



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2000124007/12, 20.09.2000

(24) Дата начала действия патента: 20.09.2000

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2002

(45) Опубликовано: 27.04.2005 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6045924 A, 04.04.2000. US 5321065 A, 14.06.1994. US 5306745 A, 26.04.1996. RU 2133702 C1, 27.07.1999. RU 2133212 C1, 20.07.1999.

Адрес для переписки:

246024, г.Гомель, ул. Бабушкина, 1, ОДО
 "Полидрев"

(72) Автор(ы):

Пинчук Леонид Семенович (BY),
 Пашнин Олег Иванович (BY),
 Гольдаде Виктор Антонович (BY),
 Любин Аркадий Анатольевич (BY),
 Макаревич Анна Владимировна (BY),
 Ухарцева Ирина Юрьевна (BY),
 Напреев Роман Семенович (BY),
 Паркалова Екатерина Ивановна (BY)

(73) Патентообладатель(ли):

ОДО "Полидрев" (BY)

(54) МНОГОСЛОЙНАЯ ПЛЕНКА ДЛЯ УПАКОВЫВАНИЯ И СОЗРЕВАНИЯ СЫРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к разработке многослойных пленочных материалов, которые предназначены для упаковки твердых сычужных сыров и служат селективным барьером для газов, образующихся внутри упаковки при созревании сыра и находящихся в окружающей среде. Пленка состоит, по крайней мере, из трех слоев: барьерного на основе ПВДХ, ограничивающего доступ O₂ в упаковку; контактного из химически инертного полимера, соприкасающегося с сыром; адгезионного слоя, расположенного между ними. Пленка изменяет свою структуру и свойства в процессе созревания упакованного в нее сыра: молочно-кислые бактерии уничтожают частицы наполнителя (углеводы,

крахмал и/или альгинат натрия) в контактном слое пленки, который превращается в пористую структуру, что ускоряет миграцию CO₂ из упаковки в адгезионный слой, где он частично поглощается хитином; в обратном направлении становится возможной миграция биоцидов (аскорбиновая кислота, низин, лизоцим), предотвращающих микробиальную порчу сыра, это происходит на заключительном этапе созревания, когда жизнедеятельность молочно-кислых бактерий снижается и биоциды влияют на них незначительно. Пленка работает как активный упаковочный материал, структура и свойства которого регулируются протеканием микробиологических процессов созревания сыра. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2000124007/12, 20.09.2000**

(24) Effective date for property rights: **20.09.2000**

(43) Application published: **27.11.2002**

(45) Date of publication: **27.04.2005 Bull. 12**

Mail address:

**246024, g.Gomel', ul. Babushkina, 1, ODO
"Polidrev"**

(72) Inventor(s):

**Pinchuk Leonid Semenovich (BY),
Pashnin Oleg Ivanovich (BY),
Gol'dade Viktor Antonovich (BY),
Ljubin Arkadij Anatol'evich (BY),
Makarevich Anna Vladimirovna (BY),
Ukhartseva Irina Jur'evna (BY),
Napreev Roman Semenovich (BY),
Parkalova Ekaterina Ivanovna (BY)**

(73) Proprietor(s):

ODO "Polidrev" (BY)

(54) MULTILAYER FILM FOR PACKING AND MATURING OF CHEESES

(57) Abstract:

FIELD: agriculture; development and production of multilayer films materials for packing of solid rennet cheeses.

SUBSTANCE: the invention is dealt with development of the multilayer film materials intended for packing of solid rennet cheeses and serve as a selective barrier to the gases formed inside a packing at a cheese maturing and stayed in the environment. The film consists at least of three layers: a barrier layer based on PVDC and limiting access O₂ into the packing; a contact layer out of chemically inert polymer contacting the cheese; an adhesion later located between them. The film changes its structure and properties in the process of maturation of the cheese packed into it: lactic acid bacteria annihilate corpuscles of the filler (carbohydrates, starch and-or sodium alginate) in the

contact layer of the film of a film, which turns into a porous structure, that speeds up migration of CO₂ from the packing into the adhesion layer, where it is partially absorbed by chitin; in the opposite direction migration of biocides becomes possible (an ascorbic acid, nisin, lysozyme) preventing a microbial spoilage of a cheese, this takes place at a final stage of a maturation, when the vital functions of the lactic acid bacteria is decreasing and biocides influence them insignificantly. The film acts as an active packing material, which structure and properties are regulated by the running of microbiological processes of the cheese maturation.

