

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202393488** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.03.06

(22) Дата подачи заявки
2022.06.23

(51) Int. Cl. **B65D 65/42** (2006.01)
D21H 17/22 (2006.01)
D21H 19/12 (2006.01)
D21H 19/50 (2006.01)
D21H 27/10 (2006.01)
C09D 105/00 (2006.01)

(54) **МНОГОСЛОЙНЫЙ МАТЕРИАЛ, КОТОРЫЙ МОЖЕТ БЫТЬ ИСПОЛЬЗОВАН В КАЧЕСТВЕ УПАКОВКИ, СОДЕРЖАЩИЙ СЛОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА И СЛОЙ МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДИН КАЗЕИН И/ИЛИ ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДИН КАЗЕИНАТ**

(31) **FR2106706**

(32) **2021.06.23**

(33) **FR**

(86) **PCT/FR2022/051226**

(87) **WO 2022/269198 2022.12.29**

(71) Заявитель:
ЛАКТИПС (FR)

(72) Изобретатель:

**Бессэр Бастьен, Меллуки Кердин,
Шевалье Элоди, Шируссель Фанни
(FR)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к области многослойных материалов, которые могут быть использованы в качестве упаковки. Целью изобретения является предоставление материалов на основе целлюлозных материалов, пригодных для вторичной переработки, на биологической основе, биоразлагаемых и/или имеющих улучшенные барьерные свойства, которые могут быть легко получены. В частности, настоящее изобретение относится к многослойному материалу, содержащему слой целлюлозного материала А и слой материала В, содержащего по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат, воду и по меньшей мере один пластификатор, отличный от воды, и, необязательно, желатин. Изобретение также относится к упаковке, полученной из указанного материала, продукту, упакованному в такую упаковку, и способу производства указанного материала.

A1

202393488

202393488

A1

МНОГОСЛОЙНЫЙ МАТЕРИАЛ, КОТОРЫЙ МОЖЕТ БЫТЬ ИСПОЛЬЗОВАН В
КАЧЕСТВЕ УПАКОВКИ, СОДЕРЖАЩИЙ СЛОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА И
СЛОЙ МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДИН КАЗЕИН И/ИЛИ
ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДИН КАЗЕИНАТ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области многослойных материалов, которые могут быть использованы в качестве упаковки. В частности, настоящее изобретение относится к многослойному материалу, содержащему слой целлюлозного материала **A** и слой материала **B**, содержащего по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат.

Уровень техники

Растущий дефицит невозобновляемых ресурсов, таких как нефть, и увеличение загрязнения окружающей среды в связи с этими ресурсами приводят к разработке менее загрязняющих и более безвредных для окружающей среды альтернативных решений. В частности, что касается упаковки, Европейская комиссия требует, чтобы к 2030 году 100% упаковки было пригодно к повторному использованию, механической вторичной переработке или компостированию (План действий по экономике замкнутого цикла - 2020).

В пищевой промышленности растет использование упаковки, изготовленной из потенциально пригодных для вторичной переработки целлюлозных материалов, таких как бумажная или картонная упаковка. Однако по-прежнему существуют серьезные препятствия для вторичной переработки такой упаковки. Кроме того, использование переработанной бумаги в такой упаковке также может создать проблемы с безопасностью потребителей.

Действительно, одноразовая упаковка для блюд навынос и фастфуда для удобства потребителей всегда имеет пластиковый слой, обычно изготовленный из полиамида (ПА) или перфторалкильных соединений (ПФАС), в качестве антижирового барьера. Это составляет 65 тысяч тонн, утилизируемых в Европе ежегодно (что составляет 2025 миллионов произведенных упаковочных единиц).

Кроме того, 17% бумажных упаковок снабжены пластиковым слоем для обеспечения барьера для газов, жира или воды (изготовленным из полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТ), поливинилиденхлорида (ПВДХ), сополимера этилена и винилового спирта (СЭВС) или поливинилового спирта (ПВС)), чтобы показать продукты внутри или обеспечить герметичность (закрытие упаковки).

Кроме того, переработанную бумагу нельзя использовать в непосредственном контакте с пищевыми продуктами из-за миграции минеральных масел из чернил, использованных в предыдущей бумаге, например, в газетах. Слой пластика снова должен использоваться в качестве барьера для безопасности потребителей. Это предотвращает широкое использование переработанной бумаги в упаковке пищевых продуктов.

При сортировке такой упаковки удаление пластикового слоя с бумаги в центрах вторичной переработки является реальной проблемой, которая, самое лучшее, приводит к потере 10-20% бумажных волокон, а самое худшее – к загрязнению партий волокон пластмассой, которую затем необходимо сжечь или закопать.

Техническая проблема

Следовательно, необходимо разработать упаковку, которая может преодолеть такие недостатки.

В таком контексте настоящее изобретение направлено на решение по меньшей мере одной из указанных далее задач.

Одной из задач настоящего изобретения является предоставление пригодного к вторичной переработке материала, который может быть использован в качестве упаковки.

Одной из задач настоящего изобретения является предоставление пригодного к вторичной переработке материала на биологической основе, который может быть использован в качестве упаковки.

Одной из задач настоящего изобретения является предоставление пригодного к вторичной переработке материала, который может быть использован в качестве упаковки в пищевой промышленности.

Одной из задач настоящего изобретения является предоставление биоразлагаемого материала, который может быть использован в качестве упаковки.

Другой задачей настоящего изобретения является предоставление материала на основе целлюлозных материалов, обладающего улучшенными барьерными свойствами.

Одной из задач настоящего изобретения является предоставление пригодного к вторичной переработке материала, который может быть легко произведен.

Раскрытие изобретения

Настоящее изобретение относится к многослойному материалу, содержащему

- i) по меньшей мере один слой целлюлозного материала **A** и
- ii) по меньшей мере один слой материала **B**, содержащего
 - a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат;
 - b) воду и
 - c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**).

Настоящее изобретение также относится к многослойному материалу, полученному

- или путем нанесения покрытия на слой целлюлозного материала **A** с помощью раствора **S**, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат;

b) воду и

c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**);

- или путем соединения слоя целлюлозного материала **A** и слоя материала **B**, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**),

необязательно с помощью связующего, причем соединение предпочтительно осуществлено путем комплексования или ламинирования.

