

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29D 23/18

A22C 13/02

//B29K77: 00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98108830.9

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1067330C

[22] 申请日 1998.4.6 [24] 颁证日 2001.3.1

[21] 申请号 98108830.9

[30] 优先权

[32] 1997.8.6 [33] RU [31] 97112750

[73] 专利权人 阿特兰提斯 - 帕克生产商业有限公司

地址 俄国罗斯托夫纳

[72] 发明人 S·V·波罗达耶夫 O·V·达维登科

A·V·达维登科 S·P·利钦科

[56] 参考文献

DE2850181 1980. 5. 29 _

EP467039 1992. 1. 11 _

EP722664 1996. 7. 24 _

EP758527 1997. 2. 19 _

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 以聚酰胺为基础的胶管膜

[57] 摘要

本发明涉及以聚酰胺为基础的软管膜,该软管膜包括含有六亚甲基二胺和对苯二甲酸单元的聚酰胺 6、脂肪族共聚酰胺、芳香族聚酰胺,和包括烯烃单元的共聚物。根据本发明它还含有离子交联聚合物树脂,作为脂肪族共聚酰胺它含有聚己内酰胺和聚六亚甲基胺和己二酸的共聚物,而且作为包括烯烃单元的共聚物它含有以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物。各组分的比例如说明书中所述。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种以聚酰胺为基础的软管膜，该膜包括含有六亚甲基二胺和对苯二羧酸单元的聚酰胺 6、脂肪族共聚酰胺、芳香族聚酰胺，和包括烯烃单元的共聚物，其特征在于它还含有离子交联聚合物树脂，作为脂肪族共聚酰胺它含有聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物，而且作为包括烯烃单元的共聚物它含有以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物，并具有如下的各组分比例（重量份）：

聚酰胺 6	77-83
聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物	7-13
芳香族聚酰胺，含有六亚甲基二胺和对苯二羧酸单元	3-7
离子交联聚合物树脂	3-6
以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物	0.1-5

2. 根据权利要求 1 的以聚酰胺为基础的软管膜，其特征在于作为离子交联聚合物树脂它含有乙烯甲基丙烯酸共聚物的锌盐。

3. 根据权利要求 1 的以聚酰胺为基础的软管膜，其特征在于它含有具有单体的量依次为 85、7.5 和 7.5wt% 的聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物。

4. 根据权利要求 1 的以聚酰胺为基础的软管膜，其特征在于它含有具有 0.3-0.9wt% 的接枝单元含量的以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物。

5. 根据权利要求 1 的以聚酰胺为基础的软管膜，其特征在于它制作成多层，而且至少一层具有以下组分：（重量份）

聚酰胺 6	77-83
聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物	7-13
芳香族聚酰胺，含有六亚甲基二胺和对苯二羧酸单元	3-7
离子交联聚合物树脂	3-6
以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物	0.1-5

6. 根据权利要求 5 的以聚酰胺为基础的软管膜，其特征在于多层软管膜的其它层由聚酰胺、或聚酰胺混合物、或聚烯烃、或含有粘结官能团的聚烯烃、

或具有乙烯不饱和单体的共聚物、或二氯乙烯或丙烯腈的共聚物或离子交联聚合物树脂或这些聚合物的混合物制得。

说明书

以聚酰胺为基础的胶管膜

5 本发明涉及以聚酰胺为基础的软管膜以及本发明可以用于生产在两轴定向的、被用于生产糊状物的和可能在 70-125°C 的温度范围内进行热处理的粘性制品的软管膜。具体地说，本发明涉及生产一种用于生产香肠的软管膜也可用于生产包装成香肠形式的乳酪，而该乳酪通常是以软化态或粘液态包装的。

有许多种类的聚合膜用在糊状或包装加工过的产品的生产。

10 可用于香肠的肠衣组分包括具有分子量在 1000-4000 范围内的聚己酸内酯、1,6-己二异腈酸酯和 1,4-丁二醇，其组分比例依次为（重量份）：24-30，50-40，24.84-27.0（SU-1034597-A1）。

