

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 7/04

B32B 27/08 B65D 65/40



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98803372.0

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1192051C

[22] 申请日 1998.1.21 [21] 申请号 98803372.0

[30] 优先权

[32] 1997.1.21 [33] US [31] 035071

[32] 1998.1.20 [33] US [31] 09/009524

[86] 国际申请 PCT/US1998/001034 1998.1.21

[87] 国际公布 WO1998/031731 英 1998.7.23

[85] 进入国家阶段日期 1999.9.15

[71] 专利权人 克里奥瓦克公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72] 发明人 C·R·巴莫雷 N·鲁斯拉

W·W·普雷斯莱 W·B·米勒

S·W·贝克维斯

审查员 贺 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

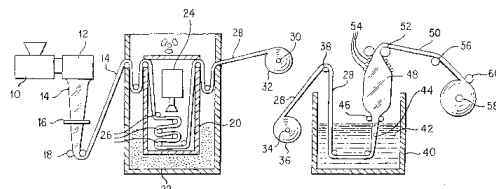
权利要求书 7 页 说明书 45 页 附图 3 页

[54] 发明名称 适合于带包装蒸煮用途的添加剂传送膜

[57] 摘要

本发明涉及具有第一层和第二层的多层膜。第一层包括添加剂、粘合剂和交联剂。所述添加剂为调味剂、香料、着色剂、抗菌剂、抗氧化剂、螯合剂和/或气味吸附剂。所述粘合剂为多糖和/或蛋白质。所述交联剂包括具有至少两个巯基的化合物。所述第二层包括一种不溶水的热塑性聚合物,所述聚合物包括选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的至少一员。所述添加剂、粘合剂和交联剂的每一种均存在于第一层的整个厚度中。优选所述第一层涂布在优选为热塑性聚合物如聚烯烃、聚酰胺和/或聚酯的第二层上。对于带包装蒸煮的应用来说所述膜特别有用,其中食品(优选包括未蒸煮的肉)被包装在所述膜中,涂料层直接面对肉。然后将肉蒸煮,所述添加剂转移到所述肉上,并且出汁非常

少。本发明也涉及制备熟食制品的方法、制备涂层膜的方法和由所述膜形成的制品例如袋和膜袋。



1. 一种包括多层膜的包装制品，所述多层膜包括：
- (A)第一层，包括：
- 5 (i)一种添加剂，包括调味剂、香料、着色剂、抗菌剂、抗氧化剂、螯合剂和气味吸附剂的至少一种，
- (ii)一种粘合剂，包括多糖和蛋白质的至少一种，和
- (iii)一种交联剂，包括一种具至少两个羰基的化合物；和
- (B)第二层，包括一种不溶水的热塑性聚合物，包括聚烯烃、聚
- 10 酰胺、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的至少一种；和
- 其中在第一层的整个厚度上均存在有所述添加剂、粘合剂和交联剂的每一种并且其中所述第一层是提供所述制品内表面的多层膜的表面层。
2. 按照权利要求 1 的制品，为袋、背部封合膜袋、小袋或热成形制品。
- 15 3. 按照权利要求 1 或 2 的制品，其中所述第二层自身封合或与另一膜封合。
4. 按照权利要求 3 的制品，其中所述第一层只延伸覆盖所述第二层的一部分。
- 20 5. 按照前述权利要求中任一项的制品，其中所述添加剂包括焦糖、液态熏制剂、FD&C 蓝色 1 号、FD&C 蓝色 2 号、FD&C 绿色 3 号、FD&C 绿色 6 号、FD&C 橙色 B、FD&C 红色 3 号、FD&C 红色 40 号、FD&C 黄色 5 号、FD&C 黄色 6 号、一种或多种 FD&C 着色剂的色淀、天然褐、胭脂树橙提取物、
- 25 甜菜粉、斑螫黄、 β -阿朴-8'-胡萝卜醛、胡萝卜素、胭脂虫提取物、胭脂虫红、葡萄色素提取物、合成氧化铁、辣椒粉、核黄素、氧化钛、麦芽、天然着色剂、香料、杆菌素、异硫氰酸烯丙酯、甘油一月桂酸酯、1-[2-(2,4-二氯苯基)-2-(丙烯氧基)乙基]-1H-咪唑、银、苯

甲酸、苯甲酸盐、羟基肉桂酸衍生物、精油、山梨酸、山梨酸盐、
苯甲酸酯、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸、
苯甲酸钠、丙酸、丙酸盐、乳酸钠、二碳酸二甲酯、二碳酸二乙酯、
5 亚硫酸盐、焦碳酸二乙酯、依地酸、丁基化羟基茴香醚、丁基化羟
基甲苯、没食子酸丙酯、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸、愈创
树脂、生育酚、乙酸盐、柠檬酸盐、葡糖酸盐、羟基硬脂精、正磷
酸盐、偏磷酸盐、焦磷酸盐、多磷酸盐、肌醇六磷酸、山梨醇、酒
石酸盐、硫代硫酸盐和溶菌酶的至少一种。

6. 按照前述权利要求中任一项的制品，其中所述添加剂包括一
10 种着色剂并且所述多层膜在标准斑点试验 时显示约 0-20 的灰度标准
偏差。

7. 按照权利要求 6 的制品，其中所述添加剂包括一种着色剂并
且所述多层膜在标准斑点试验时显示约 12-18 的灰度标准偏差。

8. 按照权利要求 6 的制品，其中所述添加剂包括一种着色剂并
15 且所述多层膜在标准斑点试验时显示约 0-14 的灰度标准偏差。

9. 按照前述权利要求中任一项的制品，其中所述粘合剂包括至
少一种下列物质：藻酸盐、甲基纤维素、羟丙基淀粉、羟丙基甲基
淀粉、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基
纤维素、用 1-辛烯基琥珀酸酐酯化的纤维素、壳质、壳聚糖、麦醇
20 溶蛋白、麦谷蛋白、球蛋白、白蛋白、醇溶谷蛋白、凝血酶纤维蛋
白酶、果胶、canageenan、魔芋粉-葡甘露聚糖、血纤维蛋白原、酪
蛋白、大豆蛋白质、乳清蛋白质和小麦蛋白质。

10. 按照权利要求 1 到 8 中任一项的制品，其中所述粘合剂包括
至少下列一种物质：

25 (A)用下列至少一种物质酯化的多糖：乙酸酐、丙酸酐、烷基丙
酸酐、丁酸酐、烷基丁酸酐、琥珀酸酐、烷基琥珀酸酐、马来酸酐、
烷基马来酸酐、己二酸酐、烷基己二酸酐和乙酸乙烯酯；和

(B)用下列至少一种物质醚化的多糖：丙烯醛、表氯醇、乙二醇、

乙二醇低聚物、丙二醇、丙二醇低聚物、氧化乙烯和氧化丙烯。

11. 按照权利要求 1 到 8 中任一项的制品, 其中所述粘合剂包括:

5 (A)第一种粘合剂, 包括下列至少一种物质: 藻酸盐、甲基纤维素、羟丙基淀粉、羟丙基甲基淀粉、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、用 1-辛烯基琥珀酸酐酯化的纤维素、壳质和壳聚糖; 和

(B)第二种粘合剂包括下列至少一种物质: 麦醇溶蛋白、麦谷蛋白、球蛋白、白蛋白、醇溶谷蛋白、凝血酶纤维蛋白酶、果胶、canageenan、魔芋粉-葡甘露聚糖、血纤维蛋白原、酪蛋白、大豆蛋白质、乳清蛋白质和小麦蛋白质。

10

12. 按照权利要求 1 到 8 中任一项的制品, 其中所述粘合剂包括羟丙基淀粉。

13. 按照权利要求 1 到 8 中任一项的制品, 其中所述粘合剂包括至少一种下列物质:

15 (A)选自由式 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CO}]_2\text{-O}$ 的酸酐其中 n 为 0-6 及其烷基取代的酸酐酯化的多糖的至少一页;

(B) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-COCl}$, 其中 $n = 0-6$ 和其烷基取代的酰氯;

(C)用丙烯醛、表氯醇、乙二醇、乙二醇低聚物、丙二醇、丙二醇低聚物、氧化乙烯和氧化丙烯中的至少一种将基础多糖醚化形成的改性多糖; 和

20

其中第二层包括下列至少一种物质: 聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 9、聚酰胺 10、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 69、聚酰胺 610、聚酰胺 612、聚酰胺 6I、聚酰胺 6T、聚酰胺 MXD6、共聚酰胺、聚乙烯均聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物、酸酐改性的乙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、离聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物、酸酐改性的乙烯/甲基丙烯酸共聚物、聚丙烯均聚物、丙烯/ C_{4-10} α -烯烃共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、PETG 和聚烷基羧酸。

25

14. 按照前述权利要求中任一项的制品, 其中所述交联剂包括下列至少一种物质: malose、戊二醛、乙二醛、二羧酸、二羧酸酯、脲甲醛、蜜胺甲醛、三羟甲基蜜胺、含至少两个巯基的有机化合物和一种含至少两个羰基的液态熏制剂中的组分。

5 15. 按照前述权利要求中任一项的制品, 其中所述添加剂以共价键、离子键、氢键或偶极-偶极相互作用结合到所述粘合剂上。

16. 按照前述权利要求中任一项的制品, 其中所述第二层直接粘合到所述多层膜的第一层上。

10 17. 按照权利要求 1 到 15 中任一项的制品, 其中所述多层膜还包括在第一层和第二层之间的第三层。

18. 按照权利要求 17 的制品, 其中所述第三层包括多糖或蛋白质。

19. 按照权利要求 1 到 15 中任一项的制品, 其中所述多层膜还包括第三层, 第一层位于第二层和第三层之间。

15 20. 按照权利要求 19 的制品, 其中所述第三层包括多糖或蛋白质。

21. 按照权利要求 20 的制品, 其中所述多层膜还包括在第一层和第二层之间的第四层。

20 22. 按照前述权利要求中任一项的制品, 其中所述多层膜进行标准斑点测试时显示约 1-约 2.5 的斑点水平。

23. 按照前述权利要求中任一项的制品, 其中所述多层膜的第一层还包括一种增塑剂。

24. 按照权利要求 23 的制品, 其中所述增塑剂包括多元醇、柠檬酸钠或柠檬酸三乙酯中的至少一种。

25 25. 按照前述权利要求中任一项的制品, 其中所述多层膜还包括第三层, 它包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯、乙烯/乙烯醇共聚物、二氯乙烯共聚物、聚乙烯醇、聚羟基氨基醚、聚碳酸亚烃酯、乙烯/丙烯酸共聚物和离聚物中的至少一种。

26. 按照权利要求 25 的制品, 其中所述多层膜的第三层是一内层并且所述膜还包括第四层, 其包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯、乙烯/乙烯醇共聚物、二氯乙烯共聚物、聚乙烯醇、聚羧氨基醚、聚碳酸亚烃酯和乙烯/丙烯酸共聚物中的至少一种。

5 27. 按照前述权利要求中任一项的制品, 其中:

(A)所述多层膜的第三层用作密封层并且包括聚烯烃、聚酰胺和聚酯中的至少一种; 和

(B)所述膜还包括:

10 (i)用作不透氧层的第三层, 包括乙烯/乙烯醇共聚物、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚碳酸亚烃酯、聚乙烯醇和聚酯中的至少一种;

(ii)作为第一结合层并且在所述不透氧层的第一面的第四层, 包括改性的乙烯/ α -烯烃共聚物、改性的乙烯/不饱和酯共聚物、改性的乙烯/不饱和酸共聚物、聚苯乙烯和聚亚胺酯中的至少一种;

15 (iii) 作为第二结合层并且在所述不透氧层的第二面的第五层, 包括改性的乙烯/ α -烯烃共聚物、改性的乙烯/不饱和酯共聚物、改性的乙烯/不饱和酸共聚物、聚苯乙烯和聚亚胺酯中的至少一种; 和

(iv)用作耐用层的第六层, 包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚亚胺酯中的至少一种。

28. 按照权利要求 27 的制品, 其中所述多层膜还包括:

20 (i)在第二层和第四层之间用作强度层的第七层, 包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚亚胺酯中的至少一种;

(ii)在第五层和第六层之间用作强度和均衡层的第八层, 包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚亚胺酯中的至少一种; 和

25 (iii)在第五层和第六层之间用作强度和防湿层的第九层, 包括聚酰胺。

29. 一种制备熟食制品的方法, 包括:

(A)将食品包装于根据权利要求 1 的多层膜中; 和

(B)蒸煮所述食品, 同时所述食品被所述多层膜包装。

30. 按照权利要求 29 的方法，其中所述食品包括牛肉、猪肉、鸡肉、火鸡、鱼和肉代用品中的至少一种。

31. 按照权利要求 29 或 30 的方法，其中所述食品在约 63-96℃ 的温度下蒸煮约 1-12 小时。

5 32. 一种制备熟食制品的方法，包括：

(A)将食品包装于一多层膜中，所述多层膜包括：

(1)第一层，包括：

(i)一种添加剂，包括调味剂、香料、着色剂、抗菌剂、抗氧化剂、螯合剂和气味吸附剂中的至少一种，和

10 (ii)一种粘合剂，包括多糖和蛋白质中的至少一种，和
其中第一层不包含交联剂；和

(2)第二层，包括一种不溶水的热塑性聚合物，包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯中的至少一种；
和

15 其中在第一层的整个厚度上均存在有所述添加剂、粘合剂的每一种；
和

(B) 将所述食品在约 77-127℃ 温度下蒸煮约 1-20 分钟后将所述食品在约 63-96℃ 的温度下蒸煮约 1-12 小时。

20 33. 一种制备权利要求 1 的包括涂层多层膜的包装制品的方法，
该方法包括：

(A)用一种包括下列组分的成膜涂料组合物涂布基膜的外表面：

(i)水；

(ii)添加剂，包括至少一种的调味剂、香料、着色剂、抗菌剂、抗氧化剂、螯合剂和气味吸附剂，

25 (iii)粘合剂包括至少一种的多糖和蛋白质，和

(iv)交联剂，包括具有至少两个羰基的化合物；和

(B)将所述涂料组合物干燥，依此所述组合物变成第一膜层，所述基膜包括至少第二层；和

其中所述基膜包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯中的至少一种，并且从所述多层膜形成了一包装制品，其中所述膜的第一层提供了所述制品的内表面。

5 34. 按照权利要求 33 的方法，其中所述涂料组合物使用辊、凹槽辊、胶印 meyer 辊、回角刮刀、辊衬刀、回复双辊、回复三辊、comma 辊和 lip coating 中的至少一种施加到所述膜上。

