

(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
2018 年 12 月 20 日 (20.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/227656 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 89/00 (2006.01) **C08L 5/12** (2006.01)
C08L 5/04 (2006.01) **C08K 5/053** (2006.01)
C08L 5/08 (2006.01) **C08J 5/18** (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01) **B65D 65/46** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/090429

(22) 国际申请日: 2017 年 6 月 28 日 (28.06.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710452734.7 2017 年 6 月 15 日 (15.06.2017) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究(院) (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 王喆 (WANG, Zhe); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 户帅锋 (HU, Shuaifeng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 王怀雨 (WANG, Huaiyu); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW FIRM); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910张萍, Guangdong 510627 (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, 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, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: EDIBLE FILM FORMING LIQUID AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND EDIBLE FILM AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 可食膜成膜液及其制备方法和可食膜及其制备方法

(57) Abstract: Disclosed are an edible film forming liquid and a preparation method therefor, and an edible film and a preparation method therefor. The edible film forming liquid comprises 8-22 parts by mass of solute and 78-92 parts by mass of distilled water. The solute comprises marine polysaccharides, fish collagen protein, and glycerol. The raw materials above are natural and non-toxic and have abundant sources. A prepared edible film can be applied to food packaging, and medicine and cosmetic packaging. The tensile strength, the breaking elongation, and the water vapor transmission coefficient of the edible film can meet requirements of food, medicine, and cosmetic packaging for packaging materials; the edible film can be stably stored in an environment with humidity of 30%-80%.

(57) 摘要: 公开了可食膜成膜液及其制备方法和可食膜及其制备方法, 可食膜成膜液包含8-22质量份的溶质和78-92质量份的蒸馏水, 所述溶质包括海洋多糖、鱼胶原蛋白、甘油, 上述原料天然无毒, 来源丰富, 制成的可食膜能应用于食品包装、药品及化妆品包装; 该可食膜抗张强度、断裂伸长率、水蒸气透过系数都能够满足食品、药品、化妆品包装对于包装材料的要求, 能够稳定贮藏于30%-80%的湿度环境中。



WO 2018/227656 A1

说明书

可食膜成膜液及其制备方法和可食膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及包装材料技术领域，具体涉及可食膜成膜液及其制备方法和可食膜及其制备方法。

背景技术

近年来，随着人们环保意识的增强及对食品品质要求的提高，采用可食膜包装取代塑料包装已经成为食品包装发展的一个新趋势。可食膜在自然环境中容易被微生物降解，能够减少对环境的污染。以食品原料为基材，使得可食膜具有安全无毒可食的特性，可以广泛应用于食品包装，药品包装和化妆品领域，特别是儿童食品、方便食品、饮品或药品冲剂包装和护肤品等产品包装中。

可食膜根据成膜基材的不同，可以分为多糖可食膜、蛋白可食膜、脂质可食膜，也可以多种材料共混制备复合可食膜。目前可食膜的配方多种多样，但是都存在制备时间过长的问题，一般仅制备过程中涂布成膜这一步工艺，就需要干燥几小时，生产效率十分低下，无法用于可食膜的大规模产业化制备。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种成膜快速、能高效生产的可食膜及其制备方法。

本发明所采取的技术方案是：

一种可食膜成膜液，包含 8-22 质量份的溶质和 78-92 质量份的蒸馏水，所述溶质包括以下组分海洋多糖、鱼胶原蛋白、甘油，其中，海洋多糖：鱼胶原蛋白：甘油的质量比为（1-8）：（5-15）：（0.5-2.5）。

在一些优选的实施方式中，所述海洋多糖为海藻酸钠、卡拉胶、琼胶、壳聚糖和羧甲基壳聚糖中的至少一种。

在一些优选的实施方式中，所述可食膜成膜液为假塑性流体。

在一些优选的实施方式中，所述海藻酸钠：鱼胶原蛋白：甘油的质量比为（1-2.5）：（5-10）：（0.5-2.5），所述羧甲基壳聚糖：鱼胶原蛋白：甘油的质量比为（3-5）：（5-12）：（0.5-2.5）。

