

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037400**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.24

(51) Int. Cl. *A22C 13/00* (2006.01)
A23L 13/60 (2016.01)

(21) Номер заявки
201800447

(22) Дата подачи заявки
2017.02.02

(54) МНОГОСЛОЙНАЯ ОБОЛОЧКА ДЛЯ КОПЧЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И ИЗГОТОВЛЕННЫЙ В НЕЙ КОПЧЕНЫЙ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКТ

(31) **2016103754**

(56) RU-U1-135232
EP-A1-0797918

(32) **2016.02.04**

(33) **RU**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/RU2017/000052**

(87) **WO 2017/135847 2017.08.10**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ПРОИЗВОДСТВЕННО-
КОММЕРЧЕСКАЯ ФИРМА
"АТЛАНТИС-ПАК" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Голянский Борис Владимирович,
Верин Сергей Владимирович (RU)**

(74) Представитель:
Фалеева Л.Н. (RU)

(57) Раскрыта оболочка для копчения и хранения пищевых продуктов, представляющая собой многослойную пленку, имеющую по меньшей мере один термопластичный полиамидсодержащий слой и по меньшей мере один адгезивный слой, содержащий функционализированный преимущественно углеводородный (со)полимер, причем каждый из полиамидсодержащих слоев выполнен из состава, содержащего а) от 5 до 95% по меньшей мере одного (со)полиамида и б) от 95 до 5% по меньшей мере одного компонента, выбранного из списка, включающего водонерастворимые высокопроницаемые к парам воды термопластичные (со)полимеры и водорастворимые (со)полимеры. Также раскрыт копченый пищевой продукт в изобретенной оболочке, причем этот копченый пищевой продукт представляет собой колбасу, сосиску, ветчину или плавленый сыр. Данная оболочка хорошо пропускает влагу в условиях горячего копчения, но удерживает ее внутри себя при относительно низких температурах (обычно 6°C и ниже), что позволяет эффективно коптить упакованное в оболочку пищевое изделие и хранить его с превосходным сохранением потребительских свойств и низкими массопотерями.

B1**037400****037400****B1**

Область техники

Изобретение относится к многослойной оболочке, которая позволяет коптить методом горячего копчения находящиеся в ней пищевые продукты, достигая органолептических характеристик копченых изделий, полученных в традиционных оболочках для копчения, и хранить их в этой же оболочке, обеспечивая при этом низкие массопотери и эффективное удержание аромата копчения. В определенных объемах изобретенная оболочка гарантирует минимальное окисление содержимого кислородом воздуха. Эта оболочка особенно подходит для получения и хранения копченых продуктов, предполагающих длительное хранение, таких как колбасы, ветчины, сосиски, плавленые сыры.

Уровень техники

Для получения копченых продуктов традиционно используются паро- и дымопроницаемые оболочки на основе кишок домашнего скота (натуральные оболочки), коллагенового спилка из шкур крупного рогатого скота или неармированной или армированной вискозы. Они позволяют достичь в процессе копчения привычных для потребителя органолептических характеристик упакованных в них продуктов, в том числе характерной для них плотной окрашенной в темный цвет собственной корочки копчения, возникающей, в частности, благодаря удалению части воды из поверхностных слоев продукта.

Между тем процессы изготовления таких оболочек обычно низкопроизводительны, требуют большего количества воды и экологически небезупречны, т.к. предполагают применение таких токсичных веществ, как формальдегид, сероуглерод и т.п. Поэтому в последние несколько десятилетий активно разрабатываются коптящиеся оболочки на основе термопластичных синтетических полимеров.

В европейском патенте №0139888 (В1), опубл. 25.11.1987, описывается способ получения копченых продуктов в оболочках из чистого полиамида (ПА 6 и ПА 66), включающий дымовую обработку колбасного изделия в условиях высокой влажности. Оболочки из полиамида пропускают ароматные и красящие компоненты дыма лучше, чем пленки из поливинилиденхлорида (ПВДХ) и полиэтилентерефлата (ПЭТФ). Однако эффект копчения колбас, достигаемый даже при более жестких (по времени и температуре) условиях дымовой и термической обработки в этих оболочках, все же гораздо слабее, чем в оболочках, традиционно используемых для этих целей, таких как, например, коллагеновые. Так, окраска поверхности копченого продукта под полиамидными оболочками гораздо бледнее (золотисто-желтая), а собственная корочка гораздо менее выражена, чем в случае коллагеновых оболочек. Это связано с тем, что полиамидные оболочки в условиях горячего копчения пропускают пары воды гораздо хуже, чем традиционные коптящиеся оболочки. Из описания примеров по ЕР №0139888 следует, что по сравнению с коллагеновой оболочкой полиамидные оболочки обеспечивают массопотери за счет испарения воды при термообработке (более длительной и при более высокой температуре) примерно в 4 или более раз ниже. С другой стороны, оболочки из чистого полиамида или смесей полиамидов не проявляют хороших влагобарьерных свойств в условиях хранения, и продукты, запечатанные в такие оболочки, также довольно быстро теряют влагу и специфический аромат копчения.

Тем не менее, относительно недавно на рынке упаковочных материалов появились экструдированные из расплава пленки на основе тех же полиамидов, существенно более проницаемые для водяного пара и дыма и поэтому подходящие для использования в качестве оболочек для копченых колбас и сосисок.

В российском патенте №2182107, опубл. 10.05.2002, раскрыты дымо- и паропроницаемые пленки (колбасные оболочки), на основе полиамида и содержащие до 50% гидрофильного соединения, которое может образовывать в полиамидной матрице высокодисперсную фазу. В качестве гидрофильных соединений могут, в частности, использоваться водорастворимые полимеры, такие как гомополимеры и/или сополимеры винилпирролидона, винилового спирта, алкилоксазолина, алкиленгликолей, акриламида, алкиленоксидов, акриловой, метакриловой кислот, малеинового ангидрида, простых эфиров винилового спирта, сложных эфиров винилового спирта, а также простых эфиров целлюлозы. Оболочки из смеси ПА 6/66 и поливинилового спирта (далее - ПВС) в условиях термообработки пропускают влагу гораздо лучше, чем полиамидные пленки (по величине массопотерь они примерно в 2-2,5 раза превосходят ПА 6/66 - наиболее проницаемый из промышленных полиамидов). Кроме того, такая пленка обладает повышенными, даже по сравнению с полиамидной оболочкой, газобарьерными свойствами в сухом состоянии.

В патенте США №8012552, опубл. 06.09.2011, раскрыта коптящая колбасная оболочка, содержащая 15-85% ПА 6 и/или ПА 6/66 и 15-85% одного или нескольких гидрофильных полимеров, содержащих блоки ПА 6 и полиэтиленгликоля (ПЭГ). Эта оболочка характеризуется толщиной 15-45 мкм и величиной скорости пропускания водяных паров, измеренной согласно стандарту ASTM E96 метод ВВ (измерение при перевернутой на испытываемую пленку чашке с водой при 23°C), составляющей не ниже 400 г/м² сутки.

Наконец, в патенте Германии №10323417, опубл. 16.09.2004, раскрыта плоская или рукавная пленка или оболочка для колбас и других мясных продуктов, содержащая 40-80% полиамида, 5-40% ПВС и 20-30% блок-сополимер полиамида и простого алифатического полиэфира. Такая оболочка может быть одно- или многослойной, однако в последнем случае все ее слои отвечают вышеприведенному составу. Оболочка имеет скорость пропускания водяных паров (далее также обозначаемую как СПВП) не ниже 1000 г/м² сутки и приближается по этому показателю к целлюлозным оболочкам.

Однако все известные ныне коптящиеся оболочки хорошо пропускают газы, пары воды и ароматы и

не только в условиях копчения, но и при низких температурах, т.е. при хранении упакованных в них продуктов. В результате эти продукты, если их дополнительно не переупаковать в соответствующую барьерную упаковку, при хранении быстро пересыхают, теряют характерный запах копчения, а присутствующие в них жиры желтеют и прогорают из-за проникновения сквозь оболочку атмосферного кислорода. Наихудшими барьерными свойствами обладают оболочки, традиционно используемые для копчения, однако пленки и оболочки на основе термопластичных полимеров также не могут обеспечить достаточно низкую скорость высыхания упакованных в них готовых пищевых изделий, например копченых колбас, в условиях их хранения.

Между тем для эффективного удержания влаги внутри содержимого оболочки, в частности, колбас и сыров, и его предохранения от окислительной порчи уже давно широко используются многослойные оболочки или пленки из термопластичных синтетических полимеров, главным образом, полиамидов и полиолефинов. Такие пленки обладают прекрасными механическими свойствами и уже давно широко используются в качестве упаковочных материалов.

Многослойный рукавный упаковочный материал, применяемый предпочтительно как колбасная оболочка для некопченых колбас и обладающий улучшенными барьерными свойствами, в частности, в отношении паров воды и кислорода, раскрыт в патенте США №4243074, опубл. 06.01.1981. Этот упаковочный материал обязательно имеет, по меньшей мере, два слоя, причем первый из них в основном содержит линейный полиамид или смесь полиамида и полиэтилена, а второй - состоит из смеси линейного полиамида и от 2 до 40% гидрофильного вещества, например, поливинилового спирта. Кроме того, он может иметь дополнительный внутренний слой рукава из термосвариваемого материала, например, полиэтилена. Однако этот упаковочный материал не имеет ни одного слоя, содержащего функционализированный (со)полимер и обеспечивающего адгезию с полиамид-содержащими слоями. В воплощениях, когда упаковочный материал имеет термосвариваемый (полиэтиленовый) слой, его связывание со слоем из смеси линейного полиамида и гидрофильного вещества, достигается за счет расположенного между ними слоя из смеси примерно равных долей полиамида и полиэтилена.

Необходимо отметить, что в тех воплощениях этого упаковочного материала, где отсутствует сварной слой, не обеспечиваются необходимые для колбасной оболочки влагобарьерные свойства, поскольку ни полиамид, ни его смесь с полиэтиленом не обладают достаточно низкой паропроницаемостью (или, другими словами, влагопроницаемостью). Если же этот сварной слой на основе полиэтилена присутствует, упаковочный материал также малоприменим в качестве колбасной оболочки, т.к. полиолефины не имеют необходимой адгезии к мясному фаршу, которая требуется, чтобы избежать развития т.н. "бульонных отеков", т.е. появления жидкости или геля между оболочкой и фаршем во время приготовления.

Отмеченные недостатки были устранены в оболочках и пленках для варочных пакетов, имеющих внутренний слой рукава из полиамида или модифицированного, в частности, функционализированного полиолефина, и сердцевинные влагобарьерные слои на основе функционализированного и/или не функционализированного полиолефина, раскрытые соответственно, например, в патентах США №5185189, опубл. 09.02.1993, и №5837358, опубл. 07.11.1998. Эти пленки содержат сердцевинный слой или слои из чистого или смешанного с полиолефином функционализированного полиолефина, имеющего хорошую адгезию к полярным полимерам, в частности, к полиамиду, который, обеспечивает связывание между слоями различной природы или самостоятельно выполняет влагобарьерную функцию, находясь между слоями из полярных полимеров. Такие пленки обладают выраженными влаго- и кислородобарьерными свойствами и, разумеется, не могут обеспечить эффективное копчение помещенных в них продуктов.

Таким образом, используемые в настоящее время пищевые оболочки и упаковочные пленки способны обеспечивать не более одной из перечисленных функций, т.е. они бывают либо пропускающими газы и влагу (барьерного типа), либо коптящимися, либо одновременно низкобарьерными и плохо коптящимися. К последним относятся, например, вышеупомянутые оболочки, состоящие из одного слоя полиамида по патентам ЕР №0139888 и двухслойные пленки по US №4243074.

