

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A22C 13/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103151.X

[45] 授权公告日 2009年9月23日

[11] 授权公告号 CN 100542408C

[22] 申请日 2003.11.12

[21] 申请号 200380103151.X

[30] 优先权

[32] 2002.11.12 [33] US [31] 60/425,604

[32] 2003.11.11 [33] US [31] 10/704,934

[86] 国际申请 PCT/US2003/036166 2003.11.12

[87] 国际公布 WO2004/043156 英 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.12

[73] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 I·H·李 J·M·麦肯纳

R·纳努曼基

[56] 参考文献

EP0992194A 2000.4.12

DE19645276A 1998.5.7

WO02/082913A1 2002.10.24

EP0113136A1 1984.7.11

EP0325151A2 1989.7.26

EP0155541A2 1985.9.25

EP0176980A2 1986.4.9

US5382391A 1995.1.17

审查员 喻江霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范赤 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

层压薄膜、包括该薄膜的产品及该薄膜的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种包括吸液内层和非渗透性阻隔外层的层压薄膜。本发明还提供了这种层压薄膜的制造方法。这种薄膜适于制备管型肠衣和收缩袋，特别是熏制食品的肠衣。本发明还公开了处理食品的方法、用管型肠衣处理的食品以及包括该层压薄膜的食品包装。

1. 一种层压薄膜，其包括(i)用于均匀地为肉提供风味和颜色的吸液内层，和(ii)非渗透性阻隔外层，其中：

(A) 内层包括选自如下的聚合物：嵌段共聚醚酯聚合物或嵌段共聚醚酰胺聚合物；和

(B) 非渗透性阻隔外层为单层薄膜层、层压材料或多层薄膜，包括：至少一个包括选自下组聚合物的聚合物层：聚酰胺或其混合物、乙烯-乙烯醇共聚物；聚偏氯乙烯；聚烯烃；或任何这些的混合物。

2. 权利要求 1 所述的薄膜，其中非渗透性外部薄膜层还包括至少一个粘结层。

3. 权利要求 1 或 2 所述的薄膜，其中吸液内层包括具有至少 1200 克·25 微米/平方米·24 小时的湿气渗透率的共聚醚酯或共聚醚酰胺聚合物。

4. 权利要求 3 所述的薄膜，其中吸液内层具有 1200-20,000 克·25 微米/平方米·24 小时的湿气渗透率。

5. 权利要求 4 所述的薄膜，其中吸液内层为包括长链酯的共聚醚酯，其中所述酯得自具有 2150 分子量的环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚二醇。

6. 权利要求 1 或 2 所述的薄膜，其中薄膜为吹塑薄膜或流延薄膜。

7. 权利要求 6 所述的薄膜，其中薄膜为流延薄膜。

8. 权利要求 6 所述的薄膜，其中薄膜为吹塑薄膜。

9. 权利要求 1 或 2 所述的薄膜，其中薄膜是双轴取向的。

10. 包括权利要求 1 中的薄膜的产品，其中薄膜已经成型为肠衣或袋。

11. 根据权利要求 10 所述的产品，进一步包括选自液体香味素和液体着色剂的食物处理材料。

12. 根据权利要求 11 所述的产品，其中食物处理材料为熏液。

13. 制造如权利要求 1 所述层压薄膜的方法，其包括如下步骤：

1) 共挤塑一种包括权利要求 1 中所述的吸液内层的多层挤出物；
和

2) 冷却挤出物形成层压薄膜。

14. 权利要求 13 的方法，其中挤出物通过环形模口处理。

15. 权利要求 13 的方法，其中挤出物通过平模处理。

16. 一种制造取向管型薄膜的方法，其包括如下步骤：

1) 共挤塑一种包括权利要求 1 中所述的吸液内层的多层挤出物；

2) 通过环形模口处理步骤 1) 中的挤出物，以形成冷却到其熔点之下的初始管；和

3) 通过 (a) 加热该管然后 (b) 同时膨胀加热的管，并分别在横向方向和加工方向运行差速轧辊使管取向。

17. 一种制备权利要求 1 中薄膜的方法，其包括如下步骤：

(1) 共挤塑或共挤出层压一种包括权利要求 1 中所述的吸液内层和非渗透性阻隔外层的多层挤出物；

(2) 通过平模处理步骤 (1) 中的挤出物以形成冷却到其熔点之下的初始片材；

(3) 然后使用拉幅机，通过 (a) 横向运行用于在横向方向取向的加宽框架和 (b) 操作用于在加工方向取向的差速轧辊或传送辊，而将片材取向，其中步骤 3 (a) 和步骤 3 (b) 可以同时地或以任何次序顺序地进行。

18. 一种处理食品的方法，包括以下步骤：

(1) 通过将权利要求 1 中的薄膜与至少一种食品加工材料接触处理该薄膜；

(2) 将步骤 (1) 中处理的薄膜与食品接触；和

(3) 在处理的薄膜存在下加热食品。

19. 权利要求 18 的方法，其中食品加工材料为熏液。

20. 权利要求 19 的方法，其中薄膜为管型肠衣或袋的形式。

21. 权利要求 20 的方法，其中食品为香肠。

22. 包括权利要求 1 中薄膜的食品包装，其中所述包装具有吸收薄膜，该吸收薄膜从包装内的被包装食品吸收液体并同时保持包装内的水分。

23. 权利要求 22 中的包装，其中吸液内层包括具有至少 1200 克·25 微米/平方米·24 小时的湿气渗透率的共聚醚酯或共聚醚酰胺聚合物。

24. 权利要求 23 中的包装，其中吸液内层为包括长链酯的共聚醚酯，其中所述酯得自具有 2150 分子量的环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚二醇。

