[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08J 5/18
C08L 33/06
C08L 3/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94117495.6

[45]授权公告日 2000 年 7 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1054142C

[22]申请日 1994.10.20 [24]颁证日 2000.4.7
[21]申请号 94117495.6
[30]优先权
[32]1993.10.20 [33]JP [31]285739/1993
[32]1994.7.27 [33]JP [31]194940/1994
[73]专利权人 吴羽化学工业株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 田中英明 大场弘行 佐藤智明
长谷川智久
审查员 李茂家

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 罗才希 田舍人

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 气体阻挡薄膜及其制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种由含(A)组分和(B)组分的混合物制成的气体阻挡薄膜及其制备方法，在30℃和相对湿度80%的条件下测定时其氧气渗透系数为 5.00×10^{-3}ml (STP)·cm/m^2.h.atm{Pa}或更低；所述(A)组分是至少一种选自聚(甲基)丙烯酸和聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的聚(甲基)丙烯酸聚合物，所述(B)组分是糖化物，混合物中(A)与(B)的重量比为95:5至20:80。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种由含(A) 组分和(B) 组分的混合物制成的气体阻挡薄膜，在 30℃ 和相对湿度80%的条件下测定时其氧气渗透系数为5.00×10^{-3}ml(STP) ·cm／m^2. h. atm{ Pa} 或更低；所述(A) 组分是至少一种选自聚(甲基) 丙烯酸和聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物的聚(甲基) 丙烯酸聚合物，所述(B) 组分是糖化物，混合物中(A) 与(B) 的重量比为95:5至20:80。

2. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，它不溶于沸水。

3. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中在30℃和80%相对湿度的条件下测得的氧气渗透系数不超过1.25×10^{-3}ml(STP) ·cm／m^2·h·atm{ Pa} 。

4. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中在30℃和80%相对湿度的条件下测得的氧气渗透系数不超过1.25×10^{-4}ml(STP) ·cm／m^2·h·atm{ Pa} 。

5. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中聚(甲基) 丙烯酸是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物或其至少两种聚合物的混合物，并且数均分子量在2,000－250,000的范围内。

6. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物是通过用碱来部分中和聚(甲基) 丙烯酸的羧基而得到的。

7. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物的中和度在大于0%到不超过20%的范围内，所述中和度用下式确定:

$$\text{中和度}=(X/Y)\times 100$$

式中X是指1g部分中和的聚(甲基) 丙烯酸中被中和的羧基摩尔数，而Y代表部分中和之前1g聚(甲基) 丙烯酸中羧基的摩尔数。

8. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中糖化物是至少一种选自单糖、糖醇、低聚糖和多糖的化合物。

9. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中糖化物可溶于水。

10. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中多糖是淀粉。

11. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中淀粉是改性的水可溶性的淀粉。

12. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中薄膜是由混合比为90:10到40:60的含聚(甲基)丙烯酸聚合物与淀粉的混合物制成的。

13. 权利要求1所述的气体阻挡薄膜，其中薄膜是由混合比为85:15到50:50的含聚(甲基)丙烯酸聚合物与淀粉的混合物制成的。

14. 生产气体阻挡薄膜的方法，它包括由含(A)组分和(B)组分的混合物制成薄膜，所述(A)组分是至少一种选自聚(甲基)丙烯酸和聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物的聚(甲基)丙烯酸聚合物，所述(B)组分是糖化物，混合物中(A)与(B)的重量比为95:5至20:80；然后在热处理温度和热处理时间满足下列关系(a)和(b)的条件下进行热处理:

$$(a)\ \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

$$(b)\ 373 \leq T \leq 573$$

其中t代表热处理时间(分钟)，T代表热处理温度(°K)。

15. 权利要求14所述的方法，其中热处理在满足用下式关系(c)代替关系(a)的条件下进行:

$$(c)\ \log t \geq -0.0631 \times T + 29.32$$

16. 权利要求14所述的方法，其中热处理在满足用下式关系(d)代替关系(a)的条件下进行:

$$(d)\ \log t \geq -0.0645 \times T + 30.71$$

17. 权利要求14所述的方法，其中聚(甲基) 丙烯酸是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物或其至少两种聚合物的混合物，并且数均分子是在2,000－250,000的范围内。

18. 权利要求14所述的方法，其中聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物是通过用碱来部分中和聚(甲基) 丙烯酸的羧基而得到的。

19. 权利要求14所述的方法，其中聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物的中和度在大于0%到不超过20%的范围内，所述中和度用下式确定:

$$\text{中和度} = (X / Y) \times 100$$

式中X是指1g部分中和的聚(甲基) 丙烯酸中被中和的羧基摩尔数，而Y代替部分中和之前1g聚(甲基) 丙烯酸中羧基的摩尔数。

20. 权利要求14所述的方法，其中糖化物是至少一种选自单糖、糖醇、低聚糖和多糖的化合物。

21. 权利要求14所述的方法，其中糖化可溶于水。

22. 权利要求14所述的方法，其中多糖是淀粉。

23. 权利要求14所述的方法，其中淀粉是改性的水可溶性淀粉。

24. 权利要求14所述的方法，其中薄膜是由混合比为90:10到40:60的含聚(甲基) 丙烯酸聚合物与淀粉的混合物制成的。

25. 权利要求14所述的方法，其中薄膜是由混合比为85:15到50:50的含聚(甲基) 丙烯酸聚合物与淀粉的混合物制成的。

说　　明　　书

气体阻挡薄膜及其制备方法

本发明涉及气体阻挡薄膜，更具体地说，本发明涉及由包含聚(甲基)丙烯酸和／或其部分中和产物以及诸如淀粉之类的糖化物的混合物形成的薄膜及其制备方法，该薄膜具有极好的耐水性和对气体如氧气的阻挡性能。

本发明的薄膜具有极好的耐水性(在水和沸水中不溶)和氧气阻挡性能，因而适合于用作含大量水和／或油的食物的包装材料。所述食物易受氧气作用如氧化等而变质。

聚(甲基)丙烯酸或其部分中和的产物是水溶性聚合物并被广泛地用作吸水材料、增稠剂、絮凝剂、分散剂、纸张和纤维处理剂等，充分地利用了其亲水的性质。聚(甲基)丙烯酸或其部分中和的产物可通过流延法由它的溶液制成薄膜。在干燥条件下所得薄膜具有极好的氧气阻挡性能。然而，这些薄膜不适合用来包装含大量水的食品，这是因为它们的表显出强烈的亲水性，因而极大地损害了其在高湿度条件下的氧气阻挡性能，而且易溶于水。

美国专利第2,169,250号描述了下述方法：在聚乙烯醇(PVA)水溶液中将甲基丙烯酸单体聚合，将所得反应混合物流延在载体上，蒸去水份，然后在140℃将干燥的薄膜加热5分钟，这样便使PVA与聚甲基丙烯酸反应得到不溶于水的薄膜(实施例Ⅰ)。然而，根据本发明人的研究结果，用这种热处理条件不能得到任何在高湿度条件下具有极好氧气阻挡性能的薄膜。

