(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2021 年 5 月 14 日 (14.05.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/088515 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 5/08 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 5/1545 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/114938

(22) 国际申请日: 2020 年 9 月 14 日 (14.09.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201911071294.6 2019年11月5日 (05.11.2019) CN

(71) 申请人: 江南大学(**JIANGNAN UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 刘晓丽 (**LIU, Xiaoli**); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。 夏文水 (**XIA, Wenshui**); 中国江苏省无锡市蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所（普通合伙）(**CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**); 中国江苏省苏州市吴中区石湖西路 188 号吴中万达广场A座苏州大学国家科技园 2303, Jiangsu 215000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) **Title:** CHITOSAN, KOJIC ACID AND CHLOROKOJIC ACID COMPOSITE BACTERIOSTATIC PRESERVATIVE FILM AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **发明名称**: 壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜及其制备方法

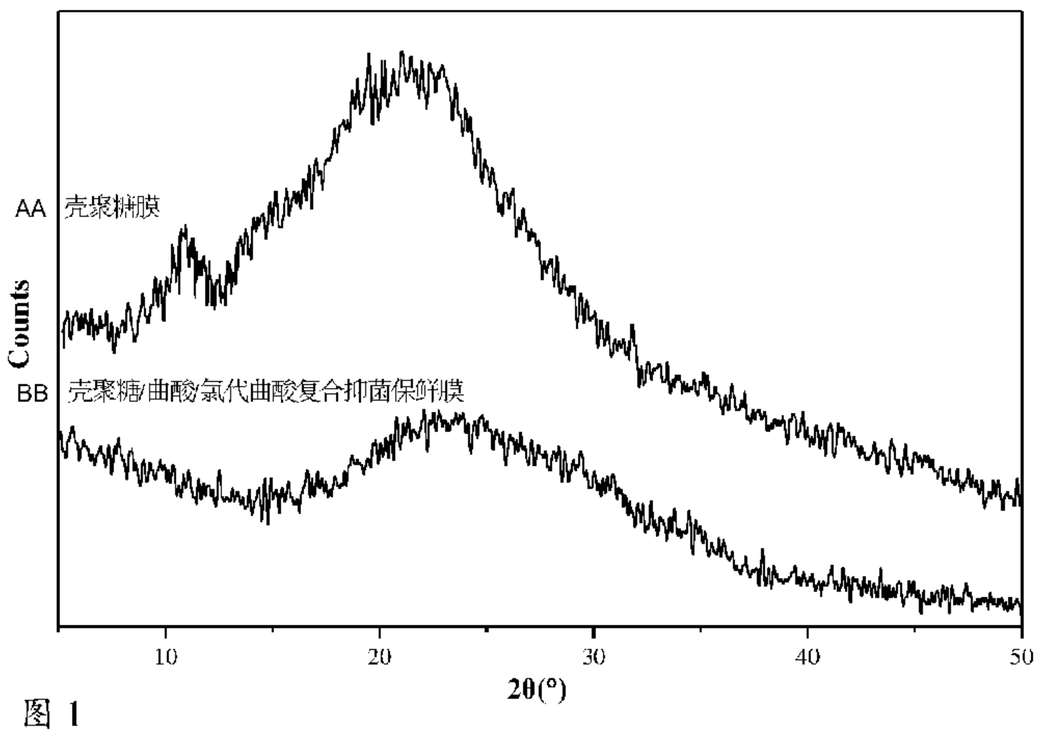


图 1

AA Chitosan film
BB Chitosan, kojic acid and chlorokojic acid composite bacteriostatic preservative film

(57) **Abstract:** Disclosed is a chitosan, kojic acid and chlorokojic acid composite bacteriostatic preservative film. The composite bacteriostatic preservative film at least comprises a first composite film and a second composite film stackingly disposed. The first composite film is a chitosan and kojic acid composite film, wherein the chitosan has a number-average molecular weight of 150 to 300 KDa and a degree of deacetylation equal to or greater than 90%. The second composite film is a chitosan and chlorokojic acid composite film, wherein the chitosan has a number-average molecular weight of 400 to 800 KDa and a degree of deacetylation equal to or greater than 85%. Further disclosed is a method for preparing the composite bacteriostatic preservative film. The chitosan, kojic acid and chlorokojic acid composite bacteriostatic preservative film according to the present invention has good film-forming and mechanical properties, a low water vapor permeability, and a good bacteriostatic activity, prevents a significant loss of food moisture content, and achieves excellent preservation of freshness.