Традиционно для увеличения сроков годности копченых колбасных изделий или сыров, полученных в проницаемых оболочках, как традиционных, так и синтетических, используется вторичная упаковка. Однако если использовать в качестве вторичной упаковки влагобарьерные, но пропускающие кислород, дешевые полиолефиновые пленки, появляется проблема: влага, выделяемая из пищевого содержимого, накапливается между первичной и вторичной упаковкой, поэтому даже кислородобарьерные оболочки на основе полиамида увлажняются по всей толщине и теряют способность удерживать кислород, поэтому упаковка в целом становится газопроницаемой. С другой стороны, использование для этой цели дорогих многослойных пленок, сочетающих влаго- и кислородобарьерные свойства, приводит к значительному удорожанию упаковки в целом.

Попытки создать оболочку для копчения и последующего хранения в ней же белковых продуктов предпринимались и ранее.

Оболочка, наиболее близкая к настоящему изобретению, раскрыта в европейском патенте №0797918, опубл. 01.10.1997, и представляет собой термоусадочную рукавную многослойную пленку, содержащую по меньшей мере один слой из полиамида и по меньшей мере один слой толщиной 1-25 мкм из модифицированного полиолефина, имеющего адгезию к этому полиамиду. Модифицированный

полиолефин представляет собой продукт прививки функциональным мономером, типа малеинового ангидрида, немодифицированного полиолефина, выбранного из списка, включающего полиэтилены высокой и низкой плотности, полипропилен, полибутен и т.п. Кроме связанных между собой слоев из полиамида и модифицированного полиолефина, оболочка может содержать присоединенный к последнему слой из немодифицированного полиолефина, также выбранного из вышеприведенного списка. Раскрытые варианты воплощения этого изобретения характеризуются низкими значениями скорости пропускания паров воды при температурах близких к комнатной (40°C) и низкими массопотерями при хранении в течение 10 дней при 18°C, что очень выгодно с точки зрения сохранности готовых пищевых продуктов при их транспортировке, дистрибуции и хранении.

Однако паропроницаемость оболочек по этому патенту и при температурах копчения и сушки остается чрезвычайно низкой, что проявляется в низких значениях массопотерь колбас в такой оболочке в процессе их изготовления, которые в 60-100 раз ниже, чем в случае использования целлюлозной оболочки. При таких условиях формирование собственной темной и плотной корочки копчения на поверхности копченой колбасы или сыра за сколько-нибудь разумное время термообработки (копчения) практически невозможно. Что касается других эффектов копчения, таких как специфический аромат, вкус и цвет, то, согласно приведенным примерам в лучших воплощениях изобретения, они обеспечиваются лишь на уровне полиамидной оболочки, но имеющей значительно большую толщину. Между тем, придание фаршу аромата, вкуса и цвета копчения такой же или более высокой интенсивности легко достигается непосредственным введением в фарш коммерческих ароматизаторов, выделенных из натурального коптильного дыма и темных пищевых красителей. Что касается высокого уровня сохранности изделий при транспортировке, дистрибуции и при хранении, он вполне может быть обеспечен коммерческими многослойными оболочками с более выраженными барьерными свойствами.

С точки зрения потребителя все-таки предпочтительнее, чтобы пищевое изделие в оболочке имело все характерные признаки копченого мясного продукта или сыра, включая характерную корочку на его поверхности, и сохраняло при транспортировке, дистрибуции и хранении свою массу лучше, чем, если бы оно было упаковано в оболочку из чистого (со)полиамида. Это гарантировало бы скорость высыхания пищевого продукта при хранении более чем 16 раз ниже, чем в целлюлозно-армированной оболочке. Такое соотношение скоростей высыхания в целлюлозно-армированной и полиамидной оболочке раскрыто в патенте EP №0797918.

Таким образом, в настоящее время сохраняется потребность в многослойных оболочках для пищевых продуктов, подвергающихся копчению, способных эффективно пропускать не только компоненты дыма, но и пары воды в условиях процесса копчения, и хорошо противостоять испарению через нее воды и летучих ароматов упакованных в нее продуктов при их транспортировке, дистрибуции и хранении. То есть, требуется, чтобы такая оболочка обладала паро- и дымопроницаемостью с более сильной температурной зависимостью, чем известные до сих пор оболочки.

Кроме того, весьма желательно, чтобы такая оболочка в условиях хранения, в т.ч. при низких температурах и низкой влажности, обладала кислородобарьерными свойствами.

Поэтому, задачей настоящего изобретения, в первом его аспекте, является создание оболочки для пищевых продуктов, подвергающихся копчению, способной эффективно пропускать не только компоненты дыма, но и пары воды в условиях процесса копчения (коптильной камеры) и хорошо противостоять испарению через нее воды при транспортировке, дистрибуции и хранении в ней этих пищевых продуктов.

Второй задачей настоящего изобретения является создание оболочки для эффективного копчения и хранения пищевых продуктов, изготавливаемой из коммерчески доступных и дешевых материалов.

Еще одной задачей в другом аспекте настоящего изобретения является создание копченого пищевого продукта в изобретенной оболочке причем, этот копченый пищевой продукт представляет собой колбасу, сосиску, ветчину или плавленый сыр.

Раскрытие изобретения

Термины и обозначения.

Здесь и в дальнейшем описании, включая формулу изобретения, если не оговорено иное, при описании состава знак "%" означает массовую процентную долю, взятую от общей массы композиции или смеси.

Также, в дальнейшем слова, содержащие приставку в круглых скобках, используются для обозначения понятий, одновременно включающих понятия, обозначаемые этим словом с этой приставкой и без нее. Например слово (со)полимер означает одновременно полимер (гомополимер) и сополимер. Кроме того, термин "сополимер", а также родственные термины, например, "сополиамид" и "сополиолефин" здесь и далее подразумевает продукт сополимеризации двух и более мономеров. С другой стороны, краткое обозначение "ПА" может относиться как к гомополиамиду, так и к сополиамиду, например, ПА 6 и ПА 6/66.

В зависимости от контекста термины "полимер" и "полимерный" могут недвусмысленно употребляться и в узком смысле, как относящиеся к гомополимерам, и в широком - как относящиеся к высокомолекулярным веществам вообще, а также к фрагментам их молекул (например, в контексте "полимер-

ная цепь" или "полимерный сегмент").

Здесь и в дальнейшем описании, под термином "полимерный материал" понимается как либо "чистый" (т.е. не содержащий добавок) (со)полимер, либо композиция, содержащая данный (со)полимер в преобладающих количествах.

Под термином "функционализированный полимер" подразумевается неполярный (со)полимер, имеющий в своей макромолекуле функциональные группы, способные реагировать, по меньшей мере, с одной из групп, таких как $-NH_2$, $-COOH$ и $-OH$, обеспечивая тем самым химическое связывание между этим полимером и полярными полимерами, содержащими перечисленные группы (например, ПА, ПВС и т.п.). Находясь в отдельном слое или в смеси с неполярными полимерами, такой полимер обеспечивает адгезию со слоями из полярных полимеров, которая не возникает у соответствующих полимеров без реакционно способных групп. Кроме того, такой полимер, как правило, имеет адгезию к другим неполярным полимерам, предпочтительно, со сходной основной цепью, благодаря чему слой из такого полимера может связывать слои из полярных и неполярных полимеров.

Под термином "преимущественно углеводородный (со)полимер" понимается (со)полимер, содержащий в преобладающей суммарной молярной доле единицы мономеров, представляющих собой ненасыщенные углеводороды, такие как α -олефины, включая этилен, пропилен и т.д., а также диены, стирол и т.п. В дальнейшем такой углеводородный полимер кратко обозначается "УП", а если он функционализирован - "ФУП".

Под термином "растворимый" подразумевается продукт (в частности, полимер), по меньшей мере, 95% от общей массы которого переходит в истинный или лиофильный коллоидный раствор в 50-кратном избытке указанного растворителя и при указанных условиях.

Термины "водорастворимый" и "водонерастворимый" относятся к поведению полимеров и других веществ в отношении воды при 20°C.

Под термином "высокопроницаемый к парам воды (со)полимер" понимается (со)полимер, характеризующийся коэффициентом проницаемости в отношении водяного пара, измеренным по ASTM F-1770 при 37,8°C и относительной влажности (ОВ) 100%, состоящим не менее 3×10^{-6} г/м сутки Па (для 20-микронной пленки из такого полимера СПВП ≥ 995 г/м² сутки). Таким минимальным значением коэффициента паропроницаемости обладает, например, ацетат пропионат целлюлозы, из которого получена коптящаяся пленка, описанная в европейском патенте №0920808, опубл. 09.06.1999. К высокопроницаемым к парам воды (со)полимерам в силу своей очень высокой влагоабсорбционной способности (один из двух факторов коэффициента паропроницаемости) также относятся и водорастворимые полимеры.

Слой оболочки, выполненный из высокопроницаемого к парам воды полимера или полимерной смеси, его содержащей, также обозначается как "высокопроницаемый к парам воды" или "высоко влагопроницаемый".

Обозначения слоев оболочки "периферийный" или "граничный" и "сердцевинный" или "центральный" относятся соответственно к слоям, имеющим поверхность, граничащую с окружающей средой, и к слоям, граничащим только с другими слоями оболочки. Обозначения слоев "наружный" или "внешний" и "внутренний" относятся к периферийным слоям рукавной оболочки, выходящим на соответствующую поверхность рукава.

Описание изобретения

В результате тщательных и продолжительных исследований нами неожиданно было обнаружено, что в одном из аспектов изобретения его задачи решаются оболочкой для копчения и хранения пищевых продуктов, представляющей собой многослойную пленку, имеющую

(i) по меньшей мере один термопластичный полиамидсодержащий слой (далее сокращенно обозначаемый ПАС) и,

(ii) по меньшей мере один адгезивный слой (далее сокращенно обозначаемый АС), содержащий функционализированный преимущественно углеводородный (со)полимер, причем каждый из полиамидсодержащих слоев выполнен из состава, содержащего а) от 5 до 95% по меньшей мере одного (со)полиамида и б) от 95 до 5% по меньшей мере одного полимера, выбранного из списка, включающего водонерастворимые высокопроницаемые к парам воды термопластичные (со)полимеры и водорастворимые (со)полимеры.

В другом аспекте настоящего изобретения задача решается копченым пищевым продуктом, изготовленным и хранящимся в изобретенной оболочке, причем этот копченый пищевой продукт представляет собой колбасу, сосиску, ветчину или плавленый сыр.

Коптящаяся оболочка по настоящему изобретению отличается способностью удерживать внутри себя влагу упакованного в нее продукта при относительно низких температурах. Этой способностью оболочка обязательно обладает при температуре холодильной камеры (обычно 6°C и ниже), в большинстве случаев она обладает ею при комнатной температуре или даже при более высоких температурах, однако при температуре термообработки (сушки и/или копчения) колбасного или сырного изделия такая способность обязательно отсутствует.

Способность удерживать влагу при комнатной температуре можно оценить по величине СПВП, из-

меренной каким-либо стандартизированным методом при соответствующих условиях, например, по DIN 53122 при 23°C и ОВ 85%. Удовлетворительное значение СПВП для изобретенной оболочки при этих условиях составляет не более 100 г/м² сутки.

