



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월12일
(11) 등록번호 10-0946828
(24) 등록일자 2010년03월03일

(51) Int. Cl.

C08L 5/00 (2006.01) A23L 1/05 (2006.01)

A61K 8/60 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7003714

(22) 출원일자 2002년07월17일

심사청구일자 2007년07월16일

(85) 번역문제출일자 2003년03월13일

(65) 공개번호 10-2004-0020860

(43) 공개일자 2004년03월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/007271

(87) 국제공개번호 WO 2003/008495

국제공개일자 2003년01월30일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00220683 2001년07월19일 일본(JP)

JP-P-2001-00309759 2001년10월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP0559450 A2*

JP13048765 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시끼가이샤 하야시바라 세이부쓰 가가꾸 겐꾸 조

일본국 오카야마쎄 오카야마시 기타구 시모이시 1쥬메 2-3

(72) 발명자

스기모토도시유키

일본국 오카야마쎄 오카야마시 시모이시 1쥬메 2-3, 가부시끼가이샤 하야시바라쇼지내

미야케 도시오

일본국 오카야마쎄 오카야마시 시모이시 1쥬메 2-3, 가부시끼가이샤 하야시바라세이부쓰 가가꾸 겐꾸 조내

(74) 대리인

김기종, 서장찬, 최재철

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 조흥규

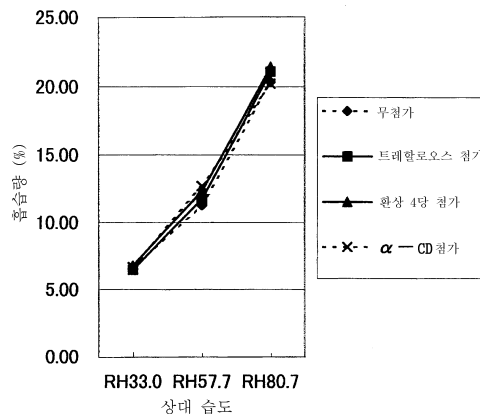
(54) 폴룰란 함유 분말과 그 제조 방법 및 용도

(57) 요약

본 발명은, 종래의 제조 기술을 이용해서 제조되는 폴룰란 분말의 결점, 즉, 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 분말상태로 혼합했을 때에 분리를 일으키며, 물에도 용해하기 어려운 등의 결점을 해소하고, 용해속도를 높인 폴룰란 함유 분말과 그 제조 방법 및 그 용도를 제공하는 것을 과제로 하며, 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질과 폴룰란을 균질하게 함유하는 용액으로 한 후, 분말화하여 채취함으로써 얻게 되는, 폴룰란을 주성분으로 해서 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질과 폴룰란을 균질하게 함유하는 폴룰란 함유 분말과 그 제조 방법 및 그 용도를 확립함으로써 상기 과제를 해결한다.

이 폴룰란 함유 분말은, 폴룰란과 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질이 분리할 우려가 없고, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도를 개선한다.

대표도 - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 캐나다, 대한민국, 미국

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 불가리아, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 슬로바키아, 터키

특허청구의 범위

청구항 1

분말의 무수물 환산으로 풀룰란 50 w/w% 이상 함유하고, 또한, 풀룰란에 대하여 0.1 w/w% 이상, 100 w/w% 미만인, 글루코오스 4개가 α -1,3과 α -1,6 결합으로 교대로 환상으로 결합한 환상 4당을 균질하게 함유하는 것을 특징으로 하는 풀룰란 함유 분말.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

풀룰란 산생능을 가진 미생물을 영양배지에서 배양한 후에 산생된 풀룰란을 함유하는 배양액을 정제, 농축하고, 분말화하기까지의 풀룰란을 함유한 용액, 또는 풀룰란 함유물을 용해한 풀룰란을 함유한 용액에, 글루코오스 4개가 α -1,3과 α -1,6 결합으로 교대로 환상으로 결합한 환상 4당을 용해하고, 균질한 용액으로 한 후, 분말화하고, 이것을 채취하는 것을 특징으로 하는, 제1항에 기재된 풀룰란 함유 분말의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 기재된 풀룰란 함유 분말을 기타의 소재와 함께 함유한 식품, 화장품, 의약품, 성형물, 이들의 원재료 또는 중간제품.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

풀룰란과 함께 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 균질하게 함유하고, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도가 개선된 풀룰란 함유 분말, 그 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

풀룰란 제품으로서는, 현재, 일본국의 (주) 林原상사로부터, 평균 분자량 10만의 풀룰란 분말(상품명 『풀룰란

PF-10』)과 평균 분자량 20만의 풀룰란 분말(상품명 『풀룰란 PF-20』 『풀룰란 PI-20』)이 판매되고 있다.