另一方面，由淀粉制成的薄膜具有极好的耐油性和氧化阻挡性能，但却有机械强度和耐水性差的缺点。淀粉是源自植物的天然多糖，

它由直链淀粉和高分子量支链淀粉组成，在直链淀粉中葡萄糖单元由α（1-4）糖苷键连接起来，在支链淀粉中大量短的直链单元由α（1-6）糖苷键连接成支链结构。淀粉的例子包括粗淀粉和各种改性淀粉，例如物理改性淀粉如分离并纯化的直链淀粉；用酸、热和酶等改性的、提高了在冷水中溶解度的淀粉；和通过诸如丙烯酰胺、丙烯酸、醋酸乙烯酯或丙烯腈之类的单体接枝聚合而获得的接枝改性淀粉。这些类型的淀粉是像聚（甲基）丙烯酸一样的亲水性聚合物，它们不仅用于食品工业，也广泛地用作吸水材料、增稠剂、絮凝剂、分散剂、纸张和纤维处理剂等，充分地利用了其亲水的性质。在这些种类的淀粉中，那些具有极好水溶性的淀粉可用流延法由水溶液很容易制成薄膜。然而，这些薄膜表现出很强的吸水性，因而大大损害了在高湿度条件下的氧气阻挡性能，不适宜用来包装含大量水份的食品。

最近，有人提出用淀粉和各种热塑性树脂的混合物来制造薄膜或片材。例如，有人提出了这样的生物降解模塑层压制品：在由热塑性树脂（如：聚乙烯）和淀粉聚合物的混合物模制的产品的至少一面覆上（乙烯／醋酸乙烯酯）共聚物的皂化产物薄层；如日本专利申请公开90339／1992所述的薄膜；由PVA聚合物与淀粉的混合物形成的生物降解薄膜（日本专利申请公开100913／1992和114044／1992）；由PVA树脂和多糖组成的耐水组合物以及由该组合物形成的薄膜（日本专利申请公开114043／1992）；和由（乙烯／醋酸乙酯）共聚物的皂化产物与淀粉的组合物形成的片材或薄膜，或它们的层压制品（日本专利申请公开132748／1992，93092／1993和92507／1993）。然而，这些薄膜在耐水性或高湿条件下的氧气阻挡性方面仍显不足。

本发明的目的是提供具有良好耐水性并且即使在高湿度条件下也表现出极好的氧气阻挡性能的薄膜。

为解决先有技术中存在的上述问题，本发明人进行了深入研究。

结果发现，如果由聚(甲基) 丙烯酸和／或其部分中和的产物与糖化物(单糖、低聚糖、多糖等) 的混合物制成薄膜，并且在特定条件下将所得薄膜加热处理，就可得到一种与由单独组分形成的薄膜相比即使在高湿度条件下、更不用说干燥条件下也表现出在氧气阻挡性(氧气渗透系数) 方面大为改善的薄膜。该经过热处理的薄膜不溶于水和沸水，并具有极好的耐水性，因而完全宜用作含大量水和／或油的食品的包装材料。

本发明基于上述发现而得以完成。

根据本发明，从而提供一种由含(A) 组分和(B) 组分的混合物制成的气体阻挡薄膜，在30℃和相对湿度80%的条件下测定时其氧气渗透系数为5.00×10^{-3} ml(STP) ·cm／m^2. h. atm{ Pa} 或更低；所述(A) 组分是至少一种选自聚(甲基) 丙烯酸和聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物的聚(甲基) 丙烯酸聚合物，所述(B) 组分是糖化物，混合物中(A) 与(B) 的重量比为95:5至20:80。

根据本发明，还提供生产气体阻挡薄膜的方法，它包括由含(A) 组分和(B) 组分的混合物制成薄膜，所述(A) 组分是至少一种选自聚(甲基) 丙烯酸和聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物的聚(甲基) 丙烯酸聚合物，所述(B) 组分是糖化物，混合物中(A) 与(B) 的重量比为95:5至20:80；然后在热处理温度和热处理时间满足下列关系(a) 和(b) 的条件下进行热处理：

$$(a)\quad \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

$$(b)\quad 373 \leq T \leq 573$$

其中t代表热处理时间(分钟) ，T代表热处理温度(°K) 。

图1是用不同混合比的聚丙烯酸(PAA) 的部分中和产物与可溶性淀粉混合物制得的热处理薄膜测定的PAA的部分中和产物与可溶性淀

粉的重量比与氧气渗透率之间的关系曲线。

图2是用由PAA的部分中和产物与可溶性淀粉的混合物经过改变热处理温度而制得的热处理薄膜测定的热处理温度、热处理时间和氧气渗透率之间的关系曲线。

图3是用由PAA的部分中和产物与可溶性淀粉的混合物制得的热处理薄膜测定的PAA中和度(degree of neutralization) 与氧气渗透率之间的关系曲线。

下面将详述本发明。

＜聚(甲基) 丙烯酸聚合物＞

本发明实践中可用的聚(甲基) 丙烯酸是分子中至少有两个羧基的化合物。其具体例子包括聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸与甲基丙烯的共聚物以及至少两种上述聚合物的混合物。优选丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物和共聚物。其中，从提高氧气阻挡性的观点来看，特别优选丙烯酸的均聚物和优势量丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物。对于聚(甲基) 丙烯酸的数均分子量无特别限制。然而，优选在2,000－250,000的范围内。

聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物可通过用碱来部分中和聚(甲基) 丙烯酸的羧基(即，形成羧酸盐) 而获得。作为碱的实例，可提及的有碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化锂和氢氧化钾，氢氧化铵等。部分中和产物一般可通过往聚(甲基) 丙烯酸中加入碱进行反应而获得。这样的部分中和产物以碱金属盐、铵盐等形式提供。

通过控制聚(甲基) 丙烯酸与碱的数量比可得到所需的中和度。部分中和的聚(甲基) 丙烯酸的中和度最好根据最终薄膜的氧气阻挡性的程度来选择。当中和度超过某一点后，氧气阻挡性有受到损害的趋势。

本发明薄膜的氧气阻挡性不但受热处理条件和两个组分的混合比

的影响，而且也受聚（甲基）丙烯酸中和度的影响。更具体地说，当中和度大于0％但不高于20％时，通过选择热处理条件和两组分的混合比可制得氧气阻挡性极好的薄膜，在薄膜厚度为3μm、温度为30℃和相对湿度（RH）为80％的条件下测定时，其氧气渗透率不超过400ml（STP）／m^2·day·atm{Pa}。但是，当中和度超过20％时，氧气阻挡性有变差的趋势。特别是当部分中和的聚（甲基）丙烯酸的中和度不超过15％时，则在很宽的两组分混合比的范围内都可制得与使用未中和的聚（甲基）丙烯酸相比在氧气阻挡性方面明显改善的薄膜。因此，从提高氧气阻挡性的观点来看，部分中和的聚（甲基）丙烯酸的中和度一般最好在高于0％但不超过20％的范围内，优选高于0％但不超过18％的范围，更优选5-15％的范围。