С другой стороны, оболочка по настоящему изобретению способна хорошо пропускать влагу в условиях горячего копчения, например, при 80°C. Для оценки такой способности стандартизированных методов не существует. Поэтому для моделирования поведения изобретенной оболочки в процессе копчения используют метод, аналогичный методу "с осушителем" (Desiccant Method) по ASTM E96, но осуществляемый при условиях, моделирующих условия термообработки (сушки и/или копчения) колбасных изделий. Метод состоит в том, что взвешенная ячейка с известной площадью отверстия, в которую помещен осушитель CaCl₂, обеспечивающий практически нулевую влажность, герметично изолируется от окружающей среды испытуемой пленкой и помещается в климатическую камеру с ОВ 50% и температурой 38°C. Через определенное время ячейка извлекается из камеры и повторно взвешивается. Исходя из изменения массы ячейки, площади отверстия, закрытого пленкой, и времени испытания, вычисляется величина СПВП. Модификация метода состоит в том, что климатическая камера поддерживает ОВ 100% (атмосфера в равновесии с дистиллированной водой) и температуру 80°C. Предпочтительно, чтобы величина СПВП изобретенной оболочки, измеренная в этих условиях, составляла не менее 4000 г/м² сутки, что, как будет показано ниже, явно превышает, измеренную в тех же условиях паропроницаемость пленок из обычных коммерческих (со)полиамидов, таких как ПА 6 или ПА 6/66.

Заявленная оболочка отличается тем, что отношение W_{80}/W_6 , где W_{80} - массопотери колбасного изделия в этой оболочке при термообработке, включающей сушку при 80°C в течение 40 мин, а W_6 - массопотери колбасного изделия в той же оболочке при хранении при температуре 6°C в течение 10 дней, предпочтительно составляет не менее 0,6, более предпочтительно не менее 0,7 и наиболее предпочтительно не менее 0,8. В отличие от каждого из членов отношения, само оно не зависит от размера и геометрических параметров колбасного изделия и может служить характеристикой оболочки. Из нижеприведенных примеров видно, что по этому показателю изобретенная оболочка превосходит все оболочки, ранее известные из достигнутого уровня техники.

Оболочка по настоящему изобретению обычно содержит от 2 до 7 слоев и имеет общую толщину от 15 до 50 мкм. При этом желательно, чтобы толщина адгезивного слоя составляла 0,5-20 мкм.

Предпочтительные (со)полиамиды полиамид-содержащего слоя представляют собой ПА 46, ПА 6, ПА 66, ПА 9, ПА 12, ПА 4/6, ПА 46/6, ПА 6/66, ПА 6/66/12, а также их смеси. Кроме того, могут быть использованы (со)полиамиды, преимущественно содержащие в своих макромолекулах остатки тех же алифатических мономеров, из которых состоят вышеперечисленные (со)полиамиды, но дополнительно имеющие в своем составе, в количестве не более 15% по массе, остатки хотя бы одного из таких алициклических и/или ароматических мономеров, как изофторондиамин, изофталевая кислота, терефталевая кислота, метаксидилендиамин и пара-ксилилендиамин. (Со)полиамиды промышленно производятся целым рядом компаний, например, ПА 46 выпускается компанией DSM (Нидерланды) под общей торговой маркой Stanlyl®. ПА 6, ПА 66, ПА 6/66 выпускается компаниями BASF, UBE (Германия), DSM (Нидерланды) под торговыми марками Ultramid®, Nylon® и Akulon® соответственно. Сополиамид (точнее терполиамид) 6/66/12 выпускается компанией UBE (Германия) под торговой маркой Terpalex®. Сополиамид преимущественно синтезированный из мономера ПА6 (капро-лактама) и хотя бы одного из вышеперечисленных алициклических и/или ароматических мономеров коммерчески производится, например, компаниями Lanxess (Германия) и EMS-Chemie (Швейцария) под маркой Durethane®.

Неполиамидные компоненты одного или более ПАС выбраны из водонерастворимых высокопроницаемых к парам воды термопластичных (со)полимеров и водорастворимых (со)полимеров.

Подходящие высокопроницаемые к парам воды термопластичные (со)полимеры могут представлять собой термопластичные сложные эфиры целлюлозы, блок-сополимеры полиамида и простого алифатического (со)полиэфира, блок-сополимеры сложного алифатического (со)полиэфира и простого алифатического (со)полиэфира, блок-сополимеры полиуретана и простого алифатического (со)полиэфира, причем повторяющиеся структурные единицы блока простого алифатического (со)полиэфира содержат от 2 до 4 атомов углерода, а также их смеси.

Блок-сополимеры сложного и простого алифатического полиэфира промышленно выпускаются компанией DuPont de Nemours под маркой Hytrel® и компанией DSM Engineering (Нидерланды) под маркой Arnitel®.

Термопластичные полиуретаны (ТПУ) с блоками простого алифатического (со)полиэфира (главным образом политетрагидрофурана - далее ПТГФ) промышленно выпускаются, например, компанией Lubrizol Corp. под маркой Estane®.

Термопластичные сложные эфиры целлюлозы, в том числе, использованный в европейском патенте №0920808 ацетат пропионат целлюлозы, промышленно выпускаются, например, компанией Eastman под марками Eastman® CA, Eastman® CAP и Eastman® CAB.

Водорастворимые (со)полимеры могут представлять собой поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиоксазолин, простой эфир целлюлозы, крахмал, модифицированный крахмал, декстрин, а

также их смеси.

Водорастворимые полимерные материалы, в частности, выбираются в соответствии с требованиями патента РФ №2182107, т.е. такие, которые образуют высокодисперсную фазу в полиамиде.

(Со)экструдированный(ые) ПАС может(ут) также содержать высоко влагонепроницаемые блок-сополимеры полиамида и простого алифатического полиэфира (также сокращенно обозначаемые как ПЭБА) в качестве по крайней мере третьей составляющей отличной от полиамида и перечисленных не-полиамидных компонентов. Такие блок-сополимеры выпускаются в промышленном масштабе, например, компанией Arkema Inc. под общей торговой маркой Pebax®.

С точки зрения механических свойств оболочки предпочтительно, чтобы хотя бы в одном полиамидсодержащем слое водорастворимые (со)полимеры присутствовали в количестве не превышающем 50%.

Под поливиниловым спиртом понимаются водорастворимые продукты полного или неполного омыления поливинилацетата. ПВС производится, например, компанией Kuraray Co., Ltd, Nippon Gohsei (Япония) и ChangChun Group (Тайвань) под марками Mowiol®, Gohsenol® и PVA соответственно. ПВС может использоваться для экструзии как в форме поставки, так и после его модификации, как это раскрыто, например, в патенте РФ №2469541, опублик. 20.12.2012.

Поливинилпирролидон и водорастворимые сополимеры винилпирролидона (например, с винилацетатом) производятся, например, компанией BASF SE (Германия) под маркой Kollidon®.

Полиоксазолины различной молекулярной массы производятся компанией Polymer Chemistry Innovations Inc. (США) под маркой Aquazol®.

В качестве простого эфира целлюлозы можно использовать, например, термопластичную метилцеллюлозу, производимую компанией Dow Chemical Co. (США) под маркой Methocel®.

Крахмалы, модифицированные крахмалы и декстрины промышленно выпускаются огромным количеством предприятий.

Полиамидсодержащие слои, обладающие высокой дымо- и паропроницаемостью во всем диапазоне температур: от температуры хранения в холодильной камере до температуры сушки или копчения пищевого продукта в оболочке, могут быть, в частности, выполнены в примерном соответствии с составами однослойных пленок, раскрытыми в вышеупомянутых патентах РФ №2182107, патенте США №8012552 и немецком патенте №10323417, и содержащими полиамид и блок-сополимеры простого и сложного полиэфира. Эти слои могут также преимущественно состоять из смеси полиамида и сложного эфира целлюлозы, как это раскрыто в европейском патенте №0920808. Кроме того, если полиамид-содержащий слой обращен к внешней поверхности рукава, он может дополнительно содержать добавки (грубодисперсные наполнители), обеспечивающие шероховатость и натуральный внешний вид оболочки в соответствии с немецким патентом №10320327, опублик. 02.12.2004.

Суммарная толщина полиамидсодержащих слоев, как правило, составляет от 40 до 98,5% от общей толщины изобретенной оболочки.

Функционализированный полимер (ФУП), содержащийся (необязательно вместе с другими полимерами) в адгезивном слое изобретенной пленки, может быть, в частности, получен модификацией, как правило, путем прививки УП одним или несколькими ненасыщенными функциональными мономерами, такими как ненасыщенные карбоновые кислоты, амиды ненасыщенных карбоновых кислот, глицидиловые эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, ангидриды ненасыщенных карбоновых кислот. Эти УП могут представлять собой полиолефины, такие как полиэтилен высокого давления (далее ПЭВД), полиэтилен низкого давления, линейные сополимеры этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 12 атомов углерода, с преобладающим содержанием этиленового мономера, сополимеры этилена с преобладающим содержанием этиленового мономера с, по меньшей мере, одним ненасыщенным мономером, выбранным из списка, включающего винилацетат, (мет)акриловую кислоту, (мет)акрилаты (сложные эфиры), а также, стереорегулярный полипропилен, сополимеры пропилена с, по меньшей мере, одним олефином и, кроме того, частично олефиновые или неолефиновые углеводородные (со)полимеры, такие как термопластичные эластомеры, например, стирол-бутадиен-стирольные блок-сополимеры (СБС), стирол-изопрен-стирольные блок-сополимеры (СИС), стирол-этилен/бутен-стирольные блок-сополимеры (СЭБС); каучуки, включая природные или синтетические цис-полиизопрены, синтетические полибутадиены с различной долей транс- и цис-мономерных единиц, бутадиен/стирольные случайные сополимеры, аморфные этилен/пропиленовые случайные сополимеры, аморфные этилен/пропилен/диеновые случайные сополимеры; а также транс-полиизопрены в виде природной или синтетической гуттаперчи.

Кроме того, функционализированный полимер может представлять собой продукты сополимеризации олефинов и/или других ненасыщенных углеводородов с одним или несколькими ненасыщенными функциональными мономерами, такими как ненасыщенные карбоновые кислоты, глицидиловые эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, ангидриды ненасыщенных карбоновых кислот, а также, при необходимости, с такими мономерами как виниловые сложные эфиры, эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, амиды ненасыщенных карбоновых кислот.

Оболочка по настоящему изобретению предпочтительно содержит в своем адгезивном слое не ме-

нее 15% вышеупомянутого функционализированного преимущественно углеводородного (со)полимера или смеси нескольких таких (со)полимеров.

В частности, адгезивный слой может быть изготовлен из чистого функционализированного преимущественно углеводородного полимера и вовсе не содержать иных компонентов.

В другом варианте воплощения помимо функционализированных преимущественно углеводородных (со)полимеров этот слой содержит один или несколько других термопластичных нефункционализированных (со)полимеров и/или одно или несколько низкомолекулярных органических веществ (в дальнейшем - НВ) с молекулярной массой ниже 10 кДа. В зависимости от содержания остатков функциональных мономеров в ФУП возможно введение различных количеств этих компонентов при общем содержании не превышающем 85%, без существенной потери адгезивных свойств этого слоя.

В качестве нефункционализированных термопластичных полимеров в этом слое могут быть использованы, например, УП, перечисленные выше среди тех, которые подвергаются модификации прививкой с получением ФУП, кроме тех, которые содержат мономерные остатки (мет)акриловой кислоты и/или глицидил(мет)акрилаты. Частичная замена ФУП на УП экономически целесообразна, поскольку УП, как правило, гораздо дешевле своих функционализированных аналогов.