- [0003] 풀룰란은, 산성 및 알칼리성에 대하여 비교적 안정하고, 물에 가용성인 무색, 무취한 다당류이고, 점착성, 접착성, 부착성, 고착성, 조막성(造膜性) 등을 가지고 있으므로 식품, 의약품, 화장품 등의 많은 분야에서 사용되고 있다. 더욱이, 성형성, 방사성(紡絲性)을 가지고 있으므로, 예를 들면, 물 가용성의 필라멘트 등으로 성형하거나, 무색 투명한 가식성(可食性) 필름이나 캡슐, 튜브 등의 각종 형상의 성형물로 가공하는 것도 용이하다.
- [0004] 풀룰란 성형물, 예를 들면, 필름 등을 제조할 경우에는, 이 성형물의 성질을 개선할 목적으로, 풀룰란을 함유하는 원료 수용액에 여러가지 물질을 용해하여 함유시키고 있다. 습도변화에 대한 안정성 (특히, 성형시의 건조에 대한 내성)을 부여하는 예로서는 글리세린이나 당 알코올을 가하는 것이 채용되고 있다.
- [0005] 본 발명자들은, 먼저, 여러가지 검토를 한 결과, 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 함유시킴으로써 성형물에 대하여 습도변화에 대한 안정성을 부여하는 효과가 글리세린이나 당 알코올 보다도 큰 것을 발견하였다 (일본국 특허출원 2001-129118호 명세서).
- [0006] 예를 들면, 성형물을 제조할 때에 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질로서 α , α -트레할로오스를 이용할 경우, 풀룰란 제품(분말)과 α , α -트레할로오스 제품(분말)은 모두 분말이기 때문에, 미리 이들을 혼합하고, 이 분말 혼합물을 용해하여 사용할 수 있으면 현장에서의 작업성을 훨씬 더 향상시킬 수 있다. 그러나 풀룰란 제품과 α , α -트레할로오스 제품과는 서로 분말의 형상을 유지하고 있기는 하지만 부피비중이 지나치게 틀려, 풀룰란 제품과 α , α -트레할로오스 제품을 아무리 잘 분산, 혼합했다고 하더라도 계량·포장, 이송·운반, 사용시 등에 있어서 진동이 가해지면 서로 분리하여 분말 혼합물의 균질성을 유지할 수 없게 되므로 성형물을 제조하기 위한 원재료로서는 적당하지 않다는 것이 밝혀졌다. 이러한 이유로 해서, 현재로서는, 할 수 없이 사용 직전에 따로따로 원료를 계량하고, 용해하는 방법밖에 없어 작업성이 불량한 요인이 되고 있다.
- [0007] 한편, 풀룰란 제품 자체의 물에 대한 용해속도가 반드시 클 필요가 없으며, 내습성을 손상하지 않고, 물에 대하여 보다 큰 용해속도를 얻을 수 있으면 용해시의 작업성을 더욱 개선할 수 있는 것을 기대할 수 있다.
- [0008] 본 발명은, 항상 균질성을 유지할 수 있고, 또한, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도가 개선된 풀룰란 함유 분말을 확립하는 것을 제1의 과제로 하고, 이 풀룰란 함유 분말의 제조 방법을 확립하는 것을 제2의 과제로 하며, 이 제조 방법을 이용해서 조제한 풀룰란 함유 분말의 용도를 제공하는 것을 제3의 과제로 하는 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0009] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 연구를 하였다. 그 결과, 풀룰란과 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 균질한 용액으로 해서 이것을 건조, 분말화함으로써, 풀룰란과 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 균질하게 함유하는 풀룰란 함유 분말이 얻어지고, 이 풀룰란 함유 분말은 성분의 분리를 일으킬 우려가 없고, 더욱이, 의외로, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도가 증가된 전혀 신규의 풀룰란 함유 분말제품이 얻어지는 것이 밝혀졌다.
- [0010] 상세하게는, 본 발명의 풀룰란 함유 분말을 사용함으로써, 예를 들면, 성형물을 제조할 때에, 본 발명의 분말을 계량, 용해함으로써, 지금까지와 같은 풀룰란 분말과 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질 분말을 따로따로 계량하여 용해액을 조제하는데 비하여 작업 시간의 단축 및 작업성의 개선을 도모함과 동시에, 더욱이, 내습성을 손상하지 않으며, 본 발명의 풀룰란 함유 분말의 물에 대한 용해속도를 높일 수 있으므로 용해에 필요로 하는 시간 단축을 도모할 수 있다. 더욱이, 얻어지는 성형물에 대하여는 습도변화에 대한 안정성을 부여할 수도 있다.
- [0011] 이상으로부터, 풀룰란과 함께 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 균질하게 함유하는 용액을 분말화하고 이것을 채취함으로써, 본 발명의 풀룰란 함유 분말 및 그 제조 방법의 확립, 더욱이, 이 풀룰란 함유 분말을 이용한 식품, 화장품, 의약품, 성형물 등의 용도를 제공함으로써, 본 발명의 과제를 해결할 수 있는 것을 새롭게 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

산업상 이용 가능성

- [0152] 이상의 설명으로부터 명확한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 풀룰란 함유 분말을 제조할 때, 풀룰란과 함께 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 균질하게 함유하는 용액을 조제하여 분말화함으로써, 내습성을 손상하지 않으며, 용해속도가 개선된 풀룰란 함유 분말을 용이하게 얻가로 제조할 수 있다.