[见续页]

WO 2021/088515 A1

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明公开了一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，所述复合抑菌保鲜膜至少包括层叠设置的第一复合膜和第二复合膜；其中，所述第一复合膜为壳聚糖与曲酸复合膜，且壳聚糖的数均分子量为150～300KDa，脱乙酰度≥90%；所述第二复合膜为壳聚糖与氯代曲酸复合膜，且壳聚糖的数均分子量为400～800KDa，脱乙酰度≥85%。本发明还公开了所述复合抑菌保鲜膜的制备方法。本发明的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，具有良好的成膜性和机械性能，有较低的水蒸气透过系数和良好的抑菌活性，可避免食品水分的大量流失和达到较好的保鲜效果。

壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及食品包装材料技术领域，具体涉及一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜及其制备方法。

背景技术

在日常生活中常用保鲜膜对被食物进行保鲜，目前最常用的大多是聚乙烯材质的保鲜膜，但因其难以降解，会带来严重的塑料废弃物污染问题，并且加热后还会分解出对人体有害物质等。对食物进行冷冻保鲜时，保鲜膜会冻粘在食物上无法清除，稍不注意会发生误食的情况，严重损害了食用者健康。因此，迫切需要使用其它环保和安全无害的材料来代替有害保鲜膜材料。

天然多糖因其来源丰富、同时具有生物降解性和生物相容性和安全无毒等特性已引起研究人员的广泛关注。壳聚糖是一种天然碱性多糖，具有很好的生物相容性和生物降解性，降解产物一般对人体无毒副作用，在体内不蓄积，无免疫原性，被广泛选择用作保鲜膜材料。壳聚糖还具有一定的抑菌作用，对细菌、霉菌、真菌、酵母菌具有明显的抑制作用。此外，壳聚糖还具有很好的成膜性，在适当的溶剂中，壳聚糖分子间可以交联成氢键，成膜性能良好，被视为开发新型天然抑菌保鲜膜的理想材料。

曲酸是由一些微生物如曲霉属真菌(*Aspergillus*)和醋杆菌属(*Acetobacter*)等经过好氧发酵产生的一种常见的弱酸性代谢产物。由于曲酸特有的类似苯邻二酚的结构，所以具有抗菌抗病毒、抗发炎、抗肿瘤、抗氧化等作用，且安全无毒，此外，曲酸还具有易溶于水、细菌无法利用、pH 适用范围广、热稳定性好，受热不易分解、对人体无刺激和食用安全等优点。氯代曲酸是曲酸的多功能骨

架经过衍生化后得到的具有较强抑菌活性的产物，它是进行亲核取代和亲电取代反应的良好的配体，因能螯合菌体细胞代谢所必需的金属阳离子而具有较强的抗细菌和抗真菌的作用。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜及其制备方法，克服了现有技术中壳聚糖膜自身较水蒸气阻隔性能和机械强度差的缺陷。

为了解决上述技术问题，本发明提供了一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，所述复合抑菌保鲜膜至少包括层叠设置的第一复合膜和第二复合膜；

其中，所述第一复合膜为壳聚糖与曲酸复合膜，且壳聚糖的数均分子量为150~300 KDa，脱乙酰度≥90%；所述第二复合膜为壳聚糖与氯代曲酸复合膜，且壳聚糖的数均分子量为400~800 KDa，脱乙酰度≥85%。

本发明中，数均分子量在150~300 KDa、400~800 KDa的壳聚糖具有较好的成膜性和抑菌活性，而脱乙酰度在85%以上的壳聚糖具有较多的活性氨基，能够和曲酸及氯代曲酸之间结合更紧密，使得所制备的复合膜具有较好的机械性能和水蒸气阻隔效果。

进一步地，所述第一复合膜中，曲酸的壳聚糖的质量比为0.05~0.15 : 0.5~1.2；所述第二复合膜中，氯代曲酸与壳聚糖的质量比为0.05~0.15 : 0.5~1.2。

进一步地，所述第一复合膜和/或第二复合膜中还包括增塑剂，所述增塑剂与壳聚糖的质量比为0.5~0.8 : 0.5~1.2。

进一步地，所述增塑剂选自甘油、山梨糖醇、聚乙二醇、硬脂酸中的至少一种。

本发明中，第一复合膜和第二复合膜的厚度可设置在几μm到几十μm之间，例如5~90μm。进一步地，所述第一复合膜的厚度为35.55~39.85μm，所述

第二复合膜的厚度为 36.68~41.06μm。

本发明中，所述复合抑菌保鲜膜可采用多种方法制备而成，包括但不限于流延膜、挤压成膜等。优选地，所述第一复合膜和/或第二复合膜为流延膜，具有生产效率高、复合膜的均匀性好、性能稳定的优点。

本发明另一方面提供了一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的制备方法，包括以下步骤：

配置壳聚糖/曲酸混合膜液和壳聚糖/氯代曲酸混合膜液；其中，壳聚糖/曲酸混合膜液中，壳聚糖的数均分子量为 150~300 KDa，脱乙酰度≥90%；壳聚糖/氯代曲酸混合膜液中，壳聚糖的数均分子量为 400~800 KDa，脱乙酰度≥85%；

将壳聚糖/曲酸混合膜液流延成膜，干燥；接着在其表面上将壳聚糖/氯代曲酸混合膜液流延成膜，干燥，即得所述壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜。