Настоящее изобретение также относится к упаковке, содержащей многослойный материал.

Настоящее изобретение также имеет в качестве объекта продукт, упакованный в упаковку, содержащую многослойный материал.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления многослойного материала, причем указанный способ осуществляют

- или путем нанесения покрытия на слой целлюлозного материала **A** с помощью раствора, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**);

- или путем соединения слоя целлюлозного материала **A** и слоя материала **B**, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**),

необязательно с помощью связующего, причем соединение предпочтительно осуществляют путем комплексования или ламинирования.

Авторы изобретения обнаружили, что такой многослойный материал может быть использован в качестве упаковки. Действительно, такой многослойный материал может быть переработан в центрах вторичной переработки без модификации линий или методов,

поскольку слой материала **В** является водорастворимым. Центры вторичной переработки смогут извлекать почти 100% волокон целлюлозного материала путем простой механической фильтрации. Остатки материала **В**, образующиеся в результате его растворения, будут подвергаться биологическому разложению в инфраструктурах очистки воды, уже существующих на заводах по вторичной переработке. Тот факт, что остатки материала **В** являются биоразлагаемыми, позволяет избежать загрязнения окружающей среды, связанного с микропластиком.

Кроме того, наличие слоя материала **В** позволяет улучшить барьерные свойства многослойного материала, в частности барьерные свойства по отношению к жиру и кислороду, что позволяет рассматривать использование в области упаковки пищевых продуктов.

Многослойный материал согласно изобретению также обладает хорошими свойствами свариваемости и, в частности, свойствами термосвариваемости.

Таким образом, многослойный материал согласно изобретению сочетает в себе хорошую пригодность для вторичной переработки, улучшенные барьерные свойства и хорошие свойства свариваемости, что позволяет использовать его в качестве упаковки, в частности, в пищевой промышленности.

Кроме того, материал **В** безопасен для контакта с пищевыми продуктами, на 100% возобновляем, компостируется и биоразлагается в морской среде, чего нельзя сказать о большинстве полимеров, используемых в упаковке. Казеин является существующим ингредиентом, документированным в пищевой промышленности, и его легко внедрить в производство. Таким образом, многослойный материал может быть легко изготовлен.

Осуществление изобретения

Если не указано иное, во всем настоящем документе % выражаются как массовые %.

Под «упаковкой» понимается объект, предназначенный для вмещения и защиты товаров, обеспечения обращения с ними и транспортировки от производителя к потребителю или пользователю и возможности их представления, сохранения, защиты и/или использования.

Под «целлюлозным материалом» подразумевается, например, материал, который может быть получен из целлюлозной массы. Такая целлюлозная масса может быть получена путем химической и/или механической обработки, хорошо известной специалисту. Такая целлюлозная масса может быть получена из любого подходящего источника, такого как древесина, переработанная древесина, однолетние растения, сельскохозяйственные отходы (жмых, солома и т.д.), травы (например, сахарный

тростник, бамбук) или картон.

Под «термопластичным» подразумевается, например, материал, который становится способным деформироваться и изгибаться выше заданной температуры, температуры стеклования T_g , но который снова становится твердым ниже указанной T_g , причем такие превращения обратимы.

Под «биоразлагаемым» подразумевается, например, материал, который может разлагаться под действием микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей и т.д.). Результатом такого разложения является накопление воды, CO_2 и/или метана и, возможно, побочных продуктов (остатков, новой биомассы), которые нетоксичны для окружающей среды. Таким является, например, биоразлагаемый материал согласно европейскому стандарту EN NF 13432 и/или стандарту NF T 51-800.

Под «от x до y» подразумевается, например, что границы x и y включены в интервал [x, y].

Под «водорастворимым» подразумевается, например, то, что растворяется в воде. Растворимость материала в воде может быть измерена следующим образом: кусочек пленки (5 см × 5 см, вырезанный с использованием вырубной формы) закрепляют на держателе для слайдов с фотографиями, затем погружают в стакан емкостью 1000 мл, содержащий 600 мл дистиллированной воды, при 20°C при перемешивании магнитной мешалкой при 300 об/мин. Измеряется время, необходимое для просачивания пленки (по-французски «se percer»). Разрушение пленки приводит к образованию частиц пленки. Испытание длится 10 минут, после чего частицы пропускаются через сито 0,5 мм для определения размера частиц. При отсутствии частиц на сите пленка считается растворимой в воде.

Под «пластификатором» подразумевается, например, вещество, позволяющее снизить температуру стеклования T_g материала.

Под «гидрофобным» подразумевается, например, соединение, имеющее небольшое сродство с водой и имеющее тенденцию не растворяться в ней. Как правило, это преимущественно неполярное соединение.

Под «гидрофильным» подразумевается, например, соединение, обладающее сродством с водой и склонное растворяться в ней. Как правило, оно является соединением, имеющим полярные группы, способные образовывать водородные связи.

Под «поверхностно-активным веществом» подразумевается, например, амфифильная молекула, т.е. молекула, обладающая как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами.

Под «HLB» подразумевается, например, гидрофильно-липофильный баланс.

Значение HLB может быть рассчитано следующим образом: $HLB = 20 \times (\text{молярная масса гидрофобной части}) / (\text{молярная масса молекулы})$.

Под «жирной кислотой» подразумевается, например, алифатическая монокарбоновая кислота.

Под «на биологической основе» подразумевается, например, продукт, изготовленный из материалов биологического происхождения.

Под «связующим» подразумевается, например, агент, позволяющий создать связующий слой между слоем целлюлозного материала **A** и слоем материала **B**. Связующее, используемое в настоящем изобретении, может являться связующим, традиционно используемым при изготовлении многослойных материалов и, в частности, многослойных пленок. Среди связующих можно упомянуть термоплавкие клеи (по-французски «colles thermofusibles»).

Многослойный материал

Изобретение, во-первых, относится к многослойному материалу, содержащему

i) по меньшей мере один слой целлюлозного материала **A** и

ii) по меньшей мере один слой материала **B**, содержащего:

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**).