EFFECT: the invention ensures action of the film as an active packing material, the structure and properties of which are regulated by the running of microbiological processes of the cheese maturation.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к разработке многослойных пленочных материалов, которые предназначены для упаковывания сыров и служат селективным барьером для газов, образующихся внутри упаковки и находящихся в окружающей среде.

Традиционная технология сыроварения предусматривает, чтобы эксперты тщательно наблюдали за созреванием сыра, обеспечивая оптимальные условия для формирования его отличительного вкуса и внешней привлекательности. Однако рыночные отношения, ориентированные на увеличение объемов производства и продаж сыра, вступили в противоречие с дорогим и длительным традиционным процессом сыроварения. За последние десятилетия сыр из повседневного пищевого продукта превратился в дорогостоящий товар розничной торговли, требующий квалифицированного обращения. Выходом из этого противоречия стала разработанная в 70-е годы технология вакуумного упаковывания сыра в полимерную пленку и его созревания в такой упаковке. Это позволило производить твердые сычужные сыры без корки и плесени, снизить производственные издержки, связанные с самой трудоемкой операцией - уходом за сыром в период созревания, при сохранении характерных вкуса, аромата и качества, свойственных традиционно созревающим сырам.

Специфика сыродельного производства обусловила следующие требования к пленочным материалам для упаковывания сыров:

- общие - нетоксичность, механическая прочность, нейтральность по отношению ко вкусу и запаху упакованного продукта и др.;
- специальные - низкая кислородопроницаемость (не более $400 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{атм}$) для предотвращения роста плесени; ограниченная влагопроницаемость (не более $0,02 \text{ кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$) для предотвращения усушки продукта; проницаемость для CO_2 , образующегося при созревании сыра ($500\text{-}2500 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{атм}$).

Разработано множество пленок, в той или иной мере отвечающих этим требованиям. Как правило, они представляют собой многослойные структуры, отличающиеся материалом газонепроницаемого слоя, к которому (с помощью адгезивов или без) приклеены другие функциональные слои, предназначенные для контактирования с сыром, обеспечивающие механическую прочность упаковки, возможность печатания на ней информации и т.п.

Известны пленки с газопроницаемыми слоями на основе поливинилхлорида [1], полиамида [2], сополимеров этилена [3]. К сожалению, они являются плохим барьером для O_2 , что вынуждает увеличивать толщину газонепроницаемого слоя, делает упаковку менее удобной и приводит к удорожанию пленки.

Для регулирования газопроницаемости подобных пленок [1, 4] в состав слоев дополнительно вводят иономеры, т.е. полимеры, получаемые взаимодействием олефинов и органических кислот с последующей нейтрализацией кислотных групп ионами металлов. Это значительно увеличивает стоимость пленок.

Современные успехи сыроделания связаны с разработками фирмы CRYOVAC Inc. (США), которая поставляет на мировой рынок многослойные пленки для вызревания сыров, имеющие барьерный слой из поливинилиденхлорида (ПВДХ). Он оптимально сочетает низкую проницаемость по отношению к O_2 и достаточно большую - для CO_2 . Типичным примером является пленка [5] со средним слоем из ПВДХ и наружными - из полиолефина и полиамида.

Ее недостатки - высокие цены на ПВДХ и значительные технологические трудности, возникающие при формировании из него барьерного слоя, особенно толщиной менее 15 мкм.

Поэтому в последние годы в фирме W.R.Grace & Co., основавшей CRYOVAC, активизировались работы по замене ПВДХ на более дешевый и технологичный полимерный материал. Известны "дышащая" пленка для упаковывания сыров [6], которая содержит барьерный слой из сополимера нейлона и ароматического сомономера, а также пленка [7] аналогичного назначения с барьерным слоем, выполненным из смеси нейлона и

сополимера этилена и винилового спирта.

Эти решения повышают технологичность изготовления барьерного слоя, но требуют применения специальных полимерных материалов. Поэтому стоимость пленок [6, 7] в настоящее время выше, чем пленок на основе ПВДХ.

5 Прототипом изобретения является пленка [8] с барьерным слоем из сополимера винилиденхлорида. Она содержит контактирующий с сыром слой на основе химически инертного полимера и расположенный между ним и барьерным слоем адгезионный слой. В состав пленки входят также до 10 слоев разного функционального назначения: наружный слой, обеспечивающий удовлетворительное качество печатной информации, которую
10 несет упаковка; слой, придающий упаковке механическую прочность при ударах, воздействии абразива, острых предметов и т.п.; герметизирующий слой, позволяющий с помощью сварки, склеивания или иным методом изолировать объем упаковки от окружающей среды, и т.д. В полимерные материалы слоев введены различные модификаторы.

