biaxial stretched manner ternary blown in the form of shrinkable package film or the heat-sealable wrapping film. Casing or the film comprises nine layers, counting from the outside inwards. First layer consists of polyamide (PA). Second layer consists of a mixture of polyamide (PA), amorphous polyamide (APA) in a ratio of 85:15 by weight. % respectively. Third layer comprises a maleic anhydride modified linear polyethylene (Tie) and nanoclay in a ratio by weight. %: 99.99-99.00 and 0.01-1.0, respectively. Fourth layer

is composed of polyamide (PA). Fifth layer comprises a copolymer of ethylene and vinyl alcohol (EVOH). Sixth layer consists of polyamide (PA). Seventh layer is composed of a maleic anhydride modified linear polyethylene (Tie). Eighth layer consists of polyethylene, which is preferred as a polyolefin plastomer (POP), and a nanoclay in a ratio by weight. %: 99.99-99.00 and 0.01-1.0, respectively. Ninth layer is made of polyethylene (PE).

EFFECT: invention provides reduced permeability to oxygen in 2-3 times increase in tensile strength by 30-40%.

1 cl, 7 tbl, 5 ex

Изобретение относится к многослойным рукавным или плоским оболочкам или пленкам для упаковки мяса и мясных продуктов, изготовленным путем соэкструзии и вытянутой по двум осям способом тройного раздува, в форме усаживающегося пакета, термосваривающейся пленки или оберточной пленки.

5 Многослойные рукавные или плоские оболочки или пленки для изготовления упаковочных пакетов для пищевых продуктов применяются на практике в виде 5, 7 и 9-слойных пленок. Основным требованием для таких пакетов является длительный срок хранения мясных продуктов, что достигается снижением их проницаемости по кислороду и повышением механической прочности.

10 Известна многослойная рукавная упаковочная пленка для продуктов питания, кратко называемая упаковочной пленкой, которая содержит до 7 слоев и обеспечивает барьер для кислорода. Указанная упаковочная пленка содержит, по меньшей мере, семь слоев, считая снаружи внутрь, первый слой (наружный) состоит из линейного полиэтилена (LLDPE). Второй и шестой слои состоят из полиэтилена низкой плотности  
15 (LDPE), модифицированного ангидридом. Третий и пятый слои состоят из полиамида (РА). Четвертый слой состоит из сополимера этилена с виниловым спиртом (ЕVОН). Седьмой слой (наружный) состоит из смеси линейного полиэтилена (LLDPE) и антиблокинговой добавки, см. ЕР 0236099 А2, МПК4 В32В 27/08,1987.

Недостатком многослойной рукавной упаковочной пленки является повышенная  
20 проницаемость по кислороду и недостаточная прочность при разрыве.

Наиболее близкой по технической сущности является многослойная рукавная или плоская оболочка или пленка для пищевых продуктов, изготовленная путем соэкструзии и вытянутая по двум осям способом тройного раздува. Указанная многослойная пленка  
25 содержит, по меньшей мере, девять слоев, считая снаружи внутрь, первый слой состоит из материала, выбранного из группы: полиэтилентерефталата (РЕТ), полиамида (РА), модифицированного полиамида (МХD6), полистирола (PS), полиметилметакрилата (РММА), поликарбоната (РС), циклоолефинового сополимера (СОС), полипропилена (РР) и полиэтилена высокой плотности (HDPE) или смесей СОС, РР или HDPE с полиолефином (РО), второй слой состоит из материала, выбранного из группы:  
30 модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена, сополимера этилена и винил ацетата (ЕVА), сополимера этилена и метилакрилата или метилметакриловой кислоты (ЕМ(М)А), иономера, альтернативно может содержать смесь полиолефина и модифицированного полиэтилена (РЕ), смесь сополимера этилена и винилацетата (ЕVА) и/или сополимера этилена и метилакрилата или  
35 метилметакриловой кислоты (ЕМ(М)А) и модифицированного РЕ, третий слой состоит из полиолефина, предпочтительно РЕ, четвертый слой состоит из материала, выбранного из группы: модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена, сополимера этилена и винил ацетата (ЕVА), сополимера этилена и метилакрилата или метилметакриловой кислоты (ЕМ(М)А), иономера, альтернативно может содержать  
40 смесь полиолефина и модифицированного РЕ, смесь сополимера этилена и винилацетата (ЕVА) и/или сополимера этилена и метилакрилата или метилметакриловой кислоты (ЕМ(М)А) и модифицированного РЕ, пятый слой состоит из полиамида и, необязательно, винилового спирта (ЕVОН), поливинилового спирта (РVА) или модифицированного полиамида (МХD6), шестой слой состоит из полимера, выбранного из сополимера  
45 этилена и винилового спирта (ЕVОН), модифицированного полиамида (МХD6) и поливинилового спирта (РVА), и, необязательно, полиамида, седьмой слой состоит из полиамида, и, необязательно, винилового спирта (ЕVОН), поливинилового спирта (РVА) или модифицированного полиамида (МХD6), восьмой слой состоит из материала,