本发明还提供了一种如上所述的可食膜成膜液的制备方法，包括以下步骤：

取海洋多糖溶于蒸馏水中，得到水凝胶；

取鱼胶原蛋白溶于蒸馏水中，得到鱼胶原蛋白溶液；

向所述水凝胶中加入所述鱼胶原蛋白溶液和甘油，搅拌混合。

在一些优选的实施方式中，所述搅拌混合后还包括真空脱气的步骤。

在一些优选的实施方式中，所述真空脱气的时间为 0.5-2h。

在一些优选的实施方式中，所述搅拌混合的时间为 15-45min。

本发明还提供了一种可食膜，由如上所述的可食膜成膜液制备得到。

在一些优选的实施方式中，所述可食膜的厚度为 10-60 μ m。

本发明还提供了一种如上所述的可食膜的制备方法，包括以下步骤：

制备可食膜成膜液；

预热制膜机的加热区，将所述可食膜成膜液倒入所述制膜机的制膜槽中，将所述可食膜成膜液流延，将所述可食膜成膜液涂布均匀，通过加热干燥，形成可食膜。

在一些优选的实施方式中，所述制膜机为滚筒流延机或钢带流延机。

在一些优选的实施方式中，所述干燥的时间 $\geq$ 15min；优选地，所述干燥的时间为 30min。

在一些优选的实施方式中，所述预热制膜机的加热区是将其预热至 50-80 $^{\circ}$ C。

在一些优选的实施方式中，将所述可食膜成膜液流延，将所述可食膜成膜液涂布均匀的步骤是将所述可食膜成膜液流延在滚筒或钢带上，使用刮刀将所述可食膜成膜液涂布均匀。

在进一步优选的实施方式中，所述刮刀与所述滚筒或所述钢带之间的间隙为 1-5mm，所述刮刀与所述滚筒或所述钢带之间的间隙与形成的可食膜的厚度有关。

本发明的有益效果是：

本发明提供了可食膜成膜液及其制备方法和可食膜及其制备方法，首先可食膜成膜液中所涉及到的成膜基材为来源于海洋中的海洋多糖和鱼胶原蛋白等食品原料，天然无毒，来源丰富，能够实现海洋资源的高效利用，制成的可食膜能够广泛应用于食品包装、化妆品及化妆品包装；本发明中通过研究各组分的配比、提出新的制备可食膜成膜液的方法以及提出新的制膜方法，使得可食膜的成膜速度大幅提升，能够满足大规模产业化生产的需求；本发明所述可食膜抗张强度、断裂伸长率、水蒸气透过系数都能够满足食品包装、药品包装及化妆品包装的包装材料要求，此外，本发明所述可食膜能够稳定贮藏于 30%-80%的湿度环境中。

本发明提供的一种可食膜的成膜液基本配方，还可以在该配方基础上添加不同的功能助剂，使可食膜具备多样的特异性功能。

具体实施方式

实施例 1：

(1) 取 4g 海藻酸钠加一定量的蒸馏水中，在 60 $^{\circ}$ C 条件下机械搅拌 30 分钟，得到质量分数为 4%的海藻酸钠水凝胶备用。

(2) 取 20g 鱼胶原蛋白加入到一定量的蒸馏水中, 搅拌 10 分钟溶解, 得到质量分数为 20% 的鱼胶原蛋白溶液。

(3) 将 500mL 质量分数为 4% 的海藻酸钠水凝胶和 500mL 质量分数为 20% 的鱼胶原蛋白水溶液共混, 加入 20mL 甘油后在 60℃ 条件下搅拌 30 分钟, 得到总干物质为 12% 的可食膜成膜液, 该可食膜成膜液为假塑性流体。鱼胶原蛋白均匀分布在海藻酸钠水凝胶形成的网状结构中, 海藻酸钠分子与鱼胶原蛋白分子之间也形成一定的作用力, 使成膜液体系保持稳定。加入甘油作为增塑剂, 使成膜液干燥成膜后保持一定的柔韧性。