25. 权利要求 24 中的包装，其中薄膜为吹塑薄膜或流延薄膜。

层压薄膜、包括该薄膜的产品及该薄膜的制造方法

本发明要求 2002 年 11 月 12 日提交的美国临时申请号 60/425,604 的优先权。

技术领域

本发明提供一种包括吸液内层和非渗透性阻隔外层的层压薄膜。本发明还提供了这种层压薄膜的制造方法。这种薄膜适于制备管型肠衣和收缩袋，特别是熏制食品的肠衣。本发明还公开了处理食品的方法、用管型肠衣处理的食品以及包括该层压薄膜的食品包装。

背景技术

通常，食品肠衣是用诸如纤维素和动物的肠等天然材料或合成材料制成。食品通常是包装在肠衣里。当需要熏制产品时，封装的食品还要进行熏制加工。在常规的熏制过程中，该产品被悬挂在一个室内，在其中该产品暴露于由木材燃烧产生的热烟。这种方法的缺点是它只能使用天然肠衣，例如肠类，或者纤维素或胶原肠衣，它们都显示出对烟的天然渗透性。

在制备和储存熏制产品中的一个关键之处是肠衣必须在过程的不同阶段显示不同的渗透性。在熏制过程中，需要在高温（通常是 50 和 100℃ 之间）和高湿度下的高渗透性。通常，高渗透性纤维素肠衣和人造肠衣（其为用木材纤维增强的纤维素肠衣）具有超过 1000 克·25 微米/平方米·24 小时的湿气渗透率。一旦该产品被熏制和冷却，则优选该肠衣起到对湿气的屏障作用：因此渗透性应当优选较低，也就是说在温度低于 50℃，特别是低于 30℃ 时，渗透性低于 1000 克·25 微米/平方米·24 小时。根据特定应用，在温度低于 30℃ 时，所需渗透性可基本上低于 1000 克·25 微米/平方米·24 小时。

由天然产物和/或纤维素制备的肠衣存在很多缺点：它们昂贵；它们对蒸汽的高渗透性引起食品较大的重量损失；由于干燥和/或表面脂肪氧化产品可能不稳定。另外，肠衣上经常出现由天然肠衣的微生物破坏产生的发灰。纤维素和纤维素肠衣的制造过程会向空气中排放二氧化碳和硫化氢，这可能成为环境问题，或需要昂贵的气体净化系统以减小排放。

已经尝试不同的方法来克服这些问题。例如，现有技术中已知的用

于包装香肠的单或多层塑料肠衣。最近，在 PCT 专利申请出版物 WO02/054878 中已经公开了通过掺入吸收性聚合物使聚酰胺肠衣更可烟熏的研究。

常规的烟熏法在吸收冒烟香味素和与熏烟室中产生的烟雾量相关的颜料上还有效率较低。为了克服常规烟熏法的缺点，烟雾可通过水以制备香味素的浓缩液并从烟雾中吸收颜料，并且这种溶液可用作食品加工材料。这种“熏液”可在腌制过程中用于食品对食品进行调味和着色。一般熏液通过喷淋、喷雾或喷射施加到食品的表面。然而，除非在烹制过程中熏液与食品的表面保持良好的接触，使用熏液仍然效率较低—损失的熏液比施加的更多。并且熏液往往引起腐蚀，并且如果不是适当施加，熏液引起颜料和调味剂的不一致。

使用熏液的商业应用包括在聚乙烯和聚酰胺的肠衣多层薄膜上层压特定的纸制品，然后将该薄膜和接缝上的特定密封片一起转化成管型肠衣。然后熏液被施加到纸层用于在烹制过程传递到食品。

美国专利 5,382,391 公开了含有调节剂，例如熏液的热塑性薄膜，其可以在烹制期间传递到肉的外表面。热塑性薄膜的内层是不吸水的聚烯烃聚合物，例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，或与 15-40wt% 的聚环氧乙烷混合的聚乙烯。

美国专利 5,382,391 公开了一种可食用胶原蛋白食品肠衣，其中含有封装在可吸收脂质或其它油溶脂肪酸或蜡内的熏液，其中熏液在腌制或烹制期间并在胶原蛋白肠衣的食品消费之前释放。

然而，常规方法中没有一种是没有问题的。对于使用熏液的熏制方法，希望得到能够有效使用和有效储存的人造肠衣。

发明概述

本发明的一个方面是一种多层薄膜，其包括：(i) 用于在烹制期间均匀地为肉提供风味和颜色的吸液内层，和 (ii) 非渗透性阻隔外层，其中：

(A) 内层包括选自如下的聚合物：嵌段共聚醚酯聚合物或嵌段共聚醚酰胺聚合物；和

(B) 非渗透性阻隔外层为单层薄膜层、层压材料或多层薄膜，包括：(a) 至少一个包括选自下组聚合物的聚合物层：聚酰胺或其混合物、乙烯-乙醇共聚物；聚偏氯乙烯；聚烯烃；或任何这些的混合物；

和 (b) 任选至少一个粘结层。

本发明另一方面为包括层压薄膜的管式肠衣或包装袋，该层压薄膜包括：(i) 用于在烹制期间均匀地为肉提供风味和颜色的吸液内层，和 (ii) 非渗透性阻隔外层，其中：

(A) 内层包括选自如下的聚合物：嵌段共聚醚酯聚合物或嵌段共聚醚酰胺聚合物；和

(B) 非渗透性阻隔外层为单层薄膜层、层压材料或多层薄膜，包括：(a) 至少一个包括选自下组聚合物的聚合物层：聚酰胺或其混合物、乙烯-乙烯醇共聚物；聚偏氯乙烯；聚烯烃；或任何这些的混合物；和 (b) 任选至少一个粘结层。

本发明另一方面为用于制备本发明层压薄膜的方法，其包括以下步骤：在一个步骤将非渗透性层和吸液层共挤塑成管状层压薄膜。

在另一方面，本发明为用于制造本发明薄膜的方法，其通过 (1) 吹制法或 (2) 流延共挤塑法或 (3) 共挤塑涂层方法制造本发明薄膜。

本发明另一方面为制造取向管型薄膜的方法，其包括如下步骤：1) 共挤塑一种包括吸液内层的多层挤出物；2) 通过环形模口处理步骤 1) 中的挤出物，以形成冷却到其熔点之下的初始管；和 3) 通过 (a) 加热该管然后 (b) 同时膨胀加热的管，并分别在横向方向和加工方向运行差速轧辊使管取向。