выбранного из группы: модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена, сополимера этилена и винил ацетата (EVA), сополимера этилена и метилакрилата или метилметакриловой кислоты (EM(M)A), иономера, альтернативно может содержать смесь полиолефина и модифицированного PE, смесь сополимера этилена и винилацетата (EVA) и/или сополимера этилена и метилакрилата или метилметакриловой кислоты (EM(M)A) и модифицированного PE, и девятый слой состоит из полиолефина, предпочтительно полиэтилена, см. RU Патент №2430835, МПК В32В 27/06 (2006.01), В32В 27/08 (2006.01), В32В 27/32 (2006.01), В32В 27/34 (2006.01), В32В 27/36 (2006.01), В29С 47/00 (2006.01), 2011.

Недостатком многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки является повышенная проницаемость по кислороду и недостаточная прочность при разрыве.

Задачей изобретения является снижение проницаемости по кислороду и повышение прочности при разрыве многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки для упаковки мяса и мясных продуктов, изготовленной путем соэкструзии и вытянутой по двум осям способом тройного раздува.

Техническая задача решается тем, что многослойная рукавная или плоская оболочка или пленка для упаковки мяса или мясных продуктов, изготовленная путем соэкструзии и вытянутая по двум осям способом тройного раздува, содержащая девять слоев, считая снаружи внутрь, первый слой которой состоит из полиамида (РА), а девятый слой состоит из полиэтилена (PE), в которой второй слой состоит из смеси полиамида (РА) с аморфным полиамидом (АРА) в соотношении 85:15 мас. %, соответственно, третий слой состоит из модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена (Тie) и наноглины при соотношении, мас. %: 99,99-99,00 и 0,01-1,0, соответственно, четвертый слой состоит из полиамида (РА), пятый слой состоит из сополимера этилена и винилового спирта (EVOH), шестой слой состоит из полиамида (РА), седьмой слой состоит из модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена (Тie), восьмой слой состоит из полиэтилена, в качестве которого предпочтителен пластомер полиолефиновый (POP), и наноглины при соотношении, мас. %: 99,99-99,00 и 0,01-1,0, соответственно.

Решение технической задачи позволяет снизить проницаемость по кислороду в 2-3 раза и повысить прочность при разрыве многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки для упаковки мяса и мясных продуктов, изготовленной путем соэкструзии и вытянутой по двум осям способом тройного раздува на 30 - 40%.

Характеристика веществ, используемых при изготовлении многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки, представлена в Таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика компонентов для формирования многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки

Наименование компонентов	Показатели компонентов	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
1	2	3
Полиамид (РА)	1. Показатель текучести расплава 2. Плотность	1,02-1,22 г/10 мин 1,1-1,2 г/см <sup>3</sup>
Аморфный полиамид (АРА)	1. Показатель текучести расплава 2. Плотность	10-12 г/10 мин 1,09-1,29 г/см <sup>3</sup>
Модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен (Тie)	1. Показатель текучести расплава 2. Плотность	2,1-3,1 г/10 мин 0,87-0,91 г/см <sup>3</sup>
Сополимер этилена с виниловым спиртом (ЕVОН)	1. Показатель текучести расплава 2. Плотность	2,2 г/10 мин 1,14 г/см <sup>3</sup>

Продолжение Таблицы 1

1	2	3
Пластомер полиолефиновый (РОР)	1. Показатель текучести расплава 2. Плотность	2,8-3,2 г/10 мин 0,9-0,92 г/см <sup>3</sup>
Полиэтилен (РЕ)	1. Показатель текучести расплава 2. Плотность	0,8-1,2 г/10 мин 0,915-0,935 г/см <sup>3</sup>
Наноглина	1. Удельный вес 2. Влажность	1,46-1,86 г/см <sup>3</sup> не более 2 %

В качестве слоистых наноглин используют, например наноглину Cloisite 15-А, выпускаемую компанией Southern Clay Products. Cloisite 15-А является ионообменным монтморилонитом,  $[\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  с ионом октадециламмония.