35. 一种包装了的产品，包括：权利要求 1 所述的包装制品；以及

10 一种熟肉制品，包括牛肉、猪肉、鸡肉、火鸡、鱼和肉代用品中的至少一种；

其中在根据权利要求 1 所述第二层和熟肉制品之间的是权利要求 1 所述的第一层。

36. 按照权利要求 35 的包装制品，其中在所述膜和熟肉制品之间的所述层粘合到所述肉制品上。

适合于带包装蒸煮用途的添加剂传送膜

5 发明领域

本发明一般涉及多层膜和使用多层膜的方法，特别是涉及以此生产包括带有调味剂和/或香料和/或气味吸附剂和/或着色剂和/或抗菌剂和/或抗氧化剂和/或螯合剂的熟肉类包装食品。

10 发明背景

食品包装业使用可带包装蒸煮的由包装膜制成的包装袋和膜袋，也就是说食品用膜包装后就带膜包装将食品蒸煮。就包装材料诸如膜来说此中所用的术语“带包装蒸煮(cook-in)”是指在包装食品的同时，结构上能经得住带包装蒸煮的时间-温度条件的包装材料。带包装蒸煮食品是指在包装内蒸煮的食品。熟制品可以在原包装袋内分配给消费者，也可除去包装袋将肉分块重新包装。带包装时间-温度条件一般是指长时间的缓慢蒸煮，例如浸没于 131-149°F 的热水中 12 小时。但是，带包装蒸煮可包括在 135-212°F 浸泡 2-12 小时或在 158-212°F 浸泡 1-4 小时。

20 在带包装蒸煮时，所述包装物应该保持密封完整，就是说热密封接缝在带包装蒸煮时应该不易被拉开。最好所述膜本身是热密封的膜。另外，包装膜基本上贴合到包装食品上。优选这种实际贴合性通过这些条件下能热收缩而形成一个紧密贴合的包装的膜来获得。换句话说，在一个有利的实施方案中，所述膜是在带包装蒸煮的时间-温度条件下可热收缩的，就是说，所述膜具有足够的收缩能从而在包装食品浸没于热水中时可使包装膜贴合在包装产品上收缩，代表性情况下在 185°F 下有高达约 55% 的单轴或双轴收缩。同样，在带包装蒸煮时，所述膜应该具有食品附着性用以限制“煮出

汁(cook-out)”即在所含食品的表面和包装材料接触肉的表面之间汁液的积聚；煮出汁通常被称为“出汁(purge)”。这样，产品产量通过食品保持了水分而提高，包装产品的美观性没有由于所述出汁的存在而降低。

5 对于火腿、牛肉、火鸡和其它肉产品来说，经常需要通过简单地涂布或甚至是将添加剂布满所述肉产品的表面来在其表面加上添加剂。所述添加剂可以是例如着色剂或调味剂。含烟添加剂特别普遍，所述烟提供了所述肉产品风味效果和颜色效果。

10 如果所述产品的表面暴露于一种添加剂下例如用以生产烟熏肉制品，工业上已有一段时间采用下列标准步骤：首先将肉产品包装于膜中，接着连同包装一起将所述肉制品进行蒸煮，接着从包装中取出熟肉并置于烟熏室中赋予烟熏的颜色和风味。将烟熏肉制品再重新包装于另一膜中并送到批发商、零售商或消费者手中。

15 另外，熟肉制品的开包装、烟熏和再包装过程会使熟肉制品受微生物污染，导致所述熟肉制品的贮藏期限缩短。无论如何，对于烟熏熟肉制品的生产来说，肉制品的开包装、烟熏和再包装是一个费力、费钱的过程。此外，烟熏步骤效率不高，只有约70%的烟被有效地用作调味剂/着色剂，其余30%的烟积聚在烟熏室的非食物表面而需要清除等并产生废物。

20 因此，需要提供没有必要进行包装、蒸煮、开包装、烟熏和再包装，同时避免这些操作的每一步所需的处理过程的包装产品。需要完全避免对开包装和再包装的需要并因此避免微生物污染的可能性，同时避免来自弃去的原包装以及来自烟熏室中烟熏的废物和低效率，以及避免由于熟肉制品的过度处理引起的微生物污染导致的
25 较短的贮藏期限。

本发明简述

本发明通过提供能涂以一种带包装蒸煮时传送到产品上的添加剂

的膜解决了上述长期存在的问题，避免了先有技术中开包装、烟熏和再包装步骤产生的处理、废物、低效和污染。此外，在由膜包住的食品的蒸煮过程中，粘合剂和添加剂两者从所述膜转移到所述食品上。蒸煮后，所述膜可完全从食品上剥离(只带着少量传递到所述食品上的粘合剂和添加剂)，就是说即使涂层防止或减少了出汁，也没有任何食品(肉)被剥离掉。因此，按照本发明的膜能在带包装蒸煮时使用，用以防止和减少出汁，并能将添加剂均匀传递到肉制品的表面，同时让熟食品(特别是肉)在没有撕裂下完全与所述膜分离。

此外，本发明的膜容易制备，就是说含添加剂涂料可使用涂布或印刷技术诸如凹槽辊涂布和凹板印刷、石印涂布或石印印刷等施加。所述涂料可以以产品或部分产品的形式印刷在所述膜上，同时要避免将涂料印在要封口的位置。本发明的膜也比例如在烟熏室烟熏肉的效果更好，因为实际上所有液态发烟涂料被转移到所述肉上没有浪费。不像在其上具有湿润的涂料的膜，所述膜也是干燥的，从而其可制备成存在有添加剂，并可在使用前存贮。

本发明源于下列发现：膜可均匀用某些粘合剂以在使用条件下不会快速变得水合和溶解的形式涂布。就是说，本发明源于粘合剂的发现，所述粘合剂可与交联剂一起控制所述添加剂与所述膜的最初粘合、降低所述涂料水合和添加剂释放的速率、以及促进蒸煮步骤中涂料与例如熟肉制品的粘合。其结果是含添加剂的涂料存在于所述膜上，其形式为防止或减少了当例如涂层的膜包装物装入肉制品时弄脏所述涂料以及蒸煮所述产品时添加剂的流动即引起添加剂的斑驳分布。也发现了所述粘合剂吸住了带包装蒸煮时释出的添加剂，从而使所述肉制品以所需的方式和程度调味/着色，不需要开包装、处理和再包装所述产品。这样，相对于需要开包装和再包装的按照先有技术方法生产的包装产品来说，所得到包装产品的贮藏期限得到了延长。此外，发现某些粘合剂优于其它粘合剂，正如特定粘合剂的组合诸如羟丙基淀粉与一种交联剂(诸如液态熏制剂)一起并任选

与作为第二种粘合剂的血纤维蛋白原的组合物。此外，发现了使用按照本发明的膜时导致出汁减少的特定蒸煮方法。还有，发现了涂料组合物的 pH 对添加剂从所述膜往包装于膜内的肉制品的传递量以及对出汁损失量有影响。例如，约 2 到 6 的 pH 被认为是用于涂布基材热塑性膜的涂料制剂的优选 pH 范围。

第一方面，本发明涉及包括第一层和第二层的多层膜。第一层包括：(i)一种添加剂，其包括选自调味剂、香料、着色剂、抗菌剂、抗氧化剂、螯合剂和气味吸附剂的至少一员，(ii)一种粘合剂，其包括选自多糖和蛋白质的至少一员，和(iii)一种交联剂，其包括一种具有至少两个羰基的化合物。第二层包括一种不溶水的热塑性聚合物，其包括选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的至少一员。在第一层膜的整个厚度上均存在有各所述添加剂、粘合剂和交联剂。交联剂的存在产生交联的聚合物网。

所述添加剂优选包括选自焦糖、液态熏制剂、FD&C 蓝色 1 号、FD&C 蓝色 2 号、FD&C 绿色 3 号、FD&C 绿色 6 号、FD&C 橙色 B、FD&C 红色 3 号、FD&C 红色 40 号、FD&C 黄色 5 号、FD&C 黄色 6 号、一种或多种 FD&C 着色剂的色淀、天然褐、胭脂树橙提取物、甜菜粉、斑螫黄、 β -阿朴-8'-胡萝卜醛、胡萝卜素、胭脂虫提取物、胭脂虫红、葡萄色素提取物、合成氧化铁、辣椒粉、核黄素和氧化钛、麦芽、天然着色剂、香料、杆菌素、异硫氰酸烯丙酯、甘油一月桂酸酯、1-[2-(2,4-二氯苯基)-2-(丙烯氧基)乙基]-1H-咪唑、银、苯甲酸、苯甲酸盐、羟基肉桂酸衍生物、精油、山梨酸、山梨酸盐、苯甲酸酯、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸、苯甲酸钠、丙酸、丙酸盐、乳酸钠、二碳酸二甲酯、二碳酸二乙酯、亚硫酸盐、焦碳酸二乙酯、依地酸、丁基化羟基茴香醚、丁基化羟基甲苯、没食子酸丙酯、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸、愈创树脂、生育酚、乙酸盐、柠檬酸盐、葡萄糖酸盐、羟基硬脂精、正磷酸盐、偏磷酸盐、焦磷酸盐、多磷酸盐、

肌醇六磷酸、山梨醇、酒石酸盐、硫代硫酸盐和溶菌酶的至少一员。

优选所述添加剂包括一种着色剂并且所述多层膜在标准斑点试验 (Standard Mottling Test) 中展现出的灰度标准偏差小于约 20; 更优选约 0-20; 更优选约 0-19; 更优选约 0-18; 更优选约 12-18; 更优选约 0-17; 更优选约 0-16; 更优选约 0-15; 更优选约 0-14; 更优选约 0-13; 更加优选约 0-12。

所述粘合剂优选包括至少一种选自下列物质: 藻酸盐、甲基纤维素、羟丙基淀粉、羟丙基甲基淀粉、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、用 1-辛烯基琥珀酸酐酯化的纤维素、壳质和壳聚糖、麦醇溶蛋白、球蛋白、白蛋白(特别是谷蛋白的形式)、醇溶谷蛋白(特别是玉米蛋白)、凝血酶纤维蛋白酶、果胶、canageenan、魔芋粉-葡甘露聚糖、血纤维蛋白原、酪蛋白(特别是干酪素乳液蛋白)、大豆蛋白质(特别是大豆蛋白质单离体)、乳清蛋白质(特别是乳清乳液蛋白质)和小麦蛋白质。

另一组优选的粘合剂包括选自下列物质的至少一员: (A) 用下列至少一种物质酯化的多糖: 乙酸酐、丙酸酐、烷基丙酸酐、丁酸酐、烷基丁酸酐、琥珀酸酐、烷基琥珀酸酐、马来酸酐、烷基马来酸酐、己二酸酐、烷基己二酸酐和乙酸乙烯酯; 和(B) 用下列至少一种物质醚化的多糖: 丙烯醛、表氯醇、乙二醇、乙二醇低聚物、丙二醇、丙二醇低聚物、氧化乙烯和氧化丙烯。

还有另一种优选的第一层包括至少两种不同的粘合剂, 即(A) 第一种粘合剂包括选自下列的至少一种物质: 藻酸盐、甲基纤维素、羟丙基淀粉、羟丙基甲基淀粉、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、用 1-辛烯基琥珀酸酐酯化的纤维素、壳质和壳聚糖; 和(B) 第二种粘合剂包括选自下列的至少一种物质: 麦醇溶蛋白、麦谷蛋白、球蛋白、白蛋白(特别是谷蛋白的形式)、醇溶谷蛋白(特别是玉米蛋白)、凝血酶纤维蛋白酶、果胶、canageenan、魔芋粉-葡甘露聚糖、血纤维蛋白原、酪蛋白(特别是干酪素乳液蛋

白)、大豆蛋白质、乳清蛋白质(特别是乳清乳液蛋白质)和小麦蛋白质。更优选所述粘合剂包括羟丙基淀粉。

5 另一组优选的粘合剂包括选自下列的至少一种物质: (A)至少一种由式 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CO}]_2\text{-O}$ 的酸酐(其中 n 为 0-6)及其烷基取代的酸酐酯化的多糖; (B) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-COCl}$, 其中 $n = 0-6$; (C)烷基取代的式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-COCl}$ 的酰氯, 其中 $n = 0-6$; (D)用选自丙烯醛、表氯醇、乙二醇、乙二醇低聚物、丙二醇、丙二醇低聚物、氧化乙烯和氧化丙烯中的至少一员将基础多糖醚化形成的改性多糖。

10 优选第二层包括选自下列的至少一种物质: 聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 9、聚酰胺 10、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 69、聚酰胺 610、聚酰胺 612、聚酰胺 6I、聚酰胺 6T、聚酰胺 MXD6、共聚酰胺、聚乙烯均聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物、酸酐改性的乙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、离聚物(特别是乙烯/甲基丙烯酸和乙烯/丙烯酸的离聚物)、乙烯/甲基丙烯酸共聚物、酸酐改性的乙烯/甲基丙烯酸共聚物、聚丙烯均聚物、丙烯/ $\text{C}_4\text{-}_{10}$ α -烯烃共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、PETG 和聚烷基羧酸。

所述多层膜优选在 185°F 的温度下具有约 0-10%、更优选约 10-150%、更加优选约 10-100% 的总自由收缩(即 L + T)。

20 所述添加剂优选以选自共价键、离子键、氢键和偶极-偶极相互作用中的至少一种结合到所述粘合剂上。

所述交联剂优选包括选自下列的至少一种物质: malose、戊二醛、乙二醛、二羧酸、二羧酸酯、脲甲醛、蜜胺甲醛、三羟甲基蜜胺、含至少两个巯基的有机化合物和一种含至少两个羰基的液态熏制剂中的组分。

25 所述第二层优选直接粘合到所述第一层上。

所述膜优选还包括在第一层和第二层之间的第三层。所述第三层可用作施加第二层后再施加第一层的底层。另外或作为替换, 所述第三层可包含一种添加剂, 诸如一种或多种存在于第一层中的添加

剂和/或防粘剂和/或交联剂。所述第三层优选包括选自多糖和蛋白质的至少一员；更优选选自藻酸盐、甲基纤维素、羟丙基淀粉、羟丙基甲基淀粉、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、用 1-辛烯基琥珀酸酐酯化的纤维素、壳质和壳聚糖、麦醇溶蛋白、麦谷蛋白、球蛋白、白蛋白(特别是谷蛋白的形式)、醇溶谷蛋白(特别是玉米蛋白)、凝血酶纤维蛋白酶、果胶、canageenan、魔芋粉-葡甘露聚糖、血纤维蛋白原、酪蛋白(特别是干酪素乳液蛋白)、大豆蛋白质、乳清蛋白质(特别是乳清乳液蛋白质)和小麦蛋白质的至少一员。