15 Недостатки прототипа:

- отсутствие в структуре пленки компонентов, позволяющих изменять ее газопроницаемость в процессе эксплуатации;
- высокая вероятность роста плесени на поверхности сырных головок при попадании плесневых культур внутрь упаковки;

20 - невозможность независимого регулирования проницаемости пленки по отношению к O_2 и CO_2 .

Задачи, которые решаются с помощью настоящего изобретения:

- регулирование скорости поглощения CO_2 пленкой в процессе созревания упакованного в нее сыра;

25 - подавление роста плесени на поверхности сырных головок после их созревания в пленочной упаковке.

Поставленные задачи решаются тем, что известная многослойная пленка, которая содержит модифицированные целевыми добавками слои на основе ПВДХ (барьерный слой, ограничивающий проникновение O_2 внутрь упаковки), слой из химически инертного
30 полимера (контактный слой, с которым соприкасается у пакованный продукт) и расположенный между ними адгезионный слой (обеспечивает склеивание барьерного и контактного слоев), имеет соответствующие ее целевому назначению новые состав и структуру слоев. Пленка предназначена для упаковывания в нее сырной массы и созревания сыров в такой упаковке. Контактный слой наполнен углеводами, являющимися
35 источником энергии для молочнокислых бактерий. Адгезионный слой содержит вещества-поглотители CO_2 , а также вещества, предотвращающие плесневение и бактериальную порчу сыра.

Второй вариант изобретения состоит в том, что полимерный материал контактного слоя наполнен крахмалом и/или альгинатом натрия.

40 По третьему варианту изобретения полимерный материал адгезионного слоя содержит хитин и компонент, выбранный из ряда аскорбиновая кислота - низин - лизоцим.

Сущность изобретения состоит в том, что предложенная пленка является активным упаковочным материалом, состав и свойства которого изменяются адекватно кинетике созревания сыра.

45 Молочно-кислые бактерии поедают частицы наполнителя в поверхностном слое пленки на границе с сыром. Это ускоряет проникновение CO_2 , выделяющегося при созревании сыра, через дефекты контактного слоя в адгезионный слой пленки. Здесь CO_2 частично поглощается адсорбентом, содержащимся в адгезионном слое, а остаток газа диффундирует через барьерный слой в атмосферу. Одновременно интенсифицируется
50 массоперенос модификаторов адгезионного слоя (бактерицидов и адсорбентов) в обратном направлении - через ставший более проницаемым контактный слой внутрь упаковки. В оптимальном варианте антибактериальные вещества достигают границы сыр-пленка спустя 25-30 сут после упаковывания, т.е. на заключительном этапе созревания

сыра. В результате они не подавляют жизнедеятельность молочно-кислых бактерий в основном периоде созревания, но способствуют уничтожению плесени и других культур, инициирующих микробную порчу сыра, на последнем этапе созревания и по его завершении.

5 Примеры реализации изобретения.

Методом соэкструзии изготавливают трехслойную полимерную пленку. Наружный барьерный слой состоит из ПВДХ марки Saran 313 (Dow Chemical Co.), адгезионный - из термопластичного полиуретана ТПУ-2М (ТУ 6-05-397-77), контактный - из ПЭВД марки 108-70 (ТУ 6-05-05-171-79). Толщина слоев 15,15 и 20 мкм соответственно. Полученная

10 таким образом пленка представляет собой пленку-прототип.

Заявленная пленка отличается от прототипа модифицированием адгезионного и контактного слоев специальными компонентами.

Модификаторами адгезионного слоя служат следующие вещества:

Хитин (Х) - высокомолекулярный линейный полисахарид, состоящий из остатков
15 N-ацетил-β -D-глюкозамина с 1-4 связями между ними. Это - главный скелетный полисахарид беспозвоночных, компонент клеточной стенки грибов и зеленых водорослей, наружной оболочки членистоногих и некоторых органов моллюсков. Хитин получают обработкой панцирей ракообразных кислотами, щелочами и окислителями.

Аскорбиновая кислота (АК), ФС 42-2668-89 - γ-лактон 2,3-дегидроновой кислоты,
20 $T_{пл}=192^{\circ}\text{C}$, растворима в воде.

Низин (Н) - пептидный антибиотик, образуемый микроорганизмом *Streptococcus lactis*. Пептидная цепь включает 29 аминокислотных остатков. Не подавляет ряд кислотоустойчивых бактерий. В ряде стран используется как пищевой консервант.

Лизоцим (Л), Р.76.506.6 - фермент класса гидролаз, обнаружен практически во всех
25 организмах, выполняет функцию неспецифического антибактериального барьера.