Настоящее изобретение также относится к многослойному материалу, полученному

- или путем нанесения покрытия на слой целлюлозного материала **A** с помощью раствора, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат;

b) воду и

c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**);

- или путем соединения слоя целлюлозного материала **A** и слоя материала **B**, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**),

необязательно с помощью связующего, причем соединение предпочтительно осуществлено путем комплексования или ламинирования.

Многослойный материал предпочтительно пригоден для вторичной переработки и/или имеет биологическую основу. Многослойный материал может быть пригоден для

вторичной переработки в соответствии с директивой 2018/852/ЕС от 30 мая 2018 года. Согласно воплощению многослойный материал является компостируемым, предпочтительно в соответствии со стандартом NF T 51-800.

Многослойный материал может иметь толщину от 0,01 до 100 мм, предпочтительно от 0,05 до 50 мм.

Целлюлозный материал **A** предпочтительно выбран из бумаги и картона. Согласно одному воплощению целлюлозный материал **A** имеет граммаж от 20 до 500 г/м², предпочтительно от 50 до 450 г/м². Согласно одному воплощению целлюлозный материал **A** выбран из бумаги, имеющей граммаж от 20 до 225 г/м², и картона, имеющего граммаж от 225 до 500 г/м².

Слой целлюлозного материала **A** может иметь толщину от 0,01 до 50 мм, предпочтительно от 0,05 до 20 мм.

Целлюлозный материал **A** содержит целлюлозу, предпочтительно по меньшей мере, 80 мас.%, и предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%

Целлюлозный материал **A** может быть окрашен и включать пигментный слой. Целлюлозный материал **A** может включать минеральный слой, например, типа каолина.

Материал **B** и/или раствор **S** содержат

- a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат;
- b) воду и
- c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**).

Казеин представляет собой белок из молока, плохо растворимый в воде. В основном его получают осаждением путем добавления в молоко кислоты (кислотный казеин) или сычужного фермента (сычужный казеин) или путем фильтрации (мицеллярный казеин). Казеин состоит из смеси α -казеина, β -казеина и κ -казеина, имеющих молярную массу от 19000 до 25000 г/моль. Под казеинатом подразумевается, например, соль казеина, противокатион которой выбран из группы, содержащей, предпочтительно состоящей из, кальция, калия, аммония, натрия и магния.

Согласно другому воплощению, **a**) содержит по меньшей мере один казеинат, например, казеинат натрия, или смесь казеинатов.

Согласно другому воплощению, **a**) содержит смесь казеина и по меньшей мере одного казеината. В таком случае массовое соотношение казеина и казеината(ов) может составлять от 5/95 до 95/5, от 20/80 до 80/20 или от 40/60 до 60/40.

Материал **B** и/или раствор **S** могут содержать желатин **d**).

Желатин представляет собой белок с высоким содержанием глицина и пролина. Его получают путем частичного гидролиза коллагена, главным образом из коллагена,

содержащегося в шкурах и костях животных. Он может быть типа А (тогда он получен обработкой коллагена кислотой) или типа В (тогда он получен обработкой коллагена основанием). Он также может быть получен путем ферментативной обработки коллагена. Используемый желатин предпочтительно не был подвергнут химической модификации. Согласно одному воплощению изобретения используемый желатин является коммерчески доступным или пищевым желатином типа В; он может находиться в форме листов, порошка или гранул. Предпочтительно используемый желатин относится к типу В.

Соотношение количеств **a):d)**, когда включен **d)**, может составлять от 90:10 до 20:80, предпочтительно от 75:25 до 25:75, и предпочтительно от 60:40 до 40:60. Согласно конкретному воплощению соотношение **a):d)** составляет 50:50. Согласно конкретному воплощению соотношение **a):d)** составляет от 55:45 до 45:55.

Пластификатор **c)** может быть выбран из полиолов, ацетатов глицерина, пропионатов глицерина и их смесей.

В качестве примеров полиолов можно упомянуть глицерин, гексантириол, гликоли, включая этиленгликоль, и сахара и их производные.

В качестве примеров сахаров можно упомянуть дисахариды, такие как мальтоза, лактоза, сахароза, и моносахариды, такие как фруктоза.

Среди производных сахаров можно упомянуть их гидрогенизированные производные, такие как сорбит, мальтит, маннит и ксилит, или даже продукты превращения таких гидрогенизированных производных, такие как сорбитан.

Согласно одному воплощению пластификатор **c)** выбран из глицерина, сорбита, маннита, этиленгликоля и их смесей. Предпочтительно пластификатор **c)** выбран из глицерина, сорбита и их смесей. Согласно одному воплощению пластификатор **c)** представляет собой глицерин.

Пластификатор **c)** может содержать остаточную воду.

Пластификатор **c)** позволяет снизить вязкость продукта за счет увеличения подвижности молекулярных цепей.

Предпочтительно пластификатор **c)** является гидрофильным пластификатором.

Материал **В** и/или раствор **S** могут также содержать гидрофобный агент **e)**. Гидрофобный агент **e)** может быть выбран из

- сложных эфиров карбоновых поликислот;
- карбоновых кислот C3-C33, предпочтительно жирных кислот C4-C28 и еще предпочтительнее ненасыщенных жирных кислот C6-C28,
- и их смесей.

Сложные эфиры карбоновых поликислот могут быть получены из по меньшей мере

одной карбоновой поликислоты и по меньшей мере одного спирта, предпочтительно спирта C1-C18.

Среди карбоновых поликислот, предпочтительно выбираемых в рамках изобретения, можно упомянуть лимонную кислоту, гидроксипимонную кислоту, винную кислоту, яблочную кислоту, щавелевую кислоту, малоновую кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту.

Среди предпочтительных спиртов в соответствии с изобретением можно упомянуть спирты C2-C6, такие как, например, этанол, н-пропанол, изо-пропанол, н-бутанол и трет-бутанол.

Согласно одному воплощению гидрофобный агент **e)** выбран из триэтилцитрата, трибутил-О-ацетилцитрата, трибутилцитрата и их смесей.

Согласно одному воплощению гидрофобный агент **e)** представляет собой карбоновую кислоту C3-C33, предпочтительно жирную кислоту C4-C28 и еще предпочтительнее ненасыщенную жирную кислоту C6-C28.