[0153] 따라서, 본 발명은, 풀룰란 함유 분말과 그 제조 방법을 확립하고, 그 용도를 제공하는 것이며, 이 방법을 이용해서 만들어지는 풀룰란 함유 분말은 풀룰란과 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질이 분리를 일으킬 우려가 없고, 더욱이, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도가 개선된 분말을 제조할 수 있으므로, 풀룰란 함유 분말의 이용면에 있어서 각종 성형물의 원료조제의 작업 개선을 기대할 수 있다. 또한, 이 풀룰란 함유 분말을 사용해서 제조되는 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 함유하는 성형물은 습도변화에 대한 안정성이 우수하므로 식품, 화장품, 의약품 등의 분야에 있어서, 지금까지의 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 함유하지 않은 풀룰란의 용도 외에, 부가된 성질에 의해 더욱 용도확대가 기대되므로 해당하는 업계를 비롯한 산업계에 미치는 공업적 의의는 극히 크다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 풀룰란 함유 분말의 흡습 시험 결과를 나타내는 도면이다.

[0013] [부호의 설명]

[0014] ---◆--- 비환원성 당질을 함유하지 않는 풀룰란 함유 분말

[0015] ---■--- 트레할로오스 첨가

[0016] ---▲--- 환상 4당 첨가

[0017] ---×--- α -CD 첨가

[0018] [발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

[0019] 본 발명의 풀룰란 함유 분말은, 풀룰란과 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질 (이하, 본 명세서에서는, 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 간단히 "비환원성 당질"이라고 약기할 경우도 있음.)을 균질하게 함유하는 분말이면 좋는데, 바람직하게는, 비정질의 상태에서 분말 입자속을 포함해서 균질하게 함유하는 분말이며, 구체적으로는 분말화하기 전의 풀룰란과 비환원성 당질을 균질하게 함유하는 용액을 조제하는 방법으로서의 다음과 같은 방법이 있다. 예를 들면, 현재 시판되고 있는 풀룰란 분말과 시판의 비환원성 당질을 균질하게 함유하는 용액을 조제한 후, 공지의 방법으로 분말화해서 본 발명의 풀룰란 함유 분말로 할 수 있다.

[0020] 혹은, 비환원성 당질과 함께 환원성 당질을 함유하는 당질을 탄소원으로 하고, 이 탄소원을 함유하는 영양배지를 사용하여 풀룰란 산생능을 가진 미생물인 오레오바시둑 폴루란스를 배양하고, 산생된 풀룰란과 소비되지 않은 비환원성 당질을 함유하는 배양액을 제균, 농축, 분말화해서 본 발명의 풀룰란 함유 분말을 조제할 수도 있다. 또는 풀룰란 산생능을 가진 미생물을 공지의 영양배지에서 배양한 후, 산생된 풀룰란을 함유하는 배양액을 정제, 농축하고, 분말화하기까지의 풀룰란을 함유하는 용액에 비환원성 당질을 용해하여 균질하게 함유하는 용액으로 한 후, 공지의 방법으로 분말화함으로써 본 발명의 풀룰란 함유 분말을 조제할 수도 있다.

[0021] 분말화하는 방법으로서, 공지의 방법을 적당히 선택할 수 있는데, 예를 들면, 드럼 드라이어으로써 건조한 뒤 분쇄하는 방법 혹은 분무 건조하는 방법 등이 있다.

[0022] 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질이라 함은, 글루코오스를 유일한 구성당으로 하는 호모올리고당인 α , α -트레할로오스, 환상 4당, 시클로텍스트린 등을 말한다.

[0023] α , α -트레할로오스라 함은, 글루코오스가 2개, α , α -1,1로서 결합한 비환원성의 당질이다. 본 발명에 사용하는 α , α -트레할로오스의 유래는 묻지 않는다. 예를 들면, 일본국 특개평7-246097호 공보에 기재되어 있는 효모로부터 추출해서 얻어지는 α , α -트레할로오스, 일본국 특개소58-216695호 공보에 기재되어 있는 말토오스로부터 포스포틸라아제법을 이용해서 얻어지는 α , α -트레할로오스, 일본국의 특개평7-170977호 공보, 특개평7-213283호 공보 등에 기재되어 있는 전분으로부터 효소 당화법을 이용해서 얻어지는 α , α -트레할로오스 등이 있다. 시판되고 있는 것으로는 고순도 함유결정 트레할로오스 [일본국의 (주) 林原상사 판매, 등록상표 『Trehal』]가 있다.

[0024] 환상 4당이라 함은, 게일·M·부라드부르그 등에 의해 『카보하이드레이트 리서치』, 제329권, 655 내지 665 페이지 (2000년)에 구조가 나타나고 있는 바와 같이, 글루코오스 4개가 α -1,3과 α -1,6결합으로 교대로 환상으로 결합한 비환원성의 당질이다. 이 당질은, 본 출원인이 일본국 특허출원 2000-234937호 명세서에 나타낸 방법에 따르면, 전분으로부터 효소 당화법을 이용해서 용이하게 제조할 수 있다.