10 所述多层膜优选还包括第三层，第一层位于第二层和第三层之间。所述第三层优选包括选自多糖和蛋白质的至少一员；更优选选自藻酸盐、甲基纤维素、羟丙基淀粉、羟丙基甲基淀粉、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、用 1-辛烯基琥珀酸酐酯化的纤维素、壳质和壳聚糖、麦醇溶蛋白、麦谷蛋白、球蛋白、白蛋白(特别是谷蛋白的形式)、醇溶谷蛋白(特别是玉米蛋白)、凝血酶纤维蛋白酶、果胶、canageenan、魔芋粉-葡甘露聚糖、血纤维蛋白原、酪蛋白(特别是干酪素乳液蛋白)、大豆蛋白质、乳清蛋白质(特别是乳清乳液蛋白质)和小麦蛋白质的至少一员。用作
15 第一层上方的“过涂层”的第三层可进一步包括一种添加剂，诸如一种或多种存在于第一层中的添加剂，和/或增强肉粘附添加剂和/或一种交联剂。所述多层膜优选还包括在第一层和第二层之间的第四层。优选所述第四层用作如上所述的底层。

所述多层膜进行标准斑点试验时优选展现出约 1-约 2.5 的斑点水平。

25 优选所述第一层还包括一种增塑剂。优选所述增塑剂包括选自多元醇、柠檬酸钠和柠檬酸三乙酯中的至少一员。

优选所述多层膜还包含包括选自聚烯烃、聚酰胺和聚酯中的至少一员的第三层。更优选所述第三层包括至少下面一员：乙烯/乙烯醇

共聚物、二氯乙烯共聚物、聚酰胺、聚乙烯醇、聚羧氨基醚和聚碳酸亚烃酯、乙烯/丙烯酸共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯和离聚物。优选所述第三层是一内层并且所述多层膜还包括第四层，它包括选自聚烯烃、聚酰胺和聚酯的至少一员；更优选选自乙烯/乙醇共聚物、二氯乙烯共聚物、聚酰胺、聚乙烯醇、聚羧氨基醚和聚碳酸亚

5 烃酯、乙烯/丙烯酸共聚物、聚酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。

优选所述第二膜层用作密封层并且包括选自聚烯烃、聚酰胺和聚酯的至少一员，优选所述膜还包括：(i)用作不透氧层的第三层，包括选自乙烯/乙醇共聚物、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚碳酸亚烃酯、

10 聚乙烯醇和聚酯的至少一员；(ii)作为第一结合层并且在所述不透氧层的第一面的第四膜层，包括选自改性的乙烯/ α -烯烃共聚物、改性的乙烯/不饱和酯共聚物、改性的乙烯/不饱和酸共聚物、聚苯乙烯和聚亚胺酯的至少一员；和(iii)作为第二结合层并且在所述不透氧层的第二面的第五膜层，包括选自改性的乙烯/ α -烯烃共聚物、改性的

15 乙烯/不饱和酯共聚物、改性的乙烯/不饱和酸共聚物、聚苯乙烯和聚亚胺酯的至少一员；和(iv)用作耐用层(abuse layer)的第六膜层，包括选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚亚胺酯的至少一员。更优选所述膜还包括：(i)在第二层和第四层之间用作强度层的第七膜层，包括选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚亚胺酯的至少一员；(ii)在第五和第六层

20 之间用作强度和均衡层的第八膜层，包括选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚亚胺酯的至少一员；和(iii)在第五层和第六层之间用作强度和防湿层、包括聚酰胺的第九膜层。

第二方面，本发明涉及制备熟食品的方法，包括(A)将食品包装于按照本发明第一方面的多层膜中，和(B)带包装蒸煮所述食品。优选所述食品至少为下列一员：牛肉、猪肉、鸡肉、火鸡、鱼和肉替代品。优选所述食品在约 145-205°F 的温度下蒸煮约 1-12 小时。

25

第三方面，本发明涉及制备熟食制品的方法，包括(A)将食品包装于按照本发明第一方面的多层膜中，和(B)将所述食品在约 170-

260°F 温度下蒸煮约 1-20 分钟，然后将所述食品在约 145-205°F 的温度下蒸煮约 1-12 小时。

5 第四方面，本发明涉及制备涂层多层膜的方法，包括(A)用一种包括下列组分的成膜涂料组合物涂布基膜的外表面：(i)水，(ii)至少一种选自调味剂、香料、着色剂、抗菌剂、抗氧化剂、螯合剂和气味吸附剂的添加剂，(iii)至少一种选自多糖和蛋白质的粘合剂，和(iv)包括具有至少两个羰基的化合物的交联剂；和(B)将所述涂料组合物干燥，依此所述组合物变成第一膜层，所述基膜包括至少第二膜层。所述基膜包括选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的至少一员。优选，所述涂料组合物使用选自辊(优选购自 Hirano Tecseed, of Charlotte, N. C.的 comma 辊)、凹槽辊、胶印、Meyer 辊、回角刮刀(reverse angle doctor blade)、辊衬刀、回复双辊(two roll reverse)、回复三辊(three roll reverse)、comma 辊和 lip coating 的至少一种施加到所述膜上。

15 第五方面，本发明涉及包括按照本发明第一方面的多层膜的物品，其中所述第二层被自身密封或与另一膜密封。优选，第一层只延伸(即覆盖)第二层的一部分。优选所述物品包括选自袋、背接合的膜袋、袋和热成形物品的至少一员。更优选所述物品包括选自翼形封口的背接合膜袋套、搭接封口的背接合膜袋套、对接封口的背接合膜袋套、侧密封袋、端口密封袋、袋和周边密封的热成形物品的至少一员。

25 第六方面，本发明涉及一种包装产品，包括(A)包括一种不溶水的热塑性聚合物的膜，所述聚合物为选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的至少一员；(B)一种熟肉制品，包括选自牛肉、猪肉、鸡肉、火鸡、鱼和肉代用品的至少一员；和(C)在所述膜和熟肉制品之间的一层。所述 C 层包括：(i)一种选自调味剂、香料、着色剂、抗菌剂、抗氧化剂、螯合剂和气味吸附剂的至少一员的添加剂，(ii)一种选自多糖和蛋白质的至少一员的粘合剂，

和(iii)一种包括具有至少两个羰基的化合物的交联剂。在所述C层中，所述添加剂、粘合剂和交联剂的每一种均存在于第一层的整个厚度中。最好在所述膜和熟肉制品之间的所述层优选粘合到所述肉制品上，就是说，从肉制品除去所述膜时，C层保持粘合在肉制品上而不是所述膜上。

附图的简要说明

图1是制备按照本发明的多层膜的一种优选方法的示意图。

图2是按照本发明的袋的平折图。

10 图3是按照本发明的包装产品的示意图。

图4是按照本发明的包装产品的透视图。

图5A是通过图4说明的包装产品的线5-5的横截面图的第一个例子。

15 图5B是通过图4说明的包装产品的线5-5的横截面图的第二个例子。

图6是按照本发明的另一可替换包装产品的透视图。

图7是进行这里所公开的标准斑点试验设备的示意图。

图8、9和10是三种不同肉肠的照片，说明3种不同的斑点程度。

本发明的详细说明

20 此中所用的前缀“烷基”是指(和包括)饱和和不饱和的侧链。换句话说，为了简化说明，前缀“烷基”包括“常规的烷基”侧链以及“常规的链烯基”和“常规的链炔基”侧链。

25 此中所用的术语“粘合剂”是指粘合添加剂和/或包括热塑性聚合物和/或含蛋白质产品诸如肉的表面的物质。例如，用于本发明的一种优选的多糖粘合剂是羟丙基淀粉，例如TMhydroxypropyl starch。这种粘合剂在能够粘合到包括热塑性聚合物的表面的同时，能够保留、包夹或粘合添加剂诸如着色剂、调味剂等。

此中所用的术语“调味剂”是指(并包括)香料(当然包括胡椒)。

液态熏制剂是一种特别优选的“调味剂”。

此中所用的术语“着色剂”包括各种 FD&C 着色剂以及其它各种着色剂。所述着色剂优选包括选自 FD&C 蓝色 1 号、FD&C 蓝色 2 号、FD&C 绿色 3 号、FD&C 绿色 6 号、FD&C 橙色 B、FD&C 红色 3 号、FD&C 红色 40 号、FD&C 黄色 5 号、FD&C 黄色 6 号的至少一员。FD&C 蓝色 1 号是 4-((4-(N-乙基-对磺基苄基氨基)-苄基-(2-磺苄基)-亚甲基)-(1-(N-乙基-N-对磺基苄基)-sup2,5-环己二烯亚胺)的二钠盐。FD&C 蓝色 2 号是 5,5'-靛蓝二磺酸的二钠盐。FD&C 绿色 3 号是 4-((4-(N-乙基-对磺基苄基氨基)-苄基-(4-羟基-2-磺苄基)-亚甲基)-(1-(N-乙基-N-对磺基苄基)-sup2,5-环己二烯亚胺)的二钠盐。FD&C 绿色 6 号是 1,4-二甲苯氨基蒽醌。FD&C 红色 3 号是 9-邻-羧基苄基-6-羟基-2,4,5,6,7-四碘代-3-蒽醌酮(isoxanthone)(赤藓红)的二钠盐。FD&C 黄色 5 号是 3-羧基-5-羟基-1-对磺基苄基-4-磺基苄基偶氮吡唑的三钠盐。FD&C 黄色 6 号是 1-对磺基苄基偶氮-2-萘酚-6-磺酸的二钠盐。

此中所用的术语“膜”一般意义上用于包括塑料卷材，无论其是否为膜还是薄片。优选本发明的膜和本发明中所用的膜具有 0.25 毫米或以下的厚度。此中所用的术语“包装”是指围绕被包装的产品成形的包装材料。此中所用的短语“包装产品”是指包上了包装材料的产品的组合。

此中所用的短语“多层膜”是指包括构成外层并且包含粘合剂和添加剂的第一层和包括热塑性聚合物的第二层的膜的组合。尽管第一层优选直接粘合到第二层，所述膜可任选包含一层或多层另外的膜层诸如具有或不具有与其结合的另外的填充和/或加固层等的不透氧层。所述第一层优选作为涂层施加在单独包括第二层或包括结合有上述附加膜层的第二层的基膜上。一般所述第一层总是一个外膜层。在按照本发明的物品诸如袋和膜袋中，第一层是所述膜的内层。

此中所用的短语“所述层...包括”是指在所述层的整个横截面均具有所述组分，而不是只在所述层的表面具有一种或多种所述组分。优选所述组分的分布在所述层上是均匀的。

5 此中所用的短语“外层”是指具有少于两个主表面直接与所述膜的另一层粘合的膜层。所述短语包括单层膜和多层膜。所有多层膜具有两个(并且只有两个)外层，每个外层具有一个只与所述多层膜的另一层粘合的主表面。在单层膜中，当然只有一层是外层，其两个主表面没有一个与所述膜的另一层粘合。

10 此中所用的短语“干燥”根据按照本发明的方法的使用情况是指将涂料(层)干燥形成本发明的膜的外层。优选干燥防止了所述膜的外层出现实际粘着，即粘着到相应于例如膜(包括相同膜或另一膜)和/或其它物品(例如金属表面)的相邻表面发生粘着或层离的程度。优选所述外层具有占所述外层重量约25%以下、更优选约0-25%、更优选约0-10%、更加优选约0-5%的湿度含量。

15 此中所用的术语“密封”是指膜表面的一个区域与膜表面的第二区域的封合，其中所述密封通过将所述区域加热到至少其各自的密封始发温度来形成。所述密封可通过各种不同方式的任何一种或多种进行，诸如使用加热棒、热空气、红外辐照、超声波密封等，甚至使用夹子夹住例如抽褶封口等。但是，具有多个在其上挤压涂布的共挤压层的多层膜不考虑以涂布共挤压方法或挤压涂布方法相互热密封。

20

此中所用的短语“带包装蒸煮”是指将食品包装的同时，蒸煮包装于一种能耐受暴露于长时间和缓慢蒸煮条件的材料中的产品的方法，例如浸泡于57-100℃的水中2-12小时、优选浸泡于57-85℃的水中2-12小时；也通过使用一种适合于蒸煮用途的膜浸泡于57-121℃的水中或加压蒸汽(即蒸煮)中2-12小时。带包装蒸煮的食品基本上是预包装、预蒸煮食品，可以这种形式直接送到消费者手中。这些类型的食品可加热后消费，也可不加热直接消费。带包装蒸煮的

25

包装材料维持完全密封，并且这种情况下多层膜是抗层离的。在某些用途诸如带包装蒸煮的包装中，优选所述膜在带包装蒸煮的条件下是可热收缩的，从而形成紧密贴合的包装。带包装蒸煮的膜优选具有粘合到食品上的趋向，从而防止“煮出汁”即出汁，就是在所含食品外表面与所述膜的接触肉的外表面之间汁液的积聚；也就是所述表面直接与肉接触。用于带包装蒸煮用途的膜的其它任选特征包括抗层离、低的透 O₂ 性、可热收缩性(在约 185°F 有约 20-50 % 的双轴收缩)和光学透明性。对于气密袋来说，优选所述包装的外表面经受至少约 65℃、优选约 65-100℃、更优选约 71-100℃、更优选约 74-93℃、更加优选约 77-82℃ 的温度。

此中所用的短语“食品接触层”和“肉接触层”是指直接与在包括所述膜的包装中的食品/肉接触的多层膜的一层。在多层膜中，因为食品接触层直接与包装内的食品接触，食品接触层总是一外层。从相对于包装的食品来说，所述食品接触层是包装的内层(即最内层)的意义上说，所述食品接触层是一内层，该内层直接与食品接触。此中所用的短语“食品接触表面”和“肉接触表面”是指食品接触层的外表面，该外表面直接与包装内的食品接触。

此中所用的短语“肉-粘合”、“膜与肉粘合”、“膜与食品粘合”和“粘合的”是指保持在肉表面和膜的肉接触表面之间的直接接触，结果没有一定量的自由湿度即出汁，即食品/肉制品排出的水和汁。一般来说，如果蒸煮前自由湿度的水平占所述肉制品重量的约 0-2 %，就会缺乏一定量的自由湿度。优选蒸煮前自由湿度的量占所述肉产品重量的约 0-1 %、更优选占 0-0.5 %、更加优选占 0-0.1 %。此中所用的短语“肉拉离”和“肉撕裂”是指剥去带包装蒸煮的熟肉制品上的膜时撕下的部分肉制品。

此中所用的术语“隔离物”和短语“隔离层”，应用于膜和/或膜层时，根据膜或膜层用作一种或多种气体的隔离物的能力使用。在包装领域，正如本领域技术人员所知的，氧气(即气态氧)隔离层包