Среди жирных кислот C4-C28, выбираемых в рамках изобретения, можно упомянуть каприловую кислоту, каприновую кислоту, лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту и их смеси.

Среди представляющих особый интерес ненасыщенных жирных кислот C6-C28 можно упомянуть пальмитолевую кислоту, олеиновую кислоту, линолевую кислоту и их смеси.

Материал **B** и/или раствор **S** могут дополнительно содержать по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество **f)**, предпочтительно выбранное из цвиттерионных поверхностно-активных веществ, HLB которых составляет от 2 до 8.

Среди предпочтительных поверхностно-активных веществ можно упомянуть лецитин и/или его аналоги, такие как диацетиленфосфонаты и полисорбаты. Полисорбаты представляют собой сложные эфиры жирных кислот и полиоксиэтиленсорбитана. Среди полисорбатов можно упомянуть полисорбат 20, полисорбат 40, полисорбат 60 и полисорбат 80.

Согласно воплощению отношение количеств **f)** к **e)** больше или равно 1. Например, такое отношение может составлять от 1,3 до 3, предпочтительно от 1,5 до 2,5.

Материал **B** и/или раствор **S** могут также содержать полисахарид **g)**. Предпочтительно **g)** выбран из пуллулана, крахмала, альгинатов и их смесей. Полисахарид **g)** может представлять собой водорастворимый полисахарид.

Материал **B** и/или раствор **S** могут дополнительно содержать придающий горечь агент **h)**, предпочтительно бензоат денатония.

Придающий горечь агент **h)** может быть выбран из денатония бензоата, производных денатония бензоата, денатония сахарада, денатония хлорида, бензоата сахарозы, хинина, гидрохлорида хинина, сульфата хинина, бруцина, сульфата бруцина, квассии, квассина, нарингина, лимонина, фенилтиокарбамида, квебрахо, октаацетата сахарозы, кверцетина, берберины, и их смесей.

Согласно одному воплощению материал **В** и/или раствор **S** также содержат добавку **i)**, выбранную из красителей, белковых коагулянтов, антислеживающих агентов, глидантов и их смесей. Среди коагулянтов можно упомянуть лимонную кислоту и уксусную кислоту. Среди антислеживающих агентов можно упомянуть коллоидный диоксид кремния. Среди глидантов можно упомянуть полиэтиленгликоли и соединения с жирными цепями, предпочтительно C12-C28, имеющие амидную концевую группу.

Согласно одному воплощению материал **В** и/или раствор **S** содержат добавку **j)**, выбранную из секвестирующих агентов. Под «секвестирующим агентом» подразумеваются, например, лиганды, которые образуют химические комплексы с ионами металлов, таких как медь, железо, никель, кальций и магний. Среди секвестирующих агентов можно упомянуть цитрат диаммония, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТК), фосфаты, лимонную кислоту, пирофосфаты и их смеси.

Пропорции различных компонентов материала **В** выражены в мас.% по отношению к общей массе материала **В** при комнатной температуре. Согласно одному воплощению, материал **В** содержит от 10 до 80% казеина и/или казеината **a)**, предпочтительно от 20 до 75% и даже предпочтительнее от 25 до 70%.

Согласно одному воплощению материал **В** содержит от 50 до 80% казеина и/или казеината **a)**, предпочтительно от 52 до 75% и даже предпочтительнее от 55 до 70%. Согласно одному воплощению, материал **В** содержит от 10 до 55% казеина и/или казеината **a)**, предпочтительно от 20 до 50%, предпочтительно от 25 до 40% и даже предпочтительнее от 30 до 35%.

Согласно одному воплощению материал **В** содержит от 1 до 55% желатина **d)**, предпочтительно от 5 до 50%, предпочтительно от 10 до 40% и даже предпочтительнее от 30 до 35%.

Согласно конкретному воплощению материал **В** содержит от 30 до 35% казеина и/или казеината **a)** и от 30 до 35% желатина **d)**.

Материал **В** может содержать от 5 до 15% воды **b)**, предпочтительно от 7 до 11%. Количество воды может быть установлено от 9 до 10%. Вода действует как пластификатор, который следует отличать от пластификатора **c)**, входящего в состав материала **В**.

Материал **В** может содержать **с)** от 10 до 35% по меньшей мере одного пластификатора, отличного от **с)**, предпочтительно от 15 до 30%.

Материал **В** может содержать от 0,1 до 8% гидрофобного агента **е)**, предпочтительно от 1 до 4%. Предпочтительно материал **В** содержит от 0,5 до 6%, предпочтительно от 1 до 3% гидрофобного агента **е)**.

Материал **В** может содержать от 0,5 до 6% по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества **ф)**, предпочтительно выбранного из цвиттерионных поверхностно-активных веществ, HLB которых составляет от 2 до 8. Предпочтительно материал **В** может содержать от 1 до 5% по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества **ф)**, предпочтительно от 1,5 до 4,5% и даже предпочтительнее от 2 до 4%.

Материал **В** может содержать от 2 до 10% полисахарида **г)**, причем **г)** предпочтительно выбран из пуллулана, крахмала, альгинатов и их смесей. Предпочтительно материал **В** содержит от 4 до 8% полисахарида **г)**.

Материал **В** может содержать от 0,001 до 0,5% придающего горечь агента **h)**, предпочтительно бензоата денатония. Предпочтительно материал **В** дополнительно содержит от 0,05 до 0,15% придающего горечь агента **h)**.

Материал **В** может содержать от 0,1% до 5% **i)**. Материал **В** может содержать от 1 до 5% добавки **ж)**, выбранной из секвестрирующих агентов.

Материал **В** может быть водорастворимым и/или биоразлагаемым. Материал **В** может иметь биологическую основу. Согласно одному воплощению материал **В** представляет собой термопластичный материал. Материал **В** может быть получен экструзией, как указано в примерах.

Согласно одному воплощению слой материала **В** представляет собой пленочный слой материала **В**, предпочтительно пленочный слой из термопластичного, биоразлагаемого и водорастворимого материала **В**. Как правило, пленочный слой материала **В** имеет толщину от 1 до 150 микрон, предпочтительно от 2 до 50 микрон и предпочтительнее от 2,5 до 20 микрон.

