



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123447** (13) **C2**
(51) МПК (2021.01)

A22C 13/00
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 7/02 (2019.01)
B32B 1/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
A23L 13/60 (2016.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: a 2018 08939</p> <p>(22) Дата подання заявки: 02.02.2017</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 08.04.2021</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 2016103754</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 04.02.2016</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: RU</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.10.2018, Бюл.№ 20</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 07.04.2021, Бюл.№ 14</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/RU2017/000052, 02.02.2017</p>	<p>(72) Винахідник(и): Голянській Борис Владімірович (RU), Верін Сергій Владімірович (RU)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ПРОИЗВОДСТВЕННО-КОММЕРЧЕСКАЯ ФИРМА "АТЛАНТИС-ПАК", ул. Онучкина, 72, хутор Ленина, Аксайский район, Ростовская обл., 346703, Российская Федерация (RU)</p> <p>(74) Представник: Могилевський Валентин Михайлович, реєстр. №13</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 2005/112247 A1, 26.05.2005 DE 10320327 A1, 02.12.2004 US 2011/300273 A1, 08.12.2011 US 2012/003361 A1, 05.01.2012 RU 135232 U1, 10.12.2013 EP 0797918 A1, 01.10.1997</p>
--	--

(54) БАГАТОШАРОВА ОБОЛОНКА ДЛЯ КОПЧЕННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ І ВИГОТОВЛЕНИЙ У НІЙ КОПЧЕНИЙ ХАРЧОВИЙ ПРОДУКТ

(57) Реферат:

Винахід стосується оболонки для копчення та зберігання харчових продуктів та виготовленого у ній копченого харчового продукту. Оболонка являє собою багатошарову плівку, що має принаймні один термопластичний поліамідвмісний шар і принаймні один адгезивний шар, який містить функціоналізований переважно вуглеводневий (спів)полімер. При цьому функціоналізований переважно вуглеводневий (спів)полімер є (спів)полімером, що містить у переважній сумарній молярній частці ланки мономерів, що є ненасиченими вуглеводнями, і має в своїй макромолекулі функціональні групи, здатні реагувати принаймні з однією із груп -NH₂, -COOH, -OH. Кожний поліамідвмісний шар виконано зі складу, що містить від 5 до 95 % принаймні одного (спів)поліаміду і від 95 до 5 % принаймні одного полімеру, вибраного з водонерозчинних при 20 °C високопроникних до пари води термопластичних (спів)полімерів, вибраних зі складних ефірів целюлози, блок-співполімерів складного аліфатичного

UA 123447 C2

(спів)полієфіру і простого аліфатичного (спів)полієфіру, блок-співполімерів поліуретану і простого аліфатичного (спів)полієфіру, в якому повторювані ланки блока простого аліфатичного (спів)полієфіру містять від 2 до 4 атомів вуглецю, а також їх сумішей та водорозчинних при 20 °С (спів)полімерів, вибраних з полівінілового спирту, полівінілпіролідону, поліоксазоліну, простого ефіру целюлози, а також будь-яких їх сумішей. Оболонка характеризується швидкістю пропускання водяної пари, виміряною за DIN 53122 при 23 °С і ВВ 85 %, яка становить не більше 100 г/м² на добу, і швидкістю пропускання водяної пари, виміряною методом, аналогічним методу "з осушувачем" за ASTM E96, але здійснюваним при зовнішній ВВ 100 % і при температурі 80 °С, яка становить не менше 4000 г/м² на добу.

Галузь техніки

Даний винахід відноситься до багатошарової оболонки, яка дозволяє коптити методом гарячого копчення харчові продукти, що перебувають у ній, досягаючи органолептичних характеристик копчених виробів, отриманих у традиційних оболонках для копчення, і зберігати їх в цій самій оболонці, забезпечуючи при цьому низькі масовтрати та ефективне збереження аромату копчення. У певних варіантах виготовлення винайдена оболонка гарантує мінімальне окислювання вмісту киснем повітря. Ця оболонка особливо підходить для одержання та зберігання копчених продуктів, які передбачають тривале зберігання, таких як ковбаси, шинки, сосиски, плавлені сири.

Рівень техніки

Для одержання копчених продуктів традиційно використовуються паро- і димопроникні оболонки на основі кишок домашньої худоби (натуральні оболонки), колагенового спилка зі шкір великої рогатої худоби або неармованої або армованої віскози. Вони дозволяють досягти в процесі копчення звичних для споживача органолептичних характеристик упакованих у них продуктів, в тому числі характерної для них щільної забарвленої в темний колір власної кірочки копчення, що виникає, зокрема, завдяки видаленню частини води з поверхневих шарів продукту.

Тим часом, процеси виготовлення таких оболонок зазвичай мають низьку продуктивність, вимагають великої кількості води та екологічно небездоганні, оскільки передбачають застосування таких токсичних речовин, як формальдегід, сірковуглець і т.п. Тому в останні кілька десятиліть активно розробляються оболонки, що коптяться, на основі термопластичних синтетичних полімерів.

У європейському патенті № 0139888 (В1), опубл. 25.11.1987, описується спосіб одержання копчених продуктів в оболонках з чистого поліаміду (ПА 6 і ПА 66), що включає димову обробку ковбасного виробу в умовах високої вологості. Оболонки з поліаміду пропускають ароматні та барвні компоненти диму краще, ніж плівки з полівініліденхлориду (ПВДХ) і поліетилентерефталату (ПЕТФ). Однак ефект копчення ковбас, що досягається навіть при більш жорстких (за часом і температурою) умовах димової і термічної обробки в цих оболонках, все ж набагато слабкіший, ніж в оболонках, традиційно використовуваних для цих цілей, таких як, наприклад, колагенові. Так, забарвлення поверхні копченого продукту під поліамідними оболонками набагато блідіше (золотисто-жовта), а власна кірочка набагато менш виражена, ніж в разі колагенових оболонок. Це пов'язане з тим, що поліамідні оболонки в умовах гарячого копчення пропускають пару води набагато гірше, ніж традиційні оболонки, що коптяться. З опису прикладів за ЕР № 0139888 випливає, що у порівнянні з колагеновою оболонкою поліамідні оболонки забезпечують масовтрати за рахунок випаровування води при термообробці (більш тривалій і при більш високій температурі) приблизно в 4 або більше разів нижчі. З іншого боку, оболонки з чистого поліаміду або сумішей поліамідів не виявляють хороших вологобар'єрних властивостей в умовах зберігання, і продукти, запаковані в такі оболонки, також досить швидко втрачають вологу і специфічний аромат копчення.

Проте, відносно недавно на ринку пакувальних матеріалів з'явилися екструдовані з розплаву плівки на основі тих самих поліамідів, значно більш проникні для водяної пари та диму і тому підходящі для використання як оболонки для копчених ковбас і сосисок.

В російському патенті № 2182107, опубл. 10.05.2002, розкриті димо- та паропроникні плівки (ковбасні оболонки) на основі поліаміду, які містять до 50 % гідрофільної сполуки, яка може утворювати в поліамідній матриці вискодисперсну фазу. Як гідрофільні сполуки можуть, зокрема, використовуватися водорозчинні полімери, такі як гомополімери та/або співполімери вінілпіролідону, вінілового спирту, алкілоксазоліну, алкіленгліколей, акриламідів, алкіленоксидів, акрилової, метакрилової кислот, малеїнового ангідриду, простих ефірів вінілового спирту, складних ефірів вінілового спирту, а також простих ефірів целюлози. Оболонки з суміші ПА 6/66 і полівінілового спирту (далі – ПВС) в умовах термообробки пропускають вологу набагато краще, ніж поліамідні плівки (за величиною масовтрат вони приблизно у 2-2,5 рази перевершують ПА 6/66 – найбільш проникний з промислових поліамідів). Крім того, така плівка має підвищені, навіть у порівнянні з поліамідною оболонкою, газобар'єрні властивості в сухому стані.

У патенті США № 8012552, опубл. 06.09.2011, розкрита коптільна ковбасна оболонка, яка містить 15-85 % ПА 6 та/або ПА 6/66 і 15-85 % одного або декількох гідрофільних полімерів, що містять блоки ПА 6 і поліетиленгліколю (ПЕГ). Ця оболонка характеризується товщиною 15-45 мкм і величиною швидкості пропускання водяної пари, виміряною згідно зі стандартом ASTM E96 метод ВW (вимірювання при перевернутій на випробувану плівку кюветі з водою при 23 °С), що становить не нижче 400 г/м² добу.

Нарешті, у патенті Німеччини № 10323417, опубл. 16.09.2004, розкрита плоска або рукавна плівка або оболонка для ковбас та інших м'ясних продуктів, що містить 40-80 % поліаміду, 5-40 % ПВС і 20-30 % блок-співполімеру поліаміду і простого аліфатичного полієфіру. Така оболонка може бути одно- або багатошаровою, проте в останньому випадку всі її шари відповідають вищенаведеному складу. Оболонка має швидкість пропускання водяної пари (далі також позначувану як ШПВП) не нижче 1000 г/м² добу і наближається за цим показником до целюлозних оболонок.

Однак всі відомі нині оболонки, що коптяться, добре пропускають гази, пару води і аромати і не тільки в умовах копчення, але і при низьких температурах, тобто при зберіганні упакованих в них продуктів. В результаті ці продукти, якщо їх додатково не переупакувати у відповідну бар'єрну упаковку, при зберіганні швидко пересихають, втрачають характерний аромат копчення, а присутні в них жири жовтіють і гіркнуть через проникнення крізь оболонку атмосферного кисню. Найгірші бар'єрні властивості мають оболонки, які традиційно використовуються для копчення, однак плівки і оболонки на основі термопластичних полімерів також не можуть забезпечити достатньо низьку швидкість висихання упакованих в них готових харчових виробів, наприклад копчених ковбас, в умовах їх зберігання.

Тим часом, для ефективного утримання вологи у вмісті оболонки, зокрема ковбас і сирів, і запобігання його псуванню від окислювання вже давно широко використовуються багатошарові оболонки або плівки з термопластичних синтетичних полімерів, головним чином, поліамідів і поліолефінів. Такі плівки мають прекрасні механічні властивості і вже давно широко використовуються як пакувальні матеріали.

Багатошаровий рукавний пакувальний матеріал, який застосовується, переважно, як ковбасна оболонка для некопчених ковбас і який має поліпшені бар'єрні властивості, зокрема, щодо пари води і кисню, розкритий в патенті США № 4243074, опубл. 06.01.1981. Цей пакувальний матеріал обов'язково має принаймні два шари, причому перший з них в основному містить лінійний поліамід або суміш поліаміду і поліетилену, а другий складається з суміші лінійного поліаміду і від 2 до 40 % гідрофільної речовини, наприклад, полівінілового спирту. Крім того він може мати додатковий внутрішній шар рукава з термозварюваного матеріалу, наприклад, поліетилену. Однак цей пакувальний матеріал не має жодного шару, що містить функціоналізований (спів)полімер і забезпечує адгезію з поліамідомісними шарами. У варіантах виготовлення, коли пакувальний матеріал має термозварюваний (поліетиленовий) шар, його зв'язування з шаром із суміші лінійного поліаміду та гідрофільної речовини досягається за рахунок розташованого між ними шару з суміші приблизно рівних часток поліаміду та поліетилену.

Необхідно відзначити, що в тих варіантах виготовлення цього пакувального матеріалу, де відсутній зварний шар, не забезпечуються необхідні для ковбасної оболонки вологобар'єрні властивості, оскільки ані поліамід, ані його суміш з поліетиленом не мають досить низької паропроникності або, іншими словами, вологопроникності. Якщо ж цей зварний шар на основі поліетилену присутній, пакувальний матеріал також є малопридатним як ковбасна оболонка, тому що поліолефіни не мають необхідної адгезії до м'ясного фаршу, яка потрібна, щоб уникнути розвитку т.зв. "бульйонних набряків", тобто появи рідини або гелю між оболонкою і фаршем під час приготування.

