



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 75387

(13) C2

(51) МПК (2006)

A22C 13/00

B32B 27/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) П'ЯТИШАРОВА БІАКСІАЛЬНО ВИТЯГНУТА РУКАВНА ПЛІВКА, ПРИДАТНА ЯК УПАКОВКА Й ОБОЛОНКА ДЛЯ М'ЯСА АБО М'ЯСА З КІСТКАМИ, І ПАКЕТ, ВИГОТОВЛЕНИЙ З НЕЇ

1

2

(21) 2003088062

(22) 01.02.2001

(24) 17.04.2006

(86) РСТ/ЕР01/01067, 01.02.2001

(46) 17.04.2006, Бюл. № 4, 2006 р.

(72) Грунд Хартмут, DE, Ланг Хорст, DE, Шауер Хельмут, DE

(73) НАТУРІН ГМБХ УНД КО., DE

(56) EP 0 467 039, 22.01.1992

DE 43 39 337, 24.05.1995

EP 0 879 560, 25.11.1998

DE 195 29 603, 13.02.1997

EP 0 797 918, 01.10.1997

(57) 1. П'ятишарова біаксіально витягнута здатна до усадки термозварювана рукавна плівка, придатна як упаковка й оболонка для м'яса або м'яса з кістками, яка **відрізняється** тим, що вона складається з внутрішнього шару, сформованого принаймні з одного термозварюваного співполіаміду, із середнього поліолефінового шару і зовнішнього шару, сформованого принаймні з одного гомополіаміду, а також із двох шарів, сформованих з підсилювача адгезії, яким переважно служить один і той же матеріал, і розташованих відповідно між внутрішнім і середнім шарами і між середнім і зовнішнім шарами.

2. Рукавна плівка за п.1, яка **відрізняється** тим, що внутрішній шар сформований принаймні з одного співполіаміду, який одержаний з мономерів, вибраних із групи, яка включає капролактam, лауринлактam, ω-аміноундеканову кислоту, адипінову кислоту, азелаїнову кислоту, себацінову кислоту, декандикарбонову кислоту, додекандикарбонову кислоту, терефталеву кислоту, ізофталеву кислоту, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін.

3. Рукавна плівка за п.1, яка **відрізняється** тим, що внутрішній шар сформований з поліаміду 6/12 і/або поліаміду 6/66.

4. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-3, яка **відрізняється** тим, що поліолефіновий середній шар сформований з гомополімерів етилену або пропілену і/або співполімерів лінійних α-олефінів, які містять від 2 до 8 С-атомів.

5. Рукавна плівка за п.4, яка **відрізняється** тим, що поліолефіни, з яких сформований середній шар, являють собою переважно лінійний поліетилен низької густини, поліетилен високої густини, гомополімери поліпропілену, блок-співполімери поліпропілену і статистичні полімери поліпропілену.

6. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-5, яка **відрізняється** тим, що обидва шари підсилювача адгезії сформовані з модифікованих функціональними групами поліолефінів.

7. Рукавна плівка за п.6, яка **відрізняється** тим, що модифіковані поліолефіни являють собою модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену і необов'язково інших лінійних α-олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономерні, вибрані з групи α,β-ненасичених дикарбонових кислот, переважно малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, амідні або іміди.

8. Рукавна плівка за п.6, яка **відрізняється** тим, що модифіковані поліолефіни, які входять до складу обох шарів підсилювача адгезії, являють собою співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α-олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α,β-ненасиченими карбоновими кислотами, переважно з акриловою кислотою, метакриловою кислотою, і/або з їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омілені співполімери етилену і вінілацетату, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α,β-ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші.

9. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-8, яка **відрізняється** тим, що вона являє собою співекструдовану і біаксіально витягнуту рукавну плівку, піддану термодіфікації.

10. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-9, яка **відрізняється** тим, що зовнішній шар сформований з гомополіаміду.

(13) C2

(11) 75387

(19) UA

11. Рукавна плівка за п.10, яка **відрізняється** тим, що зовнішній шар сформований з аліфатичного гомополіаміду.
12. Рукавна плівка за п.11, яка **відрізняється** тим, що аліфатичний гомополіамід утворений з аліфатичних первинних діамінів і аліфатичних дикарбонових кислот або ω -діамінокарбонових кислот або їх лактамів.
13. Рукавна плівка за п.12, яка **відрізняється** тим, що аліфатичним гомополіамідом є поліамід 6.

14. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-13, яка **відрізняється** тим, що її товщина становить від 30 до 100 мкм, переважно від 50 до 90 мкм.
15. Пакет, який **відрізняється** тим, що він виготовлений з рукавної плівки за будь-яким з пп.1-14 зварюванням або термозварюванням її внутрішнього шару із самим собою.
16. Пакет за п.15, який **відрізняється** тим, що він придатний як упаковка для м'яса або м'яса з кістками.

Даний винахід стосується п'ятишарової, біаксіально витягнутої, здатної до усадки, термозварюваної рукавної плівки і її застосування як упаковки й оболонки для м'яса або м'яса з кістками.

З заявки [DE 4339337 C2] уже відома п'ятишарова рукавна плівка на основі поліаміду, яка використовується як упаковка й оболонка для пастоподібних харчових продуктів, насамперед для ковбасних виробів. Така рукавна плівка складається з внутрішнього і зовнішнього шарів, сформованих з одного й того ж поліамідного матеріалу, із середнього поліолефінового шару, а також із двох шарів, сформованих з підсилювача адгезії, яким служить один і той же матеріал, і розташованих відповідно між внутрішнім і середнім шарами і між середнім і зовнішнім шарами. Внутрішній і зовнішній шари сформовані принаймні з одного аліфатичного поліаміду і/або принаймні з одного аліфатичного співполіаміду, а також принаймні з одного частково ароматичного поліаміду і/або принаймні з одного частково ароматичного співполіаміду, при цьому на частку частково ароматичного поліаміду і/або співполіаміду припадає від 5 до 60 мас.% у перерахунку на загальну масу полімерної суміші частково ароматичних і аліфатичних поліамідів і співполіамідів. Подібній рукавній плівці, яка виготовляється співекструзією, за рахунок її біаксіального витягування і термofіксації надають здатності до контрольованої усадки. Така рукавна плівка не відповідає повною мірою усім вимогам, що пред'являються до її експлуатаційно-технічних властивостей, які мають важливе значення для її використання як оболонки, відповідно упаковки для м'яса, насамперед м'яса з кістками. Так, зокрема, така плівка має занадто низьку міцність на проколювання, і тому при її використанні як пакувальної плівки для м'яса з кістками існує небезпека її проколювання виступаючими кістками після її натягування в гарячому стані на м'ясо, яке упаковується. Крім цього подібні рукавні плівки при їх використанні як упаковки й оболонки для м'яса або м'яса з кістками повинні також допускати можливість їх простого запечатання термозварюванням. У виготовлених з рукавних плівок подібного типу пакетів міцність їх термозварного шва є вирішальним чинником, який визначає можливість їх використання як пакувального матеріалу. Так, зокрема, термозварний шов, яким запечатаний пакет, при розфасовці в нього нарізаного шматками м'яса, а також при наступному його вакуумуванні й усадці піддається значним навантаженням. Ще одним

фактором, яким визначаються високі вимоги, які пред'являються до міцності плівки на проколювання і до міцності її термозварного шва, є навантаження, яким запечатаний пакет з розфасованим у нього продуктом піддається при транспортуванні і зберіганні.

Виходячи з вищевикладеного, в основу даного винаходу була покладена задача розробити біаксіально витягнуту, здатну до усадки, термозварювану рукавну плівку як упаковку й оболонку для м'яса або м'яса з кістками, яка поряд з такими вимогами, які пред'являються до подібної пакувальної плівки, як висока непроникність для водяної пари і кисню, мала б високу міцність на проколювання, з одного боку, і характеризувалася б високою міцністю термозварного шва, з іншого боку.

Вказана задача вирішується відповідно до винаходу за допомогою п'ятишарової, біаксіально витягнутої, здатної до усадки, термозварюваної рукавної плівки, відмітні ознаки якої представлені в п.1 формули винаходу.

Внутрішній шар запропонованої у винаході рукавної плівки сформований принаймні з одного термозварюваного співполіаміду, переважно співполіаміду 6/12 і/або співполіаміду 6/66. Придатні для застосування в цих цілях співполіаміди відомі і їх можна одержувати з відповідних мономерів, таких, наприклад, як капролактam, лауринлактam, ω -аміоундеканова кислота, адипінова кислота, азелаїнова кислота, себацінова кислота, декандикарбонова кислота, додекандикарбонова кислота, терефталева кислота, ізофталева кислота, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін. Товщина внутрішнього шару становить від 5 до 16 мкм.