括例如水解的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(缩写为“EVOH”和“HEVA”, 也被称为“乙烯/乙烯基醇共聚物”)、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈等。

5 此中所用的“EVOH”是指乙烯乙烯基醇共聚物。“EVOH”包括皂化或水解的乙烯乙酸乙烯酯共聚物并且指具有乙烯共聚用单体和通过例如乙酸乙烯酯的水解或通过聚乙醇的反应制备的乙醇共聚物。水解度优选为约 50-100%(摩尔)、更优选为约 85-100%(摩尔)。

10 此中所用的短语“耐用层”以及短语“防穿孔层”是指外膜层和/或内膜层, 只要所述膜层用于防磨损、穿孔和其它降低包装完整性的潜在原因以及降低包装外观质量的潜在原因。

15 此中所用的术语“层压”、“层压制件”以及短语“层压膜”是指将两层或多层膜或其它材料结合在一起的方法和得到的产品。层压可通过粘合剂粘合、用热和压力粘合、用电晕处理粘合、甚至用展涂法和挤出贴面来完成。术语层压制品也包括包括一个或多个结合层的共挤压多层膜。

20 此中所用的短语“密封层”、“热密封层”和“密封材料层”是指所述膜本身、与同一膜或另一膜的另一膜层和/或与不是膜的另一物品封合中涉及的外膜层。应该认识到, 一般来说至多所述膜的 3 密尔外层可用于所述膜本身或与另一层的密封。对于只有翼型封口的包装来说, 与搭接型封口相反, 短语“密封材料层”通常是指包装的内膜层以及包装材料层的内表面 3 密尔内的支持层, 所述内层通常在食品包装中也用作食品接触层。一般来说, 在包装领域使用的密封材料层包括热塑性聚合物诸如聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚氯乙烯。

25 此中所用的术语“取向的”是指已经被伸长(一般在称为取向温度的升高温度下)后, 通过将所述材料冷却而被“固定”在伸长的形状而实际保持伸长的尺寸的含聚合物材料。这种在升高温度下的伸

长并接着冷却的组合导致聚合物链被拉直到更平行的形状，依此改变了所述膜的各种机械性质。随后将不受限制的、未退火的、含取向的聚合物的材料加热到其取向温度时，其热收缩几乎到原尺寸，即伸长前的尺寸。术语“取向”在此中用于取向膜，它可以以一种或多种不同的方式进行取向处理。

在一个方向的取向此中被称为“单轴取向”，而在两个方向上的取向此中被称为“双轴取向”。在取向塑料膜中，可能有内应力保存于所述塑料膜片中，其可通过将所述膜重新加热到高于其取向的温度下释放。再加热这种膜时，所述膜易收缩回被取向前的原尺寸。加热后收缩的膜一般被称为可热收缩膜。

此中所用的短语“取向比率”是指塑料膜材料在几个方向(通常为相互垂直的两个方向)取向的程度的乘积。在纵向的取向此中被称为“拉伸”，而在横向的取向此中被称为“延伸”。对于通过环形模头挤压的膜而言，延伸通过“吹制”所述膜产生气泡来获得。对于这种膜来说，拉伸通过将所述膜通过两套动力夹膜辊来获得，下游夹膜辊具有比上游夹膜辊更高的表面速度，得到的拉伸比等于下游夹膜辊的表面速度除以上游夹膜辊的表面速度。取向度也被称为取向比，也称为“变形比(racking ratio)”。

此中所用的术语“单体”是指较简单的化合物，通常含有碳并且具低的分子量，其可通过本身的结合或与其它类似的分子或化合物结合而反应形成聚合物。

此中所用的术语“共聚用单体”是指在共聚反应中与至少一种不同的单体共聚得到一种共聚物的单体。

此中所用的术语“聚合物”是指聚合反应的产物并且包括均聚物、共聚物、三元共聚物、四元共聚物等。一般来说，膜的各层可基本上由单种聚合物组成，或者可具有与其一起的另一些聚合物即与其共混的聚合物。

此中所用的术语“均聚物”用于指单种单体的聚合产生的聚合物，

即基本上由单种类型的重复单元组成的聚合物。

此中所用的术语“共聚物”是指通过至少两种不同单体的聚合反应形成的聚合物。例如，术语“共聚物”包括乙烯和一种 α -烯烃诸如1-己烯的共聚反应产物。术语“共聚物”也包括例如乙烯、丙烯、1-己烯和1-辛烯的混合物的共聚。此中所用的术语“共聚”是指两种或多种单体的同时聚合。术语“共聚物”也包括无规共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。

此中所用的术语“聚合”包括均聚、共聚、三元共聚等并且包括所有类型的共聚诸如无规、接枝、嵌段等。一般来说，在按照本发明的膜中使用的聚合物可按照任何适用的聚合方法制备，包括淤浆聚合方法、气相聚合方法和高压聚合方法。

此中按照多个单体定义的共聚物如“丙烯/乙烯共聚物”是指任一种单体均可以比另一种(或另一些)单体以更高重量百分比或摩尔百分比共聚的共聚物。但是，第一列出的单体优选在聚合中比第二列出的单体具有更高的重量百分比，对于三元共聚物和四元共聚物等来说，优选在共聚中第一单体具有比第二单体具有更高的重量百分比，第二单体比第三单体具有更高的重量百分比等。

就共聚物(例如“乙烯/ α -烯烃共聚物”)的化学定义此中使用的采用“/”的术语定义用于共聚产生共聚物的共聚用单体。此中所用的“乙烯 α -烯烃共聚物等同于“乙烯/ α -烯烃共聚物”。

此中所用的共聚物按照用于产生共聚物的单体定义或命名。例如，短语“丙烯/乙烯共聚物”是指通过丙烯和乙烯的共聚(也可能有或没有另外的共聚用单体)产生的共聚物。此中所用的短语“链节”是指由用于聚合反应的单体衍生的聚合物的单元。例如，短语“ α -烯烃链节”是指例如在一种乙烯/ α -烯烃共聚物中的一个单元，所述聚合单元是源于 α -烯烃单体在其反应变成聚合物链的一部分后的“残基”，即单独的 α -烯烃单体在其反应变成聚合物链的一部分后所贡献给聚合物的部分。

此中所用的短语“非均相聚合物”是指在分子量上较大变化和组成分布上较大变化的聚合反应产物，即例如使用常规齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂制备的聚合物。非均相聚合物可用于本发明所用膜的各层中。这种聚合物一般包含较宽范围的链长和共聚用单体的百分比。

此中所用的短语“非均相催化剂”是指适用于在如上所述的非均相聚合物的聚合中使用的催化剂。非均相催化剂包括在路易斯酸性和立体环境中不同的几种活性位。齐格勒-纳塔催化剂是非均相催化剂。齐格勒-纳塔非均相体系的例子包括通过一种有机金属助催化剂活化的金属卤化物，诸如 GOEKE 等人的美国专利 4302565 和 KAPOL 等人的美国专利 4302566 中可见的与三烷基铝配合的氯化钛(任选包含氯化镁)，所述两个专利均全文通过引用并入本文。

此中所用的短语“均相聚合物”是指较窄分子量分布和较窄组成分布的聚合反应产物。均相聚合物可用于本发明的多层膜中所用的各层中。均相聚合物结构上不同于非均相聚合物，其不同之处在于均相聚合物在链内展现出较均匀的共聚用单体的排列、在所有链中序列分布的镜面性(mirroring)和所有链长度的相似性，即窄的分子量分布。此外，均相聚合物一般使用金属茂或其它单位型催化剂制备，而不是使用齐格勒-纳塔催化剂。

更具体地说，均相乙烯/ α -烯烃共聚物可通过一种或多种为本领域技术人员已知的方法定性，诸如分子量分布(M_w/M_n)、组成分布宽度指数(CDBI)、窄的熔点范围和单熔点性质。分子量分布(M_w/M_n)也称为“多分散性”，可通过凝胶渗透色谱测定。可用于本发明的均相乙烯/ α -烯烃共聚物优选具有小于 2.7、更优选约 1.9-2.5、更加优选 1.9-2.3 的 M_w/M_n 。这种均相乙烯/ α -烯烃共聚物的组成分布宽度指数(CDBI)一般大于约 70%。所述 CDBI 被定义为具有总摩尔共聚用单体含量中值的 50% 以内(即加或减 50%)的共聚用单体含量的共聚物分子的重量百分比。不含共聚用单体的线型聚乙烯的 CDBI 被定义为

100%。所述组成分布宽度指数(CDBI)通过升温洗脱分级(TREF)技术测定。CDBI测定清楚地区分了均相共聚物(即窄的组成分布,按CDBI值一般大于70%评价)与可购置的VLDPEs(其一般具有宽的组成分布,按CDBI值一般小于55%评价)。依此用于共聚物的CDBI测定的TREF数据和计算易于从用本领域已知的技术(例如在如Wild等, J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed., 20卷, 441页(1982)中所述的温度升高洗脱分级)获得的数据计算。优选所述均相乙烯/ α -烯烃共聚物具有大于约70%即约70-99%的CDBI。一般来说,可用于本发明的均相乙烯/ α -烯烃共聚物与“非均相聚合物”即CDBI小于55%的聚合物相比展现出较窄的熔点范围。优选所述均相乙烯/ α -烯烃共聚物展现出基本单一的熔点特征,通过差示扫描量热法(DSC)测得的峰熔点(T_m)为约60-105°C。优选所述均共聚物具有约80-100°C的DSC峰 T_m 。此中所用的短语“基本单一的熔点”是指通过DSC分析测定,所述材料的至少80%(重量)符合于在约60-105°C温度范围内的单一 T_m 峰,所述材料基本上没有组分具有超过约115°C的峰熔点。DSC测量在一台Perkin Elmer System 7 Thermal Analysis System上进行。熔融资料按第二次熔融数据报告,即将样品以10°C/分的程序速度加热到低于其临界范围的温度。然后将样品以10°C/分的程序速度再加热(第二次熔融)。

均相的乙烯/ α -烯烃共聚物一般可通过乙烯与任何一种或多种 α -烯烃的共聚来制备。优选所述 α -烯烃是 C_3 - C_{20} α -单烯烃、更优选 C_4 - C_{12} α -单烯烃、更加优选 C_4 - C_8 α -单烯烃。更加优选所述 α -烯烃包括选自下列的至少一员:丁烯-1、己烯-1和辛烯-1,即分别为1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。还更加优选所述 α -烯烃包括辛烯-1和/或辛烯-1与丁烯-1的共混物。

均相聚合物的制备和使用方法公开于HODGSON, Jr.的美国专利5206075、MEHTA的美国专利5241031和PCT国际专利申请WO 93/03093中,每个所述专利均全文通过引用并入本文。对于均相的

乙烯/ α -烯烃共聚物的制备和使用的进一步的细节公开于 PCT 国际专利公布号 WO 90/03414 和 PCT 国际专利公布号 WO 93/03093 中，两者均指定 Exxon Chemical Patents Inc. 作为申请人，并且两个文献均通过引用分别全文并入本文。

- 5 还有另一类均相乙烯/ α -烯烃共聚物公开于 LAI 等人的美国专利 5272236 和 LAI 等人的美国专利 5278272 中，两个文献均通过引用分别全文并入本文。

10 此中所用的术语“聚烯烃”是指任何聚合的烯烃，它可以是线型、分支、环状、脂族、芳族、取代或未取代。聚烯烃的例子包括一种或多种烯烃的均聚物、烯烃的共聚物、一种烯烃和一种可与所述烯烃共聚的非烯烃共聚用单体诸如乙烯基单体的共聚物、其改性的聚合物等。更具体的例子包括聚乙烯均聚物、聚丙烯均聚物、聚丁烯、
15 乙烯/ α -烯烃共聚物、丙烯/ α -烯烃共聚物、丁烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/乙烯醇共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、
20 乙烯/丙烯酸丁酯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物、改性的聚烯烃树脂、离聚物树脂、聚甲基戊烯等。改性的聚烯烃树脂包括通过将烯烃的均聚物或其共聚物与不饱和羧酸如马来酸、富马酸等或其衍生物诸如酸酐、酯或金属盐等共聚制备的改性聚合物。它可通过向烯烃均聚物或共聚物混
25 入一种不饱和羧酸例如马来酸、富马酸等或其衍生物诸如酸酐、酯或金属盐等来获得。

 此中所用的短语“乙烯 α -烯烃共聚物”和“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指诸如低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)和极低和超低密度聚乙烯(VLDPE 和 ULDPE)等非均
25 相物质；以及指诸如下列均相乙烯/ α -烯烃共聚物：可从 Baytown, Texas 的 Exxon Chemical Company 购置的金属茂-催化的 EXACT™ 线型均相乙烯/ α -烯烃共聚物树脂、均相的具有长链分支的基本线型的乙烯/ α -烯烃共聚物(例如可从 Midland, Michigan 的 Dow Chemical Company

购置的称为 AFFINITY™树脂和 ENGAGE™树脂的共聚物)以及可购自 Mitsui Petrochemical Corporation 的 TAFMER™线型均相乙烯/ α -烯烃共聚物树脂。上面所述的非均相聚合物和均相聚合物两者一般均包括乙烯与一种或多种选自 C_4 - C_{10} 的 α -烯烃诸如丁烯-1(即 1-丁烯)、己烯-1、辛烯-1 等的共聚用单体的共聚物。尽管 LDPE 和 MDPE 比 LLDPE、VLDPE、ULDPE、EXACT™树脂和 TAFMER™树脂更高度分支,但是后一组树脂具有较大的短支链数目而不是在 LDPE 和 MDPE 中存在的较长分支。AFFINITY™树脂和 ENGAGE™树脂具有较大的短支链数目以及较小的长链分支数目。LLDPE 通常具有约 0.91-约 0.94 克/立方厘米范围内的密度。

一般来说,所述乙烯/ α -烯烃共聚物包括约 80-99 % (重量) 乙烯和 1-20 % (重量) α -烯烃的共聚得到的共聚物。优选所述乙烯/ α -烯烃共聚物包括约 85-95 % (重量) 乙烯和 5-15 % (重量) α -烯烃的共聚得到的共聚物。

此中所用的定义聚合物的术语诸如“聚酰胺”、“聚酯”、“聚亚胺酯”等不仅包括包含源于已知用于聚合形成所命名类型的聚合物的单体的重复单元的聚合物,而且也包括可与已知用于聚合形成所命名聚合物的单体共聚的共聚用单体、衍生物等。例如术语“聚酰胺”包括了包含源于聚合形成聚酰胺的单体诸如己内酰胺的重复单元的聚合物以及源于己内酰胺与一种单独聚合时不形成聚酰胺的共聚用单体的共聚的共聚物。此外,定义聚合物的术语也包括这种聚合物与其它不同类型聚合物的“共混物”。