Зазначені недоліки були усунені в оболонках і плівках для варильних пакетів, що мають внутрішній шар рукава з поліаміду або модифікованого, зокрема, функціоналізованого поліолефіну, і серцевинні вологобар'єрні шари на основі функціоналізованого та/або нефункціоналізованого поліолефіну, розкриті відповідно, наприклад, у патентах США № 5185189, опубл. 09.02.1993, і № 5837358, опубл. 07.11.1998. Ці плівки містять серцевинний шар або шари з чистого або змішаного з поліолефіном функціоналізованого поліолефіну, що має хорошу адгезію до полярних полімерів, зокрема, до поліаміду, який, забезпечує зв'язування між шарами різної природи або самостійно виконує вологобар'єрну функцію, перебуваючи між шарами з полярних полімерів. Такі плівки мають виражені волого- і киснебар'єрні властивості і, зрозуміло, не можуть забезпечити ефективного копчення поміщених в них продуктів.

Таким чином, застосовувані в даний час харчові оболонки і пакувальні плівки здатні забезпечувати не більше однієї з перелічених функцій, тобто вони бувають або такими, що не пропускають гази та вологу (бар'єрного типу), або такими, що коптяться, або одночасно низькобар'єрними і такими, що погано коптяться. До останніх відносяться, наприклад, вищезгадані оболонки, що складаються з одного шару поліаміду за патентом EP № 0139888, і двошарові плівки за патентом US № 4243074.

Традиційно для збільшення термінів придатності копчених ковбасних виробів або сирів, отриманих в проникних оболонках, як традиційних, так і синтетичних, використовується

вторинна упаковка. Однак, якщо використовувати як вторинну упаковку вологобар'єрні, але дешеві поліолефінові плівки, виникає проблема: волога, що виділяється з харчового вмісту, накопичується між первинною та вторинною упаковкою, тому навіть киснебар'єрні оболонки на основі поліаміду зволожуються по всій товщині і втрачають здатність утримувати кисень, тому

5 упаковка в цілому стає газопроникною. З іншого боку, використання для цієї мети дорогих багат шарових плівок, що поєднують волого- та киснебар'єрні властивості, призводить до значного подорожчання упаковки в цілому.

Спроби створити оболонку для копчення і подальшого зберігання в ній же білкових продуктів були і раніше.

10 Оболонка, найбільш близька до даного винаходу, розкрита в європейському патенті № 0797918, опубл. 01.10.1997, і являє собою термоусадочну рукавну багат шарову плівку, яка містить принаймні один шар з поліаміду і принаймні один шар, товщиною 1-25 мкм, з модифікованого поліолефіну, що має адгезію до цього поліаміду. Модифікований поліолефін є продуктом щеплення функціональним мономером, типу малеїнового ангідриду,

15 немодифікованого поліолефіну, вибраного з переліку, що включає поліетилени високої і низької густини, поліпропілен, полібутен і т.п. Крім пов'язаних між собою шарів з поліаміду і модифікованого поліолефіну оболонка може містити приєднаний до останнього шар з немодифікованого поліолефіну, також вибраного з вищенаведеного переліку. Розкриті варіанти здійснення даного винаходу характеризуються низькими значеннями швидкості пропускання пари води (далі – ШПВП) при температурах, близьких до кімнатної (40 °С), та низькими масовтратами при зберіганні протягом 10 днів при 18 °С, що дуже вигідно з точки зору збереження готових харчових продуктів при їх транспортуванні, дистрибуції та зберіганні.

Однак паропроникність оболонок за цим патентом і при температурах копчення і сушіння залишається надзвичайно низькою, що проявляється в низьких значеннях масовтрат ковбас в

25 такій оболонці в процесі їх виготовлення, які в 60-100 разів нижче, ніж у випадку використання целюлозної оболонки. За таких умов формування власної темної і щільної кірочки копчення на поверхні копченої ковбаси або сиру за скільки-небудь розумний час термообробки (копчення) практично неможливе. Що стосується інших ефектів копчення, таких як специфічний аромат, смак і колір, то, відповідно до наведених прикладів у кращих варіантах здійснення винаходу, вони забезпечуються лише на рівні поліамідної оболонки, але яка має значно більшу товщину. Тим часом, надання фаршу аромату, смаку і кольору копчення такої самої або більш високої інтенсивності легко досягається безпосереднім введенням у фарш комерційних ароматизаторів, виділених з натурального копильного диму і темних харчових барвників. Що стосується високого рівня збереження виробів при транспортуванні, дистрибуції і при зберіганні, він цілком

30 може бути забезпечений комерційними багат шаровими оболонками з більш вираженими бар'єрними властивостями.

З точки зору споживача все ж таки краще, щоб харчовий виріб в оболонці мав всі характерні ознаки копченого м'ясного продукту або сиру, включаючи характерну кірочку на його поверхні, і зберігав при транспортуванні, дистрибуції та зберіганні свою масу краще, ніж, якби він був

40 упакований в оболонку з чистого (спів)поліаміду. Це гарантувало б швидкість висихання харчового продукту при зберіганні більш ніж в 16 разів нижчу, ніж в целюлозно-армованій оболонці. Таке співвідношення швидкостей висихання в целюлозно-армованій і поліамідній оболонці розкрито в патенті EP № 0797918.

Таким чином, в зараз зберігається потреба у багат шарових оболонках для харчових продуктів, які піддають копченню, здатних ефективно пропускати не тільки компоненти диму, але і пари води в умовах процесу копчення, і добре протистояти випаровуванню через неї води і летких ароматів упакованих в неї продуктів при їх транспортуванні, дистрибуції та зберіганні. Тобто, потрібно, щоб така оболонка мала паро- та димопроникність з більш сильною температурною залежністю, ніж відомі досі оболонки.

50 Крім того, досить бажано, щоб така оболонка в умовах зберігання, в тому числі при низьких температурах і низькій вологості, мала киснебар'єрні властивості.

Тому, завданням цього винаходу, в першому його аспекті, є створення оболонки для харчових продуктів, що піддаються копченню, здатної ефективно пропускати не тільки компоненти диму, але і пару води в умовах процесу копчення (копильної камери) і добре протистояти випаровуванню через неї води при транспортуванні, дистрибуції та зберіганні в ній

55 цих харчових продуктів.

Другим завданням цього винаходу є створення оболонки для ефективного копчення та зберігання харчових продуктів, що виготовляється з комерційно доступних і дешевих матеріалів.

Ще одним завданням в іншому аспекті даного винаходу є створення копченого харчового продукту у винайденій оболонці, причому цей копчений харчовий продукт являє собою ковбасу, сосиски, шинку або плавлений сир.

Розкриття винаходу

5 Терміни і позначення

Тут і в подальшому описі, включаючи формулу винаходу, якщо не зазначено інше, при описі складу знак «%» означає масову процентну частку, взяту від загальної маси композиції або суміші.

10 Також, в подальшому слова, що містять префікс в круглих дужках, використовуються для позначення понять, що одночасно включають поняття, що позначаються цим словом з цією префіксом і без неї. Наприклад, слово (спів)полімер означає одночасно полімер (гомополімер) і співполімер. Крім того, термін "співполімер", а також родинні терміни, наприклад, "співполіамід" і "співполіолефін" тут і далі має на увазі продукт співполімеризації двох і більше мономерів. З іншого боку, коротке позначення "ПА" може відноситися як до гомополіаміду, так і до

15 співполіаміду, наприклад, ПА 6 і ПА 6/66. В залежності від контексту терміни "полімер" і "полімерний" можуть недвозначно вживатися і у вузькому сенсі, як такі, що відносяться до гомополімерів, і в широкому – як такі, що відносяться до високомолекулярних речовин взагалі, а також до фрагментів їхніх молекул (наприклад, в контексті "полімерний ланцюг" або "полімерний сегмент").

20 Тут і в подальшому описі під терміном "полімерний матеріал" мається на увазі або "чистий" (тобто такий, що не містить добавок) (спів)полімер, або композиція, що містить даний (спів)полімер у переважних кількостях.

Під терміном "функціоналізований полімер" мається на увазі неполярний (спів)полімер, який має в своїй макромолекулі функціональні групи, здатні реагувати принаймні з однією з груп, таких як $-NH_2$, $-COOH$ і OH , забезпечуючи тим самим хімічне зв'язування між цим полімером і полярними полімерами, що містять перелічені групи (наприклад, ПА, ПВХ і т.п.). Перебуваючи в окремому шарі або в суміші з неполярними полімерами, такий полімер забезпечує адгезію з шарами з полярних полімерів, яка не виникає у відповідних полімерів без реакційно здатних груп. Крім того, такий полімер, як правило, має адгезію до інших неполярних полімерів, у

30 кращому варіанті, зі схожим основним ланцюгом, завдяки чому шар з такого полімеру може зв'язувати шари з полярних і неполярних полімерів.

Під терміном "переважно, вуглеводневий (спів)полімер" мається на увазі (спів)полімер, що містить у переважній сумарній молярній частці одиниці мономерів, що являють собою ненасичені вуглеводні, такі як α -олефіни, включаючи етилен, пропілен і т.д., а також дієни, стирол і т.п. Надалі такий вуглеводневий полімер скорочено позначається "ВП", а якщо він функціоналізований – "ФВП".

35 Під терміном "розчинний" мається на увазі продукт (зокрема, полімер), принаймні 95 % від загальної маси якого переходить у справжній або ліофільний колоїдний розчин у 50-кратному надлишку зазначеного розчинника і при зазначених умовах.

40 Терміни "водорозчинний" і "водонерозчинний" відносяться до поведінки полімерів і інших речовин відносно води при 20 °C.

Під терміном "високопроникний до пари води (спів)полімер" мається на увазі (спів)полімер, який характеризується коефіцієнтом проникності відносно водяної пари, вимірним за ASTM F-1770 при 37,8 °C і відносній вологості (ВВ) 100 %, що становить не менше 3×10^{-6} г/м добу Па (для 20-мікронної плівки з такого полімеру ШПВП \geq 995 г/м² добу). Таке мінімальне значення коефіцієнта паропроникності має, наприклад, ацетат пропіонат целюлози, з якого отримана плівка, що коптиться, описана в європейському патенті № 0920808, опубл. 09.06.1999. До високопроникних до пари води (спів)полімерів в силу своєї дуже високої вологоабсорбційної здатності (один з двох факторів коефіцієнта паропроникності) також відносяться і водорозчинні

50 полімери.

Шар оболонки, виконаний з високопроникного до пари води полімеру або полімерної суміші, що його містить, також позначається як "високопроникний до пари води" або "високо вологопроникний".

55 Позначення шарів оболонки "периферійний" або "граничний" і "серцевинний" або "центральний" відносяться відповідно до шарів, які мають поверхню, що межує з навколишнім середовищем, і до шарів, що межують тільки з іншими шарами оболонки. Позначення шарів "зовнішній" або "внутрішній" відносяться до периферійних шарів рукавної оболонки, які виходять на відповідну поверхню рукава.

Опис винаходу

В результаті ретельних і тривалих досліджень нами несподівано було виявлено, що в одному з аспектів винаходу його завдання вирішуються оболонкою для копчення і зберігання харчових продуктів, що являє собою багатошарову плівку, яка має

5 (i) принаймні один термопластичний поліамідовмісний шар (далі скорочено іменованій ПАШ) і,

(ii) принаймні один адгезивний шар (далі скорочено іменованій АШ), що містить функціоналізований, переважно, вуглеводневий (спів)полімер,

причому кожен з поліамідовмісних шарів виконаний зі складу, що містить а) від 5 до 95 % принаймні одного (спів)поліаміду і б) від 95 до 5 % принаймні одного полімеру, вибраного з переліку, що включає водонерозчинні високопроникні до пари води термопластичні (спів)полімери та водорозчинні (спів)полімери.

В іншому аспекті даного винаходу завдання вирішується копченим харчовим продуктом, який виготовлений і зберігається у винайденій оболонці, причому цей копчений харчовий продукт являє собою ковбасу, сосиску, шинку або плавлений сир.