进一步地，所述壳聚糖/曲酸混合膜液的配置方法为：

将壳聚糖溶于浓度为 1%的乙酸溶液中，搅拌、超声至壳聚糖完全溶解，得到浓度为 5~12g/L 的壳聚糖溶液；按照增塑剂 ：壳聚糖=0.5~0.8 : 0.5~1.2 的比例向所述壳聚糖溶液中加入增塑剂，搅拌均匀，备用；

按照曲酸 ：壳聚糖=0.05~0.15 : 0.5~1.2 的比例，向上述溶液中加入曲酸，搅拌 30~60 min，搅拌速度为 400~800 r/min；超声分散 5~10 min，频率为 35~50 KHz；再静置 1~2h，真空减压脱泡 10~20 min，即得到所述壳聚糖/曲酸混合膜液。

进一步地，所述壳聚糖/氯代曲酸混合膜液的配置方法为：

将壳聚糖溶于浓度为 1%的乙酸溶液中，搅拌、超声至壳聚糖完全溶解，得到浓度为 5~12g/L 的壳聚糖溶液；按照增塑剂 ：壳聚糖=0.5~0.8 : 0.5~1.2 的比例向所述壳聚糖溶液中加入增塑剂，搅拌均匀，备用；

按照氯代曲酸 ：壳聚糖=0.05~0.15 : 0.5~1.2 的比例，向上述溶液中加入氯代曲酸，搅拌 45~90 min，搅拌速度为 800~1000 r/min；超声分散 10~15 min，频率为 35~50 KHz；再静置 1~2 h，真空减压脱泡 15~25 min，即得到所述壳聚糖/氯代曲酸混合膜液。

进一步地，所述增塑剂选自甘油、山梨糖醇、聚乙二醇、硬脂酸中的至少一种。

进一步地，流延成膜时，壳聚糖/氯代曲酸复合膜液的量多于壳聚糖/曲酸复合膜液，优选地，壳聚糖/氯代曲酸复合膜液与壳聚糖/曲酸复合膜液的用量比为 1~3 : 1，此时该复合膜具有较好的抑菌活性。当比例超过 3:1 时，膜的厚度较大，干燥时间较长，而 2:1 时的抑菌活性最高，膜的性能最好。

进一步地，壳聚糖/曲酸复合膜液的干燥条件为：干燥温度为 35~55℃，干燥时间为 1~2h；壳聚糖/氯代曲酸复合膜液的干燥条件为：干燥温度为 55~75℃，时间为 2~4h。本发明中，壳聚糖/曲酸复合膜液与壳聚糖/氯代曲酸复合膜液采用不同的干燥条件，其原因是：壳聚糖/曲酸复合膜液中，所用的壳聚糖数均分子量为 150~300 KDa，且混合膜液量较少，所需干燥温度较低，时间较短。而壳聚糖/氯代曲酸复合膜液中，所用的壳聚糖数均分子量为 400~800 KDa，黏度更大，同时混合膜液量较多，因此所需干燥温度较高，时间较长。

本发明的有益效果：

1. 本发明中利用同是天然生物防腐剂的壳聚糖和曲酸及其衍生物，壳聚糖是从虾蟹壳中提取出的一种天然碱性多糖，曲酸是由某些微生物好氧发酵产生的一种有机酸，食用安全。曲酸经衍生化后，可获得同样具有防腐特性的氯代曲酸。在常温下，曲酸和氯代曲酸分子单元上的 5-羟基-γ-吡喃酮基可以和壳聚糖分子中的活性氨基通过静电作用及氢键形成紧密结合的多层膜，从而加强了各组分之间的紧密程度，进一步改善了壳聚糖膜原有的力学性能和水蒸气阻隔性能。同时采用流延法来制备复合膜，具有生产效率高、复合膜的均匀性好、

性能稳定的优点。

2. 本发明的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，具有良好的成膜性和机械性能，有较低的水蒸气透过系数和良好的抑菌活性，可避免食品水分的大量流失和达到较好的保鲜效果。

3. 本发明的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，制备方法简单、快速，且没有添加任何有毒物质，绿色环保。

附图说明

图1是是对比例1所制备的壳聚糖膜和实施例1所制备的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的X射线衍射图谱。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明，以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施，但所举实施例不作为对本发明的限定。

实施例1

本实施例提供了一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其制备方法包括以下步骤：

1、壳聚糖1溶液的制备

将数均分子量为157 KDa，脱乙酰度为90%的壳聚糖0.5g溶于1%乙酸溶液中，在1000 r/min下搅拌1h后，在超声频率为35 KHz下超声1h至完全溶解，加入0.5g甘油，在搅拌速度为500 r/min下搅拌30 min，备用。

2、壳聚糖2溶液的制备

将数均分子量为495 KDa，脱乙酰度为85%的壳聚糖0.5g溶于1%乙酸溶液中，在1500 r/min下搅拌1.5h，在超声频率为40 KHz下超声1.5h至完全溶解，加入0.5g甘油，在搅拌速度为800 r/min下搅拌1h，备用。