- [0025] 시클로텍스트린이라 함은, 글루코오스가 α -1,4결합으로 환상으로 연결된 비환원성의 당질이다. 이 당질은 시클로텍스트린글루카노트란스페라아제를 작용시킴으로써, 전분으로부터 효소 당화법을 이용해서 용이하게 제조할 수 있다. 시판되고 있는 것으로는 글루코오스가 각각 6개, 7개, 8개가 환상으로 연결된 α , β , γ -시클로텍스트린이 있다.
- [0026] 본 발명의 폴룰란 함유 분말에 함유되는 비환원성 당질의 양은, 폴룰란을 제조할 때에 사용하는 영양배지에 함유되는 비환원성 당질의 양과 폴룰란 산생균이 소비하는 양과의 관계, 및/또는 산생된 폴룰란 함유 배양액을 정제, 농축하여 분말화하기까지의 폴룰란 함유 용액 중에 공존시키는 비환원성 당질의 양에 의해 좌우된다.
- [0027] 본 발명의 폴룰란 함유 분말 중의 비환원성 당질 함유량이 지나치게 많아지면, 폴룰란이 본래 가지는 점착성, 접착성, 부착성 등에 악영향을 주거나, 폴룰란을 주성분으로 하는 각종 성형물, 예를 들면, 필름이나 캡슐을 제조할 경우 등의 용도에 따라서는 제조된 성형물이 취약해지는 등의 결점이 발현하게 된다. 또한, 비환원성 당질의 함유량이 지나치게 적으면 본 발명의 효과를 기대할 수 없다. 따라서, 본 발명의 폴룰란 함유 분말, 및 이것을 이용한 성형물의 성질의 양면에서 고려하여 이 분말제품 중의 폴룰란 함유율은 무수물 환산으로 50w/w% (이하, 본 명세서에서 별달리 명시하지 않는 한, w/w%을 간단히 %로 약기한다.) 이상이며, 또한, 폴룰란에 대한 비환원성 당질의 함유량은 무수물 환산으로 0.1% 이상, 100% 미만, 바람직하게는, 0.5% 내지 60%의 범위가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0028] 균질하게 함유한다 라고 함은, 본 발명의 폴룰란 함유 분말의 어느 부분을 샘플링 해도 항상 폴룰란과 비환원성 당질의 함량비가 실질적으로 일정한 값을 나타내는 것을 말한다.
- [0029] 용해속도가 커진다 라고 함은, 지금까지의 폴룰란 분말은 잘 분산되어도 좀처럼 녹지 않아 완전히 용해하기까지는 비교적 긴 시간을 요하였다. 그러나 비환원성 당질을 함유함으로써, 완전히 용해하기까지 필요로 하는 시간이 지금까지의 폴룰란 분말에 비해서 단축되는 것을 말한다.
- [0030] 전분으로부터 제조되는 비환원성 당질과 환원성 당질과의 혼합당질로서는, 전분을 액화한 후, 예를 들면, 일본국 특개평7-213283호 공보에 기재한 비환원성 당질생성 효소와 트레할로오스 유리 효소, 같은 출원인에 의한 일본국 특허출원 2000-234937호 명세서에 기재한 α -이소말토실글루코 당질 생성 효소와 α -이소말토실 전이효소, 또는, 시클로텍스트린글루카노트란스페라아제 등의 각종 효소를 작용시켜, 각각, 트레할로오스, 환상 4당, 시클로텍스트린 등의 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질과 함께 글루코오스나 말토오스 등의 환원성 올리고당을 함유하는 당화액을 얻거나, 또는, 얻어진 당화액 중에 공존하는 환원성 말토올리고당을 글루코아미라아제 등의 효소를 이용해서 글루코오스에 이르기까지 분해한 것을 사용할 수 있다. 그리고 비환원성 당질을 생성하는 효소를 작용시켜서 얻어진 비환원성 당질을 함유하는 당화액을 통상적인 방법에 따라서 탈염, 탈색 정제하고, 일정한 농도로 농축한 후에, 종정(種晶)을 가해서 결정을 석출시켜서 얻게 되는 결정을 함유하는 당질 용액, 또는, 탈염, 탈색 정제한 비환원성 당질을 함유하는 당화액을 강산성 캐타이온 교환 수지 등을 사용한 크로마토 분리를 해서 비환원성 당질의 함유율을 높인 후, 마찬가지로 해서 종정을 가해서 결정을 석출시켜서 얻어지는 결정을 함유하는 당질 용액을 원심 분리기 등을 사용해서 결정을 회수한 후의 당용액 (모액)도 사용할 수 있다.
- [0031] 환원성 당질과 비환원성 당질을 함유하는 혼합당질로서는, 전분을 여러가지 방법을 이용해서 가수분해 한 후에 탈염, 탈색 정제한 단당인 글루코오스나 말토오스, 이소말토오스, 말트트리오스 등의 말토올리고당을 1종 및/또는 2종 이상을 함유하는 환원성 당질, 또는, 시판의 포도당이나 물엿 등의 전분 분해물, 프룩토오스, 설탕이나 페(廢)당밀 등의 당질과, α , α -트레할로오스, 환상 4당, 시클로텍스트린 등의 글루코오스를 구성당으로 하는 비환원성 당질을 함유하는 혼합당질을 사용할 수 있다. 또한, 이들 당질을 영양배지에 사용하는 방법은, 폴룰란 산생균의 배양을 시작하기 전의 액체배지 또는 배양 도중의 피딩 배지 등의 탄소원으로서 유리하게 이용할 수 있다.
- [0032] 배양액을 정제, 농축하고, 분말화하기까지의 공정이라 함은, 폴룰란 제조 공정에서 폴룰란을 산생하기 위한 배양 공정을 종료한 시점부터 폴룰란을 분말화하기 위한 조작을 시작하기까지의 용액(溶液) 공정이다.
- [0033] 상기한 바와 같이, 폴룰란과 비환원성 당질을 균질하게 함유하는 용액으로 한 후, 공지의 방법으로 분말화해서 얻어지는 본 발명의 폴룰란 함유 분말은 폴룰란과 비환원성 당질을 일정한 비율로 함유하고 있고, 더욱이, 각각의 성분이 분리할 우려는 전혀 없다. 또한, 종래의 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란 분말에 비하여 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도가 커지고, 성형물 등을 제조하기 위한 원료 수용액의 조제 작업을 종래에 비해서 각별히 향상시킬 수 있다. 더욱이, 비환원성 당질을 함유하고 있으므로, 본 발명의 폴룰란 함유

분말을 원재료로서 사용해서 얻어지는 성형물에 대하여 습도변화에 대한 안정성을 부여할 수도 있다.