中和度由下述等式确定：

$$\text{中和度} = (X / Y) \times 100$$

其中X代表1g部分中和的聚（甲基）丙烯酸中被中和掉的羧基的摩尔数；Y代表部分中和之前1g聚（甲基）丙烯酸中羧基的摩尔数。

＜糖化物＞

在本发明中，单糖、低聚糖和多糖被用作糖化物（也称为碳水化合物）。这些糖化物也包括糖醇和糖化物的各种取代产物和衍生物。这些糖化物最好能溶于水。

单糖

单糖是糖化物的基础物质，它不能被水解成更简单的分子，它是低聚糖和多糖的组成单元。单糖通常用通式$C_nH_{2n}O_n$来表示。其中，碳数目（n）为2，3，4，5，6，7，8，9或10的单糖称为双糖、丙糖、丁糖、戊糖、己糖、庚糖、辛糖、壬糖或癸糖。

单糖可分为带有醛基的醛糖和带有酮基的酮糖。$n \geq 3$的单糖至少具有一个不对称碳原子。因此，根据不对称碳原子数的不同可存在许

多立体异构体。然而，自然界仅发现了部分立体异构体。自然界存在的许多单糖是戊糖和己糖。

作为本发明所用的单糖，n≥5的链状多元醇的醛是优选的醛糖，因为它们大量地存在于自然界。这种单糖的实例包括葡萄糖、甘露糖、半乳糖和木糖。其中更优选葡萄糖和半乳糖。这些单糖可单独或任意结合使用。

糖醇

糖醇是醛糖或酮糖还原得到的多羟基烷烃。

作为本发明所用的糖醇，优选链状多羟基醇。这样的糖醇可用通式$C_nH_{2n+1}O_n$表示，n是3，4，5，6，7，8，9或10的糖醇被称为丙糖醇、丁糖醇、戊糖醇、己糖醇、庚糖醇、辛糖醇、壬糖醇或癸糖醇。在各糖醇中，根据不对称碳原子的数目，存在许多立体异构体。

本发明中，　　优选n=3-6的糖醇。作为糖醇的具体例子，可提及山梨糖醇、甘露糖醇、半乳糖醇、木糖醇、赤藓醇、甘油。这些糖醇可单独或任意结合使用。

低聚糖

具有2至约10个单糖单元被糖苷键连接起来的结构的化合物称为低聚糖。低聚糖可根据所连接单糖的数目分为二糖、三糖、四糖、五糖等。可提及的具体例子有：蔗糖、乳糖、海藻糖、纤维素二糖、麦芽糖、棉子糖和水苏糖。也可以使用将上述低聚糖端基醇化得到的低聚糖（端基醇化低聚糖）。

多糖

多糖是至少一个单糖被糖苷链聚合起来的高分子化合物（聚合度：≥10）的通用名称。其中，由一种单糖单元线组成的聚合物称为同多糖，而由两种或两种以上单糖单元组成的聚合物称为杂多糖。多糖以储备多糖（淀粉等）、结构多糖（纤维素等）和功能多糖（肝素）

的形式广泛地存在于动物、植物和微生物界。

天然多糖是主要包含己醛糖和戊醛糖作为结构单元被糖苷键以线型、支链型或环状结构连接起来的高分子化合物。每一个戊醛糖和己醛糖都被C_1位醛基和C_5位羟基的分子内半缩醛连接而形成称为吡喃糖环的6元环结构。天然多糖分子中的己醛糖和戊醛糖主要为这种吡喃糖环结构。

作为天然多糖组成单元的己醛糖和戊醛糖除中性单糖及其硫酸酯、磷酸酯和其它有机酸酯之外，还包括中性单糖的甲基酯、单糖中仅伯羟基被氧化成羧基的糖醛酸、己醛糖C_2位上的羟基被氨基取代的己糖胺及其衍生物N-乙酰基己糖胺，以及C_3和C_6位羟基之间的脱水反应得到的3,6－醚化的己醛糖。

天然多糖广泛地分布在动物和植物界，并以高级植物和海藻的细胞壁的组成成分的形式和微生物细胞的组成成分（细胞壁中不包括的天然多糖）的形式存在。未参与高级植物和海藻的细胞壁组成的天然多糖包括细胞液所含的粘液和诸如淀粉之类的储备物质。在动物界，它们以储备物质（例如糖原）和粘液的组成成分（例如肝素和硫酸软骨素）的形式存在。

天然多糖可根据其组成成分划分为中性多糖，酸性多糖和碱性多糖。中性多糖包括作为同多糖的甘露聚糖和葡聚糖。此外，作为杂多糖的那结仅由己糖组成的中性糖包含在魔芋和瓜耳胶中，而那些仅由戊糖组成的中性多糖包含在木聚糖和阿接伯木聚糖中。另一方面，人们知道罗望子树中含有包含己糖和戊糖的中性多糖。对于酸性多糖来说，只含有糖醛酸的多糖和含有半乳糖醛酸和中性单糖、或葡糖醛酸和中性单糖的多糖分别包括Hibiscus manihot与果胶和春黄菊与Asparagus cochinchinensis。此外，还有含有中性单糖的硫酸酯、磷酸酯其它有机酸酯或甲基酯或 3,6 -醚化的己醛糖的酸性多糖。碱性多

糖包括那些含有作为组成成分的葡糖胺或半乳糖胺的多糖。

本发明所用的多糖除了包括这些天然多糖之外，还包括用下述方法获得的多糖：用作为催化剂的有机酸、无机酸或各多糖的水解酶将这些多糖在固相或液相或固－液混合物中水解，必要时予以加热。还包括将天然多糖及其水解产物进一步改性获得的多糖。

将天然多糖及其水解产物改性的实例包括：

（1）用无机或有机酸进行的酯化或醚化，例如烯丙基醚化、甲基醚化或羧甲基醚化；

（2）阳离子化处理：例如使天然多糖或其水解产物与2-二乙氨基乙基氯或氯化2,3－环氧丙基三甲基铵反应；

（3）交联处理：例如，用甲醛、表氯醇、磷酸或丙烯醛进行交联；

（4）接枝处理：例如，用各种单体对天然多糖或其水解产物进行接枝聚合。单体的例子包括乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，叔丁基乙烯基醚、（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯、（甲基）丙烯酸羟烷基酯、（甲基）丙烯酸乙氧基烷基酯、（甲基）丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸2－羟基－3－氯丙酯、（甲基）丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸甘油酯、丙烯腈、苯乙烯、马来酸酐和衣康酸。