在另一方面，本发明为使用本发明薄膜制备的食品。

在另一方面，本发明为制备本发明取向膜的方法。

在又一方面，本发明为一种食品包装，其中所述包装从食品中吸收水分，同时保持包装内的水分。

发明详述

除非另有说明，发明详述中的所有参考文献引入此处作为参考。

“共聚物”在此包括用两种或多种不同单体形成的聚合物。术语“二聚物”和“三聚物”分别指仅仅含有两种或三种不同单体的聚合物。术语“各种单体的共聚物”指的是其单元来自各种单体的共聚物。

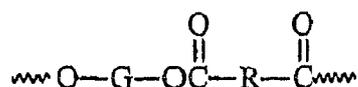
在一个实施方案中，本发明为包括吸收内层和隔离外层的层压薄膜。此处使用的内层可以是除隔离外层之外的任何其它层。例如内层可以是与肠衣内食品直接接触的最内层，或可以是位于最内层和隔离外层之间的任何层。隔离外层为距离食品最远的薄膜层。

适于本发明吸收层的聚合物特征在于其是亲水和吸水的。吸收内层包括选自下组的聚合物：嵌段共聚醚酯聚合物和嵌段共聚醚酰胺聚合物。

此处使用的共聚醚酯 (PEPE) 为热塑性聚合物。根据标准方法 ISO 11443 测定，适用于本发明的 PEPE 具有约 20 帕斯卡·秒 (Pa·s) - 约 3000 Pa·s 的粘度。根据标准方法 ISO 11443 测定，该粘度优选约 20-约 2000 Pa·s，更优选约 40-约 1000 Pa·s，并且最优选约 50-约 700 Pa·s。

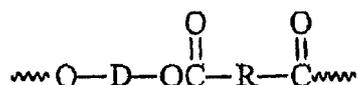
共聚醚酯的熔点优选高于约 120°C，更优选约 120°C-约 220°C 以上。根据标准方法 ISO 3146 通过差示扫描量热法 (DSC) 确定熔点。

此处使用的共聚醚酯公开在 US 4,725,481 中，其内容引用于此作为参考。共聚醚酯优选具有通过头尾连接的酯键随机连接的多个重复长链酯单元和短链酯单元。重复的长链酯单元可通过式 (I) 表示：



(I)

并且所述重复的短链酯单元可通过式 (II) 表示：



(II)

其中：

“—” 表示共聚醚酯聚合物的其它未指定部分；

G 为从分子量为约 400-约 3500，优选约 1000-约 2500 的聚(环氧烷) 二醇除去末端羟基后得到的二价残基；

短链酯单元 (II) 为由二醇和二羧酸的酯化反应得到的反应产物；

D 为从分子量小于约 250 的二醇中除去羟基后得到的二价残基；

并且 R 为从分子量小于约 300 的二羧酸中除去两个羧基后得到的二

价残基；

条件是，如果酯单元不是末端酯单元，其可以在两端连接到长链酯单元，或在两端连接到短链酯单元，或一端连接在长链酯单元而另一端连接在短链酯单元，并且更进一步的条件是，如果酯单元是末端酯单元，式 I 或式 II 中一个未指定部分为除长链酯单元或短链酯单元之外的取代基。此处使用的术语“末端”，正如其在酯单元中使用的那样具有聚合物领域中的常用意义，也就是说指的是位于聚合物链末端的酯单元。

根据 ASTM D6701-01 测定，本发明的 PEPE 具有至少约 1200，优选约 1200-20000 克·25 微米/平方米·24 小时的湿气渗透率。

用于制备本发明共聚醚酯的聚(环氧烷)二醇优选包括聚(环氧丙烷)二醇和/或聚(环氧乙烷)二醇。最优选环氧乙烷基并入本发明的共聚醚酯。用于制备本发明共聚醚酯的长链二醇(也就是说分子量大于 400 的二醇)优选包括足够的环氧乙烷，以使基于共聚醚酯的总重量，共聚醚酯中引入约 5 wt%-约 68 wt% 的环氧乙烷单元，优选约 15 wt%-约 68 wt%，更优选 20 wt%-约 55 wt% 的环氧乙烷单元。引入到共聚醚酯中的环氧乙烷基表示长链酯单元中(-CH₂-CH₂-O-)在共聚醚酯中的质量百分数。在确定共聚醚酯中的环氧乙烷基团的数量时算入的环氧乙烷基团是从聚(环氧乙烷)二醇衍生的而不是通过低分子量二醇引入共聚醚酯的环氧乙烷基团。

合适的长链二醇包括聚(环氧乙烷)二醇、环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)二醇、聚(环氧乙烷)二醇与其它二醇，例如环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)二醇和/或聚(四氢呋喃)二醇的混合物，条件是，所形成的共聚醚酯中环氧乙烷基团的数量至少为约 5 重量%。由具有约 600-约 2500 的分子量的聚(环氧乙烷)二醇制备的 PEPE 是优选的。由环氧乙烷封端的具有约 2150 的分子量的聚(环氧丙烷)二醇制备的 PEPE 是尤其优选的。

用于本发明目的的合适的低分子量二醇包括无环、脂环和芳族二醇。优选的是具有 2-15 个碳原子的二醇，例如乙二醇、丙二醇、异丁二醇、丁二醇、1,4-戊二醇、2,2-二甲基丙二醇、癸二醇、二羟基环己烷、环己烷二甲醇、间苯二酚、氢醌、1,5-二羟基萘，以及相似的二醇。尤其优选的是具有 2-8 个碳原子的脂族二醇，更优选尤其是 1,4-丁二醇。能够使用的双酚类包括双(对羟基)联苯、双(对羟基苯基)甲烷