- [0034] 또한, 본 발명의 폴룰란 함유 분말은, 폴룰란 외에도 α , α -트레할로오스, 환상 4당, 시클로덱스트린 등의 비환원성 당질이, 산화를 받기 쉬운 물질이나 휘발하기 쉬운 물질을 보호, 안정화하는 작용을 발휘하는 특징도 가지고 있다. 특히, 환상 4당, 시클로덱스트린 등의 환상 당질은 분자내에 소수성(疏水性)의 공동부(空洞部)를 가지고 있어, 여러가지 물질을 받아 들여 안정화하는 작용 (포접 현상)을 가지고 있고, 예를 들면, 산화, 열분해, 광분해를 받기 쉬운 물질, 또는 휘발하기 쉬운 물질 등을 포접시킴으로써 안정화를 꾀할 수 있고, 또한, 이상한 냄새의 마스킹, 난용성(難溶性), 불용성 물질을 가용화할 수도 있으므로, 식품, 의약품, 화장품이나 그 밖의 분야에서 이 특징을 유리하게 이용할 수 있다. 이들 특징은 성형물에서도 발휘되므로, 본 발명의 환상당질을 함유하는 폴룰란 함유 분말은 필름, 캡슐 등의 원재료로서 유리하게 이용할 수 있다.
- [0035] 폴룰란 함유 분말을 다른 소재와 함께 함유한 조성물이라 함은, 폴룰란 함유 분말중의 폴룰란이 가지는 점착성, 접착성, 부착성, 고착성, 조막성, 성형성, 방사성 등의 성질과 함께 각종 비환원성 당질이 가지는 습도변화에 대한 안정화, 다른 구성 성분의 안정화나 휘발 억제 등의 성질을 조성물에 대하여 부여할 목적으로 본 발명의 폴룰란 함유 분말을 구성 성분으로 하여 함유한 조성물이다.
- [0036] 조성물중의 다른 소재에 대한 본 발명의 폴룰란 함유 분말의 양은, 적을 경우에는 상기와 같은 효과를 기대할 수 없게 되고, 반대로 많아지면 폴룰란량이 많아짐에 따라 조성물이나 그 원재료 또는 중간제품을 액상으로 했을 때에 점성이 높아져서 작업성이 나빠지거나 조성물의 물성을 손상하는 등의 악영향이 나타나게 된다. 따라서, 다른 소재에 대한 본 발명의 폴룰란 함유 분말의 양으로서는, 무수물 환산으로 0.5% 이상, 90% 미만, 바람직하게는, 1% 내지 80%의 범위에서 함유한 조성물이 바람직하다.
- [0037] 조성물의 예로서는, 빵 등의 밀가루 또는 떡 등의 쌀가루를 주원료로 하는 과자, 락트산 음료, 젤리, 유동식, 점성을 가진 음료나 조미료, 김이나 진미 등의 재가공 식품 등의 식품류 및 이들의 원재료 또는 중간제품으로서, 유액, 크림, 샴푸, 린스, 트리트먼트, 입술 연지 등의 화장품류나 이들의 원재료 또는 중간제품으로서, 치약, 당의정, 연고, 퍼프제 등의 의약품이나 이들의 원재료 또는 중간제품으로서, 더욱이는, 필름, 캡슐, 시트, 실 등의 본 발명의 폴룰란 함유 분말이 주성분인 성형물 등이 있다.
- [0038] 이상과 같은 성질을 가지므로, 본 발명의 폴룰란 함유 분말은, 예를 들면, 식품, 의약품, 화장품의 용도로서, 폴룰란 필름, 캡슐 등 각종 성형물, 정제 등의 부형제, 코우팅제, 구성 성분의 안정화제, 액상품의 증점제, 더욱이는, 고형물을 형성하기 위한 고착, 접착제 등으로서 유리하게 이용할 수 있다.
- [0039] 또한, 성형물의 일종인 폴룰란 필름은 그대로, 또는, 필름 표면을 조습(調濕)한 후에 히이트 시일을 함으로써 시일하는 것도 가능하다. 더욱이, 필요에 따라서, 폴룰란 필름을 제조할 때에, 본 발명의 폴룰란 함유 분말과 함께 적당량의 글리세린, 당 알코올 등의 가소제를 사용하여 제조함으로써 히이트 시일성을 더욱 향상시킬 수도 있다.
- [0040] 이하에, 본 발명의 성형물의 일례로서 폴룰란 필름 및 그것의 원재료인 폴룰란 함유 분말의 특성에 관해서 구체적인 실험을 이용해서 자세하게 설명한다.
- [0041] 실험 1: 폴룰란 필름의 보습성 및 흡습성
- [0042] 폴룰란 필름의 보습성 및 흡습성 시험은 아래와 같이 하였다. 폴룰란 필름의 조제에는, 원료 수용액으로서 다음 조성을 함유하는 용액을 사용하였다.
- [0043] 폴룰란 분말을 무수물 환산으로 10g, 박리제로서의 수크로오스 모노라우레이트 0.01g, 각종 첨가물 (당질 첨가 없음에서는 이온 교환수)를 무수물 환산으로 1g으로 하여 이들 각각을 이온 교환수 34g에 완전히 용해한 것이다.
- [0044] 사용한 당질 중에서, 글리세린, 글루코오스 및 수크로오스는 일본국의 和光純藥(주) 판매의 시약, 말토오스, 말티톨, α -시클로덱스트린 (이하, 본 명세서에서는 별달리 명시하지 않는 한, α -시클로덱스트린을 간단히 " α -CD"로 약기할 경우도 있음)은 일본국의 (주) 林原 생물화학 연구소 제조의 시약, α , α -트레할로오스는 일본국의 (주) 林原상사 판매의 등록상표 『Trehal』, 폴룰란은 일본국의 (주) 林原상사 판매의 상품명 『폴룰란 PI-20』을 사용하였다.
- [0045] 환상 4당은, 동일한 출원인에 의한 일본국 특허출원 2000-234937호 명세서에 기재한 실시예 A-3 및 A-5의 방법에 준해서 전분으로부터 조제한 것 (순도 99.5%)을 사용하였다.