3、壳聚糖1/曲酸混合膜液制备

将0.05g曲酸添加到壳聚糖1溶液中，在搅拌速度为400 r/min下，搅拌30 min，在频率为35 KHz下超声脱气5 min，静置1h后，真空减压脱泡10 min。

4、壳聚糖2/氯代曲酸混合膜液制备

将0.05g氯代曲酸添加到上述壳聚糖2溶液中，在搅拌速度为800 r/min下，搅拌45min，静置1h后，在频率为35KHz下超声脱泡10 min，静置1h后，真空减压脱泡15 min。

5、壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的制备

取6 mL壳聚糖1/曲酸混合膜液在10×20 cm^2玻璃板上流延成膜，在烘箱温度为35℃下干燥1h，之后在其表面加上12 mL壳聚糖2/氯代曲酸混合膜液，流延成膜，在烘箱温度为55℃下干燥2h，揭膜。即可得到壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜。

实施例2

本实施例提供了一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其制备方法包括以下步骤：

1、壳聚糖1溶液的制备

将数均分子量为198 KDa，脱乙酰度为92 %的壳聚糖0.8 g溶于1%乙酸溶液中，在1000 r/min下搅拌1h，在超声频率为35 KHz下超声1h至完全溶解，加入0.6g甘油，在搅拌速度为500 r/min下搅拌30 min，备用。

2、壳聚糖2溶液的制备

将数均分子量为525 KDa，脱乙酰度为90%的壳聚糖0.8g溶于1%乙酸溶液中，在1500 r/min下搅拌1.5h，在超声频率为40 KHz下超声1.5h至完全溶解，加入0.6g甘油，在搅拌速度为800 r/min下搅拌1h，备用。

3、壳聚糖1/曲酸混合膜液制备

将 0.08 g 曲酸添加到壳聚糖 1 溶液中，搅拌速度为 600 r/min，搅拌时间为 45 min，超声分散，频率为 40 KHz，时间为 8 min，静置 1.5 h，真空减压脱泡 15 min。

4、壳聚糖 2/氯代曲酸混合膜液制备

将 0.08g 氯代曲酸添加到上述壳聚糖 2 溶液中，在搅拌速度为 900 r/min 下，搅拌 60 min，在频率为 40KHz 下超声脱泡 12 min，静置 1.5h 后，真空减压脱泡 20 min。

5、壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的制备

取 6 mL 壳聚糖 1/曲酸混合膜液在 10×20 cm^2 玻璃板上流延成膜，在烘箱温度为 40℃下干燥 1.5h，之后在其表面加上 12 mL 壳聚糖 2/氯代曲酸混合膜液，流延成膜，在烘箱温度为 60℃下干燥 3h，揭膜。即可得到壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜。

实施例 3

本实施例提供了一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其制备方法包括以下步骤：

1、壳聚糖 1 溶液的制备

将数均分子量为 288 KDa，脱乙酰度为 95 %的壳聚糖 1.0 g 溶于 1%乙酸溶液中，在 1000 r/min 下搅拌 1h，在超声频率为 35 KHz 下超声 1h 至完全溶解，加入 0.8g 甘油，在搅拌速度为 500 r/min 下搅拌 30 min，备用。

2、壳聚糖 2 溶液的制备

将数均分子量为 789 KDa，脱乙酰度为 95%的壳聚糖 1.0 g 溶于 1%乙酸溶液中，在 1500 r/min 下搅拌 1.5h，在超声频率为 40 KHz 下超声 1.5h 至完全溶解，加入 0.8g 甘油，在搅拌速度为 800 r/min 下搅拌 1h，备用。

3、壳聚糖 1/曲酸混合膜液制备：

将 0.10 g 曲酸添加到壳聚糖 1 溶液中，搅拌速度为 800 r/min，搅拌时间为 60 min；超声分散，频率为 50KHz，时间为 10 min；静置 2 h，真空减压脱泡 20 min。

4、壳聚糖 2/氯代曲酸混合膜液制备

将 0.10g 氯代曲酸添加到上述壳聚糖 2 溶液中，在搅拌速度为 1000 r/min 下，搅拌 90 min；在频率为 50KHz 下超声脱泡 15 min，静置 2h 后，真空减压脱泡 25 min。

5、壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的制备

取 6 mL 壳聚糖 1/曲酸混合膜液在 10×20 cm^2 玻璃板上流延成膜，在烘箱温度为 50℃下干燥 2h，之后在其表面加上 12 mL 壳聚糖 2/氯代曲酸混合膜液，流延成膜，在烘箱温度为 70℃下干燥 4h，揭膜。即可得到壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜。

对比例 1

本对比例提供一种纯壳聚糖 1 抑菌保鲜膜，其制备方法包括以下步骤：

将数均分子量为 157 KDa，脱乙酰度为 90%的壳聚糖 0.5g 溶于 1%乙酸溶液中，在 1000 r/min 下搅拌 1h 后，在超声频率为 35 KHz 下超声 1h 至完全溶解，加入 0.5g 甘油，在搅拌速度为 500 r/min 下搅拌 30 min，然后将 18mL 壳聚糖 1 膜液倒在玻璃板上，流延成膜，将玻璃板放入 45℃烘箱中干燥 1h ，即可得到壳聚糖 1 抑菌保鲜膜。