在肠衣制备过程中，各组分加热到 60-50°C，接着加热到 240°C 的温度。得到的产物倒在聚四氟乙烯膜上。在 5 小时后倒出的板被颗粒化，再加热和挤出。

15 但是在挤出之前已知组分必需进行需要大量时间的优先处理。此外该膜具有不小于 0.05mm 的厚度而且仅适合使用特殊机器。肠衣内的水分含量为 0.03%，这足以阻止肠衣在拉伸和弹性条件下的涂敷加工，但是在蒸煮期间肠衣内的水分含量增加，使得其对肠衣的机械特性起反作用。

以聚酰胺为基础的肠衣可以更好地进行拉伸和收缩，它们具有高度耐用性，而且不仅适宜机械填充也适宜手工操作填充。

大家知道用于加工糊状物的食品，尤其是香肠和乳酪的膜含有至少一脂肪族聚酰胺和至少一离子交联聚合物树脂和/或至少经改性的乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物（DE-2850181-A1）。

25 作为在已知软管膜中的聚酰胺，使用作为分开物质或一个与另外物质混合的混合物的聚己内酰胺、聚氨基庚酰胺(polyaminoenanthamide)、聚六亚甲基己二酰二胺和/或聚亚己基癸二酰胺(polyhexamethylenesebacinamide)，以及上述聚酰胺和聚氨基十一烷酰胺或聚十二烷内酰胺的共聚物。

得到的胶管膜的厚度约为 0.050mm，这仅满足了机械填充；水渗透率在 12-28g/m³.天，氧气的渗透率约为 15-30cm³/m².天.巴。

30 按以下方法加工膜：组分混合，在 260°C 下增塑和模压，优选伴随吹塑下挤出套管。然后进行范围为 1:1.5-1:4 的双轴向横向多重拉伸和纵向拉伸。然后

套管经热固定以稳定其大小。

但是已知的技术方案不能得到用于手工操作填充的更薄的膜也不能提供蒸煮时必需的膜强度。在肠衣的切割过程中显示出其易破裂的倾向。在制备蒸煮过的香肠的过程中，加料肉馅应在约 0.3-0.6 巴的相当大的压力下填入该肠衣。为了香肠加料肉馅的手工操作填充，在填料压力不很大的情况下，几乎不能使用这样的肠衣，因为在确定香肠制备的加工周期后，会产生折叠或断裂。

对于权利要求 1 的最接近的公知技术为用于糊状物和粘性食品（香肠肠衣）的以聚酰胺为基础的软管膜，该聚酰胺包括含有六亚甲基二胺和对苯二酸单元的聚酰胺 6、脂肪族共聚酰胺、芳香族聚酰胺，和包括烯烃单元的共聚物（EP-0722664-A1）。

该软管膜含有（wt%）：

- a) 聚酰胺 6
- b) 脂肪族聚酰胺（层内所有聚合物总重量的 5-50%）使用与 ϵ -己内酯、六亚甲基二胺和壬二酸（聚酰胺 6/6,9）单元的共聚酰胺作为脂肪族共聚酰胺和/或来自六亚甲基二胺和十二烷酸的作为共聚酰胺的聚酰胺 6, 12,
- s) 高于 20% 的芳香族聚酰胺，通过六亚甲基二胺和对苯二羧酸或间苯二羧酸单元部分芳香化（PA6-T 或 PA6-T），
- c) 高于 20% 的共聚物，该共聚物具有聚烯烃的烯烃单元，经羧基改性，尤其是乙烯和甲基丙烯酸共聚物。

该软管膜可以含有少量染料和/或颜料。

单层和多层香肠肠衣制备过程包括在约 240°C 的温度下在特定挤压机内混合和熔化混合物的组分直到制得均匀的熔化混合物，在吹塑和整个套筒模制下通过环形注射口挤出，然后在大气压力下沿横向和纵向拉伸的模压整个套管。得到的膜由附加热处理固定。