- [0046] 조제한 폴룰란 필름의 원료 수용액은 감압 탈포(減壓脫泡)한 후, 60℃의 온수 중에서 보존하였다. 원료 수용액은, 일본국의 요시미즈 정밀기계 (주)제의 YBA형 베이카 애플리케이션을 사용하여, 합성 플라스틱 필름 위에 폭 150mm, 길이 500mm, 두께 175 μm 으로 유연(流延)하였다. 에어 드라이어를 사용하여 균일하게 건조하여 수분 함유율이 일정한 값에 달한 시점에서 건조를 종료하였다. 건조 종료 후, 합성 플라스틱 필름으로부터 박리하고, 얻어진 각종의 폴룰란 필름은 비닐 자루에 넣어 시일을 해서 보존하였다. 폴룰란 필름의 두께는 $29 \pm 2 \mu\text{m}$ 이었다.
- [0047] 또한, 성형물의 습도변화에 대한 안정성 및 용해성의 평가는 다음과 같이 하였다.
- [0048] 보습성 및 흡습성 시험은 25℃로 컨트롤한 항온실내에서 하였다. 보습성 및 흡습성 시험은, RH 52.8%에서 방치하여 평형화한 폴룰란 필름의 중량을 기준중량으로 하고, 이것을 저습도 조건하 또는 고습도 조건하로 옮겨서 방치하고, 기준중량으로부터의 증감 중량을 측정하여 방습량(%), 흡습량(%)을 산출하였다. 계산식은 아래에 나온 바와 같이, 그 계산식의 값이 플러스의 경우는 방습을 나타내고, 값이 마이너스의 경우는 흡습을 나타낸다.
- [0049] 계산식: $\{(\text{기준중량} - \text{방치후 중량}) / (\text{기준중량})\} \times 100$
- [0050] 시험에는, 염화 마그네슘 포화 수용액으로 평형화한 RH 33.0%, 질산 마그네슘 포화 수용액으로 평형화한 RH 52.8%, 브롬화 칼륨 포화 수용액으로 평형화한 RH 80.7%의 조습 데시케이터를 사용하였다. 데시케이터 내의 시험 중인 시료는 뚜껑 없는 알루미늄 용기에 넣어서 방치하였다.
- [0051] 폴룰란 필름의 보습성이라 함은, 저습도 조건하에서 방치해도 수분의 방출(방습량)이 비교적 적고, 폴룰란 필름의 외관형상의 변화나 건조에 의한 균열 등의 변화가 없으며, 또한, 취약하지 않은 것으로 정의하였다. 보습성을 조사하는 방법은, 미리, RH 52.8%의 조습 데시케이터내에서 수분을 평형화한 폴룰란 필름을 RH 33.0%의 조습 데시케이터내에 옮겨서 48시간 방치하여, 폴룰란 필름이 보유하는 수분을 방출한 양을 중량변화로 경시적으로 측정함과 아울러 외관형상의 변화 등에 대해서도 관찰하였다.
- [0052] 보습성이 양호함이라 함은, RH 33.0%의 저습도의 조습 데시케이터내에 48시간 방치후, 외관형상의 변화, 취약화에 따르는 탄성의 변화가 전혀 생기지 않거나, 또는 거의 없는 상태의 것을 말하고, 형상의 변화, 취약화에 따르는 탄성의 저하가 발생했을 경우는 불량으로 하였다.
- [0053] 탄성이라 함은, 폴룰란 필름을 같은 방향으로 180도 굴곡하여 신장함으로써, 균열이나 파손이 일어나는가 어떤 가로서 판단하였다.
- [0054] 탄성 있음이라 함은, 5회의 접어 구부리기에서도 균열이 일어나지 않는 것으로 하고, 파괴라 함은, 1회 접어 구부리기에서도 파손하는 것으로 하고, 중간을 파괴되기 쉬움으로 하였다.
- [0055] 폴룰란 필름의 내습성이라 함은, 고습도 조건하에서 방치해도 수분의 흡수(흡습량)가 비교적 적고, 또는 다소는 있더라도 폴룰란 필름의 외관형상의 변화나 표면의 성상, 더욱이, 흡습에 의한 부착, 용융 등의 변화가 적은 것으로 정의하였다. 흡습성을 조사하는 방법은, 미리, RH 52.8%의 조습 데시케이터내에서 수분을 평형화한 폴룰란 필름을, RH 80.7%의 고습도의 조습 데시케이터내에 옮겨서 48시간 방치하고, 폴룰란 필름이 수분을 흡수한 양을 중량변화로서 경시적으로 측정함과 아울러, 외관형상의 변화 등에 대해서도 관찰하였다.
- [0056] 내습성이 양호라 함은, RH 80.7%의 조습 데시케이터내에 48시간 방치후, 다소의 흡습은 있어도 외관형상의 변화나 폴룰란 필름 표면의 변화, 부착성이 전혀 생기지 않거나 또는 거의 없는 상태의 것을 말하고, 형상 및 폴룰란 필름 표면에 변화가 생기고, 부착성이 발생했을 경우는 불량으로 하였다.
- [0057] 부착성이라 함은, 알루미늄 용기에 시험용의 샘플을 몇매 중첩해서 넣고, 48시간 방치한 후, 알루미늄 용기를 꺼내고, 폴룰란 필름의 성상 등을 관찰할 때,
- [0058] A. 폴룰란 필름이 용융해서 형태가 남아있지 않고, 알루미늄 용기에 강고하게 부착되어 있는 상태
- [0059] B. 폴룰란 필름끼리가 강하게 부착됨과 아울러 용기에도 강하게 부착되어 있는 상태
- [0060] C. 폴룰란 필름끼리 및 알루미늄 용기에도 부착은 있지만 즉시 떨어지는 상태
- [0061] D. 알루미늄 용기에 부착은 없고, 폴룰란 필름끼리가 조금 부착되어 있는 상태
- [0062] E. 부착이 나타나지 않는 상태의 5단계로 나누어서 판정하였다.