此中所用的短语“改性聚合物”以及更具体的短语诸如“改性的乙烯乙酸乙烯酯共聚物”和“改性的聚烯烃”是指具有在其上接枝和/或与其共聚和/或与其共混的上述定义的酸酐官能度的聚合物。与仅与其共混相反,优选这种改性的聚合物具有在其上接枝或与其共聚的酸酐官能度。

此中所用的短语“酸酐官能度”是指任何形式的酸酐官能度,诸

如马来酸酐、富马酸酐等，而不论是否与一种或多种聚合物共混、是否接枝在一种聚合物上或是否与一聚合物共聚，并且一般来说也包括这种官能度的衍生物诸如从其衍生的酸、酯和金属盐。

5 可用于本发明的膜可以是单层膜或多层膜。如果是多层膜，优选所述膜总共具有 1-20 层；更优选具有 2-12 层、更加优选具有 4-9 层。只要所述膜提供了使用所述膜进行具体包装操作所需的性能诸如 O₂ 隔离性、自由收缩、收缩应力、光学性质、模量、密封强度等，所述多层膜可具有任何所需的总层数和所需的总厚度。

10 此中所用的短语“内层”和“内部层”是指其两个主要表面直接与所述膜的另一层粘合的多层膜中的任何一层。

此中所用的短语“里层”是指包装产品的多层膜或适用于包装产品的物品(诸如袋或膜袋)的外膜层，相对于所述多层膜的其它层来说它最接近于产品。“里层”也用于指同时共挤压通过一个环形模头的多个同心排列层的最内层。

15 此中所用的短语“外层”是指包装产品的多层膜或适用于包装产品的物品(诸如袋或膜袋)的外层，相对于所述多层膜的其它层来说它离产品最远。“外层”也用于指同时共挤压通过一个环形模头的多个同心排列层的最外层。

20 此中所用的短语“直接粘合”当用于膜层时被定义为主膜层和客膜层之间没有结合层、粘合剂或其它层的粘合。相反，此中所用的词“在...之间”当用于表达为位于两个另外的具体层之间的膜层时，包括主层的两面直接粘合到主层位于其间的两个其它层之间以及包括主层位于其间的两个其它层之一或两者没有直接粘合的情况，即一个或多个附加层可加在主层和主层位于其间的一个或多个所述层之间。

25

此中所用的术语“芯”和短语“芯层”应用于多层膜时是指其主要功能并非用作将两层相互粘合的粘合剂(即粘合两个不相容层的结合层)的内膜层。通常，所述芯层提供了所述多层膜所需水平的强度

即模量和/或光学性质和/或增加的耐用性和/或特定的不渗透性。

此中所用的短语“结合层”是指主要用于将两层相互粘合的任何内膜层。结合层可包括其上具有极性基团的任何聚合物或提供对包括另外非粘合聚合物的相邻层的足够内层粘合力的任何其它聚合物。适用的聚合物包括聚烯烃诸如那些结合了酸、酯、酸酐或羧酸盐的聚烯烃；和极性的非聚烯烃材料诸如聚酯、乙烯乙烯醇共聚物等。

此中所用的短语“皮层”是指包装产品时多层膜的外层，这种皮层是耐用的。

此中所用的短语“填充层”是指用于提高多层膜耐用性、韧性、模量等的膜的任何层。相对于其具体用途与耐用性、模量等无关的膜中的其它聚合物来说，填充层一般由便宜的聚合物构成。

此中所用的名称“第一层”、“第二层”一般指示了多层膜结构组成的方式。就是说所述第一层可以以没有任何所述添加层的形式存在，或者所述第一层和第二层可以以没有任何所述添加层等的形式存在。

此中所用的术语“挤压”用来指通过使熔融塑料通过一个模头后通过冷却或化学硬化来连续成型的方法。在即将挤压通过模头前，较高粘度的聚合物材料被送到可变螺距的旋转螺杆即挤压机中使所述聚合物材料通过所述模头。

此中所用的术语“共挤压”是指两种或多种挤压机的产物被平稳地送到进料设备中形成多层流而被送入模头中产生多层的挤压物。共挤压可在薄膜吹塑、片状和板状膜的挤压、吹塑和挤出贴面中使用。

此中所用的短语“纵向”(缩写成“MD”)是指“沿着膜的长度”的方向，即与在挤压和涂布时形成膜的方向相同的方向。此中所用的短语“横向”(缩写成“TD”)是指横过膜的方向，与纵向垂直。

此中所用的短语“自由收缩”是指按照 ASTM 标准年报 1990(1990

Annual Book of ASTM Standards), 08.02 卷, 368-371 页中(在此并入本文中作参考)所述的 ASTM D 2732 进行定量测定, 10 cm × 10 cm 膜样品在 185°F 收缩时的百分尺寸变化。

5 如果可热收缩, 所述膜制品优选至少在一个方向(即纵向(L)或横向(T))在 185°F 下具有约 5-70% 的自由收缩; 更优选在 185°F 下具有约 10-50% 的自由收缩; 更加优选 185°F 下具有约 15-35% 的自由收缩。对于转变成袋和膜袋来说, 优选所述膜制品为双轴取向, 并优选所述膜在 185°F 下每个方向(L 和 T)具有至少 10% 的自由收缩; 更优选在每个方向具有至少 15% 的自由收缩。对于膜袋用途来说, 优选所述膜在 185°F 下具有约 30-50% 的总自由收缩(L+T)。对于袋用途来说, 优选所述总自由收缩度更高, 即优选至少 50% (L+T), 更优选 50-120%。对于作为热成形物品的用途来说, 优选所述膜具有 0-10% (L+T) 的总自由收缩度(热成形前), 更优选具有 1-5% (L+T) 的总自由收缩度。或者, 可将取向膜制品热固化。热固化可在约 60-200°C 10 的温度、优选 70-150°C 的温度、更优选在 80-90°C 的温度下进行。

一般来说, 只要所述膜提供了使用所述膜的具体包装操作所需的性能, 用于本发明的多层膜可具有任何所需的总厚度。用于本发明的膜优选具有约 0.3-15 密尔(1 密尔等于 0.001 英寸)、更优选约 1-10 密尔、更加优选 1.5-8 密尔的总厚度(即所有层的合并厚度)。对于可 20 收缩的膜袋来说, 1.5-3 密尔的范围更优选, 而对于用作带包装蒸煮的包装的层压制品来说 4-8 密尔的范围更为优选。

所述膜制品优选具有约 5000-500000 psi、更优选具有约 10000-300000 psi、最优选具有约 40000-200000 psi 的模量。食品接触层本身可具有约 3000-500000 psi 的模量。

25 可用包括按照本发明的粘合剂和添加剂的涂料制剂涂布并且之后按照本发明使用的膜的例子包括公开于下列文献中的膜:(a)以 Ram K. Ramesh 的名义于 1996 年 6 月 26 日提出的美国系列号 669728; (b)以 Ram K. Ramesh 的名义于 1995 年 10 月 6 日提出的美国系列号

08/539919; 以 Lorenzo 等人的名义于 1995 年 12 月 22 日提出的美国系列号 57587; 1981 年 9 月 1 日授权的 ESAKOV 等人的美国专利 4287151; 和以 Beckwith 等人的名义于 1996 年 4 月 1 日提出的美国系列号 617720。这些文献的每一篇均通过引用全文并入本文。下面
5 详细描述 1 号膜和 2 号膜是供随后用按照本发明的涂料制剂涂布的优选的膜。

下列多层膜构成了按照本发明的膜, “涂料”层包含在本发明的膜中存在的添加剂和粘合剂的组合。在下列膜结构中, 各层按照其在所述膜中出现的次序显示:

- 10 密封/食品接触(涂料)
 耐用/密封/食品接触(涂料)
 耐用/隔离/密封/食品接触(涂料)
 耐用/结合/隔离/结合/密封/食品接触(涂料)
 耐用/结合/隔离/结合/填充/密封/食品接触(涂料)
15 耐用/填充/结合/隔离/结合/填充/密封/食品接触(涂料)
 耐用/填充/结合/隔离/防湿/结合/填充/密封/食品接触(涂料)

上面代表性膜结构只用于举例说明, 并不构成对本发明范围的限制。

- 用涂料制剂(包含粘合剂和添加剂)涂布的所述层包括热塑性聚合物。优选所述热塑性聚合物包括选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚氯
20 乙烯、聚丙烯腈和聚亚胺酯的至少一员。优选所述热密封层具有约 0.1-4 密尔、更优选约 0.2-约 1 密尔、更加优选约 0.3-0.8 密尔的厚度。在包装产品包括包装了肉制品并然后蒸煮的袋的实施方案中, 密封层优选占所述多层膜总重量的至少 10%、更优选占所述多层膜总重量的约 12-25%。在用于制备袋的取向膜的情况下, 优选密封层具有
25 多层膜 35%(重量)以下的厚度; 更优选具有多层膜约 5-25%(重量)的厚度; 更加优选具有多层膜约 10-20%(重量)的厚度; 厚度超过 35% 的密封层可能在取向处理时产生问题。

在按照本发明的膜中，外耐热和耐用层优选具有约 0.1-5 密尔、更优选具有 0.2-3 密尔、更优选具有 0.3-2 密尔、更加优选具有约 0.5-1.5 密尔的厚度。所述外耐热和耐用层优选包括选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚合乙烯乙烯醇、聚偏二氯乙烯、聚醚、聚亚胺酯、聚碳酸酯和含淀粉聚合物的至少一员；更优选包括至少一种聚烯烃；更优选包括乙烯/ α -烯烃共聚物、丙烯/ α -烯烃共聚物、丁烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/不饱和酯共聚物和乙烯/不饱和酸共聚物的至少一员；更加优选包括 80 % (重量) 乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (具有 6.5 % (重量) 的乙酸乙烯酯) 和 20 % (重量) 高密度聚乙烯的共混物。

按照本发明的膜任选 (并优选) 包含不透氧层。所述不透氧层是位于密封层和耐用层之间的内层。所述不透氧层包括较高的不透氧层特征的聚合物。优选所述不透氧层具有约 0.05-2 密尔、更优选 0.05-0.5 密尔、更优选 0.1-0.3 密尔、更加优选约 0.12-0.17 密尔的厚度。优选所述不透氧层包括选自聚合乙烯乙烯醇 (EVOH)、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚酯和聚碳酸亚烃酯的至少一员；更优选包括选自 EVOH 和聚酰胺的至少一员；更优选包括 EVOH；更加优选包括具有约 44 % (摩尔) 乙烯链节的 EVOH。

按照本发明的膜可任选进一步包括一结合层，本领域技术人员也称为粘合剂层。结合层的作用是粘合本来不相容的膜层 (在共挤压或挤出贴面时所述膜层不会形成强粘合)。适用于按照本发明的膜中的结合层具有与不透氧层诸如聚合的 EVOH、聚酰胺等较高度的相容性 (即亲和性) 以及具有对非隔离层诸如聚合的乙烯/ α -烯烃共聚物高度的相容性。一般来说，所述结合层的组成、数目和厚度是本领域技术人员已知的。优选每层结合层具有约 0.01-2 密尔、更优选 0.05-0.3 密尔、更加优选约 0.1-0.25 密尔的厚度。优选所述每个结合层包括选自改性的聚烯烃、离聚物、乙烯/不饱和酸共聚物、乙烯/不饱和酯共聚物、聚酰胺和聚亚胺酯的至少一员；更优选包括选自改性的聚烯烃和聚亚胺酯的至少一员；更加优选包括选自改性的乙烯/ α -烯烃共

聚物、改性的乙烯/不饱和酯共聚物和改性的乙烯/不饱和酸共聚物的至少一页；更优选包括酸酐接枝的线型低密度聚乙烯。

按照本发明的膜可进一步包括提供所述多层膜所需强度、整体性质、耐用性、收缩性、平衡性(即抗卷曲性)、弹性回复性和/或光学特性的一个内层，并且优选包括能在提供这些特性的同时具有较低的费用5 的聚合物。所述层优选具有约 0.1-3 密尔、更优选 0.2-1.5 密尔、更优选 0.3-1 密尔、更加优选约 0.50-0.80 密尔的厚度。优选在这种内层中的聚合物包括选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚合乙烯乙醇、聚偏二氯乙烯、聚醚、聚亚胺酯、聚碳酸酯和含淀粉聚合物的至少一页；更优选包括选自乙烯/ α -烯烃共聚物、丙烯/ α -烯烃共聚物、丁烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/不饱和酯共聚物和乙烯/不饱和酸共聚物的至少一页；更加优选包括乙烯/不饱和酯共聚物。10

图 1 说明了一种用于制备“基膜”的方法，所述基膜可涂层而变成按照本发明的膜。在图 1 所示的方法中，各种按聚合配方组成的固体聚合物珠粒料(没有示出)被送到多台挤压机(为简化起见，只说明了一台挤压机)。在挤压机 10 中，聚合物珠粒料被脱气后形成无泡熔融物，被送入模头 12 并挤压过环形模头，形成优选约 15-30 密尔厚和优选具有约 2-10 英寸的平折宽度的管状带 14。15

通过从冷却环喷水冷却或骤冷后，管带 14 通过夹辊 18 夹膜然后被送通过围有保护罩 22 的辐照室 20，在其中管带 14 接受来自铁芯变压加速器 24 的高能电子照射(即离子照射)。管带 14 在辊 26 上导过辐射室 20。优选管带 14 被照射约 40-100 kGy 的水平，得到经照射的管带 28。该管带 28 从辐照室 20 出来后即通过卷辊 30 卷绕，得到经照射的管带卷 32。20

在照射和卷绕后，在制备最终所需的管状膜的过程中的第二阶段，卷辊 30 和经照射的管带卷 32 被除下并且安装成解卷辊 34 和解卷管带卷 36。然后将从解卷管带卷 36 解卷的经照射的管 28 通过导辊 38，之后经照射的管 28 通过含热水 42 的热水浴锅 40。然后将经25