根据已知技术（标准）得到的软管膜在共用(share)和横向的(cross)收缩 5-25 % (80°C 下)，厚度为 0.033-0.056mm，可以加工成多层。香肠肠衣的水渗透率在 11.5-13.1g/m.天之间变化，而且氧气渗透率在 13.6-18.5cm³/m² 天巴(day bar) 之间变化。

多层软管膜含有最少一层上述聚酰胺混合物。其它层主要由聚酰胺（例如，聚酰胺 6）、聚酰胺混合物、聚烯烃（例如，聚乙烯或聚丙烯）和含有粘

合官能团的聚烯烃组成。此外这些层可用具有乙烯不饱和单体（例如，乙酸乙烯酯、乙二醇、丙烯酸和甲基丙烯酸）单元的共聚物制备，也可以用具有二氯乙烯单元的共聚物或丙烯腈共聚物、离子交联聚合物树脂或上述聚合物的混合物来制备。

5 肠衣通常由 3-5 层组成。这样的肠衣可以通过环状注射口的共挤出来制得，其中注射口是根据层数专门设计的。

与单层肠衣相比，多层肠衣显示出更高的水和蒸汽和氧气的渗透率。

在 EP 0722664 中公开的单层和多层软管膜都有一个缺点。它就是它们的相当高的水和蒸汽的渗透率和空气中氧气的渗透率，这些参数对于预制的香肠
10 制品(ready sausage products)是要优先考虑的，因为它们决定了预制品的安全性和其重量的丢失。而且，对于粘性制品和杀过菌的香肠的肠衣的耐用性，即本技术规定内的在温度升高到 125°C 所需的稳定性不足够高。

本发明要解决的问题在于创造用于糊状物和粘性食品加工中的软管膜，该软管膜具有较低的水和蒸汽的渗透率和氧气的渗透率、而且也具有在热处
15 理下增加了的强度特性。

上述问题由本发明解决。

根据本发明，以聚酰胺为基础的软管膜，包括含有六亚甲基二胺和对苯二甲酸单元的聚酰胺 6、脂肪族共聚酰胺、芳香族聚酰胺，和包括烯烃单元的共聚物，此外还含有离子交联聚合物树脂，作为脂肪族共聚酰胺它含有聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物，而且作为包括烯烃单元的共聚物它含有以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物，各组分比例如下（重量份）：

聚酰胺 6	77-83
聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物	7-13
芳香族聚酰胺，含有六亚甲基二胺和对苯二甲酸单元	3-7
离子交联聚合物树脂	3-6
以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物	0.1-5

软管膜可以含有作为离子交联聚合物树脂的乙烯甲基丙烯酸共聚物的锌盐。

在要求保护的膜软管中，聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物
25 可以使用（具有式-N-(CH₂)₅-CO-、-N-(CH₂)₆-NH-、-CO-(CH₂)₄-CO-单元的聚酰

胺 6/6,6)，其单体的量依次为 85、7.5 和 7.5wt%。

软管膜可以含有以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物，混合物中接枝单元的含量为 0.3-0.9wt%。

该软管膜可以制作多层，而且至少一层具有以下组分：（重量份）

聚酰胺 6	77-83
聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物	7-13
芳香族聚酰胺，含有六亚甲基二胺和对苯二羧酸单元	3-7
离子交联聚合物树脂	3-6
以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物	0.1-5

- 5 在本发明这样的实施方式中，在该软管膜内，多层软管膜的其它层由聚酰胺、或聚酰胺混合物、或聚烯烃、或含有粘结官能团的聚烯烃、或具有乙烯不饱和单体的共聚物、或二氯乙烯或丙烯基腈的共聚物或离子交联聚合物树脂或这些聚合物的混合物制得。