在这些天然多糖及其水解产物和改性产物中，优选那些可溶于水的化合物。在这些可溶于水的天然多糖及其水解产物和改性产物中，更优选包括蔗糖或其衍生物作为组成成分的同多糖。由葡萄糖组成的同多糖的例子包括：淀粉、纤维素、葡聚糖 、支链淀粉、水溶性壳多糖和脱乙酰壳多糖。

在本发明中，可用其相应的糖醇来代替天然多糖及其水解产物及其改性产物。在本说明书中，天然多糖及其水解产物及其改性产物的

糖醇是指各聚合物的可还原末端的C_1位的羰基被还原为醇的化合物。此外，本发明还可使用单糖分子链环状连接的糖化物（例如环糊精）。本发明所用的多糖可单独使用或任意结合使用。

淀粉

淀粉被包括在上述多糖之中。然而，下面将更详细地描述本发明所用的淀粉。

本发明所用的淀粉包括粗淀粉（未改性的淀粉）例如小麦淀粉、玉米淀粉、蜡状玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、大米淀粉、甜马铃薯淀粉和西米淀粉。此外还包括各种改性淀粉。

改性淀粉的实例包括（1）物理改性淀粉，如α－淀粉、分离并纯化的直链淀粉、分离并纯化的支链淀粉和湿热处理淀粉；（2）酶改性淀粉，如水解糊精、酶解糊精和直链淀粉；（3）化学分解和改性的淀粉，如酚处理淀粉、次氯酸氧化淀粉和淀粉二醛；（4）化学改性淀粉，如酯化淀粉（淀粉乙酸酯、淀粉琥珀酸酯、淀粉硝酸酯、淀粉磷酸酯、淀粉磷酸－脲、淀粉黄原酸酯、淀粉乙酰乙酸酯等），醚化淀粉（淀粉烯丙基醚、淀粉甲基醚、淀粉羧甲基醚、淀粉羟乙基醚、淀粉羟丙基醚等），阳离子淀粉（淀粉与α－二乙氨基乙基氯的反应产物，淀粉与氯化2,3－环氧基三甲基铵的反应产物等）和交联淀粉（甲醛交联淀粉、表氯醇交联淀粉、磷酸交联淀粉、丙烯醛交联淀粉等）；和（5）将单体接枝聚合到各种淀粉上获得的接枝改性淀粉[　单体的例子包括乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔丁基乙烯基醚、（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯、（甲基）丙烯酸羟烷基酯、（甲基）丙烯酸乙氧基烷基酯、（甲基）丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸α－羟基－3－氯丙酯、（甲基）丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸甘油酯、丙烯腈、苯乙烯、马来酸酐和衣康酸]。

在这些淀粉中，优选可溶于水的改性淀粉。淀粉可含有水。这些淀粉可单独使用或任意结合作用。

＜混合物的制备和成膜方法＞

为了获得聚(甲基) 丙烯酸聚合物与糖化物的混合物，可以采用将两组分溶于水中的方法：将相应组分的水溶液混合物的方法；在糖化物水溶液中将(甲基) 丙烯酸单体聚合并在必要时将所得聚合物用碱中和的方法等。聚(甲基) 丙烯酸聚合物和糖化物溶于水中后，便得到紧密混合物溶液。除水外，也可使用象醇或水与醇的混合溶剂之类的溶剂。

对于用上述混合物制膜的方法没有特别限制。然而，典型的成膜方法包括溶剂流延的方法，它是将混合物的水溶液流延到诸如玻璃板或塑料薄膜之类的载体上，将混合物干燥后制得薄膜；挤压的方法，它是将混合物溶于水得到的高浓度液体通过挤压机，在挤压作用下，经狭缝以薄膜的形式流延，然后将所得含水薄膜在转鼓或皮带上干燥的方法等。在这些方法中，优选溶剂流延的方法，因为用该方法可容易地获得透明度极好的干燥薄膜。

在采用溶剂流延法时，通常将溶液的固体浓度调节至约1-30％(重量) 。在将混合物溶于水制备高浓度水溶液或液体时，除水外必要时还可适当加入像醇之类的溶剂、增韧剂等。也可事先将增韧剂、热稳定剂等混入至少一个组分中。对于薄膜的厚度并元特别限制，必要时可根据最终用途适当确定。然而，它通常在0.1－500μm数量级，优选0.5-100μm数量级。

聚(甲基) 丙烯酸聚合物与糖化物的混合比(重量) 为95:5到20:80，从提高氧气阻挡性能来看，优选90:10到40:60，更优选85:15到50:50。在下文将加以描述的表1中，示出了测定薄膜(厚度：3μm) 的氧气渗透率(30℃，相对湿度80％) 所得的数据。所用薄膜是通过改变聚丙烯酸(PAA) 的部分中和产物(PAANa，中和度：10％) 与

可溶淀粉的混合比，按溶剂流延法制得的不同组成的干燥薄膜，并经过200℃下15分钟的热处理。数据也被图示于图1中。从表1和图1显而易见，当PAANa的混合比落在20-95%(重量)优选40-90%(重量)、更优选50-85%(重量)的范围内时，可得到即使在高湿度条件下也表现出极好氧气阻挡性能的薄膜。

＜热处理＞

为了从聚(甲基)丙烯酸聚合物和糖化物制得具有极好的耐水性和氧气阻挡性的薄膜，必须在成膜后于特定条件下进行热处理。在下文将加以描述的表2中，示出了测定热处理薄膜氧气渗透率(30℃，相对湿度80%)所得数据，所述薄膜是由聚丙烯酸的部分中和产物(PAANa，中和度10%)与可溶淀粉的混合物(重量比70:30)的水溶液按照溶剂流延法制得干燥薄膜(厚度:3μm),然后分别以不同的热处理温度和热处理时间进行热处理而得到的薄膜。数据也被图示于图2中。

从表2和图2显而易见，当欲得到氧气渗透率低的薄膜时，如果热处理温度高则处理时间可相对较短。而热处理温度越低则需要更长的热处理时间。为了提供即使在高湿度条件下也可实际应用的薄膜，薄膜的氧气渗透率最好不超过400ml(STP)／m^2·day.atm{Pa}(测定条件：薄膜厚度3μm，30℃，相对湿度80%)。该氧气渗透率对应的氧气渗透系数不超过5.00×10^{-3}ml(STP)·cm／m^2.h.atm{Pa}。因此，对热处理温度、热处理时间和氧气渗透率数据的整理表明，为了使由聚(甲基)丙烯酸聚合物与淀粉的混合物制成的薄膜达到这样的氧气渗透系数，薄膜必须在热处理温度和热处理时间满足下列关系(a)和(b)的条件下经过热处理:

$$(a)\quad \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

$$(b)\quad 373 \leq T \leq 573$$

式中t是指热处理时间(分钟)，T代表热处理温度(°K)。

使用这样的热处理条件，我们便能够提供由聚(甲基) 丙烯酸聚合物与糖化物的混合物制成的具有极好的氧气阻挡性能的薄膜，在30℃和80%RH的条件下测定时，其氧气渗透系数不超过5.00×10^{-3} ml(STP) ·cm／m^2. h. atm{ Pa} 。