Кроме того, могут использоваться термопластичные гетероцепные (со)полимеры с общей молекулярной массой более 10 кДа, содержащие поли/олигомерные гомополимерные цепи хотя бы одного полимера, такого как, гомополимер этиленоксида или полиэтиленоксид (в промышленности принято эти продукты обозначать как "поли-этиленгликоль" или ПЭГ, если их $MM < 60$ кДа и как "полиэтиленоксид" или ПЭО, если $MM > 60$ кДа), политетрагидрофуран (также обозначаемый, как ПТГФ), поли-1,4-бутиленгликоль (он же поли-1,4-бутандиол, политетраметилэтиленгликоль или ПТМГ), поли/олиго-8-капролактон (ПКЛ).

Такие гетероцепные (со)полимеры могут принадлежать либо к гомополимерам этиленоксида, тетрагидрофурана (тетраметилэтиленгликоля) или ϵ -капролактона, либо к блок-сополимерам, содержащим блоки хотя бы двух из трех перечисленных гомополимеров, либо к блок-сополимерам, дополнительно содержащим блоки полиамидов, сложных полиэфиров или полиуретанов, таких как, например, те, что описаны выше как высокопроницаемые к парам воды термопластичные блок-сополимеры в составе полиамид-содержащего слоя, и, кроме того, к ним может относиться ПЭБА, но во всех случаях их молекулярная масса должна быть более 10 кДа.

НВ в составе адгезивного слоя может представлять собой гидрофобное нерастворимое в воде индивидуальное органическое соединение с молекулярной массой примерно 100-10000 Да или смесь таких соединений. Желательно, чтобы такие соединения имели в составе своих молекул, по меньшей мере, одну линейную углеводородную цепь длиной не менее 7 атомов углерода. Также желательно, чтобы такие соединения имели температуру кипения при нормальном давлении выше 230°C

Такие НВ включают нормальные или разветвленные углеводороды (алканы) с числом атомов углерода не менее 15, нефтяные или озокеритовые парафины, природные воска, синтетические воска, алифатические спирты с числом атомов углерода не менее 11, линейные жирные кислоты с числом атомов углерода не менее 8, синтетические эфиры жирных кислот, синтетические амиды жирных кислот, моноглицериды жирных кислот, диглицериды жирных кислот, триглицериды жирных кислот, в том числе, растительные масла, животные жиры, а также любые смеси этих компонентов.

Кроме того, НВ может быть выбрано из линейных или слабо разветвленных (со)олигомеров с молекулярной массой менее 10 кДа, предпочтительно из линейных гомоолигомеров ПЭГ, ПТГФ или ПКЛ, а также из относительно низкомолекулярных блок-(со)олигомеров типа ПТГФ-ПКЛ, либо ПТГФ-ПЭГ, либо ПКЛ-ПЭГ с молекулярной массой менее 10 кДа. Такие (со)олигомеры могут использоваться индивидуально, в смеси друг с другом и/или с вышеперечисленными гидрофобными НВ.

При конкретном выборе компонентов адгезивного слоя желательно учитывать нижеприведенные соображения.

Известно, что температурная зависимость коэффициента паропроницаемости P описывается законом Аррениуса

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

где R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, E_p - энергия активации проницаемости, причем $E_p = E_d + \Delta H_s$, где E_d и ΔH_s соответственно энергия активации диффузии и энтальпия абсорбции.

Величина E_d связана с преодолением молекулой диффундирующего вещества (воды) энергетических барьеров при прохождении сквозь материал и всегда положительна и особенно велика для стеклообразных полимеров с «замороженными» цепями, тогда как величина ΔH_s представляет собой, по сути, энергетический выигрыш той же молекулы при переходе из газа (или пара) в конденсированную фазу и всегда отрицательна. Поскольку абсорбция паров воды гидрофобными полимерами дает гораздо меньший энергетический выигрыш, чем гидрофильными, величина E_p для них существенно выше, и, следовательно, величина P для них характеризуется более быстрым ростом с увеличением температуры.

Поэтому в изобретенной пленке, в общем случае, адгезивный слой при подходящей толщине может преимущественно состоять из любого гидрофобного полимера. Тем не менее, для достижения наилучших результатов в соответствии задачами настоящего изобретения предпочтительно, чтобы температурная зависимость паропроницаемости пленки в диапазоне от 6 до 80°C была более сильной, чем это предполагает закон Аррениуса. При этом, предпочтительно, чтобы материал адгезивного слоя характеризовался, по меньшей мере, частичным плавлением, по меньшей мере, одной из присутствующих в нем кристаллических фаз, в диапазоне от 6 до 80°C, причем, желательно, чтобы общее содержание его кристаллических фаз при 80°C составляло не более 20% от их содержания при 6°C.

Известно, что кристаллы практически не участвуют в процессах диффузии и абсорбции. По этой причине чисто кристаллические материалы, типа металлов или керамики, при тех же температурах характеризуются гораздо меньшими значениями проницаемости, чем полимеры, имеющие непрерывную аморфную фазу и вкрапления кристаллитов. Также это означает, что превращение кристаллической фазы в аморфную, которое происходит при плавлении, должно сопровождаться резким снижением величины E_d и скачком проницаемости.

Кристаллические фазы, плавящиеся в указанном диапазоне, могут быть образованы одним или несколькими из вышеперечисленных компонентов адгезивного слоя, т.е. ФУП, УП, гетероцепным полимером или НВ.

Необходимо иметь в виду, что наиболее распространенные УП - сополимеры олефинов, например этилена, в отличие от гомополимеров могут плавиться в диапазоне температур от 6 до 80°C, но обладают пониженной, по сравнению с этими гомополимерами, степенью кристалличности, что обуславливает менее выраженные скачки проницаемости при их плавлении. Поэтому целесообразно введение в состав этого слоя таких гидрофобных органических низкомолекулярных веществ, которые кристаллизуются практически полностью ниже температуры термообработки пищевого изделия в оболочке и практически не содержат обязательной для полимеров аморфной фазы в условиях его хранения.

Добавление таких гидрофобных НВ еще более целесообразно, если полимерная основа адгезивного слоя преимущественно состоит из некристаллизующихся полимеров, например, каучуков или их блок-сополимеров, таких как, например, СБС. Бутадиеновые каучуки и СБС-эластомеры, в зависимости от содержания в цепи полибутадиенового блока транс-изомерных остатков, в указанном диапазоне температур могут быть полукристаллическими, с температурами плавления, характерными для каучуков (до 80°C) и для СБС (45-60°C), либо практически аморфными. В любом случае полезно, а в последнем - весьма целесообразно введение в состав адгезивного слоя гидрофобного НВ. Известно, что подобные вещества, например парафины, будучи введенными в качестве добавки в термопластичные эластомеры типа СБС (Патент США №5106677, опубл. 21.04.1992) и полиолефины (Патент США №5155160, опубл. 13.10.1992), способны существенно снизить СПВП соответствующих пленок при комнатной или более низких температурах.

Добавка НВ целесообразна даже в тех случаях, когда содержащиеся в адгезивном слое полимеры имеют относительно высокую степень кристалличности, и образуют кристаллы, плавящиеся в нужном диапазоне температур. К таким полимерам относится, например, природная или синтетическая гуттаперча, которая в отличие от своего цис-изомера - изопренового каучука, представляет собой кристаллизующийся полимер с температурой плавления 64-74°C и степенью кристалличности до 60% и, поэтому, является особенно полезным компонентом оболочки по настоящему изобретению.

Гидрофобные НВ также предпочтительно выбираются так, чтобы они плавились в упомянутом диапазоне температур, например среди n-алканов с числом атомов углерода 15-40 или насыщенных линейных жирных кислот с числом атомов углерода 8-24 или линейных жирных спиртов с числом атомов углерода 11-31.

Если адгезивный слой получен в процессе соэкструзии, желательно, чтобы присутствующие в нем НВ имели содержание от 3 до 30%, предпочтительно от 5 до 25%. Если этот слой наносится на готовую оболочку в виде покрытия, присутствующие в нем НВ могут находиться в количестве от 30 до 85%.

В предпочтительном воплощении настоящего изобретения адгезивный слой содержит полимеры, состоящие из линейных или слаборазветвленных (типа ПЭВД) макромолекул, и эти полимеры представляют собой обычные коммерческие продукты. Когда такие полимеры плавятся в указанном диапазоне температур, толщина адгезивного слоя может варьироваться от 0,5 до 20 мкм.

Если же составляющий адгезивный слой полимерный материал в основном плавится при температурах выше 80°C, то чтобы обеспечить необходимый уровень проницаемости в условиях копчения, его следует делать как можно более тонким, предпочтительно толщиной в 0,5-1,5 мкм.

Диапазон плавления присутствующих в этом адгезивном слое или любых других слоях кристаллических фаз, может быть определен методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Также полезно учитывать, что из-за возможной совместимости компонентов и вызванных этим эффектов температурной депрессии, вся область существования кристаллической фазы может быть заметно уже, чем это следует из простого наложения диапазонов плавления компонентов.

Желательно, чтобы определенная методом ДСК пиковая температура плавления полимерных компонентов этого слоя была не выше 80°C, при этом небольшая часть кристаллов полимера может оста-

ваться нерасплавленной. Пиковая температура плавления одного из полимерных компонентов может превышать 80°C, однако, в этом случае предпочтительно, чтобы содержание такого компонента не превышало 20%.

Полимерные компоненты, как правило, содержат аморфную фазу и имеют различную степень кристалличности в зависимости от состава и структуры полимера и температурно-механической предыстории. Кроме того, степень кристалличности меняется в зависимости от температуры в довольно широком: температурном диапазоне (диапазоне плавления). Диапазон плавления полимеров, кроме того, как правило, смещается в область более низких температур в присутствии совместимых с ними низкомолекулярных веществ. Менее выраженная температурная депрессия наблюдается при добавлении совместимых полимеров. С другой стороны, введение даже значительных количеств совместимых полимеров слабо влияет на температуру плавления низкомолекулярных веществ. В любом случае желательно подбирать состав адгезивного слоя так, чтобы остаточное суммарное содержание кристаллической фазы в его материале при 80°C составляло не более 20% от содержания при 6°C. При этом предпочтительно, чтобы адгезивный слой при 6°C содержал от 10 до 80% кристаллической фазы, а при 80°C - 0%.

Низкомолекулярные составляющие материала адгезивного слоя, если они там присутствуют, преимущественно плавятся до 80°C. Если такие вещества характеризуются высокой чистотой, они плавятся в очень узком диапазоне температур. Если эти вещества представляют собой смеси, диапазон их плавления может быть широким. В таком случае небольшая фракция этих смесей, преимущественно не более 10%, а предпочтительно не более 5%, может плавиться ниже 6°C.

Аналогичным образом (со)полимеры алкиленоксидов и поли-Е-капролактоны, а также, их блок-сополимеры в составе адгезивного слоя предпочтительно тоже выбираются так, чтобы они претерпевали фазовый переход плавления в диапазоне температур от 6 до 80°C. Этому условию удовлетворяют, например, гомополимеры этиленгликоля (полиэтиленоксида) с молекулярной массой не менее 0,6 кДа ($T_{пл}$ от 20 до 60°C), тетраметиленгликоля с молекулярной массой не менее 0,6 кДа ($T_{пл}$ от 17 до 60°C), высокомолекулярный изотактический полипропиленгликоль ($T_{пл}$ до 75°C) и по-ли-8-капролактон с молекулярной массой не ниже 0,55 кДа ($T_{пл}$ от 18 до 60°C). Нужно иметь в виду, что кристаллические фазы, образованные цепями этих же полимеров в составе блок-сополимеров, имеют более низкие температуры плавления, чем соответствующие свободные продукты такой же молекулярной массы.