15 Оболонка, що коптється, згідно з даним винаходом відрізняється здатністю утримувати всередині себе вологу упакованого в неї продукту при відносно низьких температурах. Цю здатність оболонка обов'язково має при температурі холодильної камери (зазвичай 6 °С і нижче), в більшості випадків вона її має при кімнатній температурі або навіть при більш високих температурах, однак при температурі термообробки (сушіння та/або копчення) ковбасного або сирного виробу така здатність обов'язково відсутня.

Здатність утримувати вологу при кімнатній температурі можна оцінити за величиною ШПВП, виміряною будь-яким стандартизованим методом при відповідних умовах, наприклад, за DIN 53122 при 23 °С та ВВ 85 %. Задовільне значення ШПВП для винайдені оболонки за цих умов становить не більше 100 г/м² добу.

25 З іншого боку, оболонка згідно з даним винаходом здатна добре пропускати вологу в умовах гарячого копчення, наприклад, при 80 °С. Для оцінки такої здатності стандартизованих методів не існує. Тому для моделювання поведінки винайдені оболонки в процесі копчення використовують метод, аналогічний методу "з осушувачем" (Desiccant Method) за ASTM E96, але здійснюваний в умовах, що моделюють умови термообробки (сушіння та/або копчення) ковбасних виробів. Метод полягає в тому, що зважена комірка з відомою площею отвору, в яку поміщено осушувач CaCl₂, який забезпечує практично нульову вологість, герметично ізолюється від навколишнього середовища випробовуваною плівкою і поміщається в кліматичну камеру з ВВ 50 % і температурою 38 °С. Через певний час комірку витягують з камери і повторно зважують. Виходячи зі зміни маси комірки, площі отвору, закритого плівкою, і часу випробування, обчислюється величина ШПВП. Модифікація методу полягає в тому, що кліматична камера підтримує ВВ 100 % (атмосфера в рівновазі з дистильованою водою) і температуру 80 °С. Краще, щоб величина ШПВП винайдені оболонки, виміряна в цих умовах, становила не менше 4000 г/м² добу, що, як буде показано нижче, явно перевищує виміряну в тих самих умовах паропроникність плівок зі звичайних комерційних (спів)поліамідів, таких як ПА 6 або ПА 6/66.

45 Заявлена оболонка відрізняється тим, що відношення W_{80}/W_6 , де W_{80} – масовтрати ковбасного виробу в цій оболонці при термообробці, що включає сушіння при 80 °С протягом 40 хвилин, а W_6 – масовтрати ковбасного виробу в тій самій оболонці при зберіганні при температурі 6 °С протягом 10 днів, у кращому варіанті становить не менше 0,6, краще не менше 0,7 і найкраще не менше 0,8. На відміну від кожного з членів відношення, саме воно не залежить від розміру та геометричних параметрів ковбасного виробу і може служити характеристикою оболонки. З наведених нижче прикладів видно, що за цим показником винайдені оболонка перевершує всі оболонки, раніше відомі з досягнутого рівня техніки.

Оболонка за даним винаходом зазвичай містить від 2 до 7 шарів і має загальну товщину від 15 до 50 мкм. При цьому краще, щоб товщина адгезивного шару становила 0,5-20 мкм.

50 (Спів)поліаміди поліамідовмісного шару, яким віддається перевага, являють собою ПА 46, ПА 6, ПА 66, ПА 9, ПА 12, ПА 4/6, ПА 46/6, ПА 6/66, ПА 6/66/12, а також їх суміші. Крім того, можуть бути використані (спів)поліаміди, які, переважно, містять в своїх макромолекулах залишки тих самих аліфатичних мономерів, з яких складаються перелічені вище (спів)поліаміди, але які додатково мають в своєму складі, в кількості не більше 15 % за масою, залишки хоча б одного з таких аліциклічних та/або ароматичних мономерів, як ізофорондіамін, ізофталева кислота, терефталева кислота, метаксилілендіамін і пара-ксилілендіамін. (Спів)поліаміди промислово виробляються цілою низкою компаній, наприклад, ПА 46 випускається компанією DSM (Нідерланди) під загальною торговою маркою Stanyl®. ПА 6, ПА 66, ПА 6/66 випускається 60 компаніями BASF, UBE (Німеччина), DSM (Нідерланди) під торговими марками Ultramid®,

Nylon® і Akulon® відповідно. Співполіамід (точніше терполіамід) 6/66/12 випускається компанією UBE (Німеччина) під торговою маркою Tegralex®. Співполіамід, переважно, синтезований з мономера ПА6 (капро-лактамі) і хоча б одного з перелічених вище аліциклічних і/або ароматичних мономерів комерційно виробляється, наприклад, компаніями Lanxess (Німеччина) і EMS-Chemie (Швейцарія) під маркою Durethane®.

Неполіамідні компоненти одного або більшої кількості ПАШ вибрані з водонерозчинних високопроникних до пари води термопластичних (спів)полімерів і водорозчинних (спів)полімерів.

Відповідні високопроникні до пари води термопластичні (спів)полімери можуть являти собою термопластичні складні ефіри целюлози, блок-співполімери поліаміду і простого аліфатичного (спів)полієфіру, блок-співполімери складного аліфатичного (спів)полієфіру і простого аліфатичного (спів)полієфіру, блок-співполімери поліуретану і простого аліфатичного (спів)полієфіру, причому повторювані структурні одиниці блоку простого аліфатичного (спів)полієфіру містять від 2 до 4 атомів вуглецю, а також їх суміші.

Блок-співполімери поліаміду і простого аліфатичного полієфіру (також скорочено позначаються ПЕБА) випускаються у промисловому масштабі, наприклад, компанією Arkema Inc. під загальною торговою маркою Pebax®.

Блок-співполімери складного та простого аліфатичного полієфіру промислово випускаються компанією DuPont de Nemours під маркою Hytrel® і компанією DSM Engineering (Нідерланди) під маркою Arnitel®.

Термопластичні поліуретани (ТПУ) з блоками простого аліфатичного (спів)полієфіру (головним чином термопластичні поліуретани (ТПУ)) промислово випускаються, наприклад, компанією Lubrizol Corp. під маркою Estane®. Термопластичні складні ефіри целюлози, в тому числі використаний в європейському патенті № 0920808 ацетат пропіонат целюлози, промислово випускаються, наприклад, компанією Eastman під марками Eastman® CA, Eastman® CAP і Eastman® CAB.

Водорозчинні (спів)полімери можуть являти собою полівінілхлорид, полівінілпіролідон, поліоксазолін, простий ефір целюлози, крохмаль, модифікований крохмаль, декстрин, а також їх суміші.

Водорозчинні полімерні матеріали, зокрема, вибираються відповідно до вимог патенту РФ № 2182107, тобто такі, які утворюють високодисперсну фазу в поліаміді.

(Спів)екструдований(і) ПАШ може(уть) також містити високо вологопроникні блок-співполімери поліаміду і простого аліфатичного полієфіру (також скорочено іменовані як ПЕБА) як принаймні третю складову, відмінну від поліаміду та перелічених неполіамідних компонентів. Такі блок-співполімери випускаються у промисловому масштабі, наприклад, компанією Arkema Inc. під загальною торговою маркою Pebax®.

З точки зору механічних властивостей оболонки краще, щоб хоча б в одному поліамідовмісному шарі водорозчинні (спів)полімери були присутні в кількості що не перевищує 50 %.

Під полівініловим спиртом маються на увазі водорозчинні продукти повного або неповного омилення полівінілацетату. ПВХ виробляється, наприклад, компанією Kuraray Co., Ltd., Nippon Gohsei (Японія) і ChangChun Group (Тайвань) під марками Mowiol®, Gohsenol® і PVA відповідно. ПВХ може використовуватися для екструзії як у формі поставки, так і після його модифікації, як це розкрито, наприклад, в патенті РФ № 2469541, опубл. 20.12.2012.

Полівінілпіролідон і водорозчинні співполімери вінілпіролідону (наприклад, з вінілацетату) виробляються, наприклад, компанією BASF SE (Німеччина) під маркою Kollidon®.

Поліоксазоліни різної молекулярної маси виробляються компанією Polymer Chemistry Innovations Inc. (США) під маркою Aquazol®.

Як простий ефір целюлози можна використовувати, наприклад, термопластичну метилцелюлозу, яку виробляє компанія Dow Chemical Co. (США) під маркою Methocel®.

Крохмалі, модифіковані крохмалі і декстрини промислово випускаються величезною кількістю підприємств.

Поліамідовмісні шари, які мають високу димо- та паропроникність у всьому діапазоні температур: від температури зберігання в холодильній камері до температури сушіння або копчення харчового продукту в оболонці, можуть бути, зокрема, виконані в зразковій відповідності до складів одношарових плівок, розкритих у вищезазначених патентах РФ № 2182107, патенті США № 8012552 та німецькому патенті № 10323417, і таких, що містять поліамід і блок-співполімери простого та складного полієфірів. Ці шари можуть також, переважно, складатися з суміші поліаміду і складного ефіру целюлози, як це розкрито в європейському патенті № 0920808. Крім того, якщо поліамідовмісний шар звернений до

зовнішньої поверхні рукава, він може додатково містити добавки (грубодисперсні наповнювачі), що забезпечують шорсткість і натуральний зовнішній вигляд оболонки відповідно до німецького патенту № 10320327, опубл. 02.12.2004.

5 Сумарна товщина поліамідовмісних шарів, як правило, становить від 40 до 98,5 % від загальної товщини винайденої оболонки.

Функціоналізований полімер (ФВП), що міститься (необов'язково разом з іншими полімерами) в адгезивному шарі винайденої плівки, може бути, зокрема, отриманий модифікацією, як правило, шляхом щеплення ВП одним або декількома ненасиченими функціональними мономерами, такими як ненасичені карбонові кислоти, аміди ненасичених карбонових кислот, гліцидиллові ефіри ненасичених карбонових кислот, ангідриди ненасичених карбонових кислот. Ці ВП можуть являти собою поліолефіни, такі як поліетилен високого тиску (далі – ПЕВТ), поліетилен низького тиску, лінійні співполімери етилену з α -олефінами, що містять від 3 до 12 атомів вуглецю, з переважним вмістом етилену мономера, співполімери етилену з переважним вмістом етиленового мономера з принаймні одним ненасиченим мономером, вибраним з переліку, що включає вінілацетат, (мет)акрилову кислоту, (мет)акрилати (складні ефіри), а також, стереорегулярний поліпропілен, співполімери пропілену з принаймні одним олефіном і, крім того, частково олефінові або неолефінові вуглеводневі (спів)полімери, такі як термопластичні еластomers, наприклад, стирол-бутадієн-стирольні блок-співполімери (СБС), стирол-ізопрен-стирольні блок-співполімери (СІС), стирол-етилен/бутен-стирольні блок-співполімери (СЕБС); каучуки, включаючи природні або синтетичні цис-поліізопрени, синтетичні полібутадієни з різною часткою транс- і цис-мономерних одиниць, бутадієн/стирольні випадкові співполімери, аморфні етилен/пропіленові випадкові співполімери, аморфні етилен/пропілен/дієнові випадкові співполімери; а також транс-поліізопрени у вигляді природної або синтетичної гутаперчі.

Крім того, функціоналізований полімер може являти собою продукти співполімеризації олефінів та/або інших ненасичених вуглеводнів з одним або декількома ненасиченими функціональними мономерами, такими як ненасичені карбонові кислоти, гліцидиллові ефіри ненасичених карбонових кислот, ангідриди ненасичених карбонових кислот, а також, за необхідності, з такими мономерами як вінілові складні ефіри, ефіри ненасичених карбонових кислот, аміди ненасичених карбонових кислот.

Оболонка за даним винаходом у кращому варіанті містить в своєму адгезивному шарі не менше 15 % вищезгаданого функціоналізованого, переважно, вуглеводневого (спів)полімеру або суміші декількох таких (спів)полімерів.

Зокрема, адгезивний шар може бути виготовлений з чистого функціоналізованого, переважно, вуглеводневого полімеру і зовсім не містити інших компонентів.