对比例 2

本对比例提供一种纯壳聚糖 2 抑菌保鲜膜，其制备方法包括以下步骤：

将数均分子量为 495 KDa，脱乙酰度为 85%的壳聚糖 0.5 g 溶于 1%乙酸溶液中，在 1000 r/min 下搅拌 1h 后，在超声频率为 35 KHz 下超声 1h 至完全溶解，加入 0.5g 甘油，在搅拌速度为 800 r/min 下搅拌 1 h，然后将 18mL 壳聚糖 2 膜

液倒在玻璃板上，流延成膜，将玻璃板放入 60℃烘箱中干燥 2h ，即可得到壳聚糖 2 抑菌保鲜膜。

对比例 3

本对比例提供一种纯壳聚糖 1 和壳聚糖 2 抑菌复合保鲜膜，其制备方法包括以下步骤：

将数均分子量为 157 KDa，脱乙酰度为 90%的壳聚糖 0.5g 溶于 1%乙酸溶液中，在 1000 r/min 下搅拌 1h 后，在超声频率为 35 KHz 下超声 1h 至完全溶解，加入 0.5g 甘油，在搅拌速度为 500 r/min 下搅拌 30 min，备用。

将数均数均分子量为 495 KDa，脱乙酰度为 85%的壳聚糖 0.5 g 溶于 1%乙酸溶液中，在 1000 r/min 下搅拌 1h 后，在超声频率为 35 KHz 下超声 1h 至完全溶解，加入 0.6g 甘油，在搅拌速度为 800 r/min 下搅拌 1 h，备用。

将 9mL 壳聚糖 1 膜液和 9mL 壳聚糖 2 膜液倒在玻璃板上，流延成膜，将玻璃板放入 65℃烘箱中干燥 2h ，即可得到壳聚糖 1 和壳聚糖 2 复合抑菌保鲜膜。

对比例 4

本对比例提供一种壳聚糖 1/曲酸混合抑菌保鲜膜，其制备方法包括以下步骤：

将数均分子量为 157 KDa，脱乙酰度为 90%的壳聚糖 0.8 g 溶于 1%乙酸溶液中，在 1000 r/min 下搅拌 1h，在超声频率为 35 KHz 下超声 1h 至完全溶解，加入 0.6g 甘油，在搅拌速度为 500 r/min 下搅拌 30 min，备用。

再将 0.08 g 曲酸添加到壳聚糖 1 溶液中，搅拌速度为 600 r/min，搅拌时间为 45 min，超声分散，频率为 40 KHz，时间为 8 min，静置 1.5 h，真空减压脱泡 15 min，即可得壳聚糖 1/曲酸混合膜液。

然后将 18mL 壳聚糖 1/曲酸混合膜液倒在玻璃板上，流延成膜，将玻璃板

放入 50℃烘箱中干燥 1.5h ，即可得到壳聚糖 1/曲酸混合膜液抑菌保鲜膜。

对比例 5

本对比例提供一种壳聚糖 2/氯代曲酸混合抑菌保鲜膜，其制备方法包括以下步骤：

将数均分子量为 495 KDa，脱乙酰度为 85%的壳聚糖 0.8g 溶于 1%乙酸溶液中，在 1500 r/min 下搅拌 1.5h，在超声频率为 40 KHz 下超声 1.5h 至完全溶解，加入 0.6g 甘油，在搅拌速度为 800 r/min 下搅拌 1h，备用。

再将 0.08g 氯代曲酸添加到上述壳聚糖 2 溶液中，在搅拌速度为 900 r/min 下，搅拌 60 min，在频率为 40KHz 下超声脱泡 12 min，静置 1.5h 后，真空减压脱泡 20 min，即可得壳聚糖 2/氯代曲酸混合膜液。

然后将 18mL 壳聚糖 2/氯代曲酸混合膜液倒在玻璃板上，流延成膜，将玻璃板放入 70℃烘箱中干燥 2h ，即可得到壳聚糖 2/氯代曲酸混合膜液抑菌保鲜膜。

性能测试

1. 按照 GB13022-91《塑料薄膜拉伸性能实验方法》用万能试验机对膜的拉伸强度和断裂伸长率进行测定，膜的厚度用测厚仪测定。

（1）抗拉强度（TS）计算如公式 1 所示：

$$TS = F_{MAX}/(L \times W) \qquad \text{（公式 1）}$$

TS 表示抗拉强度（Mpa），Fmax 是膜断裂时所承受的最大拉力，L 表示膜的宽度，W 表示膜的厚度。

（2）断裂伸长率（EB%）计算如公式 2 所示：

$$EB\% = (L - L_0)/L_0 \qquad \text{（公式 2）}$$

L 表示膜的初始长度（mm），L0 表示膜拉伸之后的长度（mm）。

2. 按照 GB1307-88《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法-杯式法》对膜的水蒸气透过率进行测试。具体操作是，在透湿杯内加入干燥后的无水氯化钙，距离瓶口 5mm，瓶口用所制备的保鲜膜扎紧并用石蜡密封，将其置于底部盛有饱和氯化钠溶液干燥器内，每隔一定时间取出称量瓶称重，直到前后两次的质量增加量相差小于 5%时为止，称取三次，计算平均值，计算如公式 3 所示：

$$WVP = \Delta m \times d/(A \times \Delta t \times \Delta p) \qquad \text{（公式 3）}$$