Адгезионный слой экструдировать из смеси ТПУ-2М (75 мас.%), хитина (20 мас.%) и бактерицида (5 мас.%), выбранного из ряда аскорбиновая кислота - низин - лизоцим.

Наполнители контактного слоя:

Крахмал (Кр), ГОСТ 24583-81 - смесь линейного (амилозы) и разветвленного
30 (амилопектина) полисахаридов. При $T\sim 300^{\circ}\text{C}$ частично расщепляется с образованием декстринов.

Альгинат натрия (АNa) - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Na}$, содержит в качестве структурной единицы маннуроновокислый натрий. Твердое вещество, растворим в воде, не растворим в органических растворителях.

35 Степень наполнения ПЭВД этими веществами - 25 мас.%.
Испытания пленок проводили следующим образом.

Газопроницаемость по отношению к O_2 и CO_2 определяли монометрическим методом по ГОСТ 23553-79.

Изотермы адсорбции пленками CO_2 снимали при 20°C на вакуум-адсорбционной
40 установке с весами Мак-Бена (весоизмерительные кварцевые пружины с чувствительностью 0,5-0,7 мм/мг, катетометр КМ-8 для измерения удлинения пружин, термopарно-ионизационный вакууметр ВИТ-2). По изотермам адсорбции рассчитывали удельную сорбцию CO_2 пленками [9].

Микробиологическую активность оценивали, накладывая образцы пленок (круг
45 диаметром 7 см) на поверхность сырной массы для производства твердого сычужного сыра, помещенной в чашки Петри. С массой соприкасался контактный слой образцов. Чашки выдерживали при относительной влажности 75-80% и температуре $T=12-14^{\circ}\text{C}$ в течение 30 сут, а затем - при $T=10-12^{\circ}\text{C}$ в течение 60 сут. Эти условия соответствовали режимам созревания твердого сычужного сыра по ГОСТ 7616-85. После 15 сут экспозиции
50 непокрытую пленкой периферию сырной массы обсеменяли плесневыми грибами рода *Penicillium*. Развитие плесени оценивали по ГОСТ 9.048-89.

Периодически регистрировали газопроницаемость и удельную сорбцию пленок, а также наличие плесени на сырной массе под пленочными образцами.

Газопроницаемость исследованных пленок была практически одинаковой в течение испытаний и составила по отношению к O_2 - 120-140, а к CO_2 - 650-680 $cm^3/(m^2 \cdot сут. \cdot атм)$. Другие результаты испытаний приведены в таблице.

Их анализ приводит к следующим заключениям.

5 Исходные значения удельной сорбции CO_2 всеми предложенными пленками (образцы 1-6) практически одинаковы. Спустя 10 сут после начала испытаний адсорбция CO_2 возрастает примерно на порядок и остается на этом уровне в течение 30-35 сут, что соответствует начальному периоду созревания твердых сычужных сыров, характеризующемуся повышенным выделением CO_2 . По-видимому, это связано с удалением из контактного слоя частиц наполнителя. Последние поедаются 10 молочно-кислыми бактериями, в результате чего в контактном слое образуются полости, по которым CO_2 мигрирует к адсорбенту - наполнителю адгезионного слоя. По мере того, как адсорбционная емкость адсорбента исчерпывается, предложенные пленки приближаются к инертному состоянию, достигая его к концу испытаний. Пленка-прототип (образец 7) 15 практически не адсорбирует CO_2 .

Посев грибов *Penicillium* на сырную массу приводит к появлению плесени, которая за 3 сут разрастается по не закрытой пленочным образцом поверхности массы и обнаруживается визуально на 25-30% площади, покрытой пленкой-прототипом (образец 7), что соответствует max баллу 5. Рост грибов под предложенными пленками (образцы 1-6) в 20 это время регистрируется с помощью микроскопа, но не замечен невооруженным глазом (баллы 2-3). В дальнейшем развитие мицелл под пленками предложенной структуры заметно замедляется, и на 30-40 сут они отмирают (баллы грибостойкости 1-0). Под пленкой-прототипом рост грибов не прекращается (балл 5) и приводит к микробной порче сыра.

25 Осмотр контактировавших с сырной массой поверхностей образцов 1-6 свидетельствует об образовании дефектов в местах выхода на поверхность части и наполнителя. Через 7-12 сут экспозиции на поверхности пленки возникает множество каверн, которые образуют шероховато-пористую структуру, переходящую в адгезионный слой. По-видимому, это ускоряет перенос веществ-наполнителей, адгезионного слоя на поверхность сырной массы 30 и обуславливает подавление роста плесневых грибов примерно к середине периода созревания сыра.