В іншому варіанті здійснення крім функціоналізованих, переважно, вуглеводневих (спів)полімерів цей шар містить один або декілька інших термопластичних нефункціоналізованих (спів)полімерів та/або одну або декілька низькомолекулярних органічних речовин (надалі – НР) з молекулярною масою нижче 10 кДа. Залежно від вмісту залишків функціональних мономерів у ФВП можливе введення різних кількостей цих компонентів при загальному вмісті, що не перевищує 85 %, без істотної втрати адгезивних властивостей цього шару.

Як нефункціоналізовані термопластичні полімери в цьому шарі можуть бути використані, наприклад, ВП, перелічені вище серед тих, які піддаються модифікації щепленням з отриманням ФВП, крім тих, які містять мономерні залишки (мет)акрилової кислоти та/або гліцидил(мет)акрилати. Часткова заміна ФВП на ВП є економічно доцільною, оскільки ВП, як правило, набагато дешевші від своїх функціоналізованих аналогів.

Крім того, можуть використовуватися термопластичні гетероланцюгові (спів)полімери із загальною молекулярною масою більше 10 кДа, що містять полі/олігомерні гомополімерні ланцюги хоча б одного полімеру, такого як гомополімер етиленоксиду або поліетиленоксид (в промисловості прийнято ці продукти позначати як "поліетиленгліколь" або ПЕГ, якщо їх $MM < 60$ кДа, і як "поліетиленоксид" або ПЕО, якщо $MM > 60$ кДа), політетрагідрофуран (що також позначається, як ПТГФ), полі-1,4-бутиленгліколь (він же полі-1,4-бутандіол, політетраметиленгліколь, ПТМГ), полі/оліго- ϵ -капролактон (ПКЛ).

Такі гетероланцюгові (спів)полімери можуть належати або до гомополімерів етиленоксиду, тетрагідрофурану (тетраметиленгліколю) або ϵ -капролактону, або до блок-співполімерів, що містять блоки хоча б двох з трьох перелічених гомополімерів, або до блок-співполімерів, які додатково містять блоки поліамідів, складних поліефірів або поліуретанів, таких як, наприклад, ті, що описані вище як високопроникні до пари води термопластичні блок-співполімери в складі

поліамідовмісного шару, і, крім того, до них може відноситися ПЕБА, але у всіх випадках їхня молекулярна маса повинна бути більше 10 кДа.

5 НР в складі адгезивного шару може являти собою гідрофобну нерозчинну у воді індивідуальну органічну сполуку з молекулярною масою приблизно 100-10000 Да або суміш таких сполук. Краще, щоб такі сполуки мали в складі своїх молекул принаймні один лінійний вуглеводневий ланцюг довжиною не менше 7 атомів вуглецю. Також краще, щоб такі сполуки мали температуру кипіння при нормальному тиску вище 230 °С.

10 Такі НР включають нормальні або розгалужені вуглеводні (алкани) з числом атомів вуглецю не менше 15, нафтові або озокеритові парафіни, природні воски, синтетичні воски, аліфатичні спирти з числом атомів вуглецю не менше 11, лінійні жирні кислоти з числом атомів вуглецю не менше 8, синтетичні ефіри жирних кислот, синтетичні аміди жирних кислот, моногліцериди жирних кислот, дигліцериди жирних кислот, тригліцериди жирних кислот, в тому числі, рослинні олії, тваринні жири, а також будь-які суміші цих компонентів.

15 Крім того, НР може бути вибрана з лінійних або слабо розгалужених (спів)олігомерів з молекулярною масою менше 10 кДа, краще з лінійних гомоолігомерів ПЕГ, ПТГФ або ПКЛ, а також з відносно низькомолекулярних блок-(спів)олігомерів типу ПТГФ-ПКЛ, або ПТГФ-ПЕГ, або ПКЛ-ПЕГ з молекулярною масою менше 10 кДа. Такі НР можуть використовуватися індивідуально, в суміші одна з одною та/або з вищепереліченими гідрофобними НР.

20 При конкретному виборі компонентів адгезивного шару бажано враховувати нижченаведені міркування.

Відомо, що температурна залежність коефіцієнта паропроникності P описується законом Арреніуса

$$P = e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

25 де R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, E_p – енергія активації проникності, причому $E_p = E_d + \Delta H_s$, де E_d і ΔH_s відповідно енергія активації дифузії та ентальпія абсорбції.

30 Величина E_d пов'язана з подоланням молекулою дифундуючої речовини (води) енергетичних бар'єрів при проходженні крізь матеріал і завжди позитивна і особливо велика для склоподібних полімерів із "замороженими" ланцюгами, тоді як величина ΔH_s являє собою, по суті, енергетичний виграш тієї самої молекули при переході з газу (або пари) в конденсовану фазу і завжди негативна. Оскільки абсорбція парів води гідрофобними полімерами дає набагато менший енергетичний виграш, ніж гідрофільними, величина E_p для них істотно вища, і, отже, величина P для них характеризується більш швидким зростанням зі збільшенням температури.

35 Тому, у винайденій плівці, в загальному випадку, адгезивний шар при підходящій товщині може, переважно, складатися з будь-якого гідрофобного полімеру. Проте, для досягнення найкращих результатів відповідно до завдань цього винаходу краще, щоб температурна залежність паропроникності плівки в діапазоні від 6 до 80 °С була сильнішою, ніж це передбачає закон Арреніуса. При цьому краще, щоб матеріал адгезивного шару характеризувався принаймні частковим плавленням принаймні однієї з присутніх в ньому кристалічних фаз, в діапазоні від 6 до 80 °С, причому краще, щоб загальний вміст його кристалічних фаз при 80 °С становив не більше 20 % від їх вмісту при 6 °С.

40 Відомо, що кристали практично не беруть участі в процесах дифузії та абсорбції. З цієї причини чисто кристалічні матеріали, типу металів або кераміки, при тих самих температурах характеризуються набагато меншими значеннями проникності, ніж полімери, які мають безперервну аморфну фазу і вкраплення кристалітів. Також це означає, що перетворення кристалічної фази в аморфну, яке відбувається при плавленні, має супроводжуватися різким зниженням величини E_d і стрибком проникності.

45 Кристалічні фази, що плавляться в зазначеному діапазоні, можуть бути утворені одним або декількома з перелічених вище компонентів адгезивного шару, тобто ФВП, ВП, гетероланцюговим полімером або НР.

50 Необхідно мати на увазі, що найбільш поширені ВП – співполімери олефінів, наприклад етилену, на відміну від гомополімерів можуть плавитися в діапазоні температур від 6 до 80 °С, але мають знижений, у порівнянні з цими гомополімерами, ступінь кристалічності, що обумовлює менш виражені стрибки проникності при їх плавленні. Тому доцільним є введення до складу цього шару таких гідрофобних органічних низькомолекулярних речовин, які кристалізуються практично повністю нижче температури термообробки харчового виробу в оболонці і практично не містять обов'язкової для полімерів аморфної фази в умовах його зберігання.

Додавання таких гідрофобних НР є ще більш доцільним, якщо полімерна основа адгезивного шару, переважно, складається з полімерів, що не кристалізуються, наприклад, каучуку або їх блок-співполімерів, таких як, наприклад, СБС. Бутадієнові каучуки і СБС-еластомери, в залежності від вмісту в ланцюгу полібутадієнового блоку транс-ізомерних залишків, в зазначеному діапазоні температур можуть бути напівкристалічними, з температурами плавлення, характерними для каучуків (до 80 °С) і для СБС (45-60 °С), або майже аморфними. У будь-якому випадку корисним, а в останньому – вельми доцільним, є введення до складу адгезивного шару гідрофобної НР. Відомо, що подібні речовини, наприклад парафіни, будучи введеними як добавки в термопластичні еластомери типу СБС (патент США № 5106677, опубл. 21.04.1992) та поліолефіни (патент США № 5155160, опубл. 13.10.1992), здатні істотно знизити ШПВП відповідних плівок при кімнатній або більш низьких температурах.

Добавка НР є доцільною навіть в тих випадках, коли полімери, що містяться в адгезивному шарі, мають відносно високий ступінь кристалічності і утворюють кристали, що плавляться у потрібному діапазоні температур. До таких полімерів відноситься, наприклад, природна або синтетична гутаперча, яка на відміну від свого цис-ізомера – ізопренового каучуку, являє собою полімер, що кристалізується, з температурою плавлення 64-74 °С і ступенем кристалічності до 60 % і, тому, є особливо корисним компонентом оболонки за даним винаходом.

Гідрофобні НР у кращому варіанті також вибирають так, щоб вони плавилися в згаданому діапазоні температур, наприклад серед n-алканів з числом атомів вуглецю 15-40 або насичених лінійних жирних кислот з числом атомів вуглецю 8-24, або лінійних жирних спиртів з числом атомів вуглецю 11-31.

Якщо адгезивний шар отримано в процесі співекструзії, краще, щоб присутні в ньому НР мали вміст від 3 до 30 %, краще – від 5 до 25 %. Якщо цей шар наноситься на готову оболонку у вигляді покриття, присутні в ньому НР можуть бути в кількості від 30 до 85 %.

У кращому варіанті здійснення даного винаходу адгезивний шар містить полімери, що складаються з лінійних або слабозгалужених (типу ПЕВТ) макромолекул, і ці полімери являють собою звичайні комерційні продукти. Коли такі полімери плавляться в зазначеному діапазоні температур, товщина адгезивного шару може варіюватися від 0,5 до 20 мкм.

Якщо ж полімерний матеріал, що складає адгезивний шар, в основному плавиться при температурах вище 80 °С, то щоб забезпечити необхідний рівень проникності в умовах копчення, його слід робити якомога більш тонким, краще товщиною в 0,5-1,5 мкм.

Діапазон плавлення присутніх в цьому адгезивному шарі або будь-яких інших шарах кристалічних фаз може бути визначений методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Також корисно враховувати, що через можливу сумісність компонентів і викликані цим ефекти температурної депресії, вся область існування кристалічної фази може бути помітно вужчою, ніж це впливає з простого накладення діапазонів плавлення компонентів.

Краще, щоб визначена методом ДСК пікова температура плавлення полімерних компонентів цього шару була не вище 80 °С, при цьому невелика частина кристалів полімеру може залишатися нерозплавленою. Пікова температура плавлення одного з полімерних компонентів може перевищувати 80 °С, однак в цьому випадку краще, щоб вміст такого компонента не перевищував 20 %.

Полімерні компоненти, як правило, містять аморфну фазу і мають різний ступінь кристалічності в залежності від складу і структури полімеру та температурно-механічної передісторії. Крім того, ступінь кристалічності змінюється в залежності від температури в досить широкому температурному діапазоні (діапазоні плавлення). Діапазон плавлення полімерів, крім того, як правило, зміщується в зону більш низьких температур в присутності сумісних з ними низькомолекулярних речовин. Менш виражена температурна депресія спостерігається при додаванні сумісних полімерів. З іншого боку, введення навіть значних кількостей сумісних полімерів слабо впливає на температуру плавлення низькомолекулярних речовин. У будь-якому випадку краще підібрати склад адгезивного шару таким чином, щоб залишковий сумарний вміст кристалічної фази в його матеріалі при 80 °С становив не більше 20 % від вмісту при 6 °С. При цьому краще, щоб адгезивний шар при 6 °С містив від 10 до 80 % кристалічної фази, а при 80 °С – 0 %.

Низькомолекулярні складові матеріалу адгезивного шару, якщо вони там присутні, переважно, плавляться до 80 °С. Якщо такі речовини характеризуються високою чистотою, вони плавляться в дуже вузькому діапазоні температур. Якщо ці речовини є сумішами, діапазон їх плавлення може бути широким. В такому випадку невелика фракція цих сумішей, краще не більше 10 %, а ще краще не більше 5 %, може плавитися при температурі нижче 6 °С.