和双(对羟基苯基)丙烷。还可以使用二醇的等效成酯衍生物。例如在本发明中,还可以使用环氧乙烷或碳酸亚乙酯代替乙二醇。本发明中有用的低分子量二醇包括等效成酯衍生物,然而条件是,分子量的要求是针对二醇,而不是针对其衍生物。

用于制备本发明共聚醚酯的二羧酸为脂族、脂环族或芳族二羧酸,及其功能等价物。等价物包括酯类和成酯衍生物,例如酰基卤和酸酐。分子量的要求针对酸,而不是针对其等价物酯或成酯衍生物。

此处使用的术语“脂族二羧酸”是指有两个各自连接到饱和碳原子上的羧基的羧酸。如果与羧基连接的碳原子是饱和的并处于环中,则该酸是脂环族酸。有共轭不饱和度的脂族或脂环族酸常因均聚作用而不能使用。然而,一些不饱和酸,如马来酸,可以使用。

此处使用的术语芳族二羧酸为具有两个与芳族碳环结构中的碳原子连接的羧基的二羧酸。两个官能羧基不一定连接到同一芳环上,而且在存在多个环的场合,它们可以通过脂族或芳族二价基团或如-O-或-SO₂-的二价基团连接。

可以使用的代表性的脂族或脂环族酸包括:癸二酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、己二酸、戊二酸、4-环己烷-1,2-二羧酸、2-乙基辛二酸、环戊烷二羧酸、十氢-1,5-萘二羧酸、4,4'-双环己基烷二羧酸、十氢-2,6-萘二羧酸、4,4'-亚甲基双(环己基)羧酸和3,4-呋喃二羧酸。优选的酸是环己烷二羧酸和己二酸。

代表性的芳族二羧酸包括:邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、具有两个苯核的取代二羧基化合物,例如双(对羧基苯基)甲烷、对氧基-1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、4,4'-磺酰二苯甲酸,及其C₁-C₁₂烷基和环取代衍生物,例如卤素、烷氧基和芳基衍生物。还可以使用羧基酸,例如对-(β-羟乙氧基)苯甲酸,只要也存在一个芳族二羧酸。

芳族二羧酸是用于制备可用于本发明共聚醚酯聚合物的优选的一类化合物。在芳族二羧酸中,优选的是具有8-16个碳原子的芳族二羧酸,尤其是单独的或与邻苯二甲酸和/或间苯二甲酸混和的对苯二甲酸。

共聚醚酯含有约25wt%-80wt%的对应于上述式(II)的短链酯单元,其余为对应于上述式(I)的长链酯单元。当共聚醚酯含有少于约25wt%的短链酯单元时,结晶速率变得非常慢,而且共聚醚酯发粘并

难于处理。当存在多于约 80wt% 的短链酯单元时，共聚醚酯通常变得太硬。共聚醚酯优选含有约 30wt%-约 60wt%，更优选约 40wt%-约 60wt% 的短链酯单元，其余为长链酯单元。通常，当共聚醚酯中短链酯单元的百分比增加时，聚合物具有更高的抗张强度和模量，并且湿气渗透率降低。更优选，上述式 (I) 和式 (II) 中 R 表示的基团中至少约 70% 为 1,4-亚苯基，并且上述式 (II) 中 D 表示的基团中至少约 70% 为 1,4-亚丁基，并且不是 1,4-亚苯基的 R 基团和不是 1,4-亚丁基的 D 基团的百分比总和不会超过 30%。如果使用了第二种二羧酸制备共聚醚酯，优选间苯二甲酸；如果使用第二种低分子量二醇，优选 1,4-丁二醇或己二醇。

当然，不同共聚醚酯聚合物的混合物也包扩在本发明中。

也可以任选加入其它少量组分，以优化反应过程或所得共聚醚酯的性能。

嵌段共聚醚酯及其制备方法在 *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 卷 12, 第 76-177 页(1985)及其中的参考文献中有说明。

适用于本发明的嵌段共聚醚酯是由许多公司以各种商标销售的产品，例如杜邦公司的 Hytrel®、Ticona 的 Riteflex® 和 DSM 的 Arnitel®。

本发明薄膜中的吸液层还可以包括嵌段共聚醚酰胺。这种共聚醚酰胺通常包括结晶聚酰胺和非结晶聚醚嵌段。通常的聚酰胺可以为尼龙 6 和尼龙 12，然而本发明不限于由这些聚酰胺制备的共聚醚酰胺。可使用购自 Atofina 商标为 “Pebax®” 聚醚酰胺。

非渗透性外层

本发明薄膜的第二基本组成部分为非渗透性外层。本发明的非渗透性层可以为单层薄膜层、层压材料或多层薄膜，其至少包括一层包括如下聚合物的薄膜：聚酰胺；乙烯-乙烯醇共聚物；聚偏氯乙烯和聚烯烃。非渗透性阻隔外层还任选包括一个粘合层，其用作层压外层中两个不相容层之间的粘结层。粘合层（粘结层）可包括酸酐改性的乙烯均聚物和/或酸酐改性的乙烯共聚物。

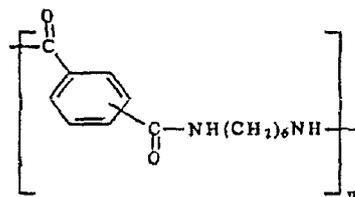
非渗透性阻隔结构可包括几层聚合物，以提供对水和氧气的有效隔离，并提供适于加工和/或包装食品的整体机械性能，例如透明度、韧性和抗穿刺性。对于熏制和/或烹制过程，收缩性能是重要的。适用于

本发明的多层阻隔结构的例子，从最外层到最内层包括：聚乙烯/粘结层/聚酰胺、聚乙烯/粘结层/聚酰胺/粘结层/聚乙烯、聚丙烯/粘结层/聚酰胺/EVOH/聚酰胺、聚酰胺/粘结层/聚乙烯、聚酰胺/粘结层/聚乙烯/粘结层/聚酰胺、聚酰胺/粘结层/聚酰胺/EVOH/聚酰胺。根据非渗透性结构的最内层的特点，可以在非渗透性结构和吸收层之间插入额外的一层内部粘结层，以提供对吸收层预期水平的粘结。