В блок-сополимерах "плавление" в упомянутом диапазоне не сопровождается переходом полимера в целом в жидкое состояние, поскольку при таких невысоких температурах оно может быть обусловлено распадом кристаллов только более легкоплавких блоков (со) полиалкиленоксидов или ПКЛ при сохранении кристаллической или стеклообразной фазы "жестких" блоков.

НВ и полимеры, имеющие хотя бы одну концевую группу OH, NHR (где R - углеводородный радикал) или NH₂, могут образовывать при смешивании с ФУП привитые или частично сшитые структуры, которые обеспечивают хорошую совместимость с ФУП и УП при смешивании.

Все подходящие компоненты адгезивного слоя можно найти среди коммерчески доступных и относительно дешевых продуктов.

Привитые малеиновым ангидридом линейные сополимеры этилена с α-олефинами и сополимеры этилена с винилацетатом промышленно производятся целым рядом компаний, например, DuPont de Nemours под торговыми марками Bynel® и Fusabond® (концентрат с высокой степенью прививки), Arkema Inc. под маркой Orevac®, Dow Chemical Co. под маркой Amplify® (концентрат) и т.п.

Продукты прививки малеиновым ангидридом стирол-этилен-бутадиен-стирольного термопластичного эластомера промышленно производятся, например, компанией Kraton Polymers U.S. LLC (США) под маркой Kraton® FG.

Сополимеры этилена и (мет)акриловой кислоты промышленно производятся, например, компанией DuPont de Nemours под маркой Nucrel®, сополимеры (терполимеры) этилена, винилацетата и малеинового ангидрида компанией Arkema Inc. под маркой Orevac®. Сополимер (терполимер) этилена, метилакрилата и глицидилового эфира акриловой кислоты (глицидилакрилата), также имеющий хорошую адгезию к полиамамидам, производится, например, компанией Arkema Inc. под марками Lotader® AX8900, AX8920 и AX8940, а терполимер этилена, этилакрилата и малеинового ангидрида производится ею же под марками Lotader® 7500, 5500, 4700 и 4720.

Например, адгезивный слой может быть целиком выполнен из адгезивного термопластичного материала, предпочтительно, отвечающего требованию относительно диапазона его плавления, такого как, например, Amplify® TY1052H ($T_{пл}$ около 63°C), Orevac® 18211 ($T_{пл}$ около 75°C), Bynel® E418 ($T_{пл}$ около 74°C) или Fusabond® C190 ($T_{пл}$ около 71°C).

Среди марок промышленных термопластичных УП можно легко найти такие, которые также плавятся ниже 80°C предпочтительно в диапазоне от 40 до 75°C. Это, например, сополимеры этилена и винилацетата, такие как продукты компаний Arkema - Evatane® 28-05 ($T_{пл}$ около 72°C) или DuPont - Elvax® 3182 ($T_{пл}$ около 73°C) и Elvax® CM 3326 ($T_{пл}$ около 60°C), сополимеры этилена и α-олефинов (пластомеры) Affinity® EG 8150G ($T_{пл}$ около 55°C) и др. от Dow Elastomers или Exact® Plastomer 5062 ($T_{пл}$ около 43°C) от Exxon Mobile.

Транс-1,4-полиизопрен (синтетическая гуттаперча) доступен, например, под маркой TP-301 ($T_{пл}$ около 67°C), производства компании Kuraray Co.

Немодифицированные, преимущественно аморфные, частично олефиновые или неолефиновые углеводородные (со)полимеры такие, как СБС, СИС, СЭБС и некоторые синтетические каучуки доступны, например, под общей маркой Kraton® от компании Kraton Polymers US LLC.

Водорастворимые полиэтиленгликоли с молекулярной массой примерно 0,2-35 кДа, имеющие концевые гидроксильные группы, производятся, например, компанией Clariant AG (Швейцария) под общим названием PEG®. Компания Dow Chemical Co. также производит полиэтиленгликоли под маркой Carbowax® и полиэтиленоксиды - полимеры того же строения, но с молекулярной массой 100 кДа и выше, под маркой Polyox®. (Со)полимеры алкиленоксидов (преимущественно этиленоксида и пропиленоксида) с одной или двумя концевыми аминогруппами производятся Huntsman Corporation под общей маркой Jeffamine®. Политетраметилэтиленгликоли с молекулярной массой до 2 кДа (также называемые политертагидрофуранами) производятся, например компанией BASF SE (Германия) под маркой PolyTHF®. Компания Perstorp под общей маркой Сара® промышленно выпускает поли-ε-капролактоны как олигомерные продукты с молекулярной массой от 0,4 до 8 кДа, так и термопластичные с молекулярной массой от 10 до 80 кДа. Она же продает и блок-сополимеры типа ПТГФ-ПКЛ под маркой Сара® 7201 А. Компания Lubrizol Corp. промышленно выпускает ТПУ с блоками поли-ε-капролактона под маркой Pearlthane®.

Гидрофобные НВ такие, как парафины, воска и липиды, производятся огромным количеством компаний.

Кроме вышеперечисленных обязательных слоев изобретенная оболочка может иметь хотя бы один дополнительный полимерный слой (ДС), не содержащий ФУП и (со)полиамиды, исключая случаи когда указанный слой применяется в качестве покрытия, полученного из раствора. В любом случае, этот слой может содержать (в высушенном состоянии) не более 50% водорастворимого сополиамида, обычно непригодного для термопластической переработки.

Материалы для дополнительного слоя или слоев предпочтительно подбираются так, чтобы он либо обладал высокой паропроницаемостью, нарастающей с ростом температуры по закону Аррениуса во всем диапазоне температур от 6 до 80°C, либо, в предпочтительном варианте, претерпевал скачек паропроницаемости в этом же диапазоне за счет плавления присутствующих в нем кристаллических фаз. В последнем случае, такой слой может усилить или даже преимущественно обеспечить желаемый эффект изменения паропроницаемости, обусловленный, кроме того, фазовыми переходами плавления в адгезивном слое. При этом, все предпочтительные варианты, упомянутые при описании адгезивного слоя, и касающиеся содержания кристаллической фазы при 6 и 80°C, также относятся и к этому дополнительному слою.

В соответствии с настоящим изобретением дополнительный слой может быть выполнен в двух различных вариантах.

Дополнительный слой первого типа (далее ДС₁) соэкструдирован из одного или нескольких вышеописанных нефункционализированных УП и предпочтительно граничит хотя бы с одним адгезивным слоем. Такой слой также может содержать вышеописанные гидрофобные НВ, используемые в адгезивном слое, например, такие как парафины, воска и т.п. УП также предпочтительно должны выбираться с точки зрения наличия у них фазового перехода в упомянутом диапазоне температур, с тем, чтобы выполненные из них дополнительные слои претерпевали требуемый скачок паропроницаемости. Предпочтительно, чтобы толщина этого слоя (или слоев) составляла не более 10% от общей толщины изобретенной оболочки.

Дополнительный слой второго типа (далее ДС₂) предпочтительно выполнен из хотя бы одного из таких компонентов, как сложные эфиры целлюлозы, термопластичный поли-ε-капролактон, водорастворимые (со)полимеры, включая поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиэтиленоксид, простые эфиры целлюлозы, а также блок-сополимеры, имеющие жесткие блоки из полиамидов, сложных полиэфиров или полиуретанов, и гибкие блоки из простых алифатических полиэфиров (в частности, из полиэтиленоксида с молекулярной массой более 10 кДа), поли-ε-капролактондиола или полисилоксанов, или любой смеси перечисленных компонентов. Предпочтительно, чтобы толщина этого слоя (или слоев) составляла не более 40% от общей толщины изобретенной оболочки, т.к. его компоненты не обладают достаточно хорошими прочностными характеристиками. Поскольку перечисленные компоненты обычно имеют приемлемую адгезию к полиамидам, такой дополнительный слой или слои могут располагаться в любом положении последовательности слоев, образующих оболочку. Кроме того, дополнительный слой может быть выполнен из неармированной или армированной волокном вискозы. В этом случае, в силу невозможности применения метода соэкструзии, такой дополнительный слой всегда располагается на периферии слоевой структуры оболочки.

Перманентно высокая паропроницаемость с относительно слабой Аррениусовской температурной зависимостью типична для целлюлозы, сложных эфиров целлюлозы, ПВС, а также для перечисленных блок-сополимеров, если содержащиеся в них гибкие блоки не способны кристаллизоваться в принципе, как, например, цепи атактического полипропиленгликоля или полисилоксана, или, хотя бы, не способны

кристаллизоваться в упомянутом температурном диапазоне, как слишком короткие цепи ПЭО, ПТГФ или ПКЛ.

Скачек проницаемости в нужном диапазоне, связанный с плавлением кристаллической фазы, образованной гибкими блоками, характерен для блок-сополимеров тех же типов при достаточной длине тех же блоков ПЭО, ПТГФ или ПКЛ.

Перечисленные водорастворимые полимеры, а также гомополимерный ПКЛ предпочтительно используются в смеси с вышеперечисленными высокопроницаемыми к парам воды полимерами, при преобладающей массовой доле последних, и вводятся для увеличения паропроницаемости слоя.

Температурное поведение ПЭО, ПТГФ и ПКЛ и их кристаллизующихся блоков также обсуждалось выше.

Необходимо отметить, что соображения относительно паропроницаемости дополнительного слоя могут также относиться и к полиамид-содержащему слою. Хотя обычно такой слой (или слои) характеризуется перманентно высокой паропроницаемостью, возможны варианты воплощения, когда паропроницаемость слоя из-за плавления присутствующих в нем материалов претерпевает скачек в упомянутом диапазоне температур. Такое происходит, например, когда этот слой содержит большие количества вышеупомянутых блок-сополимеров с легкоплавкими ПЭО, ПКЛ, ПТГФ блоками, например, блок-сополимеры из простых и сложных (со)полиэфиров (таких как Arnitel®, Hytrel® и пр.). Сходные блок-сополимеры также можно выбрать из ПЭБА, при условии, что в (со)экструдированном ПАС присутствует хотя бы один из вышеперечисленных неполиамидных компонентов.

Таким образом, полиамид-содержащий слой также может вносить вклад в желаемый эффект изменения паропроницаемости, обусловленный фазовыми переходами плавления в адгезивном и/или дополнительном слое.

Кроме того, любой из слоев изобретенной оболочки может содержать в общем количестве, не превышающем 15%, такие добавки как сшивающие агенты, антиоксиданты, пластификаторы, пигменты, красители, армирующие добавки, матирующие добавки, агенты скольжения, высокодисперсные и грубодисперсные наполнители, антиблокирующие агенты и т.п.

Что касается структуры изобретенной оболочки, т.е. последовательности ее слоев и выбора их конкретного состава, то она может варьироваться в зависимости от ее предполагаемого предназначения.

Слой любого из вышеописанных типов может периферийным, т.е. быть обращенным к содержимому оболочки или к окружающей среде, или сердцевинным, т.е. быть окруженным другими слоями.

Например, если требуется надежная защита упакованного продукта от порчи в результате окислительных процессов, оболочка должна обладать, помимо вышеописанного комплекса свойств, хорошими кислородобарьерными характеристиками, по меньшей мере, в условиях хранения. В этом случае предпочтительно, чтобы в качестве внешнего, обращенного к атмосфере слоя рукава, использовался ПАС из смеси типа ПА/ПВС или ПА/ПВП.