[0063] 실험에 의해 얻어진 폴룰란 필름의 보습성 및 흡습성 시험 결과를 표 1에 나타내었다.

[0064] [표 1]

첨가제명	보습성 시험			흡습성 시험		
	방습량 (%)	탄성	판정	흡습량 (%)	부착성	판정
글리세린	2.18	파괴되기 쉬움	불량	13.67	B	불량
글루코오스	1.94	파괴되기 쉬움	불량	9.95	D	불량
말토오스	1.89	파괴되기 쉬움	불량	9.84	D	불량
수크로오스	2.04	파괴되기 쉬움	불량	9.55	D	불량
α, α -트레할로오스	1.78	탄성있음	양호	9.40	E	양호
말티톨	1.79	탄성있음	양호	10.66	C	불량
환상 4당	1.83	탄성있음	양호	9.47	E	양호
α -CD	1.86	탄성있음	양호	9.57	E	양호
첨가제 없음 (물)	2.32	파괴	불량	7.92	E	양호

[0066] 보습성 시험 (저습도로 유지했을 경우)에서는 당질첨가 없이 조제한 폴룰란 필름은 방습이 심하고, 보유하는 수분이 감소해서 건조하고 취약해져서 파괴되었다. 한편, 각종 당질을 첨가해서 조제한 폴룰란 필름은 모두가 수분의 증발은 적고, 특히, 말토오스, α, α -트레할로오스, 말티톨, 환상 4당 또는 α -CD를 첨가한 것에서는 적었다. 폴룰란 필름의 탄성에서 보면, α, α -트레할로오스, 말티톨, 환상 4당 또는 α -CD를 첨가해서 조제한 폴룰란 필름은 탄성이 유지되고 있었지만, 글리세린, 글루코오스, 말토오스 또는 수크로오스를 첨가해서 조제한 것은 파괴되기 쉬웠다.

[0067] 흡습성 시험 (고습도로 유지했을 경우)에서는, 당질첨가 없이 조제한 폴룰란 필름은 흡습이 가장 적고, 안정하였다. 한편, 당질을 첨가해서 조제한 폴룰란 필름은 모두가 수분의 흡수가 나타나고, 특히, 글리세린 또는 말티톨을 첨가해서 조제한 폴룰란 필름의 경우에는 많았다. 폴룰란 필름의 부착성에서 보면, α, α -트레할로오스, 환상 4당, α -CD 또는 당질첨가 없이 조제한 폴룰란 필름은 부착이 나타나지 않고 양호했지만, 글리세린을 첨가해서 조제한 것은 격렬하게 부착이 타나났다.

[0068] 이상의 결과로부터 종합적으로 판단하면, 습도변화(보습성 및 흡습성)에 대한 안정성을 부여하기 위한 첨가물로서 종래의 글리세린이나 말티톨보다도 글루코오스를 구성당으로 하는 α, α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD로부터 선택되는 비환원성 당질이 보다 유효한 것이 명확하다.