Пропорции различных компонентов раствора **S** выражены в мас.% по отношению к общей массе сухого вещества в растворе **S**. Согласно одному воплощению раствор **S** содержит от 0,1 до 90% сухого вещества, предпочтительно от 1 до 50% сухого вещества, предпочтительно от 5 до 25% сухого вещества и предпочтительнее от 10 до 20% сухого вещества. Раствор **S** может быть получен путем солубилизации материала **В** в воде или путем солубилизации различных компонентов в воде.

Согласно одному воплощению раствор **S** содержит от 10 до 80% казеина и/или казеината **а)**, предпочтительно от 20 до 75% и даже предпочтительнее от 25 до 70%.

Согласно одному воплощению раствор **S** содержит от 50 до 80% казеина и/или казеината **a)**, предпочтительно от 52 до 75%, и даже предпочтительнее от 55 до 70%. Согласно одному воплощению раствор **S** содержит от 10 до 55% казеина и/или казеината **a)**, предпочтительно от 20 до 50%, предпочтительно от 25 до 40% и даже предпочтительнее от 30 до 35%.

Согласно одному воплощению раствор **S** содержит от 1 до 55% желатина **d)**, предпочтительно от 5 до 50%, предпочтительно от 10 до 40% и даже предпочтительнее от 30 до 35%.

Согласно конкретному воплощению раствор **S** содержит от 30 до 35% казеина и/или казеината **a)** и от 30 до 35% желатина **d)**.

Раствор **S** может содержать **c)** от 10 до 35% по меньшей мере одного пластификатора, отличного от **c)**, предпочтительно от 15 до 30%.

Раствор **S** может содержать от 0,1 до 8% гидрофобного агента **e)**, предпочтительно от 1 до 4%. Предпочтительно раствор **S** содержит от 0,5 до 6%, предпочтительно от 1 до 3% гидрофобного агента **e)**.

Раствор **S** может содержать от 0,5 до 6% по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества **f)**, предпочтительно выбранного из цвиттерионных поверхностно-активных веществ, HLB которых составляет от 2 до 8. Предпочтительно раствор **S** может содержать от 1 до 5% по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества **f)**, предпочтительно от 1,5 до 4,5% и даже предпочтительнее от 2 до 4%.

Раствор **S** может содержать от 2 до 10% полисахарида **g)**, причем **g)** предпочтительно выбран из пуллулана, крахмала, альгинатов и их смесей. Предпочтительно раствор **S** содержит от 4 до 8% полисахарида **g)**.

Раствор **S** может содержать от 0,001 до 0,5% придающего горечь агента **h)**, предпочтительно бензоата денатония. Предпочтительно раствор **S** также содержит от 0,05 до 0,15% придающего горечь агента **h)**.

Раствор **S** может содержать от 0,1% до 5% **i)**. Раствор **S** может содержать от 1 до 5% добавки **j)**, выбранной из секвестирующих агентов.

Раствор **S** также может содержать консервант и/или биоцид. Концентрация консерванта и/или биоцида может составлять от 0,1 до 5%.

Упаковка, включающая многослойный материал

Настоящее изобретение также относится к упаковке, содержащей многослойный материал. В некоторых случаях упаковка включает слои, отличные от многослойного материала, в других случаях упаковка изготовлена из многослойного материала.

Объектом настоящего изобретения также является применение многослойного

материала для упаковки различных продуктов (фармацевтических препаратов, продуктов питания, химикатов, косметики и т.д.).

Объектом настоящего изобретения также является продукт, упакованный в упаковку, содержащую многослойный материал.

Продукт может находиться в твердой, жидкой или гелеобразной форме. Упакованным продуктом может быть любой объект, например, он может представлять собой механическую деталь, объект, сделанный своими руками (DIY), объект для садоводства, журнал, газету или одноразовую посуду.

Упакованный продукт может быть выбран, например, из фармацевтических, пищевых, химических и косметических продуктов.

Согласно одному воплощению упакованный продукт представляет собой пищевой продукт, такой как, например, мясо, рыба, овощи, фрукты, выпечка, венские кондитерские изделия, шоколад, кондитерские изделия, пищевые добавки, ингредиенты, сухие полуфабрикаты, пищевые порошки, готовые блюда.

Согласно одному воплощению упакованный продукт представляет собой косметический продукт. Согласно одному воплощению упакованный продукт представляет собой детергент.

Детергенты могут находиться в жидкой форме или в виде порошка, являться компактными или нет. Например, это может быть таблетка моющего средства. Среди таблеток моющих средств можно упомянуть таблетки для посудомоечной машины и таблетки стирального порошка. Это также может быть жидкое моющее средство, такое как жидкое моющее средство для стирки.

Способ изготовления многослойного материала

Многослойный материал может быть изготовлен ламинированием, нанесением покрытия, склеиванием листов (по-французски «contre-collage»), совместной экструзией или нанесением покрытия экструзией (по-французски «extrusion couchage») способами, хорошо известными специалисту.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления многослойного материала, отличающемуся тем, что его осуществляют

- или путем нанесения покрытия на слой целлюлозного материала **A** с помощью раствора **S**, содержащего

- a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,
- b) воду и
- c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**);

- или путем соединения слоя целлюлозного материала **A** и слоя материала **B**,

содержащего

а) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

б) воду и

с) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**),

необязательно с помощью связующего, причем соединение предпочтительно осуществляют комплексованием или ламинированием.

Согласно одному воплощению изготовление многослойного материала осуществляют путем нанесения покрытия. В таком случае на слой целлюлозного материала **A** наносят раствор **S**. Нанесение покрытия может быть осуществлено с использованием материала для нанесения (по-французски «matériel de couchage»), хорошо известного специалисту. После нанесения покрытия целлюлозный материал **A** с покрытием может быть высушен, например, в печи, для получения многослойного материала.

Согласно другому воплощению изготовление многослойного материала выполняют путем соединения слоя целлюлозного материала **A** и слоя материала **B**. В таком случае соединение может быть осуществлено путем комплексования или ламинирования.