При этом предпочтительно, чтобы этот ПАС имел максимальную толщину. Благодаря тому, что в такой оболочке влагобарьерные в условиях хранения слои типа АС и/или ДС₁ расположены ближе к влажному фаршу, они не позволяют молекулам воды из влажного содержимого попадать в наружный ПАС (обращенный к относительно сухому воздуху), который содержит вышеупомянутые водорастворимые полимеры, обладающие замечательными кислородобарьерными свойствами именно в сухом виде и придающие эти свойства слою в целом. Таким образом, данное воплощение изобретенной оболочки в условиях надлежащего хранения (т.е. при низкой ОВ), обладает при одинаковой толщине лучшими кислородобарьерными свойствами по сравнению с однослойными коптящимися оболочками, описанными в патенте РФ №2182107, и по сравнению с многослойными оболочками с полиамидным слоем в качестве кислородного барьера, раскрытыми, например, в патенте Германии №4017046, опубл. 28.11.91.

Если кислородный барьер не столь важен, например, предполагается упаковка продукта, не содержащего легко прогоркающий жир или содержащего достаточное количество антиоксиданта, в качестве внешнего, обращенного к атмосфере, слоя рукава может использоваться АС или ДС₁.

Материал внутреннего слоя, контактирующего с пищевым содержимым, выбирается, главным образом, исходя из требуемых адгезивных свойств оболочки по отношению к содержимому. Например, если требуется слабая адгезия оболочки к колбасному фаршу или сыру, в качестве внутреннего слоя может быть выбран ПАС слой из смеси типа ПА/ПВС или ДС₁.

Если требуется умеренная адгезия оболочки к содержимому, в качестве внутреннего слоя может быть использован АС.

Если требуется сильная адгезия оболочки к содержимому, в качестве материала внутреннего слоя можно использовать смесь типа ПА/ПВП или смесь полиамида с любым вышеописанным высокопроницаемым к парам воды блок-сополимером, либо с термопластичным сложным эфиром целлюлозы, либо любой слой типа ДС₂, не содержащий ПВС, либо слой на основе вискозы.

В случае, если оболочка имеет три и более слоев, то один из сердцевинных слоев может быть адгезивным слоем. При этом в качестве периферийных слоев могут использоваться как полиамид-содержащие слои, так и дополнительные слои: оба слоя полиамид-содержащие, один слой полиамид-содержащий, а второй дополнительный, а если число слоев более трех - оба слоя могут быть дополни-

тельными (при этом полиамид-содержащий слой - сердцевинный). Кроме того, хотя бы один из периферийных слоев может быть адгезивным слоем.

Изобретенная оболочка может целиком изготавливаться методом соэкструзии из расплава с использованием коммерческих продуктов в виде гранул в качестве компонентов. При этом некоторые компоненты слоев, такие как смеси полимеров с НВ, могут быть заранее получены перемешиванием в подходящем устройстве для смешивания полимерных композиций, например, в двухшнековом экструдере с последующей грануляцией. Оболочка может быть выполнена в виде рукавной или плоской пленки, быть неориентированной, одноосно-ориентированной или двуосно-ориентированной, и при необходимости, термофиксированной. Предпочтительно, эта оболочка изготавливается в виде рукавной пленки либо методом экструзионного раздувного формования, либо по технологии "тройного пузыря", включающей в качестве основных стадий соэкструзию из расплава т.н. первичного рукава (первый пузырь), его последующую ориентационную вытяжку раздувом (второй пузырь) и термофиксацию в виде раздутого рукава (третий пузырь) с одновременной частичной релаксацией пленки в одном или обоих направлениях.

Кроме того, возможно получение изобретенной пленки таким способом, когда на оболочку, содержащую один или несколько соэкструдированных слоев, наносят АС, ПАС или ДС слой(и) в виде покрытия. В этом случае композиция АС слоя может иметь высокое (и даже преобладающее) содержание НВ, температуру плавления, лишь ненамного превышающую комнатную (35-50°C), и сравнительно невысокую вязкость в расплаве. Композиция АС слоя может иметь температуру плавления даже ниже комнатной (но выше 6°C), если она, непосредственно после нанесения, подвергается химической сшивке под воздействием ультрафиолетового (при введении в композицию УФ-инициаторов) или рентгеновского или γ -излучения или пучков быстрых электронов. Кроме того, эта композиция может включать добавки, способные быстро химически сшивать полимерные компоненты при нагревании, которое следует за нанесением, например серы, вулканизирующей каучуки и гуттаперчу, или эпоксид-содержащих добавок, таких как эпоксидированное растительное масло или бисфенол А, реагирующих при нагревании с малеинизированными полимерами, давая сшитые структуры.

АС с более высокой температурой плавления может быть нанесен на каждую из сторон плоско сложенной рукавной оболочки, например, методом экструзионного покрытия, а с более низкой (ниже комнатной) - например, одним из методов глубокой ротационной печати. В последнем случае можно подобрать состав слоя так, чтобы он отверждался при нагревании или при УФ-облучении. Кроме того, отвержденный или неотвержденный АС слой может быть перекрыт слоем из механически более прочного, но высокопроницаемого к парам воды материала, нанесенного из раствора в подходящем растворителе также методом глубокой ротационной печати или любым другим методом.

АС слой, полученный в виде покрытия на (со)экструдированной оболочке, может оказаться внутренним слоем рукава, обращенным к содержимому оболочки, если оболочку с покрытием подвергнуть гофриации, а затем вывернуть наизнанку полученную гофрокуклу.

Далее, независимо от того, находится ли этот слой снаружи или внутри рукава, если он не был отвержден, в оболочку может быть добавлен еще один высокопроницаемый к парам воды слой, способом, описанным в патенте США №8226457, опубл. 24.07.2012, который раскрывает технологию несоэкструзионного соединения рукавных слоев из различных материалов. Для этого используются две готовые рукавные оболочки, одна из которых берется в виде рулона, а другая - в виде гофрокуклы, которые соединяются между собой в результате введения одной (рулонной) в другую (гофрированную) оболочку и раздува внутренней оболочки воздухом, после чего полученная композиционная оболочка гофрируется. Эта запатентованная технология как таковая не предназначена для использования адгезива между оболочками.

Дополнительный высокопроницаемый к парам воды слой такой композиционной оболочки по настоящему изобретению предпочтительно выполняется из вискозы неармированной или армированной волокнами целлюлозы. Если вязкий слой желательно поместить снаружи рукава, можно использовать коммерческую вискозную оболочку в виде гофрокуклы, а изобретенную оболочку с наружным покрытием в виде рулона, если внутри, то наоборот - вискозную оболочку в виде рулона, а изобретенную оболочку в виде гофрокуклы с внутренним покрытием. В обоих случаях АС слой может обеспечить адгезию между соединенными оболочками. Использование вискозы в качестве материала внутреннего или внешнего слоя изобретенной оболочки позволяет эффективно удерживать на той или иной поверхности пленки ароматные и красящие компоненты, что весьма полезно, если для копчения применяется технология предварительной обработки оболочки жидким дымом. В частности, оболочка на основе вискозы может быть сразу экструдирована из смеси вискозы и жидкого дыма, как это раскрыто в патенте США №6299917, опубл. 09. 10.2001, и предпочтительно использована в качестве внутреннего слоя композиционной оболочки по настоящему изобретению.

В случае, если (со)экструдированные слои оболочки имеют вид плоской пленки, слой из вискозы может быть присоединен к этой пленке методами обычного ламинирования, причем для склеивания пленок предпочтительно используется адгезивный слой по настоящему изобретению, который был соэкструдирован или предварительно нанесен в виде покрытия.

В своих предпочтительных воплощениях изобретения оболочка представляет собой рукавную

пленку, однако она также может изготавливаться в виде смотанного в рулон плоского протяженного листа для использования в качестве упаковочного материала в упаковочных машинах вертикального или горизонтального типа. В этом случае предпочтительно, чтобы периферийные слои оболочки были выполнены преимущественно из термосвариваемых материалов таких, как, например ПЭБА или блок-сополимеров сложных и простых эфиров. Получение таких плоских листов может осуществляться, например, путем разрезания предварительно полученной рукавной оболочки в продольном направлении или путем плоскощелевой экструзии, при необходимости, с последующей вытяжкой в одном или двух направлениях.

В нижеследующих примерах, приведенных исключительно в качестве иллюстрации настоящего изобретения, но никоим образом не огранивающих объем притязаний, определяемых формулой этого изобретения, раскрыты предпочтительные варианты его воплощений.

Примеры

Применяемые материалы и обозначения, применяемые в примерах.

Полиамиды.

ПА - полукристаллический полиамид 6 с температурой плавления 220°C и плотностью около 1,14 г/см³ - марка Ultramid® B3 (производство компании BASF).

соПА1 - полукристаллический сополиамид 6/66 (содержание мономера ПА 66 около 15%) с температурой плавления 195°C и плотностью около 1,13 г/см³ - марка Ultramid® C33 (производство компании BASF).

соПА2 - полукристаллический спирторастворимый сополиамид 6/66 по ОСТ 6-05-438-93 (содержание мономера ПА 66 около 40%) с температурой плавления 160°C и плотностью около 1,12 г/см³, - марка ПА 6/66-3 (производство компании "ООО Анид", Екатеринбург, Россия).

Гидрофильные полимеры.

ПВС - поливиниловый спирт со степенью гидролиза около 74% и вязкостью 2%-ого водного раствора около 5 сП - марка ВС-05 (производство компании ChangChun Group).

ПЭБА1 и ПЭБА2 - блок-сополимер полиамида и полигликоля - марка Pebax® MV3000 и Pebax® MN1657 (производство компании Arkema) соответственно.

Полимерные адгезивы.

Ма-СЭВА - модифицированный малеиновым ангидридом сополимер этилена и винилацетата с температурой плавления около 75°C - марка Orevac® 18211 (производство компании Arkema).

Ма-ЛПЭНП1 - малеинезированный линейный полиэтилен низкой плотности, полимерный концентрированный адгезив с температурой плавления около 62°C - марка Amplify® TY 1052 H (производство компании Dow Chemicals).

Ма-ЛПЭНП2 - малеинезированный линейный полиэтилен низкой плотности с температурой плавления 119°C - марка Modic® M603E (производство компании Mitsubishi Chemical Europe GmbH).

Ма-СЭБС - малеинезированный аморфный триблок-сополимер типа СЭБС (полистирол-случайный сополимер этилена и бутена-полистирол) - марка Kraton® FG1924X (производство компании Kraton Polymers US LLC).

Нефункционализированные углеводородные (со)полимеры.

ПОП - полиолефиновый пластомер (сополимер этилена и α -олефина) с температурой плавления около 55°C - марка Affinity® EG 8100G (производство компании Dow Chemicals).

ПЭВД - полиэтилен высокого давления с плотностью 0,921 и температурой плавления 107°C - марка ГОД 10803-020 по ГОСТ 16337-77 (производства компании ООО "Томскнефтехим", РФ).

СЭВА - сополимер этилена и винилацетата (около 28% ВА) с температурой плавления около 72°C - марка Evatane® 28-05 (производство компании Arkema).

ТПИ - транс-1,4-полиизопрен (синтетическая гуттаперча) с температурой плавления около 67°C - марка TP®-301 (производство компании Kuregaya Co.).

Низкомолекулярные гидрофобные вещества.

П60 - парафин с температурой плавления около 60°C (поставщик - компания Merck KGaA).

ЛК - лауриновая кислота с температурой плавления около 44°C (поставщик - компания Merck KGaA).

Добавки и вспомогательные вещества.

ЭСМ - эпоксицированное соевое масло марки СТ с эпоксидным числом (массовый процент окисленного кислорода) 7,5 (производство компании "Химальянс", Россия), сшивающий агент для малеинезированных продуктов.

Изготовление гранулированной полимерной смеси, в дальнейшем обозначаемой как ПСМ.