Аналогічним чином, (спів)полімери алкіленоксидів і полі-ε-капролактони, а також їх блок-співполімери в складі адгезивного шару у кращому варіанті теж вибираються таким чином, щоб

вони зазнавали фазового переходу плавлення в діапазоні температур від 6 до 80 °С. Цій умові задовольняють, наприклад, гомополімери етиленгліколю (поліетиленоксиду) з молекулярною масою не менше 0,6 кДа ($T_{пл}$ від 20 до 60 °С), тетраметиленгліколю з молекулярною масою не менше 0,6 кДа ($T_{пл}$ від 17 до 60 °С), високомолекулярний ізотактичний поліпропіленгліколь ($T_{пл}$ до 75 °С) та полі-ε-капролактон з молекулярною масою не нижче 0,55 кДа ($T_{пл}$ від 18 до 60 °С). Потрібно мати на увазі, що кристалічні фази, утворені ланцюгами цих самих полімерів в складі блок-співполімерів, мають більш низькі температури плавлення, ніж відповідні вільні продукти такої самої молекулярної маси.

У блок-співполімерах "плавлення" в згаданому діапазоні не супроводжується переходом полімеру в цілому в рідкий стан, оскільки при таких низьких температурах воно може бути обумовлено розпадом кристалів тільки більш легкоплавких блоків (спів)поліалкіленоксидів або ПКЛ при збереженні кристалічної або склоподібної фази "жорстких" блоків.

НР і полімери, які мають хоча б одну кінцеву групу OH, NHR (де R – вуглеводневий радикал) або NH₂, можуть утворювати при змішуванні з ФВП щеплені або частково зшиті структури, які забезпечують хорошу сумісність з ФВП і ВП при змішуванні.

Всі відповідні компоненти адгезивного шару можна знайти серед комерційно доступних і відносно дешевих продуктів.

Щеплені малеїновим ангідридом лінійні співполімери етилену з α-олефінами та співполімери етилену з вінілацетатом промислово виробляються цілою низкою компаній, наприклад, DuPont de Nemours під торговими марками Bynel® і Fusabond® (концентрат з високим ступенем щеплення), Arkema Inc. під маркою Orevac®, Dow Chemical Co. під маркою Amplify® (концентрат) і т.п.

Продукти щеплення малеїновим ангідридом стирол-етилен-бутадієнстирольного термопластичного еластомеру промислово виробляються, наприклад, компанією Kraton Polymers U.S. LLC (США) під маркою Kraton® FG.

Співполімери етилену і (мет)акрилової кислоти промислово виробляються, наприклад, компанією DuPont de Nemours під маркою Nucrel®, співполімери (терполімери) етилену, вінілацетату і малеїнового ангідриду – компанією Arkema Inc. під маркою Orevac®. Співполімер (терполімер) етилену, метилакрилату і гліцидилового ефіру акрилової кислоти (гліцидилакрилату), який також має хорошу адгезію до поліамідів, виробляється, наприклад, компанією Arkema Inc. під марками Lotader® AX8900, AX8920 і AX8940, а терполімер етилену, етилакрилату і малеїнового ангідриду виробляється нею ж під марками Lotader® 7500, 5500, 4700 і 4720.

Наприклад, адгезивний шар (АШ) може бути цілком виконаний з адгезивного термопластичного матеріалу, у кращому варіанті такого, який відповідає вимозі щодо діапазону його плавлення, такого як, наприклад, Amplify® TY1052H ($T_{пл}$ приблизно 63 °С), Orevac® 18211 ($T_{пл}$ приблизно 75 °С), Bynel® E418 ($T_{пл}$ приблизно 74 °С) або Fusabond® C190 ($T_{пл}$ приблизно 71 °С).

Серед марок промислових термопластичних ВП можна легко знайти такі, які також плавяться при нижче 80 °С, краще – в діапазоні від 40 до 75 °С. Це, наприклад, співполімери етилену і вінілацетату, такі як продукти компаній Arkema-Evatane® 28-05 ($T_{пл}$ приблизно 72 °С) або DuPont-Elvax® 3182 ($T_{пл}$ приблизно 73 °С) і Elvax® CM 3326 ($T_{пл}$ приблизно 60 °С), співполімери етилену і α-олефінів (пластомери) Affinity® EG 8150G ($T_{пл}$ приблизно 55 °С) та ін. від Dow Elastomers або Exact® Plastomer 5062 ($T_{пл}$ приблизно 43 °С) від Exxon Mobile.

Транс-1,4-поліізопрен (синтетична гутаперча) доступний, наприклад, під маркою TP-301 ($T_{пл}$ приблизно 67 °С), виробництва компанії Kuraray Co.

Немодифіковані, переважно, аморфні, частково олефінові або неолефінові вуглеводневі (спів)полімери такі, як СБС, СІС, СЕБС і деякі синтетичні каучуки доступні, наприклад, під загальною маркою Kraton® від компанії Kraton Polymers US LLC.

Водорозчинні поліетиленгліколи з молекулярною масою приблизно 0,2-35 кДа, що мають кінцеві гідроксильні групи, виробляються, наприклад, компанією Clariant AG (Швейцарія) під загальною назвою PEG®. Компанія Dow Chemical Co. також виробляє поліетиленгліколи під маркою Carbowax® і поліетиленоксиди – полімери тієї самої будови, але з молекулярною масою 100 кДа і вище, під маркою Polyox®. (Спів)полімери алкіленоксидів (переважно, етиленоксиду і пропіленоксиду) з однією або двома кінцевими аміногрупами виробляються Huntsman Corporation під загальною маркою Jeffamine®. Політетраметиленгліколи з молекулярною масою до 2 кДа (також іменовані як політетрагідрофурані) виробляються, наприклад, компанією BASF SE (Німеччина) під маркою PolyTHF®. Компанія Perstorp під загальною маркою Sara® промислово випускає полі-ε-капролактони як олігомерні з молекулярною масою від 0,4 до 8 кДа, так і термопластичні з молекулярною масою від 10 до 80 кДа. Вона ж продає і блок-

співполімери типу ПТГФ-ПКЛ під маркою Сара® 7201А. Компанія Lubrizol Corp. промислово випускає ТПУ з блоками полі-ε-капролактону під маркою Pearlthane®.

Гідрофобні НР такі, як парафіни, воски та ліпіди, виробляються величезною кількістю компаній.

5 Крім перелічених вище обов'язкових шарів винайдена оболонка може мати хоча б один додатковий полімерний шар (ДШ), що не містить ФВП і (спів)поліаміди, виключаючи випадки, коли вказаний шар застосовується як покриття, отримане з розчину. У будь-якому випадку цей шар може містити (у висушеному стані) не більше 50 % водорозчинного співполіаміду, зазвичай непридатного для термопластичної переробки.

10 Матеріали для додаткового шару або шарів у кращому варіанті підбираються таким чином, щоб він або мав високу паропроникність, наростаючу з ростом температури за законом Арреніуса в усьому діапазоні температур від 6° до 80 °С, або, у кращому варіанті, зазнавав стрибка паропроникності в цьому ж діапазоні за рахунок плавлення присутніх в ньому кристалічних фаз. В останньому випадку такий шар може посилити або навіть забезпечити бажаний ефект зміни паропроникності, обумовлений, крім того, фазовими переходами

15 плавлення в адгезивному шарі. При цьому всі кращі варіанти, згадані при описі адгезивного шару і що стосуються вмісту кристалічної фази при 6 і 80 °С, також відносяться і до цього додаткового шару.

20 Відповідно до даного винаходу додатковий шар може бути виконаний в двох різних варіантах.

Додатковий шар першого типу (далі – ДШ₁) співекструдовано з одного або декількох вищеописаних нефункціоналізованих ВП і у кращому варіанті межує хоча б з одним адгезивним шаром. Такий шар також може містити вищеописані гідрофобні НР, використовувані в адгезивному шарі, наприклад, такі як парафіни, воски тощо. ВП також краще вибирати з точки зору наявності у них фазового переходу в згаданому діапазоні температур, з тим, щоб виконані з них додаткові шари зазнавали необхідного стрибка паропроникності. Краще, щоб товщина цього шару (або шарів) становила не більше 10 % від загальної товщини винайденої оболонки.

Додатковий шар другого типу (далі ДШ₂) у кращому варіанті виконано з хоча б одного з таких компонентів, як складні ефіри целюлози, термопластичний полі-ε-капролактон, водорозчинні (спів)полімери, включаючи полівініловий спирт, полівінілпіролідон, поліетиленоксид, прості ефіри целюлози, а також блок-співполімери, що мають жорсткі блоки з поліамідів, складних поліефірів або поліуретанів, і гнучкі блоки з простих аліфатичних поліефірів (зокрема, з поліетиленоксиду з молекулярною масою більше 10 кДа), полі-ε-капролактондіолу або полісилоксанів, або будь-якої суміші перелічених компонентів. Краще, щоб товщина цього шару (або шарів) становила не більше 40 % від загальної товщини винайденої оболонки, оскільки його компоненти не мають досить хороших характеристик міцності. Оскільки перелічені компоненти зазвичай мають прийнятну адгезію до поліамідів, такий додатковий шар або шари можуть розташовуватися у будь-якому положенні послідовності шарів, що утворюють оболонку. Крім того, додатковий шар може бути виконаний з неармованої або армованої волоконм віскози. В цьому випадку в силу неможливості застосування методу співекструзії, такий додатковий шар завжди розташовується на периферії шарової структури оболонки.

Перманентно висока паропроникність з відносно слабкою Арреніусовською температурною залежністю є типовою для целюлози, складних ефірів целюлози, ПВС, а також для перелічених блок-співполімерів, якщо гнучкі блоки, що містяться в них, не здатні кристалізуватися в принципі, як, наприклад, ланцюги атактичного поліпропіленгліколю або полісилоксану, або хоча б не здатні кристалізуватися в згаданому температурному діапазоні, як занадто короткі ланцюги ПЕО, ПТГФ або ПКЛ.

50 Стрибок проникності у потрібному діапазоні, пов'язаний з плавленням кристалічної фази, утвореної гнучкими блоками, є характерним для блок-співполімерів тих самих типів при достатній довжині тих самих блоків ПЕО, ПТГФ або ПКЛ.

Перелічені водорозчинні полімери, а також гомополімерний ПКЛ у кращому варіанті використовують в суміші з вищепереліченими високопроникними до пари води полімерами, при переважній масовій частці останніх, і вводять для збільшення паропроникності шару.

55 Температурна поведінка ПЕО, ПТГФ і ПКЛ та їх блоків, що кристалізуються, також обговорювалася вище.

Необхідно відзначити, що міркування щодо паропроникності додаткового шару можуть також відноситися і до поліамідовмісного шару. Хоча зазвичай такий шар (або шари) характеризується перманентно високою паропроникністю, можливі варіанти здійснення, коли паропроникність шару через плавлення присутніх в ньому матеріалів зазнає стрибка в

згаданому діапазоні температур. Таке відбувається, наприклад, коли цей шар містить великі кількості вищезазначених блок-співполімерів з легкоплавкими ПЕО, ПКЛ, ПТГФ блоками, наприклад блок-співполімери з простих та складних (спів)полієфірів (таких як Arnitel®, Hytrel® та ін.). Схожі блок-співполімери також можна вибрати з ПЕБА, за умови що у (спів)екструдованому ПАШ присутній хоча б один з вищеперелічених неполіамідних компонентів.

Таким чином, поліамідовмісний шар також може вносити вклад у бажаний ефект змінення паропроникності, обумовлений фазовими переходами плавлення в адгезивному та/або додатковому шарі.

Крім того, будь-який з шарів винайденої оболонки може містити в загальній кількості, що не перевищує 15 %, такі добавки як зшиваючі агенти, антиоксиданти, пластифікатори, пігменти, барвники, армуючі добавки, матуючі добавки, агенти ковзання, високодисперсні і грубодисперсні наповнювачі, антиблокуючі агенти тощо.

Що стосується структури винайденої оболонки, тобто послідовності її шарів і вибору їх конкретного складу, то вона може варіюватися в залежності від її передбачуваного призначення.

Шар кожного з вищеописаних типів може бути периферійним, тобто бути зверненим до вмісту оболонки або до навколишнього середовища, або серцевинним, тобто бути оточеним іншими шарами.