在本发明中，为了能在30℃和80%RH(膜厚: 3μm) 条件下达到不超过100ml(STP) ／m^2·day. atm{ Pa} 的优选的氧气渗透率，只需要采用满足下述关系(c) 而不必满足关系(a) 的热处理条件便可:

(c) $\log t \geq -0.0631\times T+29.32$

式中T满足关系(b) 。

采用满足关系(c) 的热处理条件，我们便能够提供氧气渗透系数(30℃，80%RH) 不超过1.25×10^{-3}ml(STP) ·cm／m^2. h. atm{ Pa} 的薄膜。

类似地，为了能在30℃和80%RH(膜厚: 3μm) 条件下达到不超过100ml(STP) ／m^2·day. atm{ Pa} 的更优选的氧气渗透率，只需要采用满足下述关系(d) 而不必满足关系(a) 的热处理条件便可:

(d) $\log t \geq -0.0654\times T+30.71$

式中T满足关系(b) 。

采用满足关系(d) 的热处理条件便可得到氧气渗透系数(30℃，80%RH) 不超过1.25×10^{-4}ml(STP) ·cm／m^2. h. atm{ Pa} 的薄膜。

顺便说一下，薄膜的氧气渗透系数[ml·(STP) ·cm／m^2. h. atm{ Pa} 可通过将厚度为3μm的膜的氧气渗透率[ml(STP) ／m^2·day·atm{ Pa}] 乘以1.25×10^{-5}cm得到。

热处理温度(T) 选自100℃(373°K) 至300℃(573°K) 的范围。然而，如果热处理温度落在较低的温度范围内，则需要很长的热处

理时间才能得到氧气阻挡性能好的薄膜，从而使生产率降低。随着热处理温度的提高，可在更短的处理时间内获得好的氧气阻挡性能。然而，如果温度太高，就有可能出现脱色和／或分解的现象。因此，热处理温度最好在120℃(393°K) 至280℃(533°K) 的范围内，在160℃(433°K) 至250℃(523°K) 的范围内则更佳。热处理时间的上限应定在被处理薄膜在预定热处理温度下不分解或熔融的范围内。

例如，热处理可通过将薄膜或薄膜和载体的层压制品置于控制在预定温度下的烘箱中预定时间来进行。或者，热处理可通过使薄膜或层压制品在固定的时间区间内通过预定温度的烘箱而连续进行。

采用本发明的热处理条件可以由聚(甲基) 丙烯酸聚合物与糖化物的混合物获得即使在高湿度条件下仍具有高的氧气阻挡性能的薄膜。该薄膜也不溶于水和沸水，因而具有良好的耐水性。本发明的气体阻挡薄膜特别适用于食品包装材料领域，它可以是单层薄膜或与一种或多种薄膜的层压膜的形式。

根据本发明，提供了一种由聚(甲基) 丙烯酸和／或其部分中和产物与糖化物的混合物制成的薄膜，通过在特定热处理条件下进行热处理，可获得耐水性好(不溶于水和沸水) 和在高湿度条件下气体阻挡性极好的薄膜。

本发明的薄膜特别适合于用作包装材料，用来包装亦于受氧气影响而变质的食品和饮料，例如、肉类、肉类加工品如火腿和香肠、果汁、汽水等。

下面将用下述实施例和比较例来更具体地描述本发明。但应记住，本发明并不仅局限于下列实施例。

实施例1和比较例1-4:

用水稀释用作聚丙烯酸(PAA) 的25%(重量) 聚丙烯酸(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品，粘度: 8,000-12,000 cPs

／30℃，数均分子量150,000）水溶液，制得10％（重量）水溶液。根据PAA中羧基的摩尔数计算氢氧化钠的用量，将计算量的氢氧化钠加到10％（重量）PAA水溶液中溶解，从而制得中和度（DN）为10％的部分中和产物（PAANa）的水溶液。另一方面，将可溶性淀粉（Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品，用酸水解马铃薯淀粉得到水溶性淀粉）用作淀粉制得其10％（重量）水溶液。

将上面制得的PAANa溶液和可溶性淀粉水溶液混合给出表1所示的各种重量比（以固体计），从而制得混合物水溶液（浓度：10％（重量））。分别将这种水溶液用台式涂布机K303 PROOFER（商品名，RK Print-Coat Instrument, Ltd. 制造）以迈耶棒（Meyer bar）涂布在拉伸聚对苯二甲酸乙二酯薄膜（拉伸PET薄膜厚度16μm）上，然后用干燥机蒸除水分，从而得到3μm厚的干燥薄膜。将这些分别附有干燥薄膜的拉伸PET薄膜用乙烯基胶粘带固定在一个纸板上，将其在200℃烘箱中热处理15分钟。用这样获得的热处理薄膜（厚度：3μm）测得的在30℃和80％RH条件下的氧气渗透率示于表1中。

为了进行比较，表1还收集了下列薄膜的氧气渗透率：仅用PAA制得薄膜并按上述方法处理而得到的热处理薄膜（比较例1）；仅用PAANa制得薄膜并按上述方法处理而得到的热处理薄膜（比较例2）；仅用可溶性淀粉制得薄膜并按上述方法处理而得到的热处理薄膜（比较例3）；和由PAANa与可溶性粉的混合物制得的未经热处理的薄膜（比较例4）。表1所列结果也被图示于图1中。

＜氧气渗透率的测定＞

各涂布薄膜的氧气渗透率通过测定拉伸PET薄膜和层压制品（附有生成的薄膜的拉伸PET薄膜）的氧气渗透率来确定，所用仪器为Mordern Control Company制造的ＯＸ－TRAN 2／20（商品名）氧气渗透率测试仪。按下述等式计算涂布层（薄膜）氧气渗透率Pfilm:

$$1/P_{total} = 1/P_{film} + 1/P_{PET}$$

式中

P total: 上有生成的薄膜的拉伸PET薄膜的氧气渗透率;

P film: 薄膜的氧气渗透率;

P PET: 拉伸PET薄膜的氧气渗透率。

<耐水性>

各薄膜的耐水性是通过将薄膜在沸水(95℃)中浸泡10分钟，观察薄膜是否溶于水中而评定的。

表 1

	组成 (wt.%)			热处理 (200°C x 15 min)	氧气渗透率 (30°C, 80%RH, 3μm) ml(STP)/ m^2·day·atm(Pa)
	PAA	PAANa	可溶性淀粉		
实施例 1	-	20	80	进行	380
	-	40	60	进行	7.8
	-	60	40	进行	0.6
	-	70	30	进行	0.2
	-	80	20	进行	0.7
比较例 1	100	-	-	进行	> 5000
比较例 2	-	100	-	进行	> 5000
比较例 3	-	-	100	进行	> 5000
比较例 1	-	70	30	未进行	> 5000