В бункеры для порошковых и гранулированных материалов двухшнекового экструдера загружают порошок ПВС1 и гранулы ПЭБА2 соответственно. Подачу сырья из бункеров осуществляют с соотношением производительностей по массе ПВС1:ПЭБА2 как 3:1. Полимерное сырье расплавляют, перемешивают в экструдере, затем экструдировывают в виде тонкого прута, который охлаждают воздухом и рассекают на стандартные гранулы. Полученные гранулы полимерной смеси в дальнейшем обозначаются как ПСМ.

Пример 1.

В бункеры трех экструдеров, работающих с разной производительностью, трехслойной экструзионной установки загружают три композиции, указанные в табл. 1, где они расплавляются и перемешиваются до гомогенного состояния. После этого расплавы поступают в трехслойную головку, где формируется расплавленный трехслойный экструдат, в котором внутренним слоем является слой А, наружным - слой С. Затем его экструдировать через кольцевую фильеру в виде первичного рукава, который резко охлаждают холодной водой до температуры 13-15°C. Затвердевший первичный рукав имеет средний диаметр 25 мм и среднюю толщину 192 мкм. Далее первичный рукав при помощи системы пар активных зажимных валов подают в трубчатый инфракрасный нагреватель, где нагревают до температуры 80°C, и далее подвергают ориентационной вытяжке с коэффициентами продольной и поперечной вытяжки 2,5 и 3,7 соответственно. Последующую термофиксацию полученной ориентированной рукавной пленки производят в виде надутого воздухом третичного рукава в трубчатых ИК-нагревателях при температуре 135-140°C в течение 3-5 секунд. В процессе термофиксации при помощи соответствующей регулировки скоростей вращения впускающей и выпускающей зажимной пары активных валов, ограничивающих третичный пузырь, происходит усаживание оболочки в продольном направлении с коэффициентом 1,10 при поддержании калибра пузыря на уровне 82-84 мм. После термофиксации сложенную оболочку пропускают через охлаждающий вал, доводят ее температуру до 25°C и сматывают в рулон. Готовая оболочка имеет средний калибр около 80 мм и толщину около 25-27 мкм.

Затем из рулона отбирали образцы для лабораторных тестов, после чего оболочку гофрировали в гофрокуклы, которые отправляли на мясокомбинат для набивки при помощи шприца-клипсатора колбасным фаршем и проведения натурных испытаний в процессе изготовления колбас и хранения. Термообработка колбас в этой оболочке состояла в паровой варке в течение 60 мин при температуре 78°C, сушке в течение 40 мин при 80°C и ОВ 20% и копчении в течение 40 мин при 80°C и ОВ 90-95%. После охлаждения душированием колбасы помещают в холодильную камеру с температурой 6°C на хранение.

Колбасы взвешивают сразу после набивки, после душирования и через 10 дней хранения в холодильнике.

Свойства оболочки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экструдер	Доля производительности экс- трудера от общей производи- тельности установки, %		Состав
A	30		ПА (60%) + ПСМ (40%), т.е. ПА (60%) + ПВС1 (30%) + ПЭБА2 (10%)
B	20		ПОП (80%) + Ма-ЛПЭНП1 (20%)
C	50		соПА1 (56%) + ПСМ (44%), т.е. соПА1 (56%) + ПВС1 (33%) + ПЭБА2 (11%)

Сравнительный пример 1а.

Рукавную оболочку изготавливают при помощи однослойной экструзионной установки, в бункер которой загружают гранулят соПА1. Последующие операции производят согласно примеру 1 с получением однослойной оболочки из соПА1 - наиболее проницаемого из массово производящихся полиамидов.

Сравнительный пример 1б.

Трехслойную рукавную оболочку изготавливают по технологии, описанной в примере 1, но при этом при экструзии слоев используют следующие составы:

слой В: ангидрид-привитой ЛПЭНП марки Admer® 518 производства компании Mitsui Chemicals Europe GmbH с температурой плавления около 125°C, слой А и С: соПА1.

Сравнительный пример 1в.

Рукавную оболочку изготавливают по технологии, описанной в примере 1, но при этом используют двухслойную экструзионную установку. Полученная пленка содержит два слоя, идентичные по составу слоям А и С. Толщина пленки составляет 95% толщины оболочки по примеру 1.

Сравнительный пример 1г.

Рукавную оболочку изготавливают согласно примеру 1, за исключением того, что: слой (А) получен из смеси ПА и ПЭВД в соотношении 60:40 по массе и имеет толщину, составляющую 50% от общей толщины оболочки, слой (В) идентичен по составу слою (А) примера 1 и имеет толщину, составляющую 19% от общей толщины, слой (С) идентичен по составу слою (С) примера 1 и имеет толщину, составляющую 31% от общей толщины, причем общая толщина оболочки такая же, как в примере 1.*

*Попытки получить оболочку с содержанием ПЭВД в слое (А) с 45% и выше приводили к ее рас-

слоению на стадии термофиксации из-за слабой межслойной адгезии.

Пример 2.

Трехслойную рукавную оболочку изготавливают по технологии, описанной в примере 1, с использованием композиций и относительной производительностью экструдеров, указанных в табл. 2. Композицию для слоя В предварительно изготавливают перемешиванием составляющих ее компонентов в двухшнековом экструдере с последующим гранулированием.

Таблица 2

Экструдер	Доля производительности экс-	
	трудера от общей производи-	Состав
	тельности установки, %	
А	20	ПЭБА1
В	20	СЭВА (45%)+Ма-СЭВА (40%) + ПМ (15%)
С	60	соПА1 (56%) + ПСМ (44%)

Пример 3.

Трехслойную рукавную оболочку изготавливают согласно примеру 1, за исключением того, что слой В имеет состав: ТПИ (60%) + Ма-СЭБС (20%) + П60 (20%). Композицию для слоя В предварительно изготавливают перемешиванием составляющих ее компонентов в двухшнековом экструдере с последующим гранулированием.

Пример 4.

Трехслойную рукавную оболочку изготавливают согласно примеру 2, за исключением того, что экструдер слоя В заполнен чистым Ма-ЛПЭНП2 и имеет производительность, составляющую 4% от общей производительности установки, а экструдер слоя С имеет производительность в 76% от общей производительности установки, при этом общая производительность установки на 27% ниже, чем в примере 2. Получают пленку толщиной 18-19 мкм, толщина адгезивного слоя которой составляет 0,7-0,8 мкм. Последующие операции отличаются только тем, что колбасный фарш набивают в оболочку, помещенную в сетку, обеспечивающую достаточную механическую прочность и жесткость упаковки при низкой толщине пленки.

Пример 5.

Коммерческая экструдированная из расплава и двуслоно ориентированная однослойная рукавная оболочка на основе ПА 6,66, содержащая 25% ПВС, с диаметром 21 мм и толщиной около 20 мкм была использована в качестве основы для изготовления изобретенной оболочки, содержащей слои покрытия. При помощи флексографической печатной машины марки DR6 (производства компании KUKO GmbH, Германия) на обе стороны плоско сложенной рукавной оболочки последовательно, с промежуточными сушками при 60°C, наносят 7 слоев покрытия, образующих:

регулирующий слой, состоящий из трех слоев покрытия, причем первый и третий сформированы из раствора, содержащего 2,5% Ма-СЭБС, 2% ТПИ и 0,5% П60 в толуоле, а второй сформирован из раствора, содержащего 3% Ма-СЭБС, 3% ТПИ, 4% П60 и 0,04 % ЭСМ в толуоле, а затем

полиамидсодержащий слой, состоящий из четырех слоев покрытия, сформированных из раствора, содержащего 2,5% ПЭБА2 и 2,5% соПА2 (нетермопластичного ПА) в водно-спиртовом растворе (этанол/вода - 7/3). После окончательной сушки при тех же условиях оболочку со слоями покрытия сматывают в рулон. Средняя общая толщина покрытия составляет около 2 мкм, т.е. с учетом примерно одинаковой вязкости и содержания нелетучих компонентов обоих растворов - примерно по 1,0 мкм на каждый слой.

Далее все делают как в примере 1, за исключение того, что изготавливают сосиски в гирляндах и время копчения составляет 20 мин.

Сравнительный пример 5 а.

В качестве образца сравнения используют ту же коммерческую оболочку, что и в примере 5, но без покрытия. Далее все делают как в примере 5.

В табл. 3 показаны свойства оболочек, полученных как по примерам воплощения настоящего изобретения, так и по сравнительным примерам.

Таблица 3

Свойства		Примеры									
		1	сравн. 1а	сравн. 1б	сравн. 1в	сравн. 1г	2	3	4	5	сравн. 5а
СПВП, г/м ² сутки	По ASTM E96 по методу «с осушителем», но при 80°C и ОВ 100/0 %	5800	3850	880	6800	3520	6350	6500	4850	5300	5800
	По DIN 53122 при 23°C и ОВ 85/0 %	58	77	11	225	69	48	20	52	55	180
Массопотери	В процессе термообработки, W_{80} , %*	1,1	0,8	0,2	1,3	0,7	1,2	1,3	1	4,8	4,94
	В результате хранения в течение 10 дней, W_6 , %**	1,3	2,5	0,4	8,8	2,9	1,4	1,4	1,6	6,0	29,9
	Соотношение массопотерь W_{80}/W_6	0,85	0,32	0,50	0,15	0,24	0,86	0,93	0,63	0,80	0,17
Эффект копчения, баллы	Запах после приготовления ***	4,9	2	1,1	5	2,2	4,9	5	4,4	4,5	4,9
	Запах через 10 дней***	4,5	1,7	1	3,3	1,9	4,7	4,8	4,3	4,2	3,2
	Цвет после приготовления ***	4	2	1	5	2	4,5	5	3,5	4,5	4,8
	Плотность корочки после приготовления ***	4	2	1	5	2	4,5	5	3,5	4	4,9

*Массопотери в процессе термообработки W_{80} вычисляют как отношение убыли массы колбасы сразу после ее термообработки, душирования и механического удаления воды с поверхности колбасного батона к массе исходного батона, измеренной сразу после набивки фаршем, выраженное в %.

**Массопотери в результате хранения W_6 вычисляют как отношение убыли массы колбасы в результате ее хранения в течение 10 дней в холодильнике при 6°C, ОВ около 50%, к массе готового батона сразу после его термообработки, душирования и механического удаления воды с его поверхности, выраженное в %.

***Показатели оцениваются группой из 10 экспертов по 5-бальной шкале, принимая характеристики продукта сразу после приготовления в оболочке по сравнительному примеру 1а за 2 балла, а в оболочке по примеру 1в за 5 баллов.

Приведенные в таблице данные наглядно подтверждают, что данная оболочка обладает высокой паропроницаемостью в условиях копчения, что позволяет эффективно коптить упакованное в оболочку пищевое изделие и создавать характерную корочку на его поверхности.

Анализ экспертной оценки цвета пищевого продукта и плотности корочки на его поверхности после приготовления, а также запаха продукта, после его приготовления и хранения в изобретенной оболочке, и аналогичных эффектов копчения для продуктов, изготовленных в сравниваемых оболочках, подтверждает более высокую эффективность созданной оболочки и возможность хранения в ней с превосходным сохранением потребительских свойств.