照射的管 28 浸于热水 42(优选具有约 85-99℃ 的温度)中约 20-60 秒钟,即使所述膜达到双轴取向所需温度的足够长时间。之后,热的、经照射的管带 44 导过夹辊 46 并吹制膜泡 48 而使热的经照射管带 44 横向延伸,由此形成取向膜管 50。此外,吹制时横向延伸的夹辊 52 具有比夹辊 46 更高的表面速度从而产生纵向取向。作为横向延伸和纵向拉伸的结果,产生了取向的膜管 50,这种吹制管优选以约 1:1.5-1:6 的比率延伸和以约 1:1.5-1:6 的比率拉伸。更优选所述延伸和拉伸各以约 1:2-1:4 的比率进行。结果是约 1:2.25-1:36、更优选 1:4-1:16 的双轴取向。在膜泡 48 被维持在夹辊 46 和 52 之间的同时,吹制的管 50 通过夹紧的各对平行辊 54 夹膜,并然后传送通过夹辊 52 和越过导辊 56,然后卷在卷辊 58 上。空转轮 60 确保良好地卷绕。

所获得的多层膜由此可用于制备袋、膜袋、热成型物品和盖等,它们本身可用于按照本发明的含蛋白质产品(特别是肉产品)的包装。下面的实施例 1-9 提供了一些优选膜的另外的细节、其在肉制品包装中的用途和由此获得的出乎意料的结果。

图 2 说明了平折结构的袋 62。袋 62 由膜 64 制成,具有敞口 66 以及通过尾端密封口 70 密封的底部 68。袋 62 在其内表面(没有图示)具有涂层,所述涂层是膜 64 的内层。一种未蒸煮的含蛋白质食品诸如肉制品被置于袋 62 内,然后将袋 62 密封和抽空,得到如图 3 所示的包装肉制品。用所述膜包装的产品然后连膜一起蒸煮。在蒸煮时,添加剂和粘合剂按照本发明从所述袋转移到蒸煮产品的外表面。

图 4 说明了本发明的包装产品 74 的另一种实施方案,产品被包装在由一对夹 76 在其每一端封口的膜袋中,在图 4 的透视图中的示出了一个夹。用于将肉制品包装于膜袋内的膜 78 可以是例如下面详细讨论的 1 号膜或 2 号膜。

图 5A 说明了包装产品 74 的第一种横截面图,即通过图 4 的 5-5 线的横截面图。图 5A 代表了搭接封口的膜袋的横截面图,所述膜袋包括具有涂层的内表面区 80 的膜 78,未涂层的部分在热封口 84 热

封到外表面 82，热封口位于第一膜区与第二膜区重叠之处。

图 5B 说明了包装产品 74 的另一种也通过图 4 的 5-5 线的横截面图。图 5B 代表了对接封口背部封合的膜袋的横截面图，所述膜袋包括具有涂层的内表面区 86 的膜 78。袋膜 78 被热封到对接封口带 88 上。袋膜 78 具有内表面 86 和外表面 90。外表面 90 在封口 87 和 89 处被热封到对接封口带 88 上，其中袋膜 78 的每个边在相互紧密贴合。这样，对接封口带 88 提供了沿着对接封口的袋膜 78 的长度方向的纵向密封。尽管对接封口带 88 可由单层膜或多层膜制成，但最好对接封口带 88 优选由多层膜制成。

图 5C 说明了包装产品 74 的第三种也通过图 4 的 5-5 线的横截面图。图 5C 代表了翼形封口的膜袋的横截面图，所述膜袋包括具有涂层的内表面区 92 的膜 78。沿着袋膜 78 的内表面的边是两个相互在封口 94 处热封的未涂层区，其形成了从膜袋 74 延伸的“翼”。

图 6 说明了按照本发明的包装的熟肉制品 96 的另一实施方案。所述产品——一种熟肉制品被包装在带有封口盖的热封的、热成形膜中，所述肉制品在所述密封的热成形包装中蒸煮。每种膜的一部分，即热成形膜和盖膜的一部分具有在其上涂布的粘合剂/添加剂，用于与所述产品接触和在带包装蒸煮时转移到所述产品中。在制备图 6 所示包装产品的包装过程中，成形料膜和非成形料膜可从两个单独的辊送料，成形料膜从一个安装在基座上的辊送入用于形成包装

“袋”即产品腔。非成型(盖)料膜通常从顶部安装辊送入用于完成包装的顶部气密封口。每张基膜均具有朝向另一面的肉接触/密封表面，从而在密封时，密封表面相互面对。所述成形料膜通过输送链向前转位，并且预先封口的包装随机械转位将上面的非成形料膜与底部料膜拉到一起。

在包装过程中的第一步是在成形料膜中形成产品腔。成腔过程分为三步：转位-加热-成形。在一个产品腔被形成的同时，用于形成下一个腔的料膜在袋-形成膜头上转位前被预热。为了完成该步骤，所

述成形料膜通过借助于真空压到接触型加热器上加热到 70-80℃。然后成形料膜通过使用压缩空气或真空或两者来成形。压缩空气将加热的膜从上面推入到模腔中，而真空压力将所述膜在模头内拉成形。一个模塞被用于帮助加热的膜移动进入模腔。

- 5 成形后，输送链将空袋送到装料站，在那里将产品用手或用泵装入空腔。然后输送链将包装产品送到真空密封站。

密封过程是一系列同时进行或稍有重叠的操作。一旦顶端膜出现在装填腔上，密封室就关闭。包装空气从顶部和底部膜之间排出。

- 10 上室即盖使用设置在 302-338°F 的加热密封板，将非成形料膜和成形料膜一起封合。

- 15 在密封模中的真空平衡了室压力并且确保在产品 and 成形料膜之间没有带入空气。此时，没有空气的密封隔膜被充入压缩空气。这使得加热的密封板压到上膜上，压制了在封口板和 T-橡胶密封圈之间的两个膜的可热封表面。密封板的热和压力引起所述膜的两个表面
20 粘合一起，将产品密封在一个真空环境中。在密封后的约 0.4-0.5 秒将上室和下室排空，使得顶部膜和底部膜平贴于产品上。此时，将密封隔膜抽空并将密封板向后上方移动。外部空气冲入室中。当空气压力平衡时，可将模底移下，让所述包装移出密封站。

- 20 然后将密封包装借助花样切刀系统与所述料膜分离。所述包装被送过一个热水(205°F)收缩烘道。将所述包装置于架上并且在一个高湿度炉中蒸煮。然后将产品冷却并可供装运或供进一步加工，包括剥离产品包装。

- 25 用于制备按照本发明的多层膜的聚合物组分也可包括适量的正常包括于这种组合物中的其它添加剂。这些添加剂包括如同膜袋领域技术人员已知的滑爽剂诸如滑石、抗氧化剂、填料、颜料和染料、
辐射稳定剂、抗静电剂、高弹体等添加剂。

尽管可用于本发明的膜不总是需要被照射，但是至少在一种优选的实施方案中，所述膜被照射。在所述照射处理中，所述膜被进行

高能照射处理，诸如电晕放电、等离子体、火焰、紫外线、X-射线、 γ -射线、 β -射线和高能电子处理，它可改变所述膜的表面和/或诱使经照射的材料的分子间交联。聚合物膜的照射公开于通过引用全文并入本文的 BORNSTEIN 等人的美国专利 4064296 中，BORNSTEIN 等人公开了离子化照射在膜中存在的聚合物交联中的用途。

正如为本领域技术人员所熟知，此中照射剂量以照射单位“拉德(RAD)”表示，一百万拉德(也被称为兆拉德)被表示为“MR”，照射剂量也可用照射单位千格雷(kGy)表示，10 千格雷表示 1MR。为了产生交联，将所述聚合物用适合照射剂量的高能电子处理，优选使用电子加速器，剂量水平通过标准剂量测量法测定。适合的高能电子的照射剂量范围高达约 16-166 kGy、更优选为约 30-139 kGy、更加优选为 50-100 kGy。优选照射通过一台电子加速器进行并且剂量水平通过标准剂量测量法测定。但是，也可使用其它加速器例如 Vander Graff 或共振变压器。因为可以使用任何离子化照射，所以所述照射并不限于来自加速器的电子。优选的照射量取决于所述膜和其用途。

此中所用的短语“电晕处理”和“电晕放电处理”是指将热塑性材料诸如聚烯烃的表面进行电晕放电处理，即气体诸如空气在近膜表面处离子化，所述离子化通过经过附近电极的高压引发并引起膜表面氧化和其它变化诸如表面粗糙。此中所用的术语“电晕处理”也指所有形式的等离子处理。

聚合材料的电晕处理公开于此中通过引用全文并入本文的 1978 年 10 月 17 日授权的 BONET 的美国专利 4120716 中。BONET 公开了经电晕处理氧化聚乙烯表面而改善的聚乙烯表面的粘合性能。也通过引用全文并入本文的 HOFFMAN 的美国专利 4879430 公开了电晕放电在处理用于肉的带包装蒸煮的塑料料膜中的用途，所述料膜内表面的电晕处理将肉的粘合提高为肉对蛋白质材料的粘合。

按照本发明的包装产品包括牛肉、火鸡、猪肉、鱼和肉代用品。

本发明将通过下列实施例说明，这些实施例提供了代表性的目的而并不构成对本发明范围的限制。除非另有说明，所有百分比、份等均以重量计。

1 号膜的制备

- 5 通过上面所述和图 1 所示的共挤压方法制备一种 5-3/4”宽(平折尺寸)称之为“带”的管，其中所述膜横截面(从管的内部到外部)如下：

表 1

层功能和排列	层组成	层厚度(尔)
密封层	70 % LLDPE#1 和 30 % EAA#1 的共混物	3.2
强度层	80 % EVA#1 和 20 % HDPE#1 的共混物	3.5
结合层	酸酐接枝的 LLDPE#2	0.9
不透氧层	100 % EVOH	1.0
强度和防湿层	50 % 尼龙#1 和 50 % 尼龙#2 的共混物	1.7
结合层	酸酐接枝的 LLDPE#2	1.6
强度和均衡层	70 % EVA#1 和 30 % EAA#1 的共混物	3.1
外层	LLDPE#1	2.8

其中：

- 10 LLDPE#1 是购自 Dow Plastics, of Freeport, Texas 的 DOWLEX® 2244A 线型低密度聚乙烯；

EAA#1 是购自 Dow Plastics, of Freeport, Texas 的 PRIMARCOR® 1410 乙烯/丙烯酸共聚物。这种共聚物具有 9.5 % (重量) 的丙烯酸含量和 1.5 的熔体指数；

- 15 EVA#1 是购自 Chevron Chemical Company, of Houston, Texas 的 PE 5269T™ 乙烯乙酸乙烯酯共聚物；

HDPE#1 是购自 Solvay Polymers, Inc., Deer Park, Texas 的 FORTIFLEX® J60-500C-147 高密度聚乙烯；

LLDPE#2 是购自 Morton International, of Chicago, Illinois 的

TYMOR® 1203 在其上接枝了酸酐官能度的线型低密度聚乙烯;

EVOH 是购自 Eval Company of America, of Lisle, Illinois 的
EVAL® LC-E 105A 聚合乙烯乙烯醇;

5 尼龙#1 是购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey 的
ULTRAMID® B4 聚酰胺 6;

尼龙#2 是购自 EMS-American Grilon Inc., of Sumter, S. C. 的
GRILON® CF6S 聚酰胺 6/12;

所有这些树脂在 380-500°F 之间被共挤压, 模头被加热到约
420°F。挤压出的带用水冷却并被平折, 在平折形式下平折宽度为 5-
10 3/4 英寸。然后将所述带通过电子交联设备的扫描束, 总共接收约 64
千格雷(kGy)的通量。照射后, 将平折的带通过热水(约 206-210°F)约
20 秒钟。经加热的带被吹胀成膜泡并且取向成为具有 16-1/2 英寸的
平折宽度和约 2.4 密尔总厚度的膜管。所述膜泡是稳定的并且所述膜
具有良好的光学性质和外观。将所述膜管浸泡于 185°F 的热水中约 10
15 分钟后, 即使用 ASTM 方法 D2732-83, 测得在纵向所述膜管具有约
20% 的自由收缩以及在横向具有约 30% 的自由收缩。将得到的膜管
切割成膜。

2 号膜的制备

切割通过图 1 的方法制备的膜管制成 2.4 密尔的膜, 所述膜管具
20 有下列结构:

表 2

层功能和排列	层组成	层厚度(尔)
内层和密封层	50% 尼龙#3 和 50% 尼龙#2 的共混物	0.48
填充层	80% EVA#1 和 20% EAO#1 的共混物	0.50
结合层	酸酐接枝的 LLDPE#2	0.15
不透氧层	EVOH	0.15
结合层	酸酐接枝的 LLDPE#2	0.15
耐用和填充层	80% EVA#1 和 20% LLDPE#3 的共混物	0.97

尼龙#3 是购自 Huls America, Inc., of Piscataway, N. J.的
VESTAMID™ Z7319 聚酰胺 12;

LLDPE#3 是购自 Dow Plastics, of Freeport, Texas 的 DOWLEX®
2045.03 线型低密度聚乙烯;

5 EAO#1 是购自 Exxon Chemical Company, of Baytown, Texas 的
EXACT 4011™均相乙烯/α-烯烃共聚物;

其它所用的每种树脂均和上面 1 号膜中相同。

涂料制剂 1 号的制备

该实施例演示了典型涂料制剂的制备、膜涂层方法、用于制备膜
10 袋的所述膜的背部封合和用于将颜色从膜袋转移到肉上的所述肉的
蒸煮。所述涂料制剂按照下列方法制备:

	液态熏制剂#1	33.3 克
	羟丙基淀粉#1	35 克
	焦糖#1	98 克
15	甘油#1	3.5 克
	水	85.7 克

羟丙基淀粉#1 是购自 Grain Processing Corporation, of Muscatine,
Iowa 的 PURE COTE™ B790 羟丙基淀粉;

液态熏制剂#1 是购自 Red Arrow Products Co., Inc., of Manitowoc,
20 WI、具有约 2.4 的 pH 的 Charsol Select® 24 液态熏制液;

焦糖#1 是购自 D. D. Williamson and Company, Inc., of Louisville,
Kentucky 的 Caramel 252™;

将羟丙基淀粉#1 缓慢加入到搅拌的液态熏制剂 # 1 和水的溶液
中, 同时将该溶液加热到约 150°F 的温度。然后将搅拌混合物的温度
25 维持在约 150°F 约 1/2 小时, 然后所述混合物的粘度因为羟丙基淀粉
的水解而显著下降。然后将混合物冷却到室温, 将焦糖#1 和甘油#1
加入到混合物中。

实施例 1

(涂层膜 1A: 涂层、背部封合、供料、密封、蒸煮和颜色转移)