从表1可见，在PAANa：淀粉重量比为95:5到20:80、优选90:10到40:60、更优选85:15到50:50时，可获得即使在高湿度条件下也表现出极好的气体阻挡性能的薄膜。另一方面，单独使用PAA、PAANa和可溶性淀粉制得的热处理薄膜（比较例1-3）的氧气渗透率非常高。由PAANa与可溶性淀粉的混合物制成的未经热处理的薄膜（比较例4）表现了非常高的氧气渗透率。实施例1的所有热处理薄膜都不溶于沸水，而比较例1-4的所有薄膜都溶于沸水。

实施例2和比较例5：

按照与实施例1相同的方法，使用重量比为70:30的含实施例1所用聚丙烯酸的部分中和产物（PAANa，DN=10%）水溶液与实施例1所用的可溶性淀粉在拉伸PET薄膜上制成涂布膜。采用表2所示的各种热处理温度和热处理时间分别对上有生成的薄膜的拉伸PET薄膜的各部分进行热处理。在薄膜厚度为3μm，30℃和80%RH的条件下测定各热处理薄膜部分的氧气渗透率。结果示于表2。表2所示结果也被图示于图2中。

顺便提一下，在表2所示的条件中，140℃／16小时、140℃／32小时、160℃、180℃和200℃下制得的所有薄膜都不溶于沸水。另一方面，在140℃／4小时和140℃／8小时的条件下制得的薄膜可溶于沸水。

表 2

热处理条件		氧气渗透率 ml(STP)/m^2·day·atm(Pa) (30°C, 80% RH, 3μm)
温度	时间	
140°C	4 小时	3200
	8 小时	490
	16 小时	320
	32 小时	120

（续）表 2

热处理条件		氧气渗透率 ml(STP)/m^2·day·atm(Pa) (30°C, 80% RH, 3μm)
温度	时间	
160°C	30 分钟	350
	1 小时	140
	2 小时	69
	4 小时	35
	8 小时	18
180°C	15 分钟	27
	30 分钟	4.8
	1 小时	3.4
	2 小时	1.3
200°C	5 分钟	3.50
	15 分钟	0.22
	30 分钟	0.16
	1 小时	0.09

至于氧气渗透率(P) 与热处理时间(t：分钟) 的关系，按照本领域本身已知的方法，由表2所列数据绘制了各热处理温度下log P与log t的线性回归直线。结果示于图2。然后计算出在各热处理温度下，氧气渗透率为10,000或400ml(STP) /m^2·day·atm{ Pa} 时的热处理时间log t。此外，根据计算结果，确立了热处理温度(T) 和log t之间的线性回归直线。

由上述回归分析的结果可找到使氧气渗透率(30℃， 80%RH，膜厚3μm) 达到不超过400ml(STP) /m^2·day·atm{ Pa} 的热处理条件。结果发现了下述关系：

(a) $\log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$

式中t代替热处理时间(分钟) ，T代表热处理温度(°K) 。

考虑到薄膜的着色、各组分的分解、熔化等因素，热处理温度范围取$373 < T < 573$。

采用这样的热处理条件便能提供气体阻挡性得到改进的薄膜，其在30℃和80%RH条件下测定时的氧气渗透系数不超过5.00×10^{-3}ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}。

类似地，为了达到在3μm的薄膜厚度、30℃和80%RH的条件下能测得不超过100ml(STP)/m²·day·atm{Pa}的优选的氧气渗透率，只须采用满足下述关系(c)的热处理条件便可：

(c) $\log t > -0.0631\times T + 29.32$

采用满足关系(c)的热处理条件便能提供氧气渗透系数(30℃，80%RH)不超过1.25×10^{-3}ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}的薄膜。

类似地，为了达到在3μm的薄膜厚度、30℃和80%RH的条件下能测得不超过10 ml(STP)/m²·day·atm{Pa}的更优选的氧气渗透率，只须采用满足下述关系(d)的热处理条件便可：

(d) $\log t > -0.0645\times T + 30.71$

采用满足关系(d)的热处理条件便能提供氧气渗透系数(30℃，80%RH)不超过1.25×10^{-4}ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}的薄膜。

实施例3和比较例6：

按照与实施例1相同的方法，使用重量比为70:30的含实施例1所用的任何一种聚丙烯酸的部分中和产物(PAANa，中和度不同，DN=0-50%)的水溶液(浓度：10%)(重量)和可溶性淀粉在拉伸PET薄膜上分别制成涂布膜。将这样形成的薄膜于200℃热处理15分钟，然后在薄膜厚度为3μm、30℃和80%RH的条件下测定这样制得的各热处理薄膜的氧气渗透率。结果示于表3。表3所示结果也被图示于图3中。

顺便提一下，分别使用各种聚丙烯酸的部分中和产物(其中和度

分别为0，10%和20%）制得的薄膜不溶于沸水。另一方面，用中和度为50%的聚丙烯酸的部分中和产物制得的薄膜可溶于沸水。

表 3

中和度 (%)	氧气渗透率 (30°C, 80% RH, 3 μm) ml(STP)/m^2·day·atm(Pa)
0	25
10	0.2
20	320
50	1560

表3所示的结果显而易见，从提供氧气阻挡性能极好的薄膜的观点来看，优选使用中和度不超过20%的聚（甲基）丙烯酸聚合物。

实施例4

分别使用表4所示的中和剂（碱）来部分中和PAA，使中和度为5%，10%或20%。按照与实施例1相同的方法，以70:30的重量比使用含有PAA或任一种PAA的部分中和产物的水溶液和可溶性淀粉分别在拉伸PET薄膜上制得涂布膜。然后将如此制得的薄膜在200℃热处理15分钟，从而制成热处理薄膜。测定各个如此制得的热处理薄膜的氧气渗透率（30℃，80%RH）。结果列于表4。

表 4

中和度 (%)	中和剂	组成 PAANa/可溶性淀粉 (wt.%)	氧气渗透率 ml(STP)/m^2·day·atm(Pa) (30°C, 80% RH, 3 μm)
0	-	70/30	25
5	NaOH	70/30	1.4
	LiOH		1.2
	KOH		1.4
	NH_4OH		2.0
10	NaOH	70/30	0.2
	LiOH		0.2
	KOH		0.2
	NH_4OH		0.4
20	NaOH	70/30	320
	LiOH		320
	KOH		320
	NH_4OH		350

从表4所示的结果显而易见，当分别使用聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物更不用说未中和的聚(甲基) 丙烯酸，由其与淀粉的混合物制成干燥薄膜并进行热处理，便可提供氧气阻挡性能极好的热处理薄膜。所述聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物是用各种碱金属氢氧化物或氢氧化铵部分中和聚(甲基) 丙烯酸而得到的。特别是在使用