其中，WVP 表示水蒸气透过系数[g•mm/(m^2•h•kPa)]；d 表示复合膜的厚度(mm)；Δm 表示稳定后的质量增加量（g）；A 表示剪取的膜的面积（m^2），Δt 表示每次测量间的时间间隔(h)，Δp 表示复合膜两侧固定的水蒸气压差（kPa），实验温度为 25℃，相对湿度保持 75%。

3. 膜的抑菌性能由平板菌落计数法测试。

取一定量的（10^6 CFU/mL）的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌悬液滴加在抗菌保鲜膜表面上，涂抹均匀后，置于 37±1℃的培养箱内培养 4h。然后将其浸泡在 PBS 缓冲液的离心管中，在 37±1℃恒温摇床上震荡 10 min 后，将细菌洗脱 PBS 缓冲液中稀释。吸取 60μL 稀释后的 PBS 缓冲液涂布到琼脂培养基平板上，37±1℃下培养 24h，每组重复 3 次。以未加保鲜膜的细菌悬液为对照组。

性能测试结果

表 1 对比例 1-5 和实施例 1-3 中所制备抑菌保鲜膜的膜厚度、机械性能和水蒸气透过系数

膜	膜厚度（μm）	TS(MPa)	EB(%)	WVP (g·mm/(m^2·h·kPa))
对比例 1	35.66±3.35	14.35±1.12	20.58±2.04	0.51±0.02
对比例 2	35.82±2.63	14.63±2.15	21.55±1.25	0.52±0.03
对比例 3	42.17±1.26	15.22±1.42	22.47±2.03	0.47±0.03
对比例 4	37.35±1.66	16.55±2.01	25.66±1.24	0.45±0.04

对比例 5	39.55±2.34	16.81±1.34	25.71±2.03	0.46±0.05
实施例 1	42.09±3.13	22.15±1.02	27.14±2.16	0.33±0.01
实施例 2	42.65±3.43	24.03±1.14	28.55±1.26	0.25±0.07
实施例 3	42.11±2.56	26.21±1.08	28.61±1.33	0.20±0.02

表 1 是对比例 1-5 和实施例 1-3 所制备的抑菌保鲜膜的膜厚度、机械性能和水蒸气透过系数。从表 1 可以看出，相比较于对比例 1-3 中未添加曲酸和氯代曲酸组，实施例 1-3 中，随着曲酸和氯代曲酸的增加，膜的抗拉强度和断裂伸长率逐渐增加，同时水透过系数逐渐降低。这是因为曲酸和氯代曲酸的加入，破坏了壳聚糖分子内和分子间的氢键作用，同时形成了新的氢键作用，使得膜的性能改变。

表 2 对比例 1-5 和实施例 1-3 中所制备抑菌保鲜膜的抑菌性能

膜		对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
大肠杆菌	抑制率（%）	35.21±3.35	36.14±1.25	45.55±1.04	57.27±2.15	59.18±1.26
金黄色葡萄球菌		24.12±2.22	25.65±1.85	38.55±2.31	50.21±3.01	52.18±1.17
膜		实施例 1	实施例 2	实施例 3		
大肠杆菌	抑制率（%）	86.36±2.09	89.25±1.03	96.17±1.59		
金黄色葡萄球菌		82.51±1.20	86.32±2.21	91.21±2.05		

表 2 是本发明对比例 1-5 和实施例 1-3 中所制备抑菌保鲜膜的抑菌性能。从表中可以看出，随着曲酸和氯代曲酸含量的增加，膜对细菌的抑制率要比未添加的明显增强并且逐渐增加，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率可分别达到 96%和 91%，具有良好的抑制效果。

以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例，本发明的保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或

变换，均在本发明的保护范围之内。本发明的保护范围以权利要求书为准。

权 利 要 求 书

1. 一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其特征在于，至少包括层叠设置的第一复合膜和第二复合膜；

其中，所述第一复合膜为壳聚糖与曲酸复合膜，且壳聚糖的数均分子量为150~300 KDa，脱乙酰度≥90%；所述第二复合膜为壳聚糖与氯代曲酸复合膜，且壳聚糖的数均分子量为400~800 KDa，脱乙酰度≥85%。