Середнім шаром у запропонованій у винаході пакувальній плівці є поліолефіновий шар, сформований переважно з гомополімерів етилену або пропілену і/або співполімерів лінійних α -олефінів з 2-8 С-атомами. Для формування цього середнього шару переважно використовувати лінійний поліетилен низької щільності, поліетилен високої щільності, гомополімер поліпропілену, блок-співполімер поліпропілену і статистичний співполімер поліпропілену. Товщина такого середнього шару становить від 6 до 22 мкм.

Обидва сформованих з підсилювача адгезії шари, один із яких розташований між внутрішнім і середнім шарами, а іншої - між середнім і зовнішнім шарами, переважно виконані з одного й того ж

матеріалу і, зокрема, з модифікованих функціональними групами поліолефінів. До подібних модифікованих поліолефінів належать модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену і неонов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономерні, вибрані з групи α,β -ненасичених дикарбонових кислот, переважно малеїнову кислоту, фумаролу кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміді або іміди. Товщина кожного із шарів підсилювача адгезії становить від 3 до 10 мкм.

Зовнішній шар сформований принаймні з одного гомополіаміду, переважно аліфатичного гомополіаміду. Аліфатичні гомополіаміді являють собою продукти гомополіконденсації аліфатичних первинних діамінів і аліфатичних дикарбонових кислот або гомополімери ω -амінокарбонових кислот або їх лактамів. Як приклад аліфатичних діамінів можна назвати тетра-, пента-, гекса-або октаметилендіамін. Придатними для застосування у вказаних цілях аліфатичними дикарбоновими кислотами є адипінова кислота, азелаїнова кислота, себацінова кислота, декандикарбонова кислота і додекандикарбонова кислота. ω -Амінокарбонові кислоти, відповідно їх лактами містять від 6 до 12 С-атомів. Як приклад таких сполук можна назвати 11-аміоундеканову кислоту, ϵ -капролактан і ω -лауринлактан. Товщина зовнішнього шару становить від 12 до 43 мкм.

Запропоновані у винаході рукавні плівки одержують співекструзією, для чого окремі полімери, призначені для одержання різних шарів, пластифікують і гомогенізують у п'яťох екструдерах, а потім кожний з п'яти отриманих полімерних розплавів окремим потоком подають у екструзійну головку, призначену для формування п'яти шарів з потрібною товщиною кожного з них, одержуючи на виході головки вихідний рукав, який далі піддають біаксіальному витягуванню і термофіксації.

Крім розглянутих вище матеріалів до складу рукавної плівки можуть входити також звичайні допоміжні речовини, наприклад засоби, які запобігають злипанню плівки, стабілізатори, антистатики або пом'якшувачі. Такі допоміжні речовини звичайно додають у кількості від 0,1 до 5 мас.%. Крім цього плівку можна також фарбувати у певний колір додаванням пігментів або їх сумішей.

Загальна товщина запропонованих у винаході рукавних плівок становить від 30 до 100 мкм, переважно від 50 до 90 мкм.

Запропоновані у винаході рукавні плівки, як несподівано було встановлено, істотно перевершують відомі [з DE 4339337 C2] рукавні плівки і за міцністю зварного шва, і за міцністю на проколювання.

Для визначення міцності термозварних швів кожну з тестованих рукавних плівок зварювали з внутрішньої сторони перпендикулярно до напрямку їх формування за допомогою лабораторного зварювального апарату SGPE 20 фірми W. Kopp Verpackungsmaschinen. Після зварювання від таких рукавних плівок відрізали зразки у вигляді смужок шириною 25 мм таким чином, щоб зварний шов розташовувався перпендикулярно до поздовжньої довжини смужки. Потім ці смужки піддавали

розтягання на розривній машині фірми Instron зі швидкістю витягання 500 мм/хв до розриву зварного шва. Максимальне зусилля, при якому тестована плівка рвалася по зварному шву, позначається нижче як міцність зварного шва.

При випробуванні рукавних плівок на проколювання мірою їх міцності на проколювання служить робота руйнування.

Роботу руйнування визначали відповідно до стандарту DIN 53373, однак на відміну від цього стандарту як пробійник використовували загартований циліндричний стрижень форми А діаметром 3 мм відповідно до стандарту DIN EN 28734 при швидкості його подачі в ході випробувань, що дорівнює 500 мм/хв. Робота руйнування відповідає енергії, яка витрачається до моменту появи в зразка першого надриву.