Наприклад, якщо потрібен надійний захист упакованого продукту від псування в результаті окислювальних процесів, оболонка повинна мати, крім вищеописаного комплексу властивостей, хороші киснебар'єрні характеристики, принаймні в умовах зберігання. У цьому випадку краще, щоб як зовнішній, звернений до атмосфери шар рукава, використовувався ПАШ із суміші типу ПА/ПВС або ПА/ПВП.

При цьому краще, щоб цей ПАШ мав максимальну товщину. Завдяки тому, що в такій оболонці вологобар'єрні в умовах зберігання шари типу АШ та/або ДШ₁ розташовані ближче до вологого фаршу, вони не дозволяють молекулам води з вологого вмісту потрапляти у зовнішній ПАШ (звернений до відносно сухого повітря), який містить вищезгадані водорозчинні полімери, які мають чудові киснебар'єрні властивості саме в сухому вигляді і додають ці властивості шару в цілому. Таким чином, дане втілення винайденої оболонки в умовах належного зберігання (тобто при низькій ВВ) має при однаковій товщині кращі киснебар'єрні властивості у порівнянні з одношаровими оболонками, що коптяться, описаними в патенті РФ № 2182107, і у порівнянні з багатшаровими оболонками з поліамідним шаром в якості кисневого бар'єру, розкритими, наприклад, в патенті Німеччини № 4017046, опубл. 28.11.91.

Якщо кисневий бар'єр не настільки важливий, наприклад, передбачається упаковка продукту, який не містить жиру, що легко гі

ркне, або містить достатню кількість антиоксиданту, то як зовнішній, звернений до атмосфери шар рукава може використовуватися АШ або ДШ₁.

Матеріал внутрішнього шару, який контактує з харчовим вмістом, вибирається, головним чином, виходячи з необхідних адгезивних властивостей оболонки по відношенню до вмісту. Наприклад, якщо потрібно слабка адгезія оболонки до ковбасного фаршу або сиру, то як внутрішній шар може бути обраний ПАШ шар з суміші типу ПА/ПВС або ДШ₁.

Якщо потрібна помірна адгезія оболонки до вмісту, то як внутрішній шар може бути використаний АШ.

Якщо потрібна сильна адгезія оболонки до вмісту, як матеріал внутрішнього шару можна використовувати суміш типу ПА/ПВП або суміш поліаміду з будь-яким вищеописаним високопроникним до пари води блок-співполімером, або з термопластичним складним ефіром целюлози, або будь-який шар типу ДШ₂, який не містить ПВС, або шар на основі віскози.

У разі, якщо оболонка має три і більше шарів, то один з серцевинних шарів може бути адгезивним шаром. При цьому як периферійні шари можуть використовуватися як поліамідовмісні шари, так і додаткові шари: обидва шари поліамідовмісні, один шар поліамідовмісний, а другий – додатковий, а якщо число шарів більше трьох – обидва шари можуть бути додатковими (при цьому поліамідовмісний шар – серцевинний). Крім того, хоча б один з периферійних шарів може бути адгезивним шаром.

Винайдена оболонка може цілком виготовлятися методом співекструзії з розплаву з використанням комерційних продуктів у вигляді гранул як компонентів. При цьому деякі компоненти шарів, такі як суміші полімерів з НР, можуть бути заздалегідь отримані перемішуванням у відповідному пристрої для змішування полімерних композицій, наприклад, у двошнековому екструдері, з подальшою грануляцією. Оболонка може бути виконана у вигляді рукавної або плоскої плівки, бути неорієнтованою, одновісно-орієнтованою або двовісно-

орієнтованою, і при необхідності, термофіксованою. У кращому варіанті, ця оболонка виготовляється у вигляді рукавної плівки або методом екструзії роздувного формування, або за технологією "потрійного мішура", що включає як основні стадії співекструзію з розплаву т.зв. первинного рукава (перший мішур), його подальше орієнтаційне витягування роздуванням (другий мішур) і термофіксацію у вигляді роздутого рукава (третій мішур) з одночасною частковою релаксацією плівки в одному або обох напрямках.

Крім того, можливе отримання винайденої плівки таким способом, коли на оболонку, яка містить один або кілька співекстурованих шарів, наносять АШ, ПАШ або ДШ шар(и) у вигляді покриття. В цьому випадку композиція АШ може мати високий (і навіть переважний) вміст НР, температуру плавлення, яка лише ненабагато перевищує кімнатну (35-50 °С), і порівняно невисоку в'язкість в розплаві. Композиція АШ може мати температуру плавлення навіть нижче кімнатної (але вище 6 °С), якщо вона, безпосередньо після нанесення, піддається хімічній зшивці під впливом ультрафіолетового (при введенні в композицію УФ-ініціаторів) або рентгенівського або γ-випромінювання або пучків швидких електронів. Крім того, ця композиція може включати добавки, здатні швидко хімічно зшивати полімерні компоненти при нагріванні, яке слідує за нанесенням, наприклад сірки, яка вулканізує каучуки і гутаперчу, або епоксидовмісних добавок, таких як епоксидована рослинна олія або біс фенол А, що реагують при нагріванні з малеїнезованими полімерами, даючи зшиті структури.

АШ з більш високою температурою плавлення може бути нанесений на кожну зі сторін плоско складеної рукавної оболонки, наприклад, методом екструзійного покриття, а з більш низькою (нижче кімнатної) – наприклад, одним з методів глибокого ротаційного друку. В останньому випадку можна підібрати склад шару таким чином, щоб він тверднув при нагріванні або при УФ-опроміненні. Крім того, отверділий або неотверділий АШ може бути перекритий шаром з механічно міцнішого, але високопроникного до пари води матеріалу, нанесеного з розчину у відповідному розчиннику також методом глибокого ротаційного друку або будь-яким іншим методом.

АШ, отриманий у вигляді покриття на (спів)екстурованій оболонці, може виявитися внутрішнім шаром рукава, зверненим до вмісту оболонки, якщо оболонку з покриттям піддати гофруванню, а потім вивернути навиворіт отриману гофроляльку.

Далі, незалежно від того, чи перебуває цей шар зовні або всередині рукава, якщо він не затвердів, в оболонку може бути доданий ще один високопроникний до пари води шар, способом, описаним в патенті США № 8226457, опубл. 24.07.2012, який розкриває технологію неспівекструзійного з'єднання рукавних шарів з різних матеріалів. Для цього використовуються дві готові рукавні оболонки, одна з яких береться у вигляді рулону, а інша – у вигляді гофроляльки, які з'єднуються між собою в результаті введення однієї (рулонної) в іншу (гофровану) оболонку і роздування внутрішньої оболонки повітрям, після чого отримана композиційна оболонка гофрується. Ця запатентована технологія як така не призначена для використання адгезиву між оболонками.

Додатковий високопроникний до пари води шар такої композиційної оболонки за даним винаходом у кращому варіанті виготовляється з віскози, неармованої або армованої волокнами целюлози. Якщо віскозний шар бажано помістити зовні рукава, можна використовувати комерційну віскозну оболонку у вигляді гофроляльки, а винайдену оболонку з зовнішнім покриттям – у вигляді рулону, якщо всередині, то навпаки – віскозну оболонку – у вигляді рулону, а винайдену оболонку – у вигляді гофроляльки з внутрішнім покриттям. В обох випадках АШ може забезпечити адгезію між з'єднаними оболонками. Використання віскози як матеріалу внутрішнього або зовнішнього шару винайденої оболонки дозволяє ефективно утримувати на тій чи іншій поверхні плівки ароматні і барвні компоненти, що вельми корисно, якщо для копчення застосовується технологія попередньої обробки оболонки рідким димом. Зокрема, оболонка на основі віскози може бути одразу екстурдована з суміші віскози і рідкого диму, як це розкрито в патенті США № 6299917, опубл. 09. 10.2001, і у кращому варіанті використана як внутрішній шар композиційної оболонки за даним винаходом.

У разі, якщо (спів)екстуровані шари оболонки мають вигляд плоскої плівки, шар з віскози може бути приєднаний до цієї плівки методами звичайного ламінування, причому для склеювання плівок у кращому варіанті використовується адгезивний шар даного винаходу, який був співекстурований або попередньо нанесений у вигляді покриття.

У кращих варіантах здійснення винаходу оболонка являє собою рукавну плівку, проте вона також може виготовлятися у вигляді змотаного в рулон плоского протяжного листа для використання як пакувального матеріалу в пакувальних машинах вертикального або горизонтального типу. У цьому випадку краще, щоб периферійні шари оболонки були виконані, переважно, з термозварюваних матеріалів таких, як, наприклад ПЕБА або блок-співполімерів

складних і простих ефірів. Отримання таких плоских листів може здійснюватися, наприклад, шляхом розрізання попередньо отриманої рукавної оболонки в поздовжньому напрямку або шляхом плоскощільної екструзії, за необхідності, з подальшим витягуванням в одному або

5 В нижченаведених прикладах, наведених виключно як ілюстрації винаходу, але які аж ніяк не обмежують обсяг домагань, що визначаються формулою цього винаходу, розкриті кращі варіанти його здійснення.

Приклади

Матеріали та позначення, застосовувані у прикладах.

10 Поліаміди

ПА – напівкристалічний поліамід 6 з температурою плавлення 220 °C і густиною приблизно 1,14 г/см³ – марка Ultramid® B3 (виробництво компанії BASF).

спПА1 – напівкристалічний співполіамід 6/66 (вміст мономера ПА 66 приблизно 15 %) з температурою плавлення 195 °C і густиною приблизно 1,13 г/см³ – марка Ultramid® C33 (виробництво компанії BASF).

15 спПА2 – напівкристалічний спирторозчинний співполіамід 6/66 за ОСТ 6-05-438-93 (вміст мономера ПА 66 приблизно 40 %) з температурою плавлення 160 °C і густиною приблизно 1,12 г/см³, – марка ПА 6/66-3 (виробництво компанії "ООО Анід", Єкатеринбург, Росія).

Гідрофільні полімери

20 ПВС – полівініловий спирт зі ступенем гідролізу приблизно 74 % і в'язкістю 2 %-ого водного розчину приблизно 5 сП – марка ВС-05 (виробництво компанії ChangChun Group).

ПЕБА1 і ПЕБА2 – блок-співполімер поліаміду і полігліколю – марка Pebax® MV3000 і Pebax® MH1657 (виробництво компанії Arkema) відповідно.

Полімерні адгезиви

25 Ма-СЕВА – модифікований малеїновим ангідридом співполімер етилену та вінілацетату з температурою плавлення приблизно 75 °C – марка Orevac® 18211 (виробництво компанії Arkema).

Ма-ЛПЕНП1 – малеїнезований лінійний поліетилен низької густини, полімерний концентрований адгезив з температурою плавлення приблизно 62 °C – марка Amplify® TY 1 052 H (виробництво компанії Dow Chemicals).

30 Ма-ЛПЕНП2 – малеїнезований лінійний поліетилен низької густини з температурою плавлення 119 °C – марка Modic® M603E (виробництво компанії Mitsubishi Chemical Europe GmbH).

35 Ма-СЕБС – малеїнезований аморфний триблок-співполімер типу СЕБС (полістирол-випадковий співполімер етилену і бутена-полістирол) – марка Kraton® FG1924X (виробництво компанії Kraton Polymers US LLC).

Нефункціоналізовані вуглеводневі (спів)полімери

40 ПОП – поліолефіновий пластомер (співполімер етилену і α-олефіну) з температурою плавлення приблизно 55 °C – марка Affinity® EG 8100G (виробництво компанії Dow Chemicals).

ПЕВТ – поліетилен високого тиску з густиною 0,921 і температурою плавлення 107 °C – марка ПВД 10803-020 за ГОСТом 16337-77 (виробництва компанії ООО "Томскнефтехім", РФ).

СЕВА – співполімер етилену і вінілацетату (приблизно 28 % ВА) з температурою плавлення приблизно 72 °C – марка Evatane® 28-05 (виробництво компанії Arkema).

45 ТДІ – транс-1,4-поліізопрен (синтетична гутаперча) з температурою плавлення приблизно 67 °C – марка TP®-301 (виробництво компанії Kuraray Co.).