Ламинирование может быть выполнено холодным или горячим способом. В случае холодного ламинирования может быть использовано связующее. В случае горячего ламинирования такая стадия может быть выполнена без связующего.

Комплексование может быть осуществлено путем склеивания листов (каширования), совместной экструзии или нанесения покрытия методом экструзии со связующим или без него.

Когда используется связующее, соединение может быть осуществлено, например, путем нанесения связующего на одну из поверхностей одного из материалов **A** или **B** с последующим приведением двух материалов в контакт таким образом, чтобы связующее оказалось между двумя материалами. Соединение может быть осуществлено с помощью каландра.

Примеры

В приведенных ниже примерах на целлюлозные материалы (бумагу) двух типов для формирования покрытия наносили раствор глицерина и казеината натрия, полученный из термопластичных гранул, для получения многослойного материала согласно изобретению. Если не указано иное, во всем настоящем документе % выражены как мас. %.

Использовались следующие целлюлозные материалы:

- бумага Algo Sol PCC 90 г/м² от Sappi, крафт-бумага, покрытая каолином с одной стороны, формат 21*35 см, покрытие с блестящей стороны,

- бумага Terrana 85 г/м² от Gascogne Paper, натуральная крафт-бумага, полированная с одной стороны, покрытие на полированной стороне, формат 21*35 см.

Термопластичные гранулы, используемые для покрытия, были получены экструзией из казеината натрия. Используемый экструдер представлял собой совместно вращающийся двухшнековый экструдер Clextral® BC 21, шнеки диаметром 25 мм, расстояние между центрами валов 21 мм и длина 900 мм. Такой экструдер имеет по меньшей мере 4 зоны:

первая зона для введения,

вторая зона для введения,

третья зона для дегазации и

четвертая зона: головка.

Скорость вращения сдвоенных шнеков составляет от 175 до 320 об/мин, и температура в различных зонах составляет от 30 до 120°C.

Первая зона экструдера является зоной ввода порошков казеината и лецитина. Жидкости вводят во вторую зону. Экструдер дополнительно включает в себя открытую для воздуха зону дегазации и конечную зону, состоящую из цилиндрической стержневой головки диаметром 4 мм.

Профиль шнека следующий: шнек прямого шага 750 мм, шнек смешивания 50 мм, шнек обратного шага 100 мм.

На выходе из экструдера стержень высушивается и подается в гранулятор для получения гранул диаметром 2-3 мм. Конечный состав гранул следующий:

63% казеината натрия,

23,5% глицерина,

10% воды,

2,3% соевого лецитина и

1,1% олеиновой кислоты.

Покрытие бумаги

Растворение термопластичных гранул в воде при перемешивании для получения раствора с содержанием сухого вещества 11%, 18% или 19%.

Нанесение покрытия из раствора на бумагу осуществляли с помощью лабораторного оборудования для нанесения (по-французски «couchage»), Elcometer, которое позволяет перемещать стержень с резьбой для того, чтобы распределить и дозировать раствор по поверхности бумаги. Выполняют 2 прохода покрытия на одной и

той же стороне каждой бумаги таким образом, чтобы получить массу слоя 9 или 14 г/м². Полученные результаты приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Общая масса слоя	Основа	% сух. в-ва в растворе
9 г/м ²	Gascogne	11%
14 г/м ²	Gascogne	19%
9 г/м ²	Sappi	18%
14 г/м ²	Sappi	18%

Затем листы бумаги с покрытием сушили в печи при 55°C, затем в сушилке в форме полумесяца при 80°C. Затем их помещали под тяжелую металлическую плиту.

Характеристика полученной бумаги с покрытием

Физические свойства

Граммаж и толщина

Определение характеристик бумаги-основы без покрытия и бумаги с покрытием выполняли в стандартных условиях при 23°C - 50% отн. влажн. (NF EN 20 187, 1993). Измерение граммага выполняли согласно методики, описанной в стандарте NF EN ISO 536, 2012, а измерение толщины согласно методики, описанной в стандарте NF EN ISO 534, 2011. Полученные результаты соответствуют ожидаемым значениям и соответствуют различным покрытиям, нанесенным на 2 бумаги.

Методика испытания на адгезию FINAT

Требуется хорошая адгезия между слоем материала **В**, содержащего казеинат натрия, и слоем бумаги **А** из целлюлозного материала.

Адгезию слоя покрытия к бумаге проверяли с использованием методики Finat 1. Для возможности проведения теста в хороших условиях на образцах необходимо вручную или с помощью липкой ленты сделать захват (по-французски «амогсе») для того, чтобы отделить покрытие от основы и таким образом снять слой. Однако создать такой захват не удавалось, поскольку адгезия между слоем покрытия и бумажной основой являлась слишком сильной.

Затем проверяли адгезию с использованием методики Finat 3: в соответствии с такой методикой основу с покрытием приклеивают с помощью липкой ленты к пластине. Подготовленные таким образом образцы изготавливали согласно методике Finat 3, а именно: выдерживали пластину/ленту/бумагу с покрытием в сборе под давлением 6,86 кПа (70 г/см²) в течение 20 часов при 23°C. Как и в методике Finat 1, отслаивания между слоем покрытия и бумажной основой не наблюдалось. Фактически отслаивание происходило на уровне липкой ленты.

Эти испытания показали, что слой, нанесенный на поверхность, очень хорошо прилипает к бумажной основе до такой степени, что невозможно измерить силу

отслаивания. Адгезия нанесенного слоя к различным основам очень хорошая, независимо от массы нанесенного слоя (9 или 14 г/м²).

Барьерные свойства

Барьеры для жира: методика измерения индекса Кобба по отношению к маслу

Измерение индекса Кобба выполняли на поверхности площадью 25 см², и его продолжительность в данном случае была установлена равной 60 с. Использовали масло ISIO 4, окрашенное Sudan Red III, что позволяет визуализировать дефекты, когда они существуют. Использовалась методика, основанная на стандарте SCAN-P 37. Измерение индекса Кобба позволяет определить количество масла, которое поверхность листа бумаги или картона может впитать за определенный промежуток времени, в данном случае 60 с. Желателен как можно более низкий индекс Кобба.