[0069] 실험 2: 비환원성 당질을 함유하는 폴룰란 함유 분말의 조제, 분말의 물성 및 그들을 이용한 필름의 조제

[0070] <실험 2-1: α, α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD를 함유하는 폴룰란 함유 분말의 조제>

[0071] α, α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD를 함유하는 본 발명의 폴룰란 함유 분말의 조제는 폴룰란 『폴룰란 PI-20』 (일본국의 (주) 林原상사 판매), α, α -트레할로오스 (일본국의 (주) 林原상사 판매 등록상표 『Trehal』), 환상 4당 (실험 1에서 조제, 순도 99.5%) 또는 α -CD (일본국의 (주) 林原 생물화학 연구소 제조)를 사용하여 실시하였다. 즉, 『폴룰란 PI-20』에 함유되는 폴룰란 함유량을, 나중에 설명하는 폴룰라나아제를 사용하는 방법으로 구한 후, 소정량의 폴룰란 수용액을 조제하고, 여기에 함유되는 폴룰란 함유량에 대하여 비환원성 당질을 각각 무수물 환산으로 10.0%이 되도록 가하고 용해하여 폴룰란과 비환원성 당질을 균질하게 함유하는 용액을 조제하였다. 이들 용액은, 에바포레이터를 사용해서 약 35%까지 농축한 후, 합성 플라스틱을 확보한 스테인레스제 배트(vat) 속에 옮겨 30℃에서 2일간, 진공건조를 하여 건조품을 얻었다. 이 건조품을 분쇄기 (파워 밀, 스크린 원형 구멍 1.5 mm)를 이용해서 분쇄하여 각종 비환원성 당질을 함유하는 본 발명의 폴룰란 함유 분말을 얻었다. 대조로서, 비환원성 당질을 가하지 않는 것도 마찬가지로 조작해서 조제하여 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란 함유 분말로 하였다.

[0072] 폴룰란 및 비환원성 당질의 함유량은 다음과 같이 해서 측정하였다. 시료 200mg을 0.05M 아세트산 완충액 (pH 6.0)에 용해한 후, 시판의 폴룰라나아제 (일본국의 (주) 林原 생물화학 연구소 제조)를 200 단위 첨가하여 폴룰란을 말트트리오스로 완전히 분해하였다. 반응액은 약 1.5% 당농도가 될 때까지 감압 농축한 후, 카트리지 필터 마이렉스 HV (0.45 μ , Φ 13mm) [밀리포어(주)제]를 사용해서 여과하였다. 이어서, 일본국의 旭化成공업(주)제의 전기 투석기 마이크로아실라이저 GO (AC-110-04)를 사용해서 탈염 처리를 하였다. 이 액을 MC1(주)제의

CK04SS 칼럼 또는 일본국의 昭和電工(주)제의 Shodex KS-801 칼럼을 사용한 액체 크로마토그래피를 하고, 반응액 중에 함유되는 각 당질의 함량비는 크로마토그램에 의해 얻어진 각 당질에 해당하는 피크 면적비로부터 산출하였다. 풀룰란 함유량은 풀룰라나아제를 작용시킴으로써 증가한 말토트리오스량으로 하였다.

[0073] 풀룰란 함유 분말중의 전체 당질에 대한 풀룰란 함유율 (%)

[0074]
$$= \{(\text{풀룰라나아제 반응에 의해 증가한 말토트리오스의 피크 면적})/(\text{전체 당질의 피크 면적의 총 합계})\} \times 100$$

[0075] 풀룰란 함유 분말중의 풀룰란에 대한 α , α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD의 함유율 (%)

[0076]
$$= \{(\alpha, \alpha\text{-트레할로오스, 환상 4당 또는 } \alpha\text{-CD에 해당하는 피크 면적})/(\text{풀룰라나아제 반응에 의해 증가한 말토트리오스의 피크 면적})\} \times 100$$

[0077] 풀룰란 함유 분말의 성분분석 결과를 표 2에 나타냈다.

[0078] [표 2]

첨가 당질명	표품량 (%)	수분 (%)	비환원성 당질/풀룰란 (%)	풀룰란/전체 당질 (%)
무첨가	266	0.6	0.0	97.8
α , α -트레할로오스	274	0.6	10.0	89.0
환상 4당	269	0.6	10.0	89.0
α -CD	258	0.6	10.0	89.0

[0080] 본 발명의 풀룰란 함유 분말을 제조하기 위해서 사용한 시판의 풀룰란 『풀룰란 PI-20』에는 풀룰란 이외에 2.3%의 약간의 환원성 당질이 함유되어 있었다. 얻어진 본 발명의 풀룰란 함유 분말은 풀룰란량에 대하여 비환원성 당질의 비율이 무수물 환산으로 10.0% 유지되고 있어 조제시의 값과 동일하였다.

[0081] <실험 2-2: 풀룰란 함유 분말의 균질성 시험>

[0082] 풀룰란 함유 분말의 균질성 시험을 위해, 대조로서, 종래법의 분말끼리의 혼합법에 따라 비환원성 당질을 함유하지 않은 풀룰란 함유 분말과 비환원성 당질 분말을 균일하게 혼합한 분말 혼합물을 조제하였다. 즉, 분말 혼합물은, 실험 2-1에서 조제한 비환원성 당질을 함유하지 않은 풀룰란 함유 분말에 대하여, α , α -트레할로오스 결정 분말, 환상 4당 결정 분말 또는 α -CD 결정 분말을 무수물 환산으로 풀룰란량에 대하여 10.0%가 되도록 가하고, 균일하게 혼합해서 조제하였다.

[0083] 이 때에 사용한 α , α -트레할로오스 결정