Низькомолекулярні гідрофобні речовини

П60 – парафін з температурою плавлення приблизно 60 °C (постачальник – компанія Merck KGaA).

50 ЛК – лауринова кислота з температурою плавлення приблизно 44 °C (постачальник – компанія Merck KGaA).

Добавки та допоміжні речовини

ЕСО – епоксидована соєва олія марки СТ з епоксидним числом (масовий відсоток оксиранового кисню) 7,5 (виробництво компанії "Хімальянс", Росія), зшиваючий агент для малеїнезованих продуктів.

55 Виготовлення гранульованої полімерної суміші, надалі позначуваної як ПСМ.

В бункери для порошкових і гранульованих матеріалів двошнекового екструдера завантажують порошок ПВС1 і гранули ПЕБА2 відповідно. Подачу сировини з бункерів здійснюють із співвідношенням продуктивностей за масою ПВС1:ПЕБА2 як 3:1. Полімерну сировину розплавляють, перемішують в екструдері, потім екструдують у вигляді тонкого прута,

який охолоджують повітрям і розсікають на стандартні гранули. Отримані гранули полімерної суміші надалі позначаються як ПСМ.

Приклад 1

В бункери трьох екструдерів, що працюють з різною продуктивністю, тришарової екструзійної установки завантажують три композиції, зазначені в Табл. 1, де вони розплавляються і перемішуються до гомогенного стану. Після цього розплави надходять в тришарову головку, де формується розплавлений тришаровий екструдат, в якому внутрішнім шаром є шар А, зовнішнім – шар С. Потім його екструдують через кільцеву фільтру у вигляді первинного рукава, який різко охолоджують холодною водою до температури 13-15 °С. Затверділий первинний рукав має середній діаметр 25 мм і середню товщину 192 мкм. Далі первинний рукав за допомогою системи пар активних затискних валів подають у трубчастий інфрачервоний нагрівач, де нагрівають до температури 80 °С, і далі піддають орієнтаційному витягуванню з коефіцієнтами поздовжнього і поперечного витягування 2,5 і 3,7 відповідно. Подальшу термофіксацію отриманої орієнтованої рукавної плівки здійснюють у вигляді надутого повітрям третинного рукава в трубчастих ІЧ-нагрівачах при температурі 135-140 °С протягом 3-5 секунд. В процесі термофіксації за допомогою відповідного регулювання швидкостей обертання впускаючої і випускаючої затискної пари активних валів, що обмежують третинний міхур, відбувається осаджування оболонки у поздовжньому напрямку з коефіцієнтом 1,10 при підтримці калібру мішура на рівні 82-84 мм. Після термофіксації складену оболонку пропускають через охолоджуючий вал, доводять її температуру до 25 °С і змотують в рулон. Готова оболонка має середній калібр приблизно 80 мм і товщину приблизно 25-27 мкм.

Потім з рулону відбирали зразки для лабораторних тестів, після чого оболонку гофрували в гофроляльки, які відправляли на м'ясокомбінат для набивання за допомогою шприца-кліпсатора ковбасним фаршем і проведення натурних випробувань в процесі виготовлення ковбас і зберігання. Термообробка ковбас в цій оболонці полягала в паровому варінні протягом 60 хвилин при температурі 78 °С, сушінні протягом 40 хвилин при 80 °С і ВВ 20 % і копченні протягом 40 хвилин при 80 °С і ВВ 90-95 %. Після охолодження душуванням ковбаси поміщають в холодильну камеру з температурою 6 °С на зберігання.

Ковбаси зважують одразу після набивання, після душування і через 10 днів зберігання в холодильнику.

Властивості оболонки наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Екструдер	Частка продуктивності екструдера від загальної продуктивності установки, %	Склад
А	30	ПА (60 %) + ПСМ (40 %), тобто ПА (60 %) + ПВС1 (30 %) + ПЕБА2 (10 %)
В	20	ПОП (80 %) + Ма-ЛПЕНП1 (20 %)
С	50	спПА1 (56 %) + ПСМ (44 %), тобто спПА1 (56 %) + ПВС1 (33 %) + ПЕБА2 (11 %)

Порівняльний приклад 1а

Рукавну оболонку виготовляють за допомогою одношарової екструзійної установки, в бункер якої завантажують гранулят спПА1. Наступні операції здійснюють згідно з прикладом 1 з отриманням одношарової оболонки із спПА1 – найбільш проникного з поліамідів, що масово виробляються.

Порівняльний приклад 1б

Тришарову рукавну оболонку виготовляють за технологією, описаною в прикладі 1, але при цьому при екструзії шарів використовують такі склади: шар В: ангідрид-щеплений ЛПЕНП марки Admer® 518 виробництва компанії Mitsui Chemicals Europe GmbH з температурою плавлення приблизно 125 °С, шари А і С: спПА1.

Порівняльний приклад 1в

Рукавну оболонку виготовляють за технологією, описаною в прикладі 1, але при цьому використовують двошарову екструзійну установку. Отримана плівка містить два шари, ідентичні за складом шарам А і С. Товщина плівки складає 95 % товщини оболонки за прикладом 1.

Порівняльний приклад 1г

Рукавну оболонку виготовляють згідно з прикладом 1, за винятком того, що: шар (А) отримано з суміші ПА і ПЕВТ у співвідношенні 60:40 за масою і має товщину, що становить 50 % від загальної товщини оболонки,

шар (В) є ідентичним за складом шару (А) прикладу 1 і має товщину, що становить 19 % від загальної товщини,

шар (С) є ідентичним за складом шару (С) прикладу 1 і має товщину, що становить 31 % від загальної товщини,

причому загальна товщина оболонки така сама, як у прикладі 1. *

* Спроби отримати оболонку з вмістом ПЕВТ в шарі (А) з 45 % і вище призводили до її розшарування на стадії термофіксації через слабку міжшарову адгезію.

Приклад 2

Тришарову рукавну оболонку виготовляють за технологією, описаною в прикладі 1, з використанням композицій і відносною продуктивністю екструдерів, зазначених в таблиці 2. Композицію для шару В попередньо виготовляють перемішуванням компонентів, що її складають, у двошнековому екструдері з подальшим гранулюванням.

Таблиця 2

Екструдер	Частка продуктивності екструдера від загальної продуктивності установки, %	Склад
А	20	ПЕБА1
В	20	СЕБА (45 %) + Ма-СЕБА (40 %) + ПМ (15 %)
С	60	спПА1 (56 %) + ПСМ (44 %)

Приклад 3

Тришарову рукавну оболонку виготовляють згідно з прикладом 1, за винятком того, що шар В має склад: ТПІ (60 %) + Ма-СЕБС (20 %) + П60 (20 %). Композицію для шару В попередньо виготовляють перемішуванням компонентів, що її складають, у двошнековому екструдері з подальшим гранулюванням.

Приклад 4

Тришарову рукавну оболонку виготовляють згідно з прикладом 2, за винятком того, що екструдер шару В заповнений чистим Ма-ЛПЕНП2 і має продуктивність, що становить 4 % від загальної продуктивності установки, а екструдер шару С має продуктивність 76 % від загальної продуктивності установки, при цьому загальна продуктивність установки на 27 % нижче, ніж у прикладі 2. Отримують плівку завтовшки 18-19 мкм, товщина адгезивного шару якої становить 0,7-0,8 мкм. Наступні операції відрізняються тільки тим, що ковбасний фарш набивають в оболонку, вміщену в сітку, яка забезпечує достатню механічну міцність і жорсткість упаковки при низькій товщині плівки.

Приклад 5

Комерційна екстудована з розплаву і двовісно орієнтована одношарова рукавна оболонка на основі ПА 6,66, яка містить 25 % ПВС, з діаметром 21 мм і товщиною приблизно 21 мкм була використана як основа для виготовлення винайденої оболонки, що містить шари покриття. За допомогою флексографічної друкарської машини марки DR6 (виробництва компанії KUKO GmbH, Німеччина) на обидві сторони плоскоскладеної рукавної оболонки послідовно, з проміжними сушками при 60 °С, наносять 7 шарів покриття, що утворюють:

– регулюючий шар, що складається з трьох шарів покриття, причому перший і третій сформовані з розчину, що містить 2,5 % Ма-СЕБС, 2 % ТПІ і 0,5 % П60 в толуолі, а другий сформований з розчину, що містить 3 % Ма- СЕБС, 3 % ТПІ, 4 % П60 і 0,04 % ЕСМ в толуолі, а потім

– поліамідовмісний шар, що складається з чотирьох шарів покриття, сформованих з розчину, який містить 2,5 % ПЕБА2 і 2,5 % спПА2 (нетермопластичного ПА) у водно-спиртовому розчині (етанол/вода - 7/3). Після остаточного сушіння за тих самих умов оболонку з шарами покриття змотують в рулон. Середня загальна товщина покриття становить приблизно 2 мкм, тобто з урахуванням приблизно однакової в'язкості і вмісту нелетких компонентів обох розчинів – приблизно по 1,0 мкм на кожний шар.

Далі все роблять, як у прикладі 1, за винятком того, що виготовляють сосиски в гірляндах і час копчення становить 20 хвилин.

Порівняльний приклад 5а

Як зразок порівняння використовують ту саму комерційну оболонку, що і у прикладі 5, але без покриття. Далі все роблять, як у прикладі 5.

В табл. 3 показані властивості оболонок, отриманих як за прикладами здійснення цього винаходу, так і за порівняльними прикладами.

5

Таблиця 3

Властивості		Приклади									
		1	Порів 1а	Порів 1б	Порів 1в	Порів 1г	2	3	4	5	Порів 1а
ШПВП г/м ² добу	За ASTM E96 "метод з осушником", але при 80 °C і ВВ 100/0 %	5800	3850	880	6800	3520	6350	6500	4850	5300	5800
	За DIN 53122 при 23 °C і ВВ 85/0 %	58	77	11	225	69	48	20	52	55	180
Масо- втррати	В процесі термообробки, W ₈₀ , % *	1,1	0,8	0,2	1,3	0,7	1,2	1,3	1	4,8	4,94
	В результаті зберігання упродовж 10 днів, W ₆ , % **	1,3	2,5	0,4	8,8	2,9	1,4	1,4	1,6	6,0	29,9
	Співвідношення масовтрат W ₈₀ /W ₆	0,85	0,32	0,50	0,15	0,24	0,86	0,93	0,63	0,80	0,17
Ефект копчення, бали	Запах після приготування***	4,9	2	1,1	5	2,2	4,9	5	4,4	4,5	4,9
	Запах через 10 днів***	4,5	1,7	1	3,3	1,9	4,7	4,8	4,3	4,2	3,2
	Колір після приготування***	4	2	1	5	2	4,5	5	3,5	4,5	4,8
	Густина кірочки після приготування***	4	2	1	5	2	4,5	5	3,5	4	4,9

* Масовтрати в процесі термообробки W₈₀ обчислюють як відношення зменшення маси ковбаси одразу після її термообробки, душування і механічного видалення води з поверхні ковбасного батона до маси вихідного батона, виміряної одразу після набивання фаршем, виражене у %.

** Масовтрати в результаті зберігання W₆ обчислюють як відношення зменшення маси ковбаси в результаті її зберігання протягом 10 днів в холодильнику при 6 °C, ВВ приблизно 50 %, до маси готового батона одразу після його термообробки, душування і механічного видалення води з його поверхні, виражене у %.

*** Показники оцінюються групою з 10 експертів за 5-бальною шкалою, приймаючи характеристики продукту одразу після приготування в оболонці за порівняльним прикладом 1а за 2 бали, а в оболонці за прикладом 1в – за 5 балів.

Наведені в таблиці дані наочно підтверджують, що дана оболонка має високу паропроникність в умовах копчення, що дозволяє ефективно коптити упакований в оболонку харчовий виріб і створювати характерну кірочку на його поверхні.

10 Аналіз експертної оцінки кольору харчового продукту і густини кірочки на його поверхні після приготування, а також запаху продукту, після його приготування і зберігання в винайденої оболонці, і аналогічних ефектів копчення для продуктів, виготовлених у порівнюваних оболонках, підтверджує більш високу ефективність створеної оболонки і можливість зберігання в ній з чудовим збереженням споживчих властивостей.