Таким образом, предложенная пленка изменяет свои структуру и свойства в процессе созревания упакованного в нее сыра. Барьерный слой обеспечивает ограниченную 35 проницаемость пленки по отношению к O_2 и достаточную для вызревания твердых сычужных сыров - по отношению к CO_2 . В начальном периоде созревания, характеризующемся усиленным ростом молочно-кислых бактерий и повышенным выделением CO_2 , пленка работает как поглотитель CO_2 . По мере созревания сыра и уменьшения газовыделения адсорбционная емкость пленки исчерпывается. На 40 заключительной стадии созревания сыра из пленки начинают выделяться биоциды, предотвращающие микробную порчу сыра в упаковке. Существенно, что их выделение в этом периоде практически не угнетает молочно-кислые бактерии, жизнедеятельность которых экспоненциально снижается.

Итак, предложенная пленка имеет существенные признаки новизны, общественную 45 полезность и может быть реализована в промышленности. Элементы новизны: 1) структура пленки изменяется в процессе созревания сыра; 2) "запуск" и регулирование активности пленочной системы осуществляют молочно-кислые бактерии, жизнедеятельность которых обуславливает созревание сыра; 3) наполнители адгезионного и контактного слоев пленки дополнительно выполняют необычные функции, в том числе, наполнитель адгезионного слоя - функции поглотителя CO_2 и бактерицида, контактного - функции источника энергии 50 молочно-кислых бактерий и "пробки" в диффузионном барьере для CO_2 и бактерицида. Общественная полезность пленки состоит в снижении трудоемкости технологического процесса производства твердых сычужных сыров и удешевлении массового производства этой дорогостоящей и деликатесной продукции. Возможность промышленной реализации

изобретения подтверждена примерами, приведенными в заявке.

Источники информации

1. Патент з-ка 64-2062 Японии, В 29 В 27/30, 27/28, опубл. 1989.

2. Патент 5425974 США, В 29 В 27/08, опубл. 1995.

5 3. Патент 5434010 США, В 32 В 27/08, опубл. 1995.

4. Патент 5080346 Японии, В 32 В 27/20, опубл. 1993.

5. Патент 00/26024 WO, В 32 В 7/28, В 65 D 65/40, опубл. 2000.

6. Патент 5763095 США, В 32 В 27/08, опубл. 1998.

7. Патент 0792740 EP, В 32 В 27/08, С 08 L 77/00, опубл. 1997.

10 8. Патент 6045924 США, В 29 В 27/30, опубл. 2000 (прототип).

9. Дубинин М.М. Поверхность и пористость адсорбентов // Успехи химии, 1982, Т.51, №7, с.1065-1074.

15

20

25

30

35

40

45

50

Таблица

№№ образцов	Наполнители слоев пленки	Результаты испытаний										
		Удельная сорбция (10 ⁻⁷ г СО ₂ / см ² пленки) спустя время (сут) от начала испытаний							Грибоустойчивость сырной массы в контакте с пленкой, баллы, спустя время (сут) от посева плесени			
		адези- онного	контакт- ного	0	10	30	60	90	3	7	15	75
1	X + АК	Кр	3	28	33	20	1	2	1	0	0	
2	X + Н		7	33	34	21	0	3	2	1	0	
3	X + Л		4	31	32	18	0	3	2	0	0	
4	X + АК	ANa	5	34	35	21	0	2	1	0	0	
5	X + Н		8	30	32	19	1	2	1	0	0	
6	X + Л		5	29	33	20	1	2	1	0	0	
7 (прототип)	нет	нет	0	0	0	0	0	5	5	5	5	

1. Многослойная пленка для упаковывания и созревания сыров, содержащая барьерный слой на основе поливинилиденхлорида, соприкасающийся с сыром контактный слой из химически инертного полимера, и адгезионный слой, расположенный между барьерным и контактным слоями, отличающаяся тем, что контактный слой наполнен углеводами, являющимися источником энергии для молочнокислых бактерий, а адгезионный слой содержит вещества, предотвращающие микробиальную порчу сыра и поглощающие CO₂.

2. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что полимерное связующее контактного слоя наполнено крахмалом и/или альгинатом натрия.

3. Пленка по одному из пп.1, 2, отличающаяся тем, что полимерный материал адгезионного слоя содержит хитин и компонент, выбранный из ряда аскорбиновая кислота - низин - лизоцим.

15

20

25

30

35

40

45

50