(4) 将所述可食膜成膜液置于真空环境中除气 30 分钟。

(5) 预热滚筒流延机的加热区, 将所述可食膜成膜液倒入滚筒流延机的制膜槽中, 采用刮刀将所述可食膜成膜液流延在滚筒上, 所述刮刀与所述滚筒之间的间隙为设定为 3mm, 加热区温度设定为 50-80℃, 干燥, 形成可食膜, 起膜刀起膜, 自动收卷, 贮藏于 30%-80% 湿度的环境中。

(6) 将上述可食膜成膜液倒在有机玻璃容器中, 置于 60℃ 鼓风干燥箱中烘干, 所形成的膜作为对照组, 比较两种不同成膜方式加工的薄膜的成型时间以及厚度。

对可食膜进行厚度、拉伸性能、透明度、雾度检测。

厚度检测方法是在可食膜上随机选取 10 个点, 用游标卡尺测量, 取算术平均值。拉伸性能检测方法参照 GB13022-91 将膜剪切成 15 mm 宽的长条状。设定夹距为 50 mm, 拉伸速率为 50 mm/min, 通过 XLW 智能电子拉力试验机测试。测定结果 10 次以上。按以下公式计算抗拉强度:

$$T_s = \frac{F}{S},$$

式中: T_s 为抗拉强度 (MPa); F 为样品断裂时所承受的最大张力 (N); S 为试样横截面积 (m^2)。

通过 WGT-S 透光率/雾度测定仪对薄膜的透光率和雾度进行测试。薄膜样品均测试 8 次以上。

通过 PERMATRAN-W1/5 透湿仪, 在相对湿度为 100%, 温度为 37.8℃ 条件下测定水蒸气透过系数, 每个样品测定 6 次, 取平均值。水蒸气透过系数公式计算为:

$$PV = WVTR \times n / \Delta p$$

式中 PV 为水蒸气透过系数 $g / (m \cdot s \cdot Pa)$; $WVTR$ 为膜的水蒸气透过率 ($g / (m^2 \cdot d)$), 由仪器测出; n 为膜的厚度 (mm); Δp 为测试压力 (约 0.2 MPa)。

采用滚筒流延机制备成膜, 从上述可食膜成膜液进入加热区至可食膜成型, 经过 15min

干燥,测得可食膜厚度为 $35\pm 2\mu\text{m}$,抗张强度 T_s 为 21.35MPa ,断裂伸长率 EB 为 22.32% ,透光率为 92% ,水蒸气透过系数为到 $8.47\times 10^{-10}\text{g/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 。

而对照组中,同样的可食膜成膜液倒在有机玻璃容器中,从置于 60°C 鼓风干燥箱中至可食膜形成需要 4 个小时,膜厚 $110\mu\text{m}$ 。由此可见,相对于传统的实验室烘箱鼓风干燥法而言,本发明所述方法大大降低了可食膜形成时间,使薄膜能够大规模流水线式生产,膜成型后的厚度更薄,更符合食品包装需求。

在环境湿度为 50% 的室温条件下,可食膜经过 16 周贮藏,性能无明显变化。经过紫外灭菌处理的可食膜,在环境湿度为 50% 的室温条件下,可食膜经过 40 周贮藏,性能无明显变化。

实施例 2:

(1) 取 10g 羧甲基壳聚糖加一定量的蒸馏水中,在 60°C 条件下机械搅拌 30 分钟,得到质量分数为 10% 的羧甲基壳聚糖水凝胶备用。

(2) 取 16g 鱼胶原蛋白加入到一定量的蒸馏水中,搅拌 10 分钟溶解,得到质量分数为 20% 的鱼胶原蛋白溶液。

(3) 将 500mL 质量分数为 10% 的羧甲基壳聚糖水凝胶和 500mL 质量分数为 16% 的鱼胶原蛋白水溶液共混,加入 20mL 甘油后在 60°C 条件下搅拌 30 分钟,得到总干物质含量为 13% 的可食膜成膜液,该可食膜成膜液为假塑性流体。