2.如权利要求1所述的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其特征在于，所述第一复合膜中，曲酸与壳聚糖的质量比为0.05~0.15 : 0.5~1.2；所述第二复合膜中，氯代曲酸与壳聚糖的质量比为0.05~0.15 : 0.5~1.2。

3.如权利要求1所述的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其特征在于，所述第一复合膜和/或第二复合膜中还包括增塑剂，所述增塑剂与壳聚糖的质量比为0.5~0.8 : 0.5~1.2。

4.如权利要求3所述的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其特征在于，所述增塑剂选自甘油、山梨糖醇、聚乙二醇、硬脂酸中的至少一种。

5.如权利要求1所述的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其特征在于，所述第一复合膜的厚度为35.55~39.85μm，所述第二复合膜的厚度为36.68~41.06μm。

6. 如权利要求1所述的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜，其特征在于，所述第一复合膜和/或第二复合膜为流延膜。

7. 一种壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

配置壳聚糖/曲酸混合膜液和壳聚糖/氯代曲酸混合膜液；其中，壳聚糖/曲

酸混合膜液中，壳聚糖的数均分子量为 150~300 KDa，脱乙酰度≥90%；壳聚糖/氯代曲酸混合膜液中，壳聚糖的数均分子量为 400~800 KDa，脱乙酰度≥85%；

将壳聚糖/曲酸混合膜液流延成膜，干燥；接着在其表面上将壳聚糖/氯代曲酸混合膜液流延成膜，干燥，即得所述壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜。

8. 如权利要求7所述的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的制备方法，其特征在于，所述壳聚糖/曲酸混合膜液的配置方法为：

将壳聚糖溶于浓度为 1%的乙酸溶液中，搅拌、超声至壳聚糖完全溶解，得到浓度为 5~12g/L 的壳聚糖溶液；按照增塑剂 ：壳聚糖=0.5~0.8 ：0.5~1.2 的比例向所述壳聚糖溶液中加入增塑剂，搅拌均匀，备用；

按照曲酸 ：壳聚糖=0.05~0.15 ：0.5~1.2 的比例，向上述溶液中加入曲酸，搅拌 30~60 min，搅拌速度为 400~800 r/min；超声分散 5~10 min，频率为 35~50 KHz；再静置 1~2h，真空减压脱泡 10~20 min，即得到所述壳聚糖/曲酸混合膜液。

9. 如权利要求7所述的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的制备方法，其特征在于，所述壳聚糖/氯代曲酸混合膜液的配置方法为：

将壳聚糖溶于浓度为 1%的乙酸溶液中，搅拌、超声至壳聚糖完全溶解，得到浓度为 5~12g/L 的壳聚糖溶液；按照增塑剂 ：壳聚糖=0.5~0.8 ：0.5~1.2 的比例向所述壳聚糖溶液中加入增塑剂，搅拌均匀，备用；

按照氯代曲酸 ：壳聚糖=0.05~0.15 ：0.5~1.2 的比例，向上述溶液中加入氯代曲酸，搅拌 45~90 min，搅拌速度为 800~1000 r/min；超声分散 10~15 min，频率为 35~50 KHz；再静置 1~2 h，真空减压脱泡 15~25 min，即得到所述壳聚糖/氯代曲酸混合膜液。

10. 如权利要求 7 所述的壳聚糖/曲酸/氯代曲酸复合抑菌保鲜膜的制备方法，其特征在于，壳聚糖/曲酸复合膜液的干燥条件为：干燥温度为 35~55℃，干燥时间为 1~2h；壳聚糖/氯代曲酸复合膜液的干燥条件为：干燥温度为 55~75℃，时间为 2~4h。