适于此处使用的聚酰胺包括脂族聚酰胺、无定形聚酰胺，或其混合物。此处使用的术语“脂族聚酰胺”指的是脂族聚酰胺、脂族共聚酰胺，及其共混物或混合物。本发明优选的脂族聚酰胺为尼龙 6、尼龙 6.66，其共混物或混合物。尼龙 6.66 为购自 BASF 的“Ulramid C4”和“Ulramid C35”，或购自 Ube Industries 有限公司的“Ube5033FXD27”。例如，尼龙 6 为购自 E. I. du Pont de Nemours 的聚酰胺 4.12。

在本发明的一个优选实施方案中，根据 ISO 307 在 0.5% 下在 96% 的硫酸中测量，脂族聚酰胺具有约 140-约 270 立方厘米/克(cm^3/g)的粘度。

薄膜还可以包括其它聚酰胺，例如美国专利 US 5,408,000；4,174,358；3,393,210；2,512,606；2,312,966 和 2,241,322 中公开的那些，其内容引用于此作为参考。薄膜中还可包括部分芳族聚酰胺。部分芳族聚酰胺为下式所示的无定形共聚酰胺 6-I/6-T。



例如，用于本发明的一些合适的部分芳族共聚酰胺为无定形尼龙树脂 6-I/6-T，购自 E. I. du Pont de Nemours and Company 的 Selar® PA，或购自 EMS-Chemie AG 的 Grivory® G 21。

用于本发明合适的聚烯烃选自聚丙烯、聚乙烯聚合物和共聚物。可用于此处的聚乙烯可通过多种方法制备，包括公知的齐格勒-纳塔催化剂聚合(例如参见美国专利 US 4,076,698 和 US 3,645,992)、茂金属催化

剂聚合(例如参见美国专利 US 5,198,401 和 US 5,405,922)和自由基聚合。此处使用的聚乙烯聚合物可包括诸如高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、极低或超低密度聚乙烯(VLDPE 或 ULDPE)的线型聚乙烯,和诸如低密度聚乙烯(LDPE)的支化聚乙烯。适于本发明使用的聚乙烯的密度为 0.865 g/cc-0.970 g/cc。此处使用的线型聚乙烯可引入诸如丁烯、己烯或辛烯的 α -烯烃共聚单体,以使其密度降低到此处所述的密度范围之内。本发明的非渗透性层可包括乙烯共聚物,例如乙烯丙烯酸酯、乙烯烷基丙烯酸酯、乙烯酸二聚物、乙烯酸三聚物及其离聚物。这些乙烯共聚物的实例为乙烯-乙酸乙烯共聚物、乙烯丙烯酸甲酯和乙烯(甲基)丙烯酸聚合物及其离聚物。本发明有用的聚丙烯聚合物包括丙烯均聚物、冲击改性的聚丙烯,和丙烯与 α -烯烃的共聚物,及其混合物。

具有约 20-约 50 摩尔%乙烯的聚乙烯/乙烯醇共聚物(“EVOH”)可用于此处。例如合适的聚乙烯/乙烯醇共聚物为购自 Kuraray 的 Evalca®或购自 Nippon Goshei 的 Noltex®。

适于此处使用的聚氯乙烯(PVDC)可以是购自 Dow Chemical 的 Saran®。

当聚合物之间没有良好粘合时,酸酐或酸改性的乙烯和丙烯均聚物和共聚物用作可挤塑粘合层(又名粘结层),以改善聚合物层的粘合,由此在多层结构中改善层层之间的粘合。粘结层的组成可以根据多层结构中需要粘合的相邻层的组成确定。聚合物领域的普通技术人员可根据结构中使用的其它材料选择合适的粘结层。例如,各种粘合层组合物可以 Bynel®购自 E. I. du Pont de Nemours and Company。

本发明的非渗透性薄膜可任选包括其它材料,例如聚合物膜中常用的添加剂,包括:增塑剂、稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、水解稳定剂、抗静电剂、染料或颜料、填料、阻燃剂、润滑剂、增强剂(如玻璃纤维和薄片)、加工助剂、防粘连剂、脱模剂和/或其混合物。

此处所述的聚合物可通过各种方法转化成本发明的层压薄膜。例如,层压薄膜可通过如下的共挤塑得到:将各组分的颗粒在挤压机中熔化;熔化的聚合物通过模具或一组模具形成熔化聚合物的层,然后以层流加工。熔化聚合物可以冷却以形成层状结构。本发明的共挤塑聚合物可层压到一个或多个其它层上。

其它合适的转化技术为，例如吹塑薄膜挤塑、流延薄膜挤塑、流延片材挤塑和挤压涂布。优选，本发明的非渗透性阻隔薄膜为通过吹塑薄膜挤塑方法得到的吹塑薄膜。

本发明的层压薄膜可进一步对刚刚骤冷或流延薄膜进行取向。该方法包括如下步骤：共挤塑熔化聚合物的多层层流、将挤出物骤冷、使充分骤冷的挤出物在至少一个方向上取向。此处所用的术语“充分骤冷”指的是挤出物已经基本上冷却到其熔点之下以得到固态膜材料。

该薄膜可以是单轴取向，但优选通过在薄膜的平面中两个相互垂直的方向拉伸进行双轴取向，以实现力学和物理性质的满意结合。

用于单轴或双轴拉伸膜的取向和拉伸设备是本领域已知的，本领域技术人员可以用其制造本发明的薄膜。这些设备和方法的实例包括在美国专利 US 3,278,663、3,337,665、3,456,044、4,590,106、4,760,116、4,769,421、4,797,235 和 4,886,634 中公开的那些。