(4) 将上述可食膜成膜液置于真空环境中除气 30 分钟。

(5) 预热钢带流延机的加热区,将所述可食膜成膜液倒入钢带流延机的制膜槽中,采用刮刀将所述可食膜成膜液流延在钢带上,所述刮刀与所述钢带之间的间隙设定为 2mm ,加热区温度设定为 $50\text{--}70^\circ\text{C}$,干燥形成可食膜,起膜刀起膜,自动收卷,贮藏于 $30\%\text{--}80\%$ 湿度的环境中。

(6) 将上述可食膜成膜液倒在有机玻璃容器中,置于 60°C 鼓风干燥箱中烘干,所形成的膜作为对照组,比较两种不同成膜方式加工的薄膜的成型时间以及厚度。

从上述可食膜成膜液进入钢带流延机的加热区至可食膜成型,经过 30min 干燥时间。测得可食膜厚度为 $40\pm 2\mu\text{m}$,抗张强度 T_s 为 31.35MPa ,断裂伸长率 EB 为 42.32% ,透光率为 95% ,水蒸气透过系数为到 $9.61\times 10^{-10}\text{g/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 。而对照组中,可食膜的成型时间需要 5 个小时,膜厚 $92.3\mu\text{m}$ 。

在环境湿度为 50% 的室温条件下,可食膜经过 26 周贮藏,性能无明显变化。经过紫外灭菌处理的可食膜,在环境湿度为 50% 的室温条件下,可食膜经过 40 周贮藏,性能无明显变化。

实施例 3:

(1) 取 2g 海藻酸钠和 4g 羧甲基壳聚糖加一定量的蒸馏水中, 在 60℃ 条件下机械搅拌 30 分钟, 得到质量分数为 6% 的混合水凝胶备用。

(2) 取 20g 鱼胶原蛋白加入到一定量的蒸馏水中, 搅拌 10 分钟溶解, 得到质量分数为 20% 的鱼胶原蛋白溶液。

(3) 将 500mL 质量分数为 6% 的水凝胶和 500mL 质量分数为 20% 的鱼胶原蛋白水溶液共混, 加入 20mL 甘油后在 60℃ 条件下搅拌 15 分钟, 得到干物质含量为 13% 的可食膜成膜液, 该可食膜成膜液为假塑性流体。

(4) 将上述可食膜成膜液置于真空环境中除气 30 分钟。

(5) 预热滚筒流延机的加热区, 将所述可食膜成膜液倒入滚筒流延机的制膜槽中, 采用刮刀将所述可食膜成膜液流延在滚筒上, 刮刀与滚筒之间的间隙设定为 2mm, 加热区温度设定为 50-80℃, 干燥形成可食膜, 起膜刀起膜, 自动收卷, 贮藏于 30%-80% 湿度的环境中。

(6) 将上述可食膜成膜液倒在有机玻璃容器中, 置于 70℃ 鼓风干燥箱中烘干, 所形成的膜作为对照组, 比较两种不同成膜方式加工的薄膜的成型时间以及厚度。

从上述可食膜成膜液进入加热区至可食膜成型, 经过大约 30min 的干燥时间。测得可食膜厚度为 $30 \pm 2 \mu\text{m}$, 抗张强度 T_s 为 31.35MPa, 断裂伸长率 EB 为 42.32%, 透光率为 95%, 水蒸气透过系数为 $9.61 \times 10^{-10} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。而对照组中, 可食膜的成型时间需要 7 个小时, 膜厚 $86.7 \mu\text{m}$ 。

在环境湿度为 50% 的室温条件下, 可食膜经过 20 周贮藏, 性能无明显变化。经过紫外灭菌处理的可食膜, 在环境湿度为 50% 的室温条件下, 可食膜经过 40 周贮藏, 性能无明显变化。

实施例 4:

(1) 取 8g 卡拉胶加一定量的蒸馏水中, 在 80℃ 条件下机械搅拌 30 分钟, 得到质量分数为 4% 的卡拉胶水凝胶备用。

(2) 取 20g 鱼胶原蛋白加入到一定量的蒸馏水中, 搅拌 10 分钟溶解, 得到质量分数为 20% 的鱼胶原蛋白溶液。

(3) 将 500mL 质量分数为 8% 的卡拉胶水凝胶和 500mL 质量分数为 20% 的鱼胶原蛋白水溶液共混, 加入 20mL 甘油后在 60℃ 条件下搅拌 45 分钟得到总干物质含量为 14% 的可食膜成膜液, 该可食膜成膜液为假塑性流体。

(4) 将上述可食膜成膜液置于真空环境中除气 2 小时。

(5) 预热钢带流延机的加热区, 将所述可食膜成膜液倒入钢带流延机的制膜槽中, 采用刮刀将所述可食膜成膜液流延在钢带上, 刮刀与钢带之间的间距设定为 2mm, 加热区温度设定为 50-70℃, 干燥形成可食膜, 起膜刀起膜, 自动收卷, 贮藏于 30%-80%湿度的环境中。

从上述可食膜成膜液进入加热区至可食膜成型, 经过大约 30min 的干燥时间。测得可食膜厚度为 $30 \pm 2 \mu\text{m}$, 抗张强度 T_s 为 31.35MPa, 断裂伸长率 EB 为 42.32%, 透光率为 95%, 水蒸气透过系数为到 $9.61 \times 10^{-10} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。对照组中, 可食膜的成型时间需要 5.7 个小时, 膜厚 $86.7 \mu\text{m}$ 。

在环境湿度为 50%的室温条件下, 可食膜经过 14 周贮藏, 性能无明显变化。经过紫外灭菌处理的可食膜, 在环境湿度为 50%的室温条件下, 可食膜经过 40 周贮藏, 性能无明显变化。

实施例 5:

(1) 取 4g 卡拉胶和 4g 海藻酸钠加一定量的蒸馏水中, 在 80℃条件下机械搅拌 30 分钟, 得到质量分数为 8%的混合水凝胶备用。

(2) 取 14g 鱼胶原蛋白加入到一定量的蒸馏水中, 搅拌 10 分钟溶解, 得到质量分数为 14%的鱼胶原蛋白溶液。

(3) 将 800mL 质量分数为 8%水凝胶和 400mL 质量分数为 14%的鱼胶原蛋白水溶液共混, 加入 20mL 甘油后在 60℃条件下搅拌 30 分钟。得到总干物质含量为 10%的可食膜成膜液。

(4) 将上述可食膜成膜液置于真空环境中除气 30 分钟。

(5) 预热钢带流延机的加热区, 将所述可食膜成膜液倒入钢带流延机的制膜槽中, 采用刮刀将所述可食膜成膜液流延在钢带上, 刮刀与钢带之间的间距设定为 2mm, 加热区温度设定为 50-70℃, 干燥形成可食膜, 起膜刀起膜, 自动收卷, 贮藏于 30%-80%湿度的环境中。

从上述可食膜成膜液进入加热区至可食膜成型, 经过大约 35min 的干燥时间。测得可食膜厚度为 $30 \pm 2 \mu\text{m}$, 抗张强度 T_s 为 36.35MPa, 断裂伸长率 EB 为 52.85%, 透光率为 91%, 水蒸气透过系数为到 $1.03 \times 10^{-10} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。对照组中, 可食膜的成型时间需要 6.2 个小时, 膜厚 $123.4 \mu\text{m}$ 。

在环境湿度为 50%的室温条件下, 可食膜经过 16 周贮藏, 性能无明显变化。经过紫外灭菌处理的可食膜, 在环境湿度为 50%的室温条件下, 可食膜经过 40 周贮藏, 性能无明显变化。

实施例 6:

(1) 取 4g 海藻酸钠和 6g 壳聚糖加一定量的 1%乙酸溶液中, 在 80℃条件下机械搅拌 30 分钟, 得到质量分数为 4%的混合水凝胶备用。

(2) 取 16g 鱼胶原蛋白加入到一定量的蒸馏水中, 搅拌 10 分钟溶解, 得到质量分数为 16%的鱼胶原蛋白溶液。

(3) 将 500mL 质量分数为 10%的混合水凝胶和 500mL 质量分数为 16%的鱼胶原蛋白水溶液共混, 加入 20mL 甘油后在 60℃条件下搅拌 30 分钟, 得到总干物质含量为 13%的可食膜成膜液, 该可食膜成膜液为假塑性流体。

(4) 将上述可食膜成膜液置于真空环境中除气 30 分钟。

(5) 预热钢带流延机的加热区, 将所述可食膜成膜液倒入钢带流延机的制膜槽中, 采用刮刀将所述可食膜成膜液流延在钢带上, 刮刀与钢带之间的间距设定为 2mm, 加热区温度设定为 50-70℃, 干燥 30min, 形成可食膜, 起膜刀起膜, 自动收卷, 贮藏于 30%-80%湿度的环境中。

从上述可食膜成膜液进入加热区至可食膜成型, 经过大约 26min 的干燥时间。测得可食膜厚度为 $37 \pm 2 \mu\text{m}$, 抗张强度 T_s 为 38.74MPa, 断裂伸长率 EB 为 55.31%, 透光率为 88%, 水蒸气透过系数为到 $1.21 \times 10^{-10} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。对照组中, 可食膜的成型时间需要 5.6 个小时, 膜厚 $90.7 \mu\text{m}$ 。

在环境湿度为 50%的室温条件下, 可食膜经过 26 周贮藏, 性能无明显变化。经过紫外灭菌处理的可食膜, 在环境湿度为 50%的室温条件下, 可食膜经过 40 周贮藏, 性能无明显变化。

实施例 7:

(1) 取 10g 琼胶加入水中, 在 80℃条件下机械搅拌 30 分钟, 得到质量分数为 10%的混合水凝胶备用。

(2) 取 10g 鱼胶原蛋白加入到一定量的蒸馏水中, 搅拌 10 分钟溶解, 得到质量分数为 10%的鱼胶原蛋白溶液。

(3) 将 500mL 质量分数为 10%的混合水凝胶和 500mL 质量分数为 10%的鱼胶原蛋白水溶液共混, 加入 20mL 甘油后在 60℃条件下搅拌 30 分钟, 得到总干物质含量为 10%的可食膜成膜液, 该可食膜成膜液为假塑性流体。

(4) 将上述可食膜成膜液置于真空环境中除气 30 分钟。

(5) 预热钢带流延机的加热区, 将所述可食膜成膜液倒入钢带流延机的制膜槽中, 采用刮刀将所述可食膜成膜液流延在钢带上, 刮刀与钢带之间的间距设定为 2mm, 加热区温

度设定为 50-70℃，干燥形成可食膜，起膜刀起膜，自动收卷，贮藏于 30%-80%湿度的环境中。

从上述可食膜成膜液进入加热区至可食膜成型，经过大约 30min 的干燥时间。测得可食膜厚度为 $29 \pm 1 \mu\text{m}$ ，抗张强度 T_s 为 28.93MPa，断裂伸长率 EB 为 43.25%，透光率为 93%，水蒸气透过系数为 $7.29 \times 10^{-9} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。对照组中，可食膜的成型时间需要 6.5 个小时，膜厚 $110.3 \mu\text{m}$ 。

在环境湿度为 50%的室温条件下，可食膜经过 13 周贮藏，性能无明显变化。经过紫外灭菌处理的可食膜，在环境湿度为 50%的室温条件下，可食膜经过 40 周贮藏，性能无明显变化。

实施例 8:

(1) 取 4g 羧甲基壳聚糖，4g 卡拉胶和 4g 海藻酸钠加一定量的蒸馏水中，在 80℃条件下机械搅拌 30 分钟，得到质量分数为 12%的混合水凝胶备用。

(2) 取 10g 鱼胶原蛋白加入到一定量的蒸馏水中，搅拌 10 分钟溶解，得到质量分数为 10%的鱼胶原蛋白溶液。

(3) 将 500mL 质量分数为 12%水凝胶和 500mL 质量分数为 10%的鱼胶原蛋白水溶液共混，加入 20mL 甘油后在 60℃条件下搅拌 30 分钟。得到总干物质含量为 11%的可食膜成膜液，该可食膜成膜液为假塑性流体。

(4) 将上述可食膜成膜液置于真空环境中除气 30 分钟。

(5) 预热滚筒流延机的加热区，将所述可食膜成膜液倒入钢带流延机的制膜槽中，采用刮刀将所述可食膜成膜液流延在滚筒上，刮刀与滚筒之间的间距设定为 2mm，加热区温度设定为 50-70℃，干燥形成可食膜，起膜刀起膜，自动收卷，贮藏于 30%-80%湿度的环境中。

从上述可食膜成膜液进入加热区至可食膜成型，经过大约 40min 的干燥时间。测得可食膜厚度为 $33 \pm 2 \mu\text{m}$ ，抗张强度 T_s 为 38.35MPa，断裂伸长率 EB 为 62.85%，透光率为 85%，水蒸气透过系数为到 $1.28 \times 10^{-10} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。对照组中，可食膜的成型时间需要 5.6 个小时，膜厚 $90.7 \mu\text{m}$ 。

在环境湿度为 50%的室温条件下，可食膜经过 18 周贮藏，性能无明显变化。经过紫外灭菌处理的可食膜，在环境湿度为 50%的室温条件下，可食膜经过 40 周贮藏，性能无明显变化。

对比例 1:

1%的醋酸溶液配制成 3%的壳聚糖溶液，倒在流延制膜机的钢带上，部分溶液流出钢带，

不宜形成薄膜。因为干物质含量较低，溶液的粘度不够，在钢带运动过程中，溶液流动，只能在平板容器中成膜。

权 利 要 求 书

1. 一种可食膜成膜液，其特征在于，包含 8-22 质量份的溶质和 78-92 质量份的蒸馏水，所述溶质包括以下组分海洋多糖、鱼胶原蛋白、甘油，其中，海洋多糖：鱼胶原蛋白：甘油的质量比为 (1-8)：(5-15)：(0.5-2.5)。
2. 根据权利要求 1 的可食膜成膜液，其特征在于，所述海洋多糖为海藻酸钠、卡拉胶、琼胶、壳聚糖和羧甲基壳聚糖中的至少一种。
3. 根据权利要求 1 或 2 的可食膜成膜液，其特征在于，所述可食膜成膜液为假塑性流体。
4. 权利要求 1-3 任一项所述的可食膜成膜液的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
取海洋多糖溶于蒸馏水中，得到水凝胶；
取鱼胶原蛋白溶于蒸馏水中，得到鱼胶原蛋白溶液；
向所述水凝胶中加入所述鱼胶原蛋白溶液和甘油，搅拌混合。
5. 根据权利要求 4 所述的可食膜成膜液的制备方法，其特征在于，所述搅拌混合后还包括真空脱气的步骤。
6. 根据权利要求 5 所述的可食膜成膜液的制备方法，其特征在于，所述真空脱气的时间为 0.5-2h。
7. 根据权利要求 4-6 任一项所述的可食膜成膜液的制备方法，其特征在于，所述搅拌混合的时间为 15-45min。
8. 一种可食膜，其特征在于，由权利要求 1-3 任一项所述的可食膜成膜液制备得到。
9. 根据权利要求 8 所述的可食膜，其特征在于，所述可食膜的厚度为 10-60 μm 。
10. 权利要求 8 或 9 所述的可食膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
制备可食膜成膜液；
预热制膜机的加热区，将所述可食膜成膜液倒入所述制膜机的制膜槽中，将所述可食膜成膜液流延，将所述可食膜成膜液涂布均匀，通过加热干燥，形成可食膜。
11. 根据权利要求 10 所述的可食膜的制备方法，其特征在于，所述制膜机为滚筒流延机或钢带流延机。
12. 根据权利要求 10 所述的可食膜的制备方法，其特征在于，所述干燥的时间 $\geq 15\text{min}$ 。
13. 根据权利要求 10-12 任一项所述的可食膜的制备方法，其特征在于，所述预热制膜机的加热区是将其预热至 50-80 $^{\circ}\text{C}$ 。