- 10 如果需要，软管膜可以含有另外的染料、颜料和/或加工辅助物。这些组分的含量相当小，这样可以使其基本特性始终保持不变。

下面列出软管膜的组分：

- 1)-聚酰胺 6，
2)- 聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物，
3)- 芳香族聚酰胺，含有六亚甲基二胺和对苯二羧酸单元，
15 4)- 离子交联聚合物树脂，
5)- 以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物。

使用例如具有马来酸酐接枝单元的丙烯酸聚合物、具有马来酸酐接枝单元的低密度线型聚乙烯和具有马来酸酐接枝基团的乙烯丙烯橡胶作为接枝共聚物。

- 20 以羧酸和聚羧酸衍生物为基础的接枝共聚物的混合物进入软管膜结构。一些另外的更易加工且更可用的共聚物，例如聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物代替聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和壬二酸的共聚物已在已知软管膜的加工中使用。

- 25 由于优选使用如下软管膜组分比例：79-81%总重量的组分 1)、9-11%的组分 2)、4-6%的组分 3)、4-5%的组分 4)、0.5-1.5%的组分 5)，特性在于膜

组分不分离，软管膜已知结构不分离，即：较高的水和蒸汽的渗透率和氧气的渗透率，此外温度达到 125℃膜也具有热稳定性且在热处理过程（蒸煮）中不遭受破裂。

实施例 1

5 混合物来自：

1)80 重量份通常颗粒的具有相对粘度为 4 的聚己内酰胺（聚酰胺 6）（1g 颗粒聚己内酰胺于 100ml 96%的硫酸中在 20℃下测定）

2) 10 重量份的具有相对于粘度为 3.32 的聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物（聚酰胺 6/6,6）（1g 颗粒聚己内酰胺于 100ml 96%的硫酸中在 10 20℃下测定）

3)5 重量份的具有六亚甲基二胺和对苯二羧酸(Selar PA 3426, Du Pont de Nemour Inc.)单元的芳香族聚酰胺（275℃而且负载 10kg 下 10 分钟内的熔化指标为 90g）

4)4 重量份离子交联聚合物树脂-具有 190℃而且负载 2.16kg 下 10 分钟内的熔化指标为 2.5g 并且具有锌离子的乙烯和 2-20%的甲基丙烯酸的共聚物(Serlin - N 1652, DuPont)

5a)0.5 重量份的具有马来酸酐接枝单元的丙烯酸聚合物(Fuzabond A, DuPont)（280℃而且负载 2.16kg 下 10 分钟内的熔化指标为 3.5g）

5b)0.5 重量份的具有马来酸酐接枝单元的低密度线型聚乙烯(Fuzabond E, 20 DuPont)（280℃而且负载 2.16kg 下 10 分钟内的熔化指标为 3.0g）。

上述量的组分 1-5 经细致混合并放入挤压机的贮藏罐内，在其中混合物颗粒在 225℃下经均质得到均匀的熔化物。该熔化物放到挤压机的环形头上，在通过过程中制得主套管。从挤压机出来主套管经骤冷，然后加热以增塑。然后通过经压缩过的空气进行双轴向拉伸。经模压的套管送到加热炉以热固定，在 25 其中有一个稳定过程。然后套管经冷却，放到接收器上，在其中在纤维鼓上卷起成合并状。

实施例 2

为了得到多层软管，利用以下聚合混合物。

混合物 I：

30 1)80 重量份通常颗粒的聚己内酰胺（聚酰胺 6）（如实施例 1）

2) 10 重量份的聚己内酰胺和聚六亚甲基二胺和己二酸的共聚物（聚酰胺 6/6,6）（根据实施例 1）

3) 5 重量份的具有六亚甲基二胺和对苯二羧酸单元的芳香族聚酰胺（根据实施例 1）

5 4) 4 重量份离子交联聚合物树脂-乙烯和具有 2-20%的甲基丙烯酸乙基丙稀酸的共聚物(根据实施例 1)