在本发明的一个优选实施方案中，本发明的层压薄膜使用双泡挤压法取向，其中通过以下步骤实现双轴同时取向：将初始的管材挤压后骤冷，重新加热，然后利用内部气压吹胀以引发横向取向，并以引发纵向取向的速率通过不同速率的轧辊或传送辊抽拉。

得到取向吹塑薄膜的方法现有技术中已知的是双泡法，并可如 Pahlke 在美国专利 US 3,456,044 中所述进行。更优选的是，将初始管材由环形模口中熔化挤出。这种挤出的初始管材被快速冷却以最小化结晶。然后再将其加热到取向温度（例如，用水浴法）。在这种薄膜制造装置的取向区用吹胀法形成次级管材，于是薄膜容易在横向膨胀，并在定温下沿加工方向拉长或延伸，使得在两个方向上发生膨胀，优选同时发生；管子的膨胀伴随着在拉伸点厚度的突然和急剧减小。然后将管状薄膜用压料辊再次压平。该薄膜可以重新吹胀并经过一个退火步骤（热固化），在此期间将其再次加热以调节其收缩特性。为了制备食品包装（例如，香肠肠衣、收缩袋），希望将薄膜保持在管状形式。为了制备平面薄膜，管型薄膜可沿着其长切开并展开成平面，其可以进行轧制和/或其它加工。

在另一个实施方案中，本发明为制造取向平面薄膜的方法，其包括以下步骤：1) 共挤塑或共挤出层压包括本发明吸液内层和本发明非渗透性阻隔外层的多层挤出物；2) 通过平模处理步骤 1) 中的组合物以

形成充分骤冷的初始片材，然后使用拉幅机，通过横向运行用于在横向方向取向的加宽框架和操作用于在加工方向取向的差速轧辊或传送辊，而将片材取向，两个步骤可同时或连续进行。

本发明的另一方面为制造管型薄膜的方法，其包括以下步骤：1) 共挤塑包括本发明吸液内层的多层挤出物；2) 通过环形模口处理步骤1)中的挤出物以形成泡膜，其通过空气或其它内部膜泡冷却方式骤冷，并随后收缩以制备管型薄膜。

本发明的又一方面为制造流延平膜的方法，其包括以下步骤：1) 共挤塑或共挤出层压包括本发明吸液内层和本发明非渗透性阻隔外层的多层挤出物；2) 通过平模将步骤1)中的组合物加工在冷却金属辊上以形成柔性多层薄膜。

取向平面薄膜、流延平面薄膜或切开以形成平膜的管型薄膜可通过现有技术中已知的层压方法层压到其它薄膜底层上，层压方法是例如水成层压、溶剂层压、无溶剂层压，等等。

在一个实施方案中，吸液内层和任选的粘结层可挤压涂布在预制的阻隔结构上以形成本发明的薄膜。

本发明的薄膜优选以约 50 米/分钟 (m/min) - 约 200 m/min 的速率在薄膜制造机械上加工。

本发明的薄膜可用于包装和处理食品。通常，薄膜可制成管型肠衣，或通过吹塑薄膜方法直接制备管状形式，或通过使薄膜片材形成管状结构并固定片材的边沿形成沿着管长的接缝。为使食品易于进入管型肠衣的内部，肠衣任选可在加入食品之前成褶。术语“成褶”指的是该管型肠衣褶皱成多个与管圆周平行的行。食品经由开口端进入到任选成褶的管型肠衣内，然后管型肠衣拉紧以封装食品。食品包装领域技术人员可使用沿用已久的方法将食品加入到肠衣中。

管型肠衣可进一步吸附处理，至少一种液体食品加工香味素和/或着色剂吸收在肠衣的吸收层。香味素和/或着色剂随后在例如加热、腌制、熏制或烹制期间进入到食品中。

在优选的实施方案中，本发明的管型肠衣包括作为食品加工材料的“熏液”，其同时用作香味素和着色剂。熏液是食品加工领域技术人员公知的，并且多种熏液是已知的并可从市场上买到。包括熏液的管型肠衣优选用于加工香肠。

可使用本发明薄膜加工的食品包括牛肉、猪肉、家禽（例如家鸡和火鸡）、海产食品（例如鱼和软体动物）和奶酪。肉制品包括但不限于香肠、午餐肉、火腿、火鸡、热狗、波兰熏肠。肉制品可以是全部瘦肉、制成各种肉浆，成形或碎肉。在成形肉或碎肉的情况下，肉可以任选是多种来源的混合物。食品可以在引入到本发明的肠衣之前进行处理，然后包装在肠衣中。

在另一实施方案中，本发明的薄膜还可制成包装袋，例如真空袋、收缩袋和小袋。这种袋可通过密封管型薄膜然后横切该薄膜形成。或者，该管型薄膜可切成平膜，然后在顶部和底部横向密封形成包装袋。或者，通过管型或模型方法生成的平膜可通过折叠平膜并密封，然后沿着两个暴露长边切割形成包装袋。其它制备包装袋和小袋的方法是已知的并可用于本发明的薄膜。

在另一实施方案中，本发明的薄膜可用于包装需要从食品中吸收水分并将水分保持在包装内的食品。例如，本发明的薄膜可用于包装生肉和熟肉（例如牛肉、猪肉、家禽和海产食品），其中食品中的水分或食品上过量的腌泡汁可离开食品并汇集在下面。这种薄膜可以是小袋、包装袋、肠衣或热成型薄膜的形式。在热成型之前，本发明的薄膜还可层压在其它底层上。

下表中公开了实施例和对比实施例中吸液层的组成。实施例仅仅用于说明性目的，而不应当理解为对本发明和/或此处权利要求范围的限制。

表 1

实施例	聚合物种类	熔点 ℃	说明
1	共聚醚酯	200	45w%的对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯，55w%的环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚对苯二甲酸酯。计算的环氧乙烷含量为：33%。
2	共聚醚酯	170	42w%的对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯，12w%的间苯二甲酸 1,4-丁二醇酯，36w%环氧乙烷/环氧丙