Пример 1.

В таблице 2 представлен пример выполнения многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки со следующей последовательностью слоев: (А)//(В)//(С)//(D)//(Е)//(F)//(G)//(H)//(I).

Таблица 2.

Слой рукавной или плоской оболочки или пленки	Толщина слоя, мкм	Состав слоев	Содержание в слое, мас. %
А	5	Полиамид марки Ultramid C336L01	100
В	5	1. Полиамид марки Ultramid C336L01 2. Аморфный полиамид марки Selar PA3426	85 15
С	5	1. Модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен марки Admer AT1955 2. Наноглина марки Cloisite 15-A	99,00-99,99 0,01-1,00

## Продолжение Таблицы 2

1	2	3	4
D	4	Полиамид марки Ultramid C336L01	100
E	4	Сополимер этилена с виниловым спиртом марки EVAL SP29	100
F	4	Полиамид марки Ultramid C336L01	100
G	5	Модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен марки Admer AT1955	100
H	8	1. Пластомер полиолефиновый марки Affinity PL 1880	99,00-99,99
		2. Наноглина марки Cloisite 15-A	0,01-1,00
I	10	Полиэтилен марки Affinity PL 1850G	100

Многослойную рукавную или плоскую оболочку или пленку для пищевых продуктов получают на 9-и слойной экструзионной установке способом тройного раздува. Производительность экструзионной линии в процессе производства пленок составляла 70-75 кг/ч.

Многослойную рукавную или плоскую оболочку или пленку получают при следующем температурном режиме на зонах нагрева экструдеров, который представлен в Таблице 3.

Температурный режим по зонам экструзионной фильеры представлен в Таблице 4.

Полученный рукав после экструзионной фильеры быстро охлаждают обратной водой с температурой 16°C. Затем рукав подают на участок ориентации, где подвергают нагреву инфракрасными нагревателями до температуры 59°C (для достижения данной температуры пленки температурный режим инфракрасных нагревателей участка ориентации представлен в Таблице 5) с последующей ориентацией по двум осям: в продольном к направлению экструзии с коэффициентом вытяжки 3,0 и одновременно в поперечном к направлению экструзии с коэффициентом раздува 3,0. Затем ориентированную пленку для стабилизации свойств пленки подвергают обработке на участке отжига при температуре 51°C (для достижения данной температуры пленки температурный режим инфракрасных нагревателей участка отжига представлен в Таблице 5). Для получения плоской оболочку или пленки полученный рукав подвергают продольной резке.

Таблица 3 – Температура нагрева по зонам экструдеров, °С

Зона нагрева экструдера	Экструдер для изготовления слоя								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	230	230	210	230	180	230	210	215	215
2	235	235	215	235	185	235	215	220	220
3	240	240	220	240	190	240	220	225	225
4	245	245	225	245	190	245	225	230	230
5	250	250	220	250	190	250	220	230	230
6	250	250	220	250	190	250	220	230	230

Таблица 4 - Температура нагрева по зонам нагрева экструзионной фильеры

Зона нагрева экструзионной фильеры	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Температура, °С	225	225	225	225	225	225	210	225	225	225	220	215

Примеры 2-5 по изготовлению многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки аналогичны примеру 1.

Наименование и содержание компонентов, используемых при изготовлении многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки, представлены в Таблице 6.



Таблица 5 – Температура нагрева по зонам инфракрасных нагревателей, °С

Зона нагрева	Участок ориентации	Участок отжига
1	250	163
2	250	163
3	250	163
4	250	163
5	80	-
6	70	-
7	50	-
Температура многослойной рукавной пленки на выходе из участка	59	51

Таблица 6

Слой рукавной или глянцовой оболочки или пленки	Толщина слоя, мкм	Наименование компонента	Составы слоев, мас. %					Прото-тип
			1	2	3	4	5	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	5	Полиамид марки Ultramid C336L01	100	100	100	100	100	-
B	5	1. Полиамид марки Ultramid C336L01	85	85	85	85	85	-
		2. Аморфный полиамид марки Selar PA3426	15	15	15	15	15	
C	5	1. Модифицированный маленновым ангидридом линейный полиэтилен марки Admer AT1955	99,99	99,75	99,5	99,25	99,0	-
		2. Наноглина марки Cloisite 15-A	0,01	0,25	0,5	0,75	1,0	
D	4	Полиамид марки Ultramid C336L01	100	100	100	100	100	-