Измерения проводили на 5 различных образцах. Затем вычисляли среднее значение и стандартное отклонение. Измерения проводили при 23°C/50% отн. влажн. после того, как образцы оставались в указанных условиях по меньшей мере 12 часов. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Образец	Индекс Кобба	Стандартное отклонение	Замечания
Бумага Gascogne	29,7	3,9	Сквозное просачивание
Бумага Gascogne + покрытие 9 г/м ²	1,1	0,6	Нет цветных точек
Бумага Gascogne + покрытие 14 г/м ²	1,3	0,4	Нет цветных точек
Sappi	10,1	0,3	Пятна, окрашенные очень слабо
Sappi + покрытие 9 г/м ²	0,7	0,4	Нет цветных точек
Sappi + покрытие 14 г/м ²	0,8	0,2	Нет цветных точек

Приведенные результаты показывают, что многослойные материалы согласно изобретению имеют гораздо более низкий индекс Кобба, чем бумажные основы без покрытия, что отражает улучшение свойств жиронепроницаемости.

Кислородный барьер: измерение скорости проникновения кислорода (OTR) при 23°C - 50% отн. влажн. согласно стандарту ASTM F1927

Измерение содержания кислорода проводили с использованием прибора Presens согласно стандарту ASTM F1927. Измерение выполняли при температуре и влажности кондиционированного помещения, т.е. 23°C/50% отн. влажн. Измерения проводили дважды на 4 разных образцах. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Образец	Измеренное значение
Бумага Gascogne	> 1000000
Бумага Gascogne + покрытие 9 г/м ²	> 30000
Бумага Gascogne + покрытие 14 г/м ²	> 18000
Sappi	> 25000
Sappi + покрытие 9 г/м ²	69 / 62
Sappi + покрытие 14 г/м ²	0 / 0

Приведенные результаты показывают, что многослойные материалы согласно изобретению обладают значительно более низкой кислородопроницаемостью, чем бумажные основы без покрытия, что отражает улучшение кислородобарьерных свойств.

Пригодность к вторичной переработке многослойных материалов в соответствии с изобретением

Определяли пригодность многослойных материалов в соответствии с изобретением к вторичной переработке. Пригодность упаковки к вторичной переработке оценивается в рамках директивы 2018/852/EU от 30 мая 2018 года (вносящей поправки в директиву 94/62/ЕС).

Пригодность упаковки к вторичной переработке сводится к удовлетворению двум критериям, чтобы ее можно было использовать для вторичной переработки бумаги в промышленности:

- упаковка должна иметь структуру на основе картона, содержащую по меньшей мере 50 мас.% бумажно-картонного материала, и
- упаковка должна быть изготовлена из материалов или комбинации материалов, совместимых с известными, актуальными и промышленно доступными технологиями вторичной переработки. Это не должно отрицательно сказываться на методах вторичной переработки.

Все многослойные материалы, изготовленные в соответствии с изобретением, содержат по меньшей мере 50 мас.% бумажного/картонного материала. Таким образом, первое условие выполняется.

Затем проводили тест на вторичную переработку многослойных материалов, изготовленных в соответствии с изобретением, для того, чтобы оценить воздействие присутствия слоя материала **В**, содержащего казеинат натрия. Выполняли различные стадии, которые представлены ниже.

Превращение в пульпу или ресуспендирование (стандарт ISO 5263-1*)

Операция превращения в пульпу заключается в индивидуализации целлюлозных волокон таким образом, чтобы сделать суспензию волокон пригодной для перекачивания с целью ее просеивания с использованием лабораторного разрывателя целлюлозы. Для целей теста и, в частности, повторного ресуспендирования, 60-г образец разрывали на

кусочки приблизительно 3×3 см для того, чтобы образец соответствовал размеру лабораторного разрывателя целлюлозы. Затем подготовленное сырье ресуспендировали при следующих условиях:

- температура* 40°C,
- концентрация 3% (мас.),
- продолжительность 15 минут,
- состояние нейтральное.

Указанные условия являются типичными для условий, используемых в промышленности (* исключение: температура 40°C для имитации температуры воды в промышленных методах вторичной переработки).

Наблюдение за волокнистой суспензией после измельчения

После 15-минутного измельчения измельченное сырье (называемое пульпой или волокнистой суспензией) осматривали визуально, чтобы убедиться в двух указанных ниже моментах.

- Индивидуализация волокон указывает на хорошую дефибрацию и, следовательно, достаточное время превращения в пульпу. При необходимости время можно продлить за 15 минут.

- Цвет воды для превращения в пульпу, чтобы проверить, нет ли «извержений» из упаковки (цвет, чернила и/или блеск).

Просеивание или удаление неволокнистых нежелательных веществ (стандарт TAPPI-ANSI T275 sp-18)

Затем собирали пульпу, соответствующую степени измельчения исследуемого образца, и дополнительно просеивали на двух каскадных лабораторных просеивающих устройствах Somerville, первое из которых снабжено щелевым ситом 15/100 мм, а второе ситом 10/100 мм. Поступившая пульпа проходила через прорези просеивающих устройств, в то время как нежелательные элементы (такие как кусочки пластика) оставались на поверхности просеивающего сита. Первое просеивающее устройство позволяет задерживать крупные загрязнения, а второе любые остаточные загрязнения.

Внешний вид листа бумаги ручного отлива

На выходе со стадий превращения в пульпу и просеивания через сито 10/100 мм изготавливали лабораторные листы (называемые листами бумаги ручного отлива) в соответствии с методикой Rapid-Köthen (стандарт ISO 5269-2:2004 Pulps – Preparation of laboratory sheets).

Полученные результаты приведены ниже в таблице 4.