15 Таким чином, за сукупністю наведених властивостей винайдена оболонка перевершує оболонки, відомі з рівня техніки.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

20 1. Оболонка для копчення та зберігання харчових продуктів, яка являє собою багатошарову плівку, що має принаймні один термопластичний поліамідвмісний шар і принаймні один адгезивний шар, який містить функціоналізований переважно вуглеводневий (спів)полімер, де вказаний (спів)полімер є (спів)полімером, що містить у переважній сумарній молярній частці ланки мономерів, що є ненасиченими вуглеводнями, і має в своїй макромолекулі функціональні

- групи, здатні реагувати принаймні з однією із груп $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$, яка **відрізняється** тим, що кожний поліамідвмісний шар виконано зі складу, що містить від 5 до 95 % принаймні одного (спів)поліаміду і від 95 до 5 % принаймні одного полімеру, вибраного з водонерозчинних при 20 °C високопроникних до пари води термопластичних (спів)полімерів, вибраних зі складних ефірів целюлози, блок-співполімерів складного аліфатичного (спів)полієфіру і простого аліфатичного (спів)полієфіру, блок-співполімерів поліуретану і простого аліфатичного (спів)полієфіру, в якому повторювані ланки блока простого аліфатичного (спів)полієфіру містять від 2 до 4 атомів вуглецю, а також їх сумішей, та водорозчинних при 20 °C (спів)полімерів, вибраних з полівінілового спирту, полівінілпіролідону, поліоксазоліну, простого ефіру целюлози, а також будь-яких їх сумішей, причому згадана оболонка характеризується швидкістю пропускання водяної пари, виміряною за DIN 53122 при 23 °C і ВВ 85 %, яка становить не більше 100 г/м² на добу, і швидкістю пропускання водяної пари, виміряною методом, аналогічним методу "з осушувачем" за ASTM E96, але здійснюваним при зовнішній ВВ 100 % і при температурі 80 °C, яка становить не менше 4000 г/м² на добу.
2. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона характеризується величиною відношення W_{80}/W_6 , де W_{80} - масовтрати ковбасного виробу в цій оболонці при термообробці, яка включає сушіння при 80 °C і ВВ 20 % протягом 40 хвилин, а W_6 - масовтрати ковбасного виробу в тій самій оболонці при зберіганні при 6 °C протягом 10 днів, що становить не менше 0,6, краще не менше 0,7 і найкраще не менше 0,8.
3. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що принаймні один поліамідвмісний шар містить не більше 50 % принаймні одного водорозчинного (спів)полімеру.
4. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що (спів)поліамід вибрано з ПА 46, ПА 6, ПА 66, ПА 9, ПА 12, ПА 4/6, ПА 46/6, ПА 6/66, ПА 6/66/12 та їхніх сумішей.
5. Оболонка за пп. 1-4, яка **відрізняється** тим, що поліамідвмісний шар додатково містить блок-співполімери поліаміду і простого аліфатичного (спів)полієфіру.
6. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що принаймні один адгезивний шар містить не менше 15 % принаймні одного функціоналізованого, переважно, вуглеводневого (спів)полімеру.
7. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що функціоналізований, переважно, вуглеводневий (спів)полімер вибрано з продуктів співполімеризації ненасичених вуглеводнів з принаймні одним ненасиченим функціональним мономером, вибраним з ненасичених карбонових кислот, гліцидилових ефірів ненасичених карбонових кислот, ангідридів ненасичених карбонових кислот, вінілових складних ефірів, ефірів ненасичених карбонових кислот, амідів ненасичених карбонових кислот, а також з їхніх сумішей.
8. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що функціоналізований, переважно, вуглеводневий (спів)полімер вибрано з продуктів щеплення, переважно, вуглеводневих (спів)полімерів з принаймні одним ненасиченим функціональним мономером, вибраним з ненасичених карбонових кислот, амідів ненасичених карбонових кислот, гліцидилових ефірів ненасичених карбонових кислот, ангідридів ненасичених карбонових кислот, а також з їхніх сумішей.
9. Оболонка за п. 8, яка **відрізняється** тим, що, переважно, вуглеводневі (спів)полімери вибрані з поліетилену високого тиску, поліетилену низького тиску, лінійних співполімерів етилену з α -олефінами, що містять від 3 до 12 атомів вуглецю з переважним вмістом етиленового мономера, співполімерів етилену з переважним вмістом етиленового мономера з принаймні одним ненасиченим мономером, вибраним з вінілацетату, (мет)акрилової кислоти, ефірів (мет)акрилової кислоти; стереорегулярного поліпропілену, співполімерів пропілену з принаймні одним олефіном; природних або синтетичних цис-поліізопренів, природних або синтетичних транс-поліізопренів, полібутадієнів з різною часткою транс- і цис-мономерних ланок, аморфних етилен/пропіленових випадкових співполімерів, аморфних етилен/пропілен/дієнових випадкових співполімерів, бутадієн/стирольних випадкових співполімерів, стирол-бутадієн-стирольних блок-співполімерів, стирол-ізопрен-стирольних блок-співполімерів, стирол-етилен/бутилен-стирольних блок-співполімерів, а також їхніх сумішей.
10. Оболонка за п. 6, яка **відрізняється** тим, що принаймні один адгезивний шар додатково містить не більше 85 % принаймні одного з компонентів, вибраних з нефункціоналізованих термопластичних (спів)полімерів та низькомолекулярних органічних речовин або їхніх сумішей.
11. Оболонка за п. 10, яка **відрізняється** тим, що принаймні один нефункціоналізований термопластичний (спів)полімер вибрано з (I) переважно вуглеводневих (спів)полімерів, вибраних з поліетилену високого тиску, поліетилену низького тиску, лінійних співполімерів етилену з α -олефінами, що містять від 3 до 12 атомів вуглецю, з переважним вмістом етиленового мономера, співполімерів етилену з переважним вмістом етиленового мономера з принаймні одним ненасиченим мономером, вибраним з вінілацетату, ефірів (мет)акрилової кислоти і аліфатичних спиртів, стереорегулярного поліпропілену, співполімерів пропілену з

- принаймні одним олефіном, природного каучуку, поліізопренового синтетичного каучуку, бутадієнового синтетичного каучуку, бутадієн-стирольного каучуку, етилен-пропілен-дієнового каучуку, природної гутаперчі, синтетичної гутаперчі, стирол-бутадієн-стирольного термопластичного еластомеру, стирол-ізопрен-стирольного термопластичного еластомера, стирол-етилен-бутен-стирольного термопластичного еластомера; а також (II) гетероланцюгових (спів)полімерів із загальною молекулярною масою більше 10 кДа, що містять гомополімерні ланцюги з молекулярною масою не менше 0,6 кДа принаймні одного полімеру, вибраного з поліетиленоксиду, політетрагідрофурану, полі/оліго-ε-капролактону.
12. Оболонка за п. 11, яка **відрізняється** тим, що гетероланцюгові (спів)полімери належать принаймні до одного з типів високомолекулярних сполук, включаючи гомополімери і блок-співполімери, що додатково містять блоки, вибрані з поліамідів, складних поліефірів та поліуретанів.
13. Оболонка за п. 10, яка **відрізняється** тим, що принаймні одна низькомолекулярна органічна речовина вибрана з алканів з числом атомів вуглецю не менше 15, нафтових або озокеритових парафінів, природних восків, синтетичних восків, аліфатичних спиртів з числом атомів вуглецю не менше 11, лінійних жирних кислот з числом атомів вуглецю не менше 8, синтетичних ефірів жирних кислот, синтетичних амідів жирних кислот, моногліцеридів жирних кислот, дигліцеридів жирних кислот, тригліцеридів жирних кислот, (спів)олігомерів із загальною молекулярною масою менше 10 кДа, що містять гомоолігомерні ланцюги принаймні одного олігомеру з молекулярною масою не менше 0,6 кДа, вибраного з поліетиленоксиду, політетрагідрофурану, полі-ε-капролактону або будь-якої суміші перелічених компонентів.
14. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона містить принаймні один додатковий шар, який складається з принаймні одного нефункціоналізованого, переважно, вуглеводневого (спів)полімеру, що межує принаймні з одним адгезивним шаром.
15. Оболонка за п. 14, яка **відрізняється** тим, що принаймні один додатковий шар, крім того, містить принаймні одну низькомолекулярну органічну речовину, вибрану з алканів з числом атомів вуглецю 15-40, нафтових або озокеритових парафінів, природних восків, аліфатичних спиртів з числом атомів вуглецю не менше 11, лінійних насичених жирних кислот з числом атомів вуглецю 8-26, мононенасичених жирних кислот з числом атомів вуглецю 19-22, синтетичних ефірів жирних кислот, синтетичних амідів жирних кислот, моногліцеридів жирних кислот, дигліцеридів жирних кислот, тригліцеридів жирних кислот або будь-якої їх суміші.
16. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона містить принаймні один додатковий шар, що складається з принаймні одного компонента, вибраного з розчинних в спиртах співполіамідів, складних ефірів целюлози, термопластичного полі-ε-капролактону, блок-співполімерів, що мають жорсткі блоки з принаймні одного полімеру, вибраного з поліамідів, складних поліефірів та поліуретанів, і гнучкі блоки з принаймні одного полімеру, вибраного з простих аліфатичних поліефірів, полі-ε-капролактондіолів і полісілоксанів, поліетиленоксидів з молекулярною масою більше 10 кДа, а також водорозчинних (спів)полімерів, включаючи поліетиленоксид, полівініловий спирт, полівінілпіролідон, прості ефіри целюлози, або з будь-якої суміші перелічених компонентів.
17. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона містить принаймні один додатковий шар, виконаний з віскози або армованої волоконною віскози.
18. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що в матеріалі, принаймні одного з шарів, включаючи принаймні один адгезивний шар і принаймні один додатковий шар, загальний вміст кристалічної фази при 80 °C становить не більше 20 % від її вмісту при 6 °C.
19. Оболонка за п. 18, яка **відрізняється** тим, що матеріал принаймні одного з шарів, включаючи принаймні один адгезивний шар і принаймні один додатковий шар, містить від 10 до 80 % кристалічної фази при 6 °C і практично повністю аморфний при 80 °C.
20. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що будь-який з її шарів містить не більше 15 % принаймні однієї добавки, вибраної із зшиваючих агентів, антиоксидантів, пластифікаторів, пігментів, барвників, армуючих добавок, матуючих добавок, агентів ковзання, високодисперсних і грубодисперсних наповнювачів, антиблокуючих агентів.
21. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона має від 2 до 7 шарів, загальну товщину від 15 до 50 мкм і товщину адгезивного шару від 0,5 до 20 мкм.
22. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона має не менше трьох шарів, з яких один серцевинний шар є адгезивним шаром.
23. Оболонка за п. 22, яка **відрізняється** тим, що принаймні один з її периферійних шарів є поліамідвмісним шаром, а другий - додатковим шаром.
24. Оболонка за п. 22, яка **відрізняється** тим, що обидва її периферійні шари є поліамідвмісними шарами.

25. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона має не менше чотирьох шарів, і обидва її периферійні шари є додатковими шарами.
26. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** там, що вона має не менше трьох шарів, з яких один периферійний шар є адгезивним.
- 5 27. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона має принаймні один шар, екструдований з розплаву, і принаймні один шар, що являє собою покриття.
28. Оболонка за п. 27, яка **відрізняється** тим, що принаймні один шар покриття є адгезивним, поліамідвмісним або додатковим шаром.
- 10 29. Оболонка за п. 17, яка **відрізняється** тим, що принаймні один шар, виконаний з віскози або віскози, армованої волокном, є її периферійним шаром.
30. Оболонка за п. 29, яка **відрізняється** тим, що шар з віскози або віскози, армованої волокном, містить рідкий дим.
31. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона виконана у формі рукава або видовженого плоского листа.
- 15 32. Оболонка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона не орієнтована, одно- або двовісно орієнтована.
33. Копчений харчовий продукт в оболонці відповідно до будь-якого з пп. 1-32.