将涂料制剂 1 号用于涂布 1 号膜。在涂层处理前, 将所述膜在食品接触面(即包括 70 % LLDPE#1 和 30 % EAA#1 的那层)上用电晕处理。使用凹槽辊施加涂料, 以至沿所述膜的每条纵向边约一英寸保持不被涂层。然后将得到的涂层膜在一面上滑动从而完全移除所述膜的一个未涂层边缘部分。保持涂层的膜(具有一个未涂层的边区)纵向折叠, 即沿着其长度方向折叠而大致成鞋形, 以间断即半连续的方式将对面的边通过在所述搭接处上纵向热封合而被接合形成一个搭接封口(常被称为背部封合)。背部封合的结果是对于搭接处来说, 所述膜的未涂层部分为得到的背部封合膜袋的外表面。进行封合后得到的袋管在其内表面几乎没有未涂层区域。然后将所述膜袋置于一抽褶管上, 夹住一端并从开口端装入未蒸煮的火鸡, 接着夹住和截断另一端。

使用火鸡胸脯肉泥进行添加剂(即焦糖和液态熏制剂)转移评价。往 40 磅(lb.)切丁或绞细的肉中加入下列物质:

22.6 磅水,

1.3 磅盐,

1.3 磅角叉菜胶,

0.3 磅多磷酸钠, 和

1.0 磅淀粉。

将肉和加入的组分在 4℃ 下在真空搅拌机中混合至少 45 分钟。使用机械活塞灌装机将肉泥装入到背部封合的膜袋中并用购自 Tipper Tie Inc., of Apex, North Carolina 的一台 Tipper Clipper®机封口。这种经装填和束口后的膜袋(即短肠)一般具有 23-25 厘米的周长和 20-40 厘米的长度。

然后将所述肉在高湿度环境中蒸煮几个小时, 即开始为 145°F, 结束为 170°F。冷却后评价肉的颜色转移。从肉剥离掉所述膜后, 没

有肉被剥离，出汁的水平非常低，并且发现所述颜色已经完全转移到肉上。

5 产品评价包括颜色转移的均匀性、出汁损失、形成凝胶和颜色涂抹迹。出汁损失通过在蒸煮并冷却到约 3℃后称取肠重、除去膜袋并且擦抹膜袋和肉表面以除去游离水分并然后称取肉加膜袋的重量来测量。两个重量差就是蒸煮时产品的出汁损失重量。颜色转移的均匀性、形成凝胶和颜色涂抹通过主观观察。出乎意料并令人惊异：(a) 在抽褶过程中涂层保持紧密；(b)添加剂(液态熏制剂和焦糖)在熟肉表面的分布均匀(没有斑点，也没有涂抹迹)，和(c)所述膜清洁并且极少的出汁，没有被高度上色。

实施例 2

涂层膜 1B: 涂层、背部封合、供料、密封、蒸煮和颜色转移

15 1 号膜另一面的涂层证明了所述涂布可以在 100 % LLDPE 表面进行。将 1 号膜的 100 % LLDPE 表面通过上述的方法进行电晕处理和涂布。然后将获得的涂层膜如上所述的那样背部封合，得到具有在其内表面的涂层的背部封合膜袋。

20 按照实施例 1 制备包装产品，肉也按实施例 1 所述蒸煮。出乎意料并令人惊异：(a)在抽褶过程中涂层保持紧密；(b)添加剂(液态熏制剂和焦糖)在熟肉表面的分布均匀(没有斑点，也没有涂抹迹)，和(c)所述膜清洁并且极少的出汁，没有被高度上色。

实施例 3

(膜涂层、背部封合、供料、密封、蒸煮和颜色转移)

25 膜 2 的涂层证明了所述涂布可在极性表面诸如聚酰胺上进行。在涂布前，将包括 50 % 尼龙#1 和 50 % 尼龙#2 的外层进行电晕处理。2 号膜的涂层按照有关 1 号膜涂层的通述方式进行。所述涂料被施加到已经被电晕处理的外表面。然后将得到的涂层膜如上所述背部封

合，得到一种搭接密封的背部封合膜袋。然后将这种背部封合的膜袋在一端夹住并从开口端装入未蒸煮的火鸡，再夹住。然后将肉在 145-170°F 的高湿度环境下蒸煮几个小时。冷却后评价肉的颜色转移。从肉剥离掉所述膜后，发现所述颜色已经完全转移到肉上。出乎意料并令人惊异：(a)在抽褶过程中涂层保持紧密；(b)添加剂(液态熏制剂和焦糖)在熟肉表面的分布均匀(没有斑点，也没有涂抹迹)，和(c)所述膜清洁并且极少的出汁，没有被高度上色。

由此，在实施例 1、2 和 3 的每一个中，证明了膜 1 的两面和膜 2 的聚酰胺面均可成功地涂层和颜色转移。更具体地说，现已证明使用非极性外膜表面诸如 LLDPE 的外层以及较大极性的外膜表面诸如聚酰胺的外层可获得成功的涂层和颜色转移。

实施例 4

电晕处理可改善涂层膜的性能

在某些情况下电晕处理可改善添加剂从涂层膜到食品诸如肉的成功转移。在膜 1 中，将含 70 % LLDPE#1 和 30 % EAA#1 的层进行电晕处理，然后按照上述涂层膜 1A 的方式涂布所述膜。测试几种不同的 1 号膜样品，每种具有不同的电晕处理水平。使用 Enercon Treater(型号 SS2542)电晕处理机电晕处理所述膜，功率设定在 1.0、1.75、2.75 和 3.5 kW(千瓦)。每种膜以每分钟 100 英尺的速度通过所述机器。经处理的膜按照上面膜 1A 中所述涂层并且测试颜色转移。除了在 1 kW 功率处理的膜外，所有膜的颜色转移均是优良的。观察到采用 1 kW 电晕处理器功率处理的膜制备的膜袋在肉装填过程中稍有颜色擦除。这种在 1 kW 下处理的膜的颜色擦除被认为在某种程度上是不利的，因为颜色的擦除使得肉眼可见在食品是颜色的不均匀分布。但是，在 1.0 kW 以上功率下处理的膜没有可见的颜色擦除。这个结果是令人惊异和出乎意料的。

实施例 5

(通过使用低焦油液态熏制剂防止膜粘连)

现已发现具有低焦油含量的液态熏制剂的选择降低了涂层膜粘连的可能性，即邻接的膜在膜辊上缠绕而相互粘连。除了选用一种低焦油液态熏制剂即购自 Red Arrow Products Co. Inc., of Manitowoc, WI 的 Special A 液态熏制剂代替含 Charsol Select® 24 液态熏制剂的制剂外，按上面实施例 1 中所述用符合 1 号涂层制剂的涂层制剂涂布 1 号膜。通过类似于 ASTM 3354-方法 B(全文通过引用并入本文)的方法，使用一台 Kayeness™ 粘连仪评价获得的涂层膜的情况。测试前将样品切割和分层并置于一块重 32 磅的平板下约 100 小时。测试在纵向进行。最大负荷为 212.8 克。具 Charsol Select® 24 液态熏制剂的样品没有在满负荷(即 212.8 克)下分离，而这种在相同条件下涂层的聚低焦油熏制剂的样品在 119 克的负荷下分离。其结果令人惊异和出乎意料。这样，优选所述液态熏制剂的焦油水平为 0-2 %、更优选为 0-1 %、更加优选为 0-0.5 %。

实施例 6

(导致粘连降低的含羟丙基淀粉和血纤维蛋白原的涂料制剂)

现已发现含血纤维蛋白原的涂料制剂也降低了涂层膜粘连的可能性。所述血纤维蛋白原是从牛血的 FIBERMIX 分离成分的血纤维蛋白原组分，购自 FNA Foods, of Calgary, Alberta, Canada。除了用血纤维蛋白原代替一半的 PURE COTE™ 羟丙基淀粉外，用类似于 1 号涂料制剂的涂料制剂涂布 1 号膜。另外，所述涂布按上述涂层膜 1A 粘连进行。使用上述方法测试粘连。样品在 13 克重时分离，即粘连程度大大低于施加到上述任何一种测试膜的重量。该结果令人惊异和出乎意料。

实施例 7

(通过改变蒸煮方法减少出汁损失)

该实施例证明了出现的出汁损失(使用涂有颜色转移剂{液态熏制剂和焦糖}和 PURE COTETM羟丙基淀粉, 即按照本发明)可通过改变常规的蒸煮方法降低。一般在工业上用于蒸煮在膜管或膜袋中的火鸡肉泥的常规蒸煮方法是梯度法, 开始约 145°F, 结束时的蒸煮温度为约 170°F, 时间约 2-10 小时。使用如同实施例 1 的涂层膜, 发现通过最初将火鸡肉泥在 190°F 蒸煮 12 分钟后再使用上述的常规蒸煮步骤蒸煮可降低出汁损失。就在下面的表 3 中, 显示了这种“增量(spike)-蒸煮”方法影响的结果。在表 3 中显示了以 2 分钟间隔直到 12 分钟的在 190°F 下进行的开始 12 分钟蒸煮中所见到的出汁损失。从表 3 的结果可见, 通过将肉在 190°F 预蒸煮 12 分钟可将出汁损失从 1.39% 降低到 0.13%。火鸡肉泥预蒸煮的时间越短, 获得的出汁损失降低量越少。

表 3

(在 190°F 预热对颜色转移膜袋的出汁损失的影响)

处理时间, 于 190°C	出汁损失(%)	蒸煮深度(mm)
没有涂层		
0 分钟	0.13	0
涂层		
0 分钟	1.39	0
2 分钟	0.36	2
4 分钟	0.36	4
6 分钟	0.48	5
8 分钟	0.25	6
10 分钟	0.22	7
12 分钟	0.13	8

实施例 8

(出汁损失取决于未蒸煮肉的性质)

也已发现出汁损失也取决于未蒸煮肉的性质。例如，将上面蒸煮增量实施例(实施例 7)中所用的火鸡肉泥用火鸡肩肉代替。但是，使用未蒸煮的火鸡肉泥代替火鸡肩肉进行类似的颜色转移处理。火鸡肉泥具有更大的可用于提取肌原纤维蛋白质的表面积，产生更大的水结合能力。涂料制剂类似于在上面的增量-蒸煮实施例中所用的制剂，蒸煮时间包括在 190°F 下 10 分钟的蒸煮增量。然而，0.02-0.04 % 的出汁损失代替了在上面的实施例 7 增量蒸煮中使用火鸡肉泥时可见的 0.22 %。由此发现出汁的量反比于肉产品的表面积。

实施例 9

(在涂料组合物中血纤维蛋白原的存在减少了出汁)

现已发现在涂料制剂中血纤维蛋白原的存在减少了出汁量，没有必要使用如上所述的增量加热方法。通过上述方法制备含血纤维蛋白原的涂料制剂，并然后用于涂布 1 号膜。就是说，除了一半的 PURE COTE™羟丙基淀粉用血纤维蛋白原代替外，用类似于 1 号涂料制剂的涂料制剂涂布 1 号膜。此外，涂布按上述涂层膜 1A 进行。获得的涂层膜用于包装火鸡肉泥产品，将包装产品蒸煮并评价出汁情况。尽管没有使用加热增量，发现出汁损失只有 0.16 %。这个结果是令人惊异和出乎意料的。参见表 1，其指示在没有血纤维蛋白原的情况下出汁损失为约 1.39 %。此外，这也可能指示通过预热减少出汁损失程度的机制与通过在涂料制剂中加入血纤维蛋白原引起出汁量减少的机制可能是非常相似的。就是说，可能是热增量蒸煮方法本身或是涂料介质中血纤维蛋白原的存在提供了血纤维蛋白原和肌原纤维蛋白质之间的相互反应而在肉产品表面产生蛋白质皮层。这种皮层可能在蒸煮处理的早期形成，阻延了来自肉共混物的水的迁移。

实施例 10

也已经发现通过首先用包括粘合剂、交联剂和添加剂的第一种涂料涂布热塑性膜后再用例如大豆蛋白质单离体的第二种涂料涂布在第一种涂层上也降低了出汁的水平。这是一项重要的特征，因为特别对火腿产品来说，在现有工业熏制处理时出汁水平范围为约 10-12 %。通过在第一涂层上面使用第二涂层即“覆盖涂层”，火腿出汁水平可从例如约 10-12 % 出汁损失降低到约 2 % 的出汁损失。注意，如同实施例 9 一样，出汁可在没有覆盖涂层的存在下通过提供粘合剂的共混物例如 PURE COTE™羟丙基淀粉和大豆蛋白质单离体的 50:50 共混物来减少。

就在下面的表 4 显示了在包括粘合剂、添加剂和交联剂的第一膜层上提供包括 100 % 大豆蛋白质单离体或 PURE COTE™羟丙基淀粉和大豆蛋白质单离体的 50:50 共混物的覆盖涂层的出汁降低效果。将所述膜用于火腿肉泥的包装和蒸煮。正如例如在样品 1 和样品 2 中可见，在用大豆蛋白质单离体的覆盖涂层上出汁水平从 8.7 % 下降到 1.0 %。同样，如同在样品 3 和样品 4 中可见，在用大豆蛋白质单离体和 PURE COTE™羟丙基淀粉的 50:50 共混物的覆盖涂层上，出汁水平从 6.6 % 降低到 2.8 %。

表 4

分段并形成火腿的测试结果

样品 编号	涂料制剂/覆盖涂料制剂	出汁损失 (重量%)
1	涂料制剂: 粘合剂: PURE COTE™(25%固体) 熏制剂: Charsol LFB Special A 液态熏制剂 着色剂: Williamson 252 焦糖 覆盖涂层: 无	8.7
2	涂料制剂: 和样品 1 相同 覆盖涂层制剂: 35:10(重量比)大豆蛋白质单离 体加 PURE COTE™水共混物	1.0
3	涂料制剂: 粘合剂: PURE COTE™(25%固体) 熏制剂: Charsol LFB Special A 液态熏制剂 着色剂: Warner Jenkins 焦糖 覆盖涂层: 无	6.6
4	涂料制剂: 粘合剂: 35:10(重量比)大豆蛋白质单离体加 PURE COTE™水共混物 熏制剂: Charsol LFB Special A 液态熏制剂 着色剂: Warner Jenkins 焦糖 覆盖涂层: 无	2.8

标准斑点试验

执行上述实施例 1 的步骤。然后在 180°F 下、在高湿度环境中将火鸡肉泥蒸煮几个小时。冷却后,评价所述煮熟的肠的颜色转移。在剥离和评价颜色均匀性前将样品进行灰度(the Gray Scale)测量。

5 将煮熟的火鸡肉肠用彩色 CCD(电荷耦合装置)摄像机照相。摄像机被安装在离柜子底部上方 50 厘米处的箱子里,所述柜子也盛有含被拍摄的浸于水中的肉肠的水桶。一排两盏 15W 荧光灯被安装在所述柜子里的每一面,使得光以约 45 度角照射在目标上。所述火鸡肉肠被浸在一桶水中供摄像以降低来自光源的眩光。使用图像锁定板
10 和图像分析(IA)软件(IP Lab Spectrum P, Signal Analytics Corporation, Vienna, VA)捕捉图像。