			烷共聚醚对苯二甲酸酯, 10w% 的环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚间苯二甲酸酯。计算的环氧乙烷含量为: 13%。
3	共聚醚酯	155	32w% 的对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯, 9w% 的间苯二甲酸 1,4-丁二醇酯, 46w% 环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚对苯二甲酸酯, 13w% 的环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚间苯二甲酸酯。计算的环氧乙烷含量为: 17%。
4	共聚酯酰胺	156	Pebax® MV 1074
5	共聚酯酰胺	195	Pebax® MH 1657
对比实施例 1	尼龙 6	219	Capron® B135ZP
对比实施例 2	尼龙 6.66		Ultramid® C135
对比实施例 3	共聚酯		Selar® PT8307
对比实施例 4	共聚醚酯	211	70w% 的对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯, 30w% 的聚(四氢呋喃)对苯二甲酸酯。计算的环氧乙烷含量为: 0%。
对比实施例 5	共聚醚酯	203	60w% 的对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯, 40w% 的聚(四氢呋喃)对苯二甲酸酯。计算的环氧乙烷含量为: 0%。

表 1 中的聚合物与其它无粘性的聚合物在三层吹塑薄膜生产线上共挤出, 以形成三层薄膜, 其中薄膜中的吸液层可以容易地除去。在所有情形下, HDPE (高密度聚乙烯) 或尼龙 6 为与表 1 中的聚合物共挤出的其它层。在一些情况下, 加入购自杜邦公司的 Conpol® AC B 用作

抗粘连浓缩物，如以下情况所示。膨胀比为 2:1，并且可剥离薄膜层具有 25-64 微米的厚度。

为测定 24 小时后的水分吸收，共挤出薄膜被切成 15.24 厘米 × 15.24 厘米（6 × 6 英寸）的正方形，然后剥离。吸收膜层在 23℃ 和 20% 的相对湿度下调节 24 小时，然后称重，然后置于含水容器中。24 小时后取出薄膜，用纸巾拍干薄膜直至薄膜表面看不到游离水分，然后立即称重。对于表 2 中的每个实施例，取三组样品的平均数作为吸水重量百分数。在 23℃ 和 20% 相对湿度下处理至少 24 小时的薄膜还在 38℃ 和 100% 的相对湿度下测量湿气渗透率（MVTR）。对于具有高透水性的样品，传输测试根据 ASTM D6701-01 在 Mocon Permatran-W® 101K 中进行。对于其它样品，传输测试根据 ASTM F1249-01 在 Mocon Permatran-W® 700 中进行。

表 2

实施例	聚合物种类	薄膜厚度 微米	24 小时增 加水分， w %	MVTR g-25 微米/平方米- 天
1	共聚醚酯 1	30	23.9	14463
1	共聚醚酯 1	53	24.0	16635
1	共聚醚酯 1	64	24.1	14019
2	共聚醚酯 2	48	2.1	2261
3	共聚醚酯 3	41	5.9	5115
4	共聚酯酰胺 1	43	29.8	10698
5	共聚酯酰胺 2	43	60.6	13106
对比实 施例 1	尼龙 6	20	7.6	651
对比实 施例 2	尼龙 6.66	22	8.2	809
对比实 施例 3	共聚酯	25	1.1	169

对比实 施例 4	共聚醚酯 4	46	0.7	762
对比实 施例 5	共聚醚酯 5	46	0.1	822
注释：实施例 1、2 和 3 和对比实施例 4 和 5 还含有 2 重量%的抗粘连剂，Conpol® AC B.				

表 2 中的实施例都具有较高的水分吸收和较高的湿气传输率，然而对比实施例显示较差的水分吸收和较差的湿气传输率，或具有较好的水分吸收和较差的湿气传输率。

还记录了直到 24 小时的作为时间函数的水分吸收。薄膜进行与表 2 中相同的处理。每次在水中接触后取出薄膜，用纸巾拍干薄膜直至薄膜表面看不到游离水分，然后立即称重。然后弃去这些薄膜不用，然后用不同组的薄膜测定不同接触时间的水分吸收。对于表 3 中的每个实施例和时间，取三组样品的平均数作为吸水重量百分数。

表 3

23℃时随着时间变化的水分吸收 (wt% 增加)								
实施例	厚度	0 小时	0.5 小时	1 小时	3 小时	5 小时	7 小时	24 小时
1 ^a	53	0	18.2 ± 6.0	23.6 ± 5.0	22.7 ± 0.5	21.1 ± 0.8	24.2 ± 0.4	24.0 ± 1.4
1 ^b	53	0	16.0 ± 15	23.2 ± 16	21.8 ± 0.8	19.9 ± 1.4	23.0 ± 1.2	23.8 ± 0.5
2 ^a	48	0	2.4 ± 0.2	2.6 ± 0.3	2.1 ± 0.3	2.4 ± 0.1	2.7 ± 0.2	2.07 ± 0.2
3 ^a	64	0	7.4 ± 4	3.8 ± 4.3	6.9 ± 1.0	4.2 ± 0.4	5.41 ± 1.6	5.9 ± 0.4
对比例 5 ^a	43	0	0.6 ± 0.8	1.4 ± 1.6	0.4 ± 0.2	2.7 ± 3.4	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1
对比例 2	22	0	10.1 ± 0.1	8.6 ± 1.8	7.9 ± 0.7	8.6 ± 0.8	7.0 ± 0.8	8.2 ± 1.0
注释：								

- a. 实施例 1、2 和 3 和对比实施例 5 还含有 2 重量%的抗粘连剂, Conpol® AC B。
b. 实施例 1 中还含有 15 重量%的抗粘连剂, Conpol® AC B。