5a) 0.5 重量份的具有马来酸酐接枝单元的丙烯酸聚合物(根据实施例 1)

5b) 0.5 重量份的具有马来酸酐接枝单元的低密度线型聚乙烯(根据实施例 1)

混合物 II：

10 70 重量份的具有 190℃而且负载 2.16kg 下 10 分钟内的熔化指标为 0.2g 的低密度的聚乙烯和 30 重量份具有 190℃而且负载 2.16kg 下 10 分钟内的熔化指标为 3g 的经马来酸酐改性的低密度线型聚乙烯。

混合物 III：

15 混合物 III 的制备与混合物 I 相似。混合物 I、II、III 在三个单螺杆挤压机内在 240℃增塑直到制得均匀熔化物，然后把它们送到 3-层环状注射口并在套筒中共挤压。套管在双轴向进行定向处理并热固定软管膜。

一般膜厚度为 0.055mm，多层膜具有以下厚度：

外层（混合物 I）：0.030mm

中间层（混合物 II）：0.015mm

20 内层（混合物 III）：0.010mm

实施例 3-10 的软管膜的组分列于表 1。

表 1

组分	实施例号							
	3	4	5	6	7	8	9	10
1)	80	80	80	80	78	82	77	80
2)	10	10	10	10	11	8	12	10
3)	5	5	5	5	5	4	7	5
4)	4	4	4	4	4	5	3	5
5a)	1	-	3	-	1	0.5	0.5	-
5b)	-	1	-	4	1	0.5	0.5	-

根据实施例 1-10 所用的组分要求的软管膜的特性列于表 2。

表 2

肠衣的技术特性(测定单位)	实施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
耐破裂性, mPa										
横向	60	70	40	40	50	50	60	60	55	45
纵向	120	120	100	100	105	105	110	110	115	100
破裂的相对长度, %										
横向	160	180	200	200	190	190	170	160	160	200
纵向	60	70	80	80	80	80	70	60	65	90
水和蒸汽的渗透率 g/m ² atm	10	2.8	28	30	28	24	18	14	16	34
氧气的渗透率 cm ³ /m ² atm	12	5.6	34	30	30	26	20	14	18	38
热稳定性℃	125	125	95	95	95	95	125	125	120	90
耐蒸煮性										
80℃	0.1	0.1	0.5	0.4	0.3	0.3	0.1	0.1	0.15	0.5
125℃	0.15	0.15	0.7	0.5	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2	0.7

注:

数据来自厚度为 0.04mm 的膜。测试条件: 第 1,2 项 V=50mm/min, V-
5 拉伸速度, 第 3,4 项在 23℃和空气相对湿度为 80%下持续 24 小时; 第 5 项持续 4 小时, 第 6 项在 80℃和 125℃下的水中, 1000 个香肠条的百分数。

根据本发明的软管膜满足使用所必须的要求, 尤其在加工蒸煮过的香肠和加工过的乳酪。用于机械填充香肠加料肉馅的膜的厚度为 0.037-0.040mm, 用于手工操作填充的膜的厚度为 0.030-0.033mm。

10 软管膜保持相当强度, 即使在温度升高至约 125℃, 它由具有相当大的弹性而且接触柔软, 即使在完全冷却后毗邻内含物, 实际上不会导致在香肠加料肉馅和肠衣之间形成浆状物和脂肪的沉淀; 在这样的环境下制备的在香肠的填充的持久性和口径的精确度不减少。食品不粘附到软管膜上。

本发明的软管膜的区别特征在于它的水的、蒸汽的和氧气的渗透率低, 这
15 决定了预制品的高度安全性(氧化性能和重量丢失), 而且在于它的热稳定。

肠衣在热处理期间保持其耐用性, 在蒸煮破坏的香肠百分比为 1000 个预

制条内不多于 1 %。

可以更有效地在食品工业的辅料加工业中使用本发明。