Відома [з DE 4339337 C2] рукавна плівка не піддавалася термозварюванню при температурах 140 і 180°C, тоді як у запропонованій у винаході рукавної плівки, термозварювання яких було можливе вже при температурі 140°C, отриманий при цій температурі зварний шов мав задовільну міцність, що дорівнює 36 Н/25 мм, а зварний шов, отриманий при температурі 180°C, мав навіть винятково високу міцність, що дорівнює 78 Н/25 мм. У відомій [з DE 4339337 C2] рукавної плівки навіть отриманий при температурі 220°C зварний шов має лише винятково незадовільну міцність, тоді як у запропонованій у винаході рукавної плівки міцність отриманого при цій же температурі зварного шва знову зростала.

При випробуванні на проколювання отримане для запропонованій у винаході рукавної плівки значення роботи руйнування склало 530 мДж, тоді як отримане для відомій [з DE 4339337 C2] рукавної плівки значення роботи руйнування склало лише 410 мДж.

Нижче винахід більш докладно розглянутий на прикладі.

Приклад

Окремі полімери, призначені для одержання різних шарів, пластифікували і гомогенізували в п'яťох екструдерах. Потім кожний з п'яти отриманих полімерних розплавів окремим потоком подавали в екструзійну головку, призначену для формування п'яти шарів з потрібною товщиною кожного з них, одержуючи на виході головки вихідний рукав, який далі піддавали біаксіальному витягуванню і термофіксації. Діаметр такого вихідного рукава становив 62 мм при середній загальній товщині всієї його багат шарової структури, що дорівнює 0,68 мм. Далі цей вихідний рукав нагрівали інфрачервоним випромінюванням до 110°C і піддавали витягуванню з кратністю двомірному витягування, що дорівнює 9,7. Отриманий після такого біаксіального витягування рукав піддавали термофіксації, стягували в подвійну плоску плівку і змотували в рулон. Середня загальна товщина рукава становила 70 мкм. Ширина стягнутого в подвійну плоску плівку рукава становила 328 мм.

Нижче вказані полімери, з яких у готового рукава були сформовані його шари, і значення товщини кожного такого шару:

1-й шар (зовнішній):	поліамід 6, що представляє собою продукт Durethan B40 F фірми Bayer AG, 32мкм
2-й шар:	підсилювач адгезії, як який використовували модифікований поліетилен, що представляє собою продукт Bynel 4140 фірми Du Pont de Nemours GmbH, 6мкм
3-й шар:	поліетилен (ЛПЕНЦ), що представляє собою продукт Flexirene CL 10 фірми Polymeri Europa SRL, 15мкм
4-й шар:	підсилювач адгезії (аналогічно до 2-го шару), 6мкм
5-й шар (внутрішній):	поліамід 6/12, що представляє собою продукт Grilon CF6S фірми EMS-Chemie, 11мкм

При визначенні міцності зварного шва були отримані такі результати:

температура зварювання 140°C: 36Н/25мм

температура зварювання 180°C: 78Н/25мм

температура зварювання 220°C: 83Н/25мм

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування складала 530мДж.

Порівняльний приклад

Згідно [із DE 4339337 C2] виготовляли п'ятишарову рукавну плівку, яка мала таку структуру:

1-й шар (зовнішній):	суміш з 95% поліаміду 6, що представляє собою продукт Durethan B40 F фірми Bayer AG, і 5% поліаміду 6I/6T, що представляє собою про-
----------------------	--

	дукт Grivory G21 фірми EMS-Chemie, 25мкм
2-й шар:	підсилювач адгезії, як який використовували модифікований поліетилен, що представляє собою продукт Admer NF 478E фірми Mitcui Chemical Inc., 8мкм
3-й шар:	поліетилен (ЛПЕНЦ), що представляє собою продукт Dowlex 2049 E фірми DOW Chemical Company, 21мкм
4-й шар:	підсилювач адгезії (аналогічно до 2-го шару), 8мкм
5-й шар (внутрішній):	суміш з 95% поліаміду 6, що представляє собою продукт Durethan B40 F фірми Bayer AG, і 5% поліаміду 6I/6T, що представляє собою продукт Grivory G21 фірми EMS-Chemie, 8мкм

При визначенні міцності зварного шва були отримані такі результати:

температура зварювання 140°C: плівка не піддавалася зварюванню

температура зварювання 180°C: плівка не піддавалася зварюванню

температура зварювання 220°C: 2Н/25мм

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування складала 410мДж.