中和度不超过20%。（优选不超过15%）的部分中和产物时，可获得氧气阻挡性能极好的热处理薄膜。这样制得的薄膜均不溶于沸水。

实施例5：

分别使用实施例1所用的可溶性淀粉和20%（重量）聚甲基丙烯酸（AC-30H）（NIHON JUNYAKU Co., Ltd.，数均分子量：50,000）水溶液作为淀粉和聚甲基丙烯酸（PMMA）。将计算量的氢氧化钠加到PMMA水溶液中以制备中和度为10%的PMAA的部分中和产物（PMAANa）。

然后分别制备含重量比为70:30的PMAA与可溶性淀粉混合物的水溶液（浓度：10%（重量））以及含重量比为70:30的PMAANa与可溶性淀粉混合物的水溶液（浓度：10%（重量））。用这些混合物水溶液按照与实施例1相同的方法制得3μm厚的干燥薄膜，然后于200℃热处理15分钟，得到热处理薄膜。

由PMAA和可溶性淀粉制得的薄膜的氧气渗用率（薄膜厚度：3μm，30℃和80%RH）为80ml（STP）/m^2·day·atm{Pa}，而由PMAANa和可溶性淀粉制得的薄膜的氧气渗透率（薄膜厚度：3μm，30℃和80%RH）为70ml（STP）/m^2·day·atm{Pa}。这两种薄膜均不溶于沸水。

实施例6：

使用25%（重量）聚丙烯酸（Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品，粘度：8,000－12,000 cPs/30℃，数均分子量：150,000）水溶液作为PAA，用水稀释以制备2%（重量）的水溶液和10（重量）的水溶液。根据PAA中羧基的摩尔数计算氢氧化钠用量，将其加入2%（重量）PAA水溶液和10%（重量）PAA水溶液中使其溶解，从而制得中和度为10%的部分中和产物（PAANa）的水溶液。

另一方面，分别使用了下述各种单糖、糖醇和多糖作为糖化物制

备了藻酸钠、羧甲基纤维素钠、琼脂糖(电泳用) 和果胶(由苹果制得) 的2%(重量) 水溶液，其余的糖化物则制成10%(重量) 水溶液。

(1) 单糖

葡萄糖、甘露糖和半乳糖(wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品)

(2) 单糖的糖醇:

山梨糖醇、甘露糖醇、己六醇、木糖醇、赤藓醇和甘油(Wako Pure Chemicals, Ltd.产品) ;

(3) 多糖:

出芽短梗孢糖、脱乙酰壳多糖(水溶性) 、藻酸钠(粘度: 100-150cps) 、葡聚糖(数均分子量(Mn) : 32,000-40,000) ，葡聚糖(Mn:60,000－90,000) 、葡聚糖(Mn:100,000-200,000) 、葡聚糖(MN:200,000－300,000) 、琼脂糖(电泳用) 、果胶(由苹果制得) 、聚－β－环糊精、麦芽糖、麦芽三糖、麦芽四糖、麦芽七糖、麦芽糖醇和羧甲基纤维素钠(均为Wako Pure Chemical Industries, Ltd.产品) 半乳聚糖(Aldrich Chemical Co. Inc.) 和支链淀粉(Fluka Chemie AG产品) 。

然后，以70:30(以固体计) 的重量比将如此制得的各个PAANa水溶液与各个上述糖化物水溶液混合制得混合物水溶液。顺便提一下，混合应以如下方式进行: 使用由2%(重量) PAA水溶液制得的PAANa水溶液与各2%(重量) 糖化物水溶液制备浓度为2%(重量) 的混合物水溶液; 而用由 10%(重量) PAA水溶液制得的PAANa水溶液与各10%(重量) 糖化物水溶液制备浓度为 10%(重量) 的混合物水溶液。

分别将这种水溶液用合式涂布机 K303 PROOFER(商品名，RK

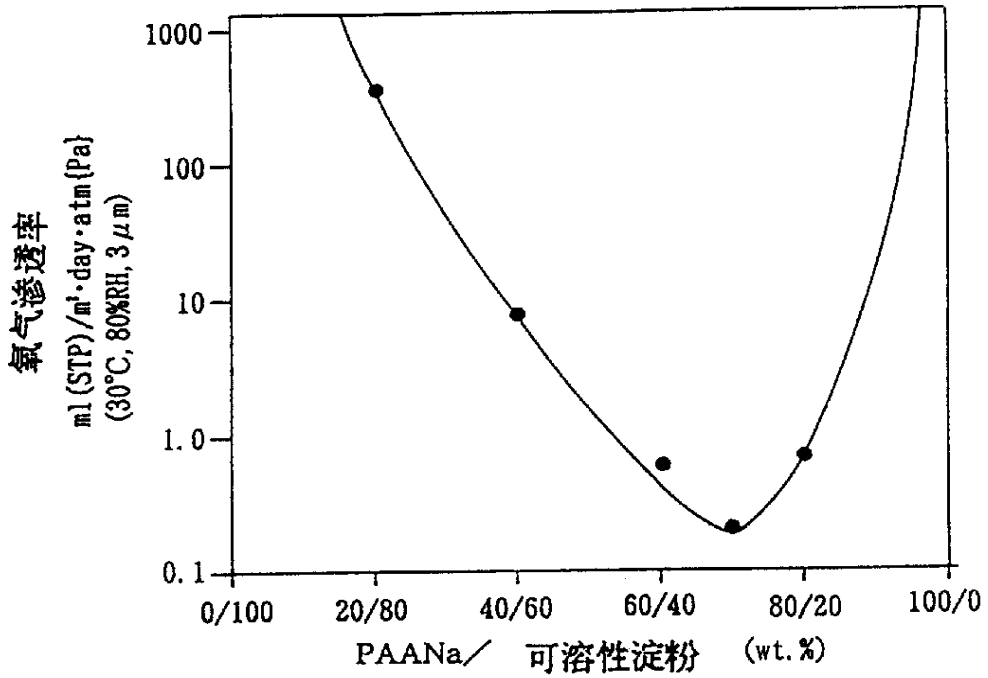
Print-Coat Instrument, Ltd. 制造) 以迈耶棒(Meyer bar) 涂布在拉伸聚对苯二甲酸乙二酯薄膜(拉伸PET薄膜厚度16μm) 上，然后用干燥机蒸除水分，从而得到3μm厚的干燥薄膜。将这些分别附有干燥薄膜的拉伸 PET 薄膜用乙烯基胶粘带固定在一个纸板上，将其在200℃ 烘箱中热处理 15 分钟。用这样获得的热处理薄膜(厚度: 3μm) 测得的在30℃和80%RH条件下的氧气渗透率示于表5中。