为了进行图像处理和数据分析,使用所述 IA 软件将锁定的彩色照片转变成灰度图像。选择能包括最大量产品的目标长方形区(ROI)(约为所述肉肠一面的表面积的三分之一,具有约 8.5-9 英寸的
15 周长和约 10-11 英寸的长度)并使用所述软件的分析性能分析象素(pixel)值的平均值和标准偏差。平均值是简单的图像“灰度”的平均值,没有特别意义。而标准偏差是非常重要的,因为它是图像中“灰度”均匀度的指标,因此也是肉肠表面上颜色差异(即斑点)程度的指标。

用于测得图像灰度的装置如下:灯: Phillips Softone™ F15T8/SF, 20 购自 Phillips Lighting Co., of Somerset, N. J.; 灯罩: Model XX-15L, UVP Inc., San Gabriel, CA; 照相机: COHU Model 2222-1040/AL07, 购自 COHU, Inc., San Diego, CA(照相机设定在 F=1.25 和 C=12); 图像锁定板: SCION CG-7, 购自 Scion Corporation, Frederick, MD; 计算机: Power Computing, Power Base 180[现在归属于 Apple Computer, Inc.,
25 Cupertino, CA.(并且使用 Mac Operating System 7.5.5)]; 图像软件: IP Lab Spectrum P, Signal Analytics Corp., Vienna, VA。

图 7 提供了进行肉肠成相的设备的图示说明。在图 7 中,灯 98 照射到浸在开口水箱 104 中的水 102 中的肉肠 100(含有熟肉制品)上

表面。照相机 106 用于记录肉肠的图像,其数据用于计算指示肉肠 100 表面斑点程度的标准偏差。灯 98 的相互距离约 19 英寸。照相机 106 到肉肠 100 的上表面的距离约 14 英寸。灯 98 大概离肉肠 100 的表面约 10 英寸。

- 5 制备几种不同的类似于 1 号涂料制剂(上面所述)的涂料制剂,使用如上所述的图 7 中图示的装置测定。但是,在制剂中液态熏制剂的水平分成 $0\times$ 、 $0.25\times$ 、 $0.5\times$ 、 $1.0\times$ 和 $2.0\times$ 的几个倍数档次,而在涂料制剂中的所有其它组分的量保持不变,即与上述的 1 号涂料制剂相同。按照上述的标准斑点试验方法将涂层膜用于包装肉肠,
- 10 其结果列于下面的表 5 中。在每种肉肠中,取三个不同面积进行斑点评价,总共约为肉肠总表面积的 95%,每种样品的三个结果的平均值列在最右一栏中。

表 5

样品 编号	液态熏制 剂倍数	象素面积 (平方象素)	平均象 素值	标准 偏差	平均标 准偏差
1-1	0	90531	92.85	23.52	
1-2	0	96000	92.78	25.36	23.3
1-3	0	83825	96.98	21.0	
2-1	0.25	94842	96.57	18.11	
2-2	0.25	91298	96.65	18.22	17.59
2-3	0.25	89094	105.02	16.44	
3-1	0.5	96758	98.94	18.09	
3-2	0.5	97034	98.19	19.1	18.55
3-3	0.5	91776	104.7	18.45	
4-1	1	87200	94.72	12.86	
4-2	1	92904	99.98	12.14	12.56
4-3	1	79514	96.01	12.67	
5-1	2	95800	94.58	13.85	
5-2	2	86400	101.67	15.72	13.44
5-3	2	93405	90.67	10.76	

正如通过将上面的平均标准偏差数值以及在图 7、8 和 9 中的照片图像进行相关处理可以看到的，斑点越多，平均标准偏差越高，斑点越少，平均标准偏差越低。令人惊异的是，当液态熏制剂量增加到 1 的液态熏制剂倍数时，粘合剂、焦糖和液态熏制剂的组合物产生了减少的斑点。对于约 1.0 和更高的液态熏制剂倍数来说，平均标准偏差变得水平，这个区域是作为减少斑点的交联剂的液态熏制剂最大效果的区域。

图 8、9 和 10 是说明不同肉肠的照片，每张照片具有相互不同的斑点程度。除了根据从肉肠获得的不同象素值的标准偏差表达颜色差异的上述定量测试外，也进行定性评价。在 1 到 3 的等级中，3 代表斑点不合需要的高的程度，1 代表低度的斑点或没有可见的斑点，图 8 所示的肉肠显示出具有 3 的斑点水平。图 9 的肉肠显示出具有 2.5 的斑点水平，图 10 的肉肠显示出具有 1 的斑点水平。进行如上所述的标准斑点试验时，按照本发明的膜显示出约 1 到 2.5 的斑点水平，更优选显示出约 1 到 2 的斑点水平。

没有被下面所述的理论限制，相信本发明的一个非常优选的实施方案如下操作。将热塑性膜用包括下列组分的含水涂料组合物涂布：(a)一种粘合剂，它是一种水解胶体(例如多糖)或一种蛋白质，以及(b)一种添加剂，(c)一种增塑剂，(d)一种交联剂，和(e)水。将该液体组合物涂布在所述热塑性膜上，由于在膜和粘合剂之间的极性相互作用，干燥后所述组合物粘合在所述膜上。此外，由于增塑剂的存在，干燥后的组合物变得更柔软。因为粘合剂和交联剂的特性，涂层形式的所述干燥的组合物是内聚的。涂层暴露于流动的高湿度肉产品下时，涂层因为其对所述膜的高粘合水平而保持与热塑性膜粘合。尽管本身快速水合将引起涂层对所述膜粘合力的损失，所述粘合剂以及交联剂的性质相信控制着涂层的水合速率。这种水合的受控速率容许例如膜袋灌装形成肉肠和未蒸煮的肉肠的临时存贮，而不会在开始蒸煮前涂料组分与所述膜脱粘合。但是，开始蒸煮后，涂料

形成一水合凝胶后转移到肉产品中。转移物包括粘合剂、添加剂和交联剂，它们经粘合剂和肉蛋白质特别是肌原纤维蛋白质之间形成的各种键粘合到肉产品上。在粘合剂和肌原纤维蛋白质之间的键合导致一皮层的形成，降低了肉出汁的能力。

- 5 尽管已经参照具体方法、材料和实施方案说明了本发明，但是应该指出本发明并不限于所公开的具体内容，所有与本权利要求表达的主题内容类似的内容均在本发明的范围内。

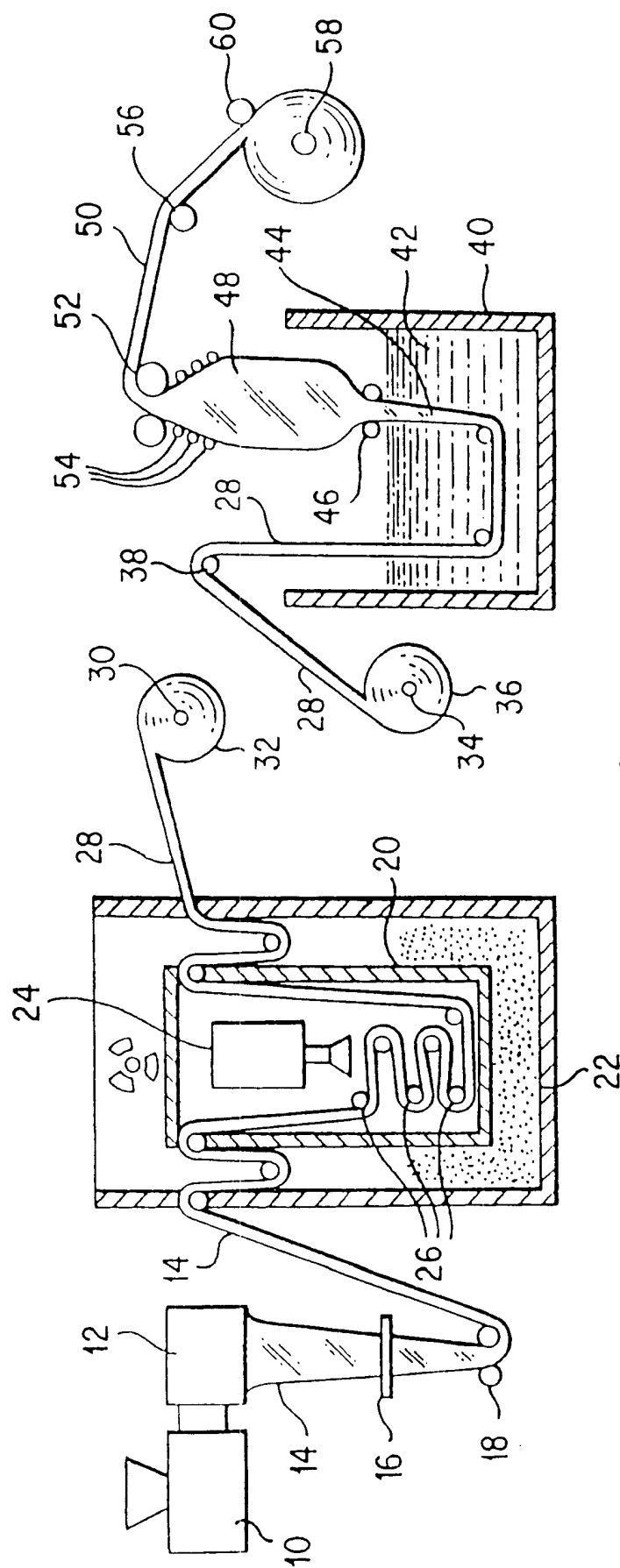


图 1

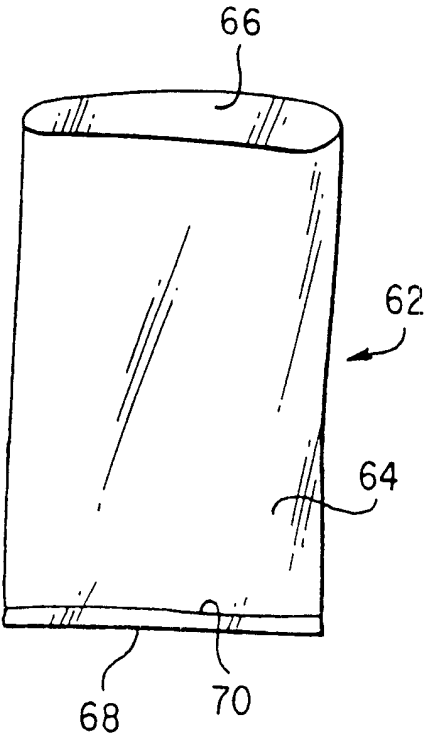


图 2

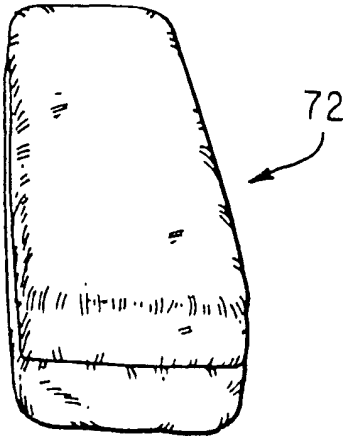


图 3

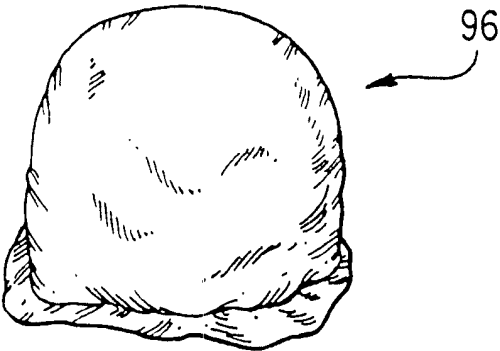


图 6

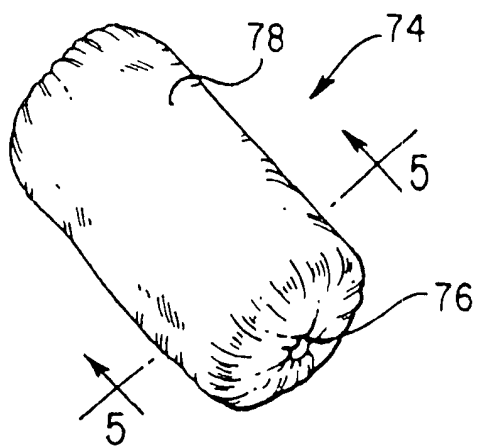


图 4

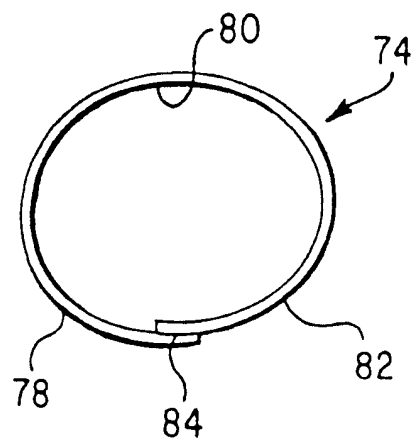


图 5A

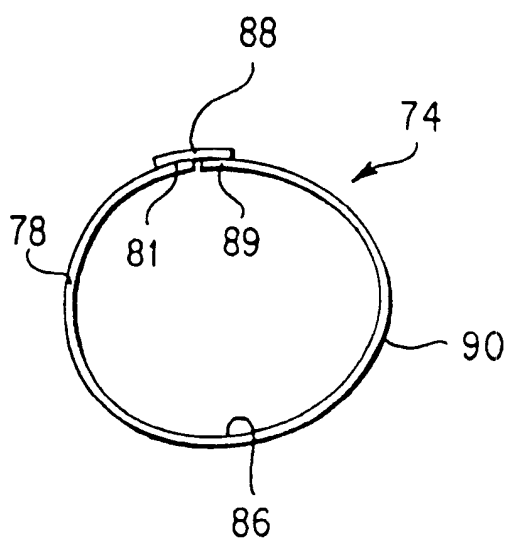


图 5B

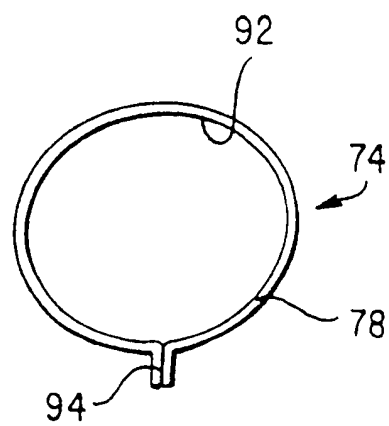


图 5C