Таблица 4

Образец	Бумага Sappi	Бумага Sappi + покрытие 9 г/м ²	Бумага Sappi + покрытие 14 г/м ²	Бумага Gascogne	Бумага Gascogne + покрытие 9 г/м ²	Бумага Gascogne + покрытие 14 г/м ²
Стадия превращения в пульпу						
Время превращения в пульпу	15 мин	15 мин	15 мин	15 мин	15 мин	15 мин
Внешний вид листа бумаги ручного отлива	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok
Цвет воды	ОК	ОК	ОК	ОК	ОК	ОК
Стадия просеивания						
Отсортировка, 15/100	2,932 г 5,20%	3,316 г 5,88%	4,060 г 7,20%	0,209 г 0,16 %	0,092 г 0,37%	0,140 г 0,25 %
Отсортировка, 10/100	0,846 г 1,58%	0,837 г 1,58%	0,760 г 1,45%	2,205 г 3,92 %	4,616 г 8,21%	6,060 г 10,77 %
Прилипание к сетке 0,15 мм	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Прилипание к сетке 0,10 мм	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Внешний вид листа бумаги ручного отлива (на выходе из Somerville 10/100 мм)	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok	Визуальная оценка внешн.вида ok
Пригодность для вторичной переработки	ОК	ОК	ОК	ОК	ОК	ОК

Полученные результаты показывают

- что при превращении в пульпу достигается хорошая индивидуализация волокон;
- что во время просеивания получают соответствующие показатели отсортировки; такие показатели приемлемы с точки зрения пригодности для вторичной переработки;
- что листы бумаги ручного отлива на выходе из измельчителя или сита имеют полностью удовлетворительный внешний вид.

Такие результаты показывают, что многослойные материалы согласно изобретению хорошо соответствуют различным критериям пригодности упаковки для вторичной переработки в рамках директивы 2018/852/ЕС от 30 мая 2018 года.

Наличие слоя материала **B**, содержащего глицерин и казеинат натрия, на слое **A** из целлюлозного материала не влияет на пригодность этого целлюлозного материала для вторичной переработки.

Термосвариваемость многослойных материалов согласно изобретению

Получали многослойный материал в соответствии с процедурой, описанной выше.

Масса слоя составляла 10 г/м². Испытания на термосвариваемость проводили на приборе Lako Seal Tester SL10 от Lako Sool со следующими параметрами:

- давление 0,2 Н/мм²,
- время контакта 0,5 с,
- температура от 150 до 170°С.

Размер термосвариваемых образцов составляет 20 мм * 25,4 мм.

После сваривания образцов упаковку выдерживали в течение 24 часов при 23°С и 50% отн. влажн. Затем проводили испытания на отслаивание в соответствии со стандартом ASTM F88 в Т-образной форме без фиксации. Проводили 3 испытания на отслаивание для каждого из выбранных условий сваривания.

Ширина образцов 25 мм;

длина отслаивания = 20 мм, т.е. протяженность герметичности;

скорость отслаивания 300 мм/мин.

Полученные результаты приведены ниже в таблице 5.

Таблица 5

Температура сваривания	150°С	160°С	170°С
Тип разрушения при отслаивании	Когезионное	Когезионное	Когезионное
Среднее усилие отслаивания от основы, Н/м (стандартное отклонение)	154 (10,0)	168 (15,1)	157 (16,0)

Полученные результаты показывают, что многослойный материал согласно изобретению обладает хорошей свариваемостью. Действительно, факт наличия когезионного разрушения указывает на то, что разрушение происходит в материале, а не в соединении. Кроме того, усилия отслаивания при сваривании, выполняемом при 150°С, 160°С или 170°С, одинаковы и высоки. Таким образом, многослойные материалы согласно изобретению обладают хорошими свойствами термосваривания.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Многослойный материал, содержащий
 - i) по меньшей мере один слой целлюлозного материала **A** и
 - ii) по меньшей мере один слой материала **B**, содержащего
 - a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,
 - b) воду и
 - c) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b**).
2. Многослойный материал по п. 1, отличающийся тем, что материал **B** дополнительно содержит желатин **d**).
3. Многослойный материал по п. 1 или 2, отличающийся тем, что материал **B** дополнительно содержит гидрофобный агент **e**), предпочтительно выбранный из
 - сложных эфиров карбоновых поликислот;
 - карбоновых кислот C3-C33, предпочтительно жирных кислот C4-C26 и даже предпочтительнее ненасыщенных жирных кислот C8-C28;
 - и их смесей.
4. Многослойный материал по любому из предшествующих пп., отличающийся тем, что материал **B** дополнительно содержит по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество **f**), предпочтительно выбранное из цвиттерионных поверхностно-активных веществ, гидрофильно-липофильный баланс (HLB) которых составляет от 2 до 8.
5. Многослойный материал по любому из предшествующих пп., отличающийся тем, что пластификатор **c**) материала **B** выбран из полиолов, ацетатов глицерина, пропионатов глицерина и их смесей, предпочтительно **c**) выбран из глицерина, сорбита и их смесей.
6. Многослойный материал по любому из предшествующих пп., отличающийся тем, что материал **B** содержит от 10 до 80% казеина и/или казеината **a**), предпочтительно от 20 до 75% и даже предпочтительнее от 25 до 70%.
7. Многослойный материал по любому из предшествующих пп., отличающийся тем, что целлюлозный материал **A** выбран из бумаги и картона.
8. Многослойный материал по любому из предшествующих пп., отличающийся тем, что слой материала **B** представляет собой пленочный слой материала **B**.
9. Многослойный материал, полученный
 - или путем нанесения покрытия на слой целлюлозного материала **A** с помощью раствора **S**, содержащего
 - a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

с) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b)**;

- или путем соединения слоя целлюлозного материала **A** и слоя материала **B**, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

с) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b)**,

необязательно с помощью связующего, причем соединение предпочтительно осуществлено путем комплексования или ламинирования.

10. Упаковка, отличающаяся тем, что она содержит многослойный материал по любому из пп. 1-7.

11. Продукт, отличающийся тем, что он упакован в упаковку по п. 10.

12. Продукт по п. 11, отличающийся тем, что он представляет собой пищевой продукт.

13. Способ производства многослойного материала, отличающийся тем, что его выполняют

- или путем нанесения покрытия на слой целлюлозного материала **A** с помощью раствора **S**, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

с) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b)**,

- или путем соединения слоя целлюлозного материала **A** и слоя материала **B**, содержащего

a) по меньшей мере один казеин и/или по меньшей мере один казеинат,

b) воду и

с) по меньшей мере один пластификатор, отличный от **b)**,

необязательно с помощью связующего, причем соединение предпочтительно осуществляют путем комплексования или ламинирования.