Таким образом, по совокупности приведенных свойств изобретенная оболочка превосходит известные из уровня техники оболочки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оболочка для копчения и хранения пищевых продуктов, представляющая собой многослойную пленку, имеющую по меньшей мере один термопластичный полиамидсодержащий слой и по меньшей мере один адгезивный слой, содержащий функционализированный преимущественно углеводородный (со)полимер, который содержит в преобладающей суммарной молярной доле единицы мономеров, представляющих собой ненасыщенные углеводороды, и имеет в своей макромолекуле функциональные группы, способные реагировать по меньшей мере с одной из групп, выбранных из списка, включающего ами-

ногруппы $-NH_2$, карбоксильные группы и гидроксильные группы, отличающаяся тем, что каждый полиамидсодержащий слой выполнен из состава, содержащего:

а) от 5 до 95% по меньшей мере одного (со)полиамида и

б) от 95 до 5% по меньшей мере одного полимера, выбранного из списка, включающего водонерастворимые при 20°C высокопроницаемые к парам воды термопластичные (со)полимеры, выбранные из списка, включающего сложные эфиры целлюлозы, блок-сополимеры сложного алифатического (со)полиэфира и простого алифатического (со)полиэфира, блок-сополимеры полиуретана и простого алифатического (со)полиэфира, причем повторяющиеся структурные единицы блока простого алифатического (со)полиэфира содержат от 2 до 4 атомов углерода, а также их смеси, и водорастворимые при 20°C (со)полимеры, выбранные из списка, включающего поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиоксазолин, простой эфир целлюлозы, а также любые их смеси, причем упомянутая оболочка характеризуется скоростью пропускания водяных паров, измеренной по DIN 53122 при 23°C и ОВ 85%, составляющей не более 100 г/м² сутки и скоростью пропускания водяных паров измеренной методом, аналогичным методу "с осушителем" по ASTM E96, но осуществляемым при внешней ОВ 100% и при температуре 80°C, составляющей не менее 4000 г/м² сутки.

2. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она характеризуется величиной отношения W_{80}/W_6 , где W_{80} - массопотери колбасного изделия в этой оболочке при термообработке, включающей сушку при 80°C и ОВ 20% в течение 40 мин, а W_6 - массопотери колбасного изделия в той же оболочке при хранении при 6°C в течение 10 дней, составляющей не менее 0,6, предпочтительно не менее 0,7 и наиболее предпочтительно не менее 0,8.

3. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один полиамидсодержащий слой содержит от 5% до не более 50% по меньшей мере одного водорастворимого (со)полимера.

4. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что (со)полиамид предпочтительно выбран из списка, включающего ПА 46, ПА 6, ПА 66, ПА 9, ПА 12, ПА 4/6, ПА 46/6, ПА 6/66, ПА 6/66/12 и их смеси.

5. Оболочка по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что полиамидсодержащий слой дополнительно содержит блок-сополимеры полиамида и простого алифатического (со)полиэфира.

6. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один адгезивный слой содержит не менее 15% по меньшей мере одного функционализированного преимущественно углеводородного (со)полимера.

7. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что функционализированный преимущественный углеводородный (со)полимер выбран из списка, включающего продукты сополимеризации ненасыщенных углеводородов по меньшей мере с одним ненасыщенным функциональным мономером, выбранным из списка, включающего ненасыщенные карбоновые кислоты, глицидиловые эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, ангидриды ненасыщенных карбоновых кислот, и при необходимости по меньшей мере с одним мономером, выбранным из списка, включающего виниловые сложные эфиры, эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, амиды ненасыщенных карбоновых кислот, а также из их смесей.

8. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что функционализированный преимущественный углеводородный (со)полимер выбран из списка, включающего продукты прививки преимущественно углеводородных (со)полимеров, по меньшей мере, одним ненасыщенным функциональным мономером, выбранным из списка, включающего ненасыщенные карбоновые кислоты, амиды ненасыщенных карбоновых кислот, глицидиловые эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, ангидриды ненасыщенных карбоновых кислот, а также из их смесей.

9. Оболочка по п.8, отличающаяся тем, что преимущественно углеводородные (со)полимеры выбраны из списка, включающего полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления, линейные сополимеры этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 12 атомов углерода с преобладающим содержанием этиленового мономера, сополимеры этилена с преобладающим содержанием этиленового мономера по меньшей мере с одним ненасыщенным мономером, выбранным из списка, включающего винилацетат, (мет)акриловую кислоту, эфиры (мет)акриловой кислоты; стереорегулярный полипропилен, сополимеры пропилена по меньшей мере с одним олефином; природные или синтетические цис-полиизопрены, природные или синтетические транс-полиизопрены, полибутадиены с различной долей транс- и цис-мономерных единиц, аморфные этилен/пропиленовые случайные сополимеры, аморфные этилен/пропилен/диеновые случайные сополимеры, бутадиен/стирольные случайные сополимеры, стирол-бутадиен-стирольные блок-сополимеры, стирол-изопрен-стирольные блок-сополимеры, стирол-этилен/бутилен-стирольные блок-сополимеры, а также их смеси.

10. Оболочка по п.6, отличающаяся тем, что по меньшей мере один адгезивный слой дополнительно содержит не более 85% по меньшей мере одного из компонентов, выбранных из списка, включающего нефункционализированные термопластичные (со)полимеры и низкомолекулярные органические вещества или их смеси.

11. Оболочка по п.10 отличающаяся тем, что по меньшей мере один нефункционализированный термопластичный (со)полимер выбран из списка, включающего преимущественно углеводородные (со)полимеры, выбранные из списка, включающего полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого

давления, линейные сополимеры этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 12 атомов углерода, с преобладающим содержанием этиленового мономера, сополимеры этилена с преобладающим содержанием этиленового мономера по меньшей мере с одним ненасыщенным мономером, выбранным из списка, включающего винилацетат, эфиры (мет)акриловой кислоты и алифатических спиртов, стереорегулярный полипропилен, сополимеры пропилена по меньшей мере с одним олефином, природный каучук, полиизопреновый синтетический каучук, бутадиеновый синтетический каучук, бутадиен-стирольный каучук, этилен-пропилен диеновый каучук, природную гуттаперчу, синтетическую гуттаперчу, стирол-бутадиен-стирольный термопластичный эластомер, стирол-изопрен-стирольный термопластичный эластомер, стирол-этилен-бутен-стирольный термопластичный эластомер; а также гетероцепные (со)полимеры с общей молекулярной массой более 10 кДа, содержащие гомополимерные цепи с молекулярной массой предпочтительно не менее 0,6 кДа по меньшей мере одного полимера, выбранного из списка, включающего полиэтиленоксид, политетрагидрофуран, поли/олиго-8-капролактон.

12. Оболочка по п.11, отличающаяся тем, что гетероцепные (со)полимеры относятся по меньшей мере к одному из типов полимерных продуктов, включая гомополимеры и блок-сополимеры, дополнительно содержащие блоки по меньшей мере одного из классов полимеров, выбранных из списка, включающего полиамиды, сложные полиэфиры и полиуретаны.

13. Оболочка по п.10, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно низкомолекулярное органическое вещество выбрано из списка, включающего алканы с числом атомов углерода не менее 15, нефтяные или озокеритовые парафины, природные воска, синтетические воска, алифатические спирты с числом атомов углерода не менее 11, линейные жирные кислоты с числом атомов углерода не менее 8, синтетические эфиры жирных кислот, синтетические амиды жирных кислот, моноглицериды жирных кислот, диглицериды жирных кислот, триглицериды жирных кислот, (со)олигомеры с общей молекулярной массой менее 10 кДа, содержащие гомоолигомерные цепи по меньшей мере одного олигомера с молекулярной массой предпочтительно не менее 0,6 кДа, выбранного из списка, включающего полиэтиленоксид, политетрагидрофуран, поли-8-капролактон или любую смесь перечисленных компонентов.

14. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один дополнительный слой, преимущественно состоящий по меньшей мере из одного нефункционализированного преимущественно углеводородного (со)полимера, граничащий по меньшей мере с одним адгезивным слоем.

15. Оболочка по п.14, отличающаяся тем, что по меньшей мере один дополнительный слой кроме того содержит по меньшей мере одно низкомолекулярное органическое вещество, выбранное из списка, включающего алканы с числом атомов углерода 15-40, нефтяные или озокеритовые парафины, природные воски, алифатические спирты с числом атомов углерода не менее 11, линейные насыщенные жирные кислоты с числом атомов углерода 8-26, мононенасыщенные жирные кислоты с числом атомов углерода 19-22, синтетические эфиры жирных кислот, синтетические амиды жирных кислот, моноглицериды жирных кислот, диглицериды жирных кислот, триглицериды жирных кислот или любую их смесь.

16. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один дополнительный слой, преимущественно состоящий по меньшей мере из одного компонента, выбранного из списка, включающего растворимые в спиртах нетермопластичные сополиамиды, сложные эфиры целлюлозы, термопластичный поли- ϵ -капролактон, блок-сополимеры, имеющие жесткие блоки по меньшей мере из одного полимера, выбранного из списка, включающего полиамиды, сложные полиэфиры и полиуретаны, и гибкие блоки по меньшей мере из одного полимера, выбранного из списка, включающего простые алифатические полиэфиры, поли- ϵ -капролактондиол и полисилоксаны, полиэтиленоксид с молекулярной массой более 10 кДа, а также, водорастворимые (со)полимеры, включая полиэтиленоксид, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, простые эфиры целлюлозы или из любой смеси перечисленных компонентов.

17. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один дополнительный слой, выполненный из вискозы или армированной волокном вискозы.

18. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что в материале по меньшей мере одного из адгезивных слоев, общее содержание кристаллической фазы при 80°C предпочтительно составляет не более 20% от ее содержания при 6°C.

19. Оболочка по п.18, отличающаяся тем, что материал по меньшей мере одного из адгезивных слоев предпочтительно содержит от 10 до 80% кристаллической фазы при 6°C и аморфен при 80°C.

20. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что любой из ее слоев содержит не более 15% по меньшей мере одной добавки, выбранной из списка, включающего сшивающие агенты, антиоксиданты, пластификаторы, пигменты, красители, армирующие добавки, матирующие добавки, агенты скольжения, высокодисперсные и грубодисперсные наполнители, антиблокирующие агенты.

21. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет от 2 до 7 слоев, общую толщину от 15 до 50 мкм и толщину адгезивного слоя от 0,5 до 20 мкм.

22. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет не менее трех слоев, из которых один сердцевинный слой является адгезивным слоем.

23. Оболочка по п.22, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из ее периферийных слоев яв-

ляется полиамидсодержащим слоем, а второй - дополнительным слоем.

24. Оболочка по п.22, отличающаяся тем, что оба ее периферийных слоя являются полиамидсодержащими слоями.

25. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет не менее 4 слоев и оба ее периферийных слоя являются дополнительными слоями.

26. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет не менее трех слоев, из которых один периферийный слой является адгезивным.

27. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она имеет по меньшей мере один слой, экструдированный из расплава, и по меньшей мере один слой, представляющий собой покрытие.

28. Оболочка по п.27, отличающаяся тем, что по меньшей мере один слой покрытия является адгезивным, полиамидсодержащим или дополнительным слоем.

29. Оболочка по п.17, отличающаяся тем, что по меньшей мере один слой, выполненный из вискозы или вискозы, армированной волокном, является ее периферийным слоем.

30. Оболочка по п.29, отличающаяся тем, что слой из вискозы или вискозы, армированной волокном, содержит жидкий дым.

31. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она выполнена в форме рукава или протяженного плоского листа.

32. Оболочка по п.1, отличающаяся тем, что она не ориентирована, одно- или двухосно ориентирована и при необходимости термофиксируется.

33. Копченый пищевой продукт, изготовленный и хранящийся в оболочке согласно любому из пп.1-32, отличающийся тем, что этот копченый пищевой продукт представляет собой колбасу, сосиску, ветчину или плавленый сыр.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