从表5中所示的结果显而易见，如果将由PAANa与不同种类的各糖化物的混合物制得的薄膜进行热处理，则可获得氧气阻挡性能极好的薄膜。至干热处理的条件，可以采用对淀粉进行热处理时所用的条件。这些薄膜均不溶于沸水。

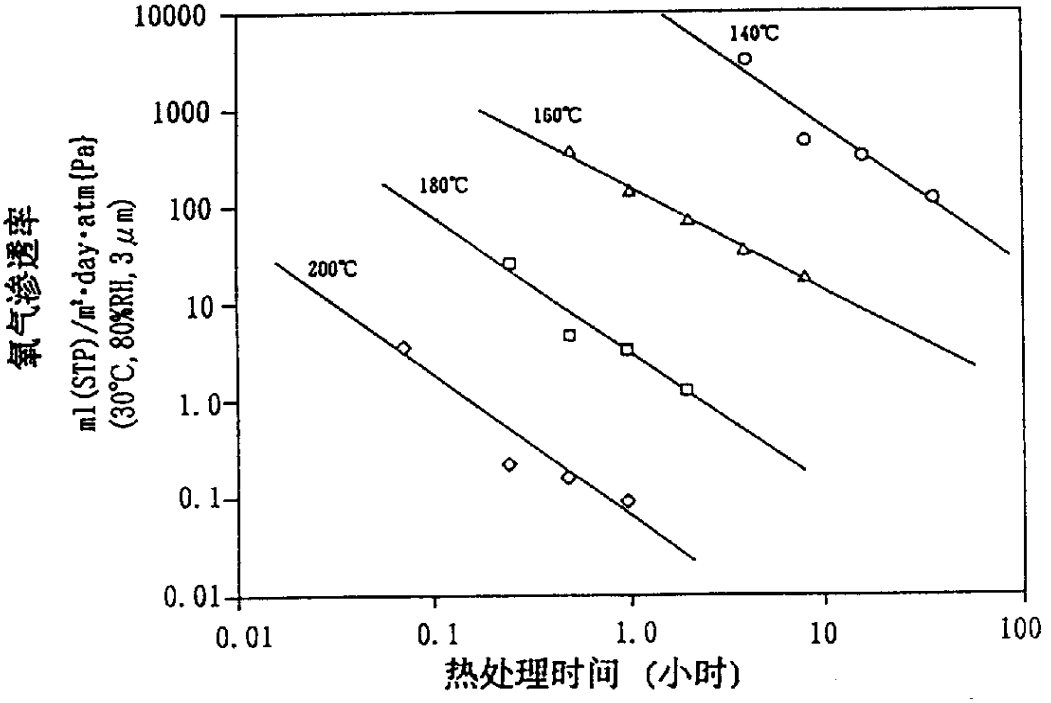
表 5

单糖、多糖及其糖醇	氧气渗透率 ml(STP)/m^2·day·atm(Pa) (30°C, 80% RH, 3μm)
葡萄糖	59
甘露糖	104
半乳糖	30
山梨糖醇	4.9
甘露糖醇	6.1
己六醇	3.0
木糖醇	7.6
赤藓醇	6.3
甘油	32
麦芽糖醇	1.6
出芽短梗孢糖	2.6
脱乙酰壳多糖（水溶性）	2.6
藻酸钠	78
葡聚糖 (Mn: 32,000-40,000)	5.0
葡聚糖 (Mn: 60,000-90,000)	5.5
葡聚糖 (Mn: 100,000-200,000)	4.1
葡聚糖 (Mn: 200,000-300,000)	6.7
琼脂糖 （电泳用）	120
果胶 （由苹果制得）	11
羧甲基纤维素钠	7.8
聚－β－环糊精	2.3
麦芽糖	18
麦芽三糖	7.9
麦芽四糖	4.6
麦芽七糖	2.8
半乳聚糖	44
支链淀粉	2.9

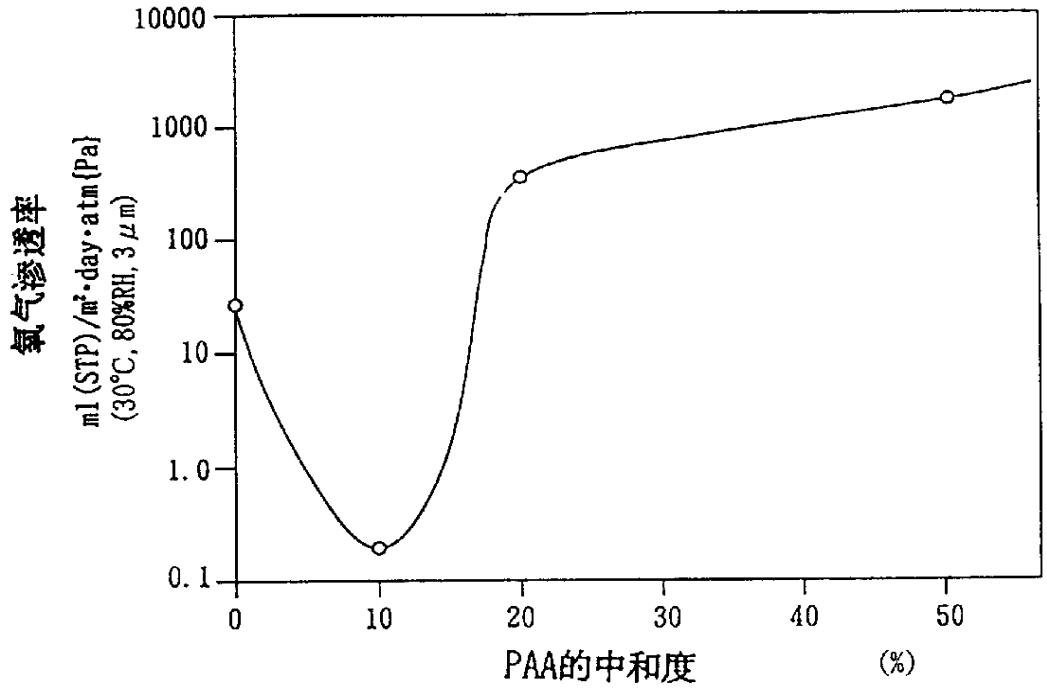
图．1


氧气渗透率
ml(STP)/m²·day·atm{Pa}
(30℃, 80%RH, 3μm)
1000
100
10
1.0
0.1
0/100
20/80
40/60
60/40
80/20
100/0
PAANa／ 可溶性淀粉 (wt.%)

图．2


氧气渗透率
ml(STP)/m²·day·atm{Pa}
(30℃, 80%RH, 3μm)
10000
1000
100
10
1.0
0.1
0.01
140℃
160℃
180℃
200℃
0.01
0.1
1.0
10
100
热处理时间 (小时)

图．3


氧气渗透率
ml(STP)/m²·day·atm{Pa}
(30°C, 80%RH, 3μm)
10000
1000
100
10
1.0
0.1
0
10
20
30
40
50
PAA的中和度
(%)