表 3 说明实施例和对比实施例的水分吸收发生都很快。23℃时, 在 0.5 小时内, 实施例接近或约为水分吸收的平衡水平。

还作为时间和温度的函数记录了水分释放。在这些试验中, 薄膜在 23℃和 20%的相对湿度下处理至少 24 小时, 称重并记录其“干”重。然后在 23℃放入水中至少 24 小时(有时 2-3 天)后取出, 用纸巾拍干薄膜直至薄膜表面看不到游离水分, 然后立即测量其吸水重量。称重后, 薄膜立即悬挂在温度设定在 90℃的辐射热烘箱中。在同一时间烘箱内最多放置 3 个薄膜, 这样薄膜之间就不会彼此接触或与烘箱的壁面接触。薄膜分别在 5、10 和 60 分钟取出并称重。5-8 个样品的平均值列于如下表 4。

表 4

		90℃时随着时间的重量损失百分数 ^a		
	23℃浸泡 24 小时或更长时间后的 w % 水分吸收	5 分钟	10 分钟	60 分钟
实施例 1 ^b	29.4 ± 3.7	-1.0 ± 1.2	-0.8 ± 1.1	-0.8 ± 1.2
实施例 3 ^b	5.4 ± 0.6	-0.8 ± 0.2	-0.9 ± 0.2	-0.8 ± 0.2
实施例 4	45 ± 1	-0.6 ± 0.4	-0.8 ± 0.3	-0.9 ± 0.3
实施例 5	129 ± 9	8.9 ± 5.6	-8.1 ± 0.6	-8.3 ± 0.3
对比 实施例 5 ^b	0.8 ± 1.0	-0.2 ± 0.2	-0.05 ± 0.2	-0.1 ± 0.2
a. 薄膜干重的重量损失百分数, 如正文所述。				
b. 实施例含有 2 重量%的抗粘连剂, Conpol® AC B				

表 4 中的结果表明, 90℃时, 吸水薄膜在 5 分钟内立即释放其中的水分。值得注意的是, 在很多情形下薄膜的重量降低到薄膜原始“干”重以下。这是由于原始“干”重是在 20%的相对湿度下测得, 然而在

热处理后薄膜可能处于更低的相对湿度。

下一组测试旨在测定实施例和对比实施例吸收的熏液的量。薄膜样品与先前组中所述相似。然后将 6 × 6 英寸剥离薄膜放入到装有熏液、购自 Red Arrow Products 的 Charsol SupremeTM 或购自 Lea & Perrins 的辣酱油并盖有螺旋盖的 1 升 NalgeneTM 高密度聚乙烯瓶中。部分薄膜已经浸泡 1-5 天；然而，由于吸收液体介质而引起的变色基本上经过 24 小时出现。表 5 中的薄膜浸泡 48 小时，然后从瓶中取出、用纸巾干燥，然后放置在白色纸板上。表 5 提供所得结果。

表 5

	吸收剂	薄膜厚度 微米	吸收后薄膜颜色的说明
实施例 1	熏液	53	很深的褐色
实施例 1	熏液	32	深褐色
实施例 1	辣酱油	53	褐色
实施例 4	熏液	43	很深的褐色
对比 实施例 2	熏液	22	具有琥珀黄至透明斑点的 浅褐色
对比 实施例 3	熏液	30	透明，没有颜色
对比 实施例 4	熏液	46	淡棕色

在五层双泡生产线上生成一种清楚、透明的多层管型薄膜，其从管的外部到管的内部具有如下结构：尼龙 6 (28 μ) /Bynel®21E787 (3 μ) /PE (5 μ) /Bynel®21E787 (5 μ) /实施例 1 (14 μ)，具有 55 微米 (μ) 的总厚度。这种薄膜的切片放置在装有熏液的容器中 48 小时，移开并用纸巾干燥。刚除去时，多层薄膜为褐色。

含有不同实施例的多层薄膜在典型的烹制和熏制条件下测试进入肉中的熏液。在第一个测试中，制备了约 210 毫米 × 300 毫米的实施例和对比实施例 6 肠衣材料的片材。对比实施例 6 为市场上可买到的熏制肠衣材料，其包括共挤塑层压在胶粘涂布纸的多层聚乙烯 (15 μ) /

粘结层/聚酰胺 (30 μ) /粘结层/聚乙烯 (15 μ)。本发明的实施例与表 6 中所述不同材料 (共) 挤出, 并且通常在 25-50 微米。

为了评价吸收并进入食品 (例如肉) 中的熏液, 肠衣材料进行如下处理:

熏液通过滴管施加到测试薄膜的表面并在表面扩散。大约 2 分钟后, 擦去材料表面上的过量熏液。对于对比实施例 6, 根据这种材料的规定程序, 浸渍烟雾约 2 天。

浸渍烟雾的材料放置在烘烤盘上, 使浸渍烟雾的层与火腿制品接触。测试装置通常在 180°F 下在典型的“烟熏”循环中处理约 2-3 小时。

作为烟雾从肠衣材料转移到食品的指标, 火腿制品的烟色, 分为等级 1-5, 并且 1 表示最小烟色, 5 表示最大烟色。结果如表 6 所示。

表 6

肠衣材料	烟色等级
聚乙烯上的实施例 2	3
纸上的实施例 2	4; 熏液没有进入纸
聚乙烯上的实施例 1	5
对比实施例 A	5

在下一个测试中, 含实施例作为内部吸收层的约 16.5 厘米平放宽 (或直径 10.5 厘米) 的多层吹塑薄膜管预吸收熏液并进行干燥。管具有尼龙 6 (50 微米) /Bynel®21E787 (18 微米) /吸收层 (参见实施例 7) 的三层结构。管中的吸收层上人工填充有火腿成分, 然后在适于特定的肉类制品的一般烹制条件下烹制。通常使用的烹制循环为: 60°C (干球温度) /49°C (湿球温度) 下 30 分钟, 然后在 68°C (干球温度) /57°C (湿球温度) 下 30 分钟, 然后在 77°C (干球温度) /77°C (湿球温度) 下 2.5 小时。表 7 表示进行烹调后肉制品除去肠衣的颜色。

表 7

	吸收层厚度/微米	转入到制品中的烟色
实施例 1	38	极好的熏制颜色
实施例 1	51	极好的熏制颜色

实施例 2	51	良好的烟色
实施例 3	51	良好的烟色