14. 根据权利要求 10 所述的可食膜的制备方法, 其特征在于, 将所述可食膜成膜液流延, 将所述可食膜成膜液涂布均匀的步骤是将所述可食膜成膜液流延在滚筒或钢带上, 使用刮刀将所述可食膜成膜液涂布均匀。
15. 根据权利要求 14 所述的可食膜的制备方法, 其特征在于, 所述刮刀与所述滚筒或所述钢带之间的间隙为 1-5mm。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/090429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 89/00 (2006.01) i; C08L 5/04 (2006.01) i; C08L 5/08 (2006.01) i; C08L 5/00 (2006.01) i; C08L 5/12 (2006.01) i; C08K 5/053 (2006.01) i; C08J 5/18 (2006.01) i; B65D 65/46 (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)

C08L; C08K; C08J; B65D

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)

CNKI, CNABS, CNTXT, DWPI, USTXT, EPTXT: 膜, 可食, 膜液, 多糖, 海藻酸钠, 卡拉胶, 琼胶, 壳聚糖, 羧甲基壳聚糖, 真空, 脱气, membrane, edible, polysaccharides, algin, sodium alga acid, carrageenan, agar-agar, chi- tosan, carboxymethyl, vacuum, degas+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101177494 A (TIANJIN UNIVERSITY OF COMMERCE), 14 May 2008 (14.05.2008), claim 1	1-15
Y	CN 101341977 A (GUANGDONG OCEAN UNIVERSITY), 14 January 2009 (14.01.2009), claim 1	1-15
A	CN 101167536 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 30 April 2008 (30.04.2008), claim 1	1-15

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 February 2018	Date of mailing of the international search report 19 March 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Danrui Telephone No. (86-10) 62411182

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/090429

A. 主题的分类 C08L 89/00(2006.01)i; C08L 5/04(2006.01)i; C08L 5/08(2006.01)i; C08L 5/00(2006.01)i; C08L 5/12(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; B65D 65/46(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) C08L; C08K; C08J; B65D 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)) CNKI, CNABS, CNTXT, DWPI, USTXT, EPTXT; 膜, 可食, 膜液, 多糖、海藻酸钠、卡拉胶、琼胶、壳聚糖、羧甲基壳聚糖, 真空, 脱气, membrane, edible, polysaccharides, algin, sodium alga acid, carrageenan, agar-agar, chitosan, carboxymethyl, vacuum, degas+														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101177494 A (天津商业大学) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 权利要求1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101341977 A (广东海洋大学) 2009年 1月 14日 (2009 - 01 - 14) 权利要求1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101167536 A (江南大学) 2008年 4月 30日 (2008 - 04 - 30) 权利要求1</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 101177494 A (天津商业大学) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 权利要求1	1-15	Y	CN 101341977 A (广东海洋大学) 2009年 1月 14日 (2009 - 01 - 14) 权利要求1	1-15	A	CN 101167536 A (江南大学) 2008年 4月 30日 (2008 - 04 - 30) 权利要求1	1-15
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
Y	CN 101177494 A (天津商业大学) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 权利要求1	1-15												
Y	CN 101341977 A (广东海洋大学) 2009年 1月 14日 (2009 - 01 - 14) 权利要求1	1-15												
A	CN 101167536 A (江南大学) 2008年 4月 30日 (2008 - 04 - 30) 权利要求1	1-15												
☐ 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 2018年 2月 24日		国际检索报告邮寄日期 2018年 3月 19日												
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(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		授权官员 王丹蕊 电话号码 (86-10)62411182												