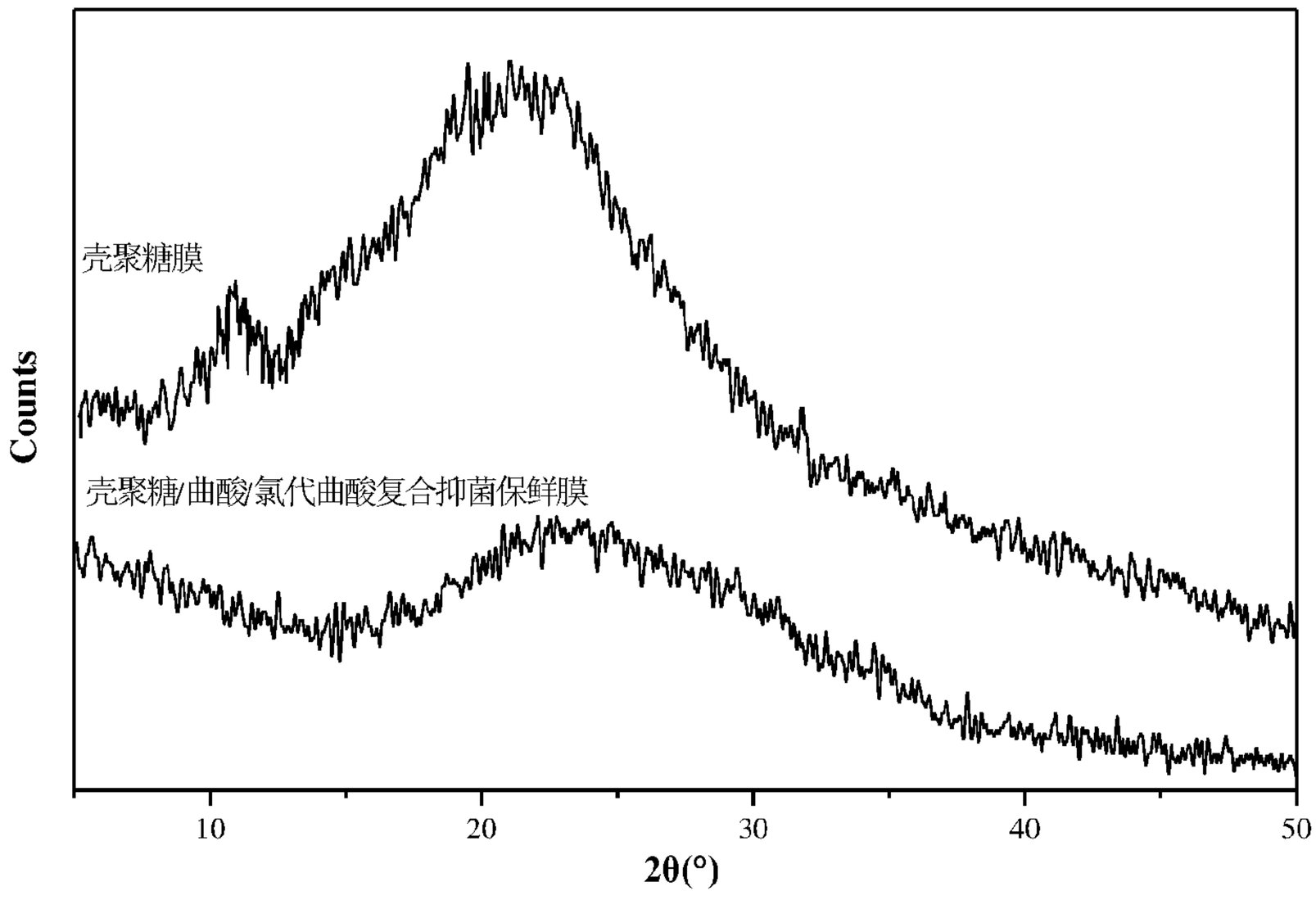


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/114938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 5/08(2006.01)i; C08K 5/1545(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L5 C08K5 C08J5

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS: 壳聚糖, 曲菌酸, 曲酸, 吡喃酮, 麴酸, 膜, 保鲜膜, 抑菌, 杀菌, hydroxymethyl, pyrone, kojic acid, chitosan, film, membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103012827 A (CHANGCHUN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 April 2013 (2013-04-03) entire document	1-10
A	CN 104126656 A (SHANGHAI OCEAN UNIVERSITY) 05 November 2014 (2014-11-05) entire document	1-10
A	CN 101627780 A (QINGDAO AGRICULTURAL UNIVERSITY; NANJING AGRICULTURAL UNIVERSITY; SHANDONG AGRICULTURAL UNIVERSITY) 20 January 2010 (2010-01-20) entire document	1-10
A	SYNYTSYA, Andriy et al. "Conjugation of kojic acid with chitosan" *Carbohydrate Polymers,* Vol. 72, No. 1,, 24 July 2007 (2007-07-24), pp. 21-31	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 November 2020	**18 November 2020**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/114938

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 103012827 A	03 April 2013	CN 103012827 B	12 February 2014
CN 104126656 A	05 November 2014	None	
CN 101627780 A	20 January 2010	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/114938

A. 主题的分类

C08L 5/08(2006.01)i; C08K 5/1545(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L5 C08K5 C08J5

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS:壳聚糖，曲菌酸，曲酸，吡喃酮，麴酸，膜，保鲜膜，抑菌，杀菌，hydroxymethyl， pyrone，kojic acid，chitosan，film，membrane

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103012827 A (长春工业大学) 2013年 4月 3日 (2013-04-03) 全文	1-10
A	CN 104126656 A (上海海洋大学) 2014年 11月 5日 (2014-11-05) 全文	1-10
A	CN 101627780 A (青岛农业大学 南京农业大学 山东农业大学) 2010年 1月 20日 (2010-01-20) 全文	1-10
A	SYNYTSYA， Andriy et al. "Conjugation of kojic acid with chitosan" Carbohydrate Polymers，第72卷，第1期，2007年 7月 24日 (2007-07-24)， 第21-31页	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 11月 6日	2020年 11月 18日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 曾玮 电话号码 010-62084431

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/114938

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103012827	A	2013年 4月 3日	CN	103012827	B	2014年 2月 12日
CN	104126656	A	2014年 11月 5日		无		
CN	101627780	A	2010年 1月 20日		无		