Продолжение Таблицы 6

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	E	4	Сополимер этилена с виниловым спиртом марки EVAL SP29	100	100	100	100	100	-
	F	4	Полиамид марки Ultramid C336L01	100	100	100	100	100	-
10	G	5	Модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен марки Admer AT1955	100	100	100	100	100	-
15	H	8	1. Пластомер полиолефиновый марки Affinity PL 1880	99,99	99,75	99,5	99,25	99,0	-
			2. Наноглина марки Cloisite 15-A	0,01	0,25	0,5	0,75	1,0	-
	I	10	Полиэтилен марки Affinity PL 1850G	100	100	100	100	100	-
20	A	5	Полиамид марки Ultramid C336L01	-	-	-	-	-	100
	B	5	Модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен марки Admer AT1955	-	-	-	-	-	100
25	C	8	Полиэтилен марки Affinity PL 1850G	-	-	-	-	-	100
	D	5	Модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен марки Admer AT1955	-	-	-	-	-	100
30	E	4	Полиамид марки Ultramid C336L01	-	-	-	-	-	100
	F	4	Сополимер этилена с виниловым спиртом марки EVAL SP29	-	-	-	-	-	100
35	G	4	Полиамид марки Ultramid C336L01	-	-	-	-	-	100
	H	5	Модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен марки Admer AT1955	-	-	-	-	-	100
40	I	10	Полиэтилен марки Affinity PL 1850G	-	-	-	-	-	100

45

Полученные многослойные пленки испытывают на проницаемость по кислороду и углекислому газу (ГОСТ 23553), паропроницаемость (ГОСТ 21472), термическую усадку (ГОСТ 25951), прочность при растяжении (ГОСТ 14236). Результаты измерений приведены в Таблице 7.

Таблица 7

5	Наименование показателя	Значение показателей по примерам					Прототип
		1	2	3	4	5	
10	Проницаемость по кислороду, $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot 24 \text{ часа} \cdot \text{атм})$ , не более	6	4	3,5	3	2,8	10
15	Проницаемость по углекислому газу, $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot 24 \text{ часа} \cdot \text{атм})$ , не более	30	25	20	15	15	35
20	Паропроницаемость, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot 24 \text{ часа})$ , не более	10	10	10	10	10	10
25	Термическая усадка, %, не менее						
	в продольном направлении	45	45	45	40	40	45
	в поперечном направлении	40	40	40	40	40	40
30	Прочность при разрыве, МПа, не менее						
35	в продольном направлении	110	110	110	120	120	80
	в поперечном направлении	100	100	100	110	110	70

40 Как видно из примеров конкретного выполнения заявляемый объект позволяет снизить проницаемость по кислороду в 2-3 раза и повысить прочность при разрыве многослойной рукавной или плоской оболочки или пленки для упаковки мяса и мясных продуктов, изготовленной путем соэкструзии и вытянутой по двум осям способом тройного раздува на 30-40%.

45

#### Формула изобретения

Многослойная рукавная или плоская оболочка или пленка для упаковки мяса или мясных продуктов, изготовленная путем соэкструзии и вытянутая по двум осям способом тройного раздува, содержащая девять слоев, считая снаружи внутрь, первый

слой которой состоит из полиамида (РА), а девятый слой состоит из полиэтилена (РЕ), отличающаяся тем, что второй слой состоит из смеси полиамида (РА) с аморфным полиамидом (АРА) в соотношении 85:15 мас. % соответственно, третий слой состоит из модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена (Тie) и  
5 наноглины, при соотношении, мас. %: 99,99-99,00 и 0,01-1,0 соответственно, четвертый слой состоит из полиамида (РА), пятый слой состоит из сополимера этилена и винилового спирта (ЕVОН), шестой слой состоит из полиамида (РА), седьмой слой состоит из модифицированного малеиновым ангидридом линейного полиэтилена (Тie), восьмой слой состоит из полиэтилена, в качестве которого предпочтителен пластомер  
10 полиолефиновый (РОР), и наноглины при соотношении, мас. %: 99,99-99,00 и 0,01-1,0 соответственно.

15

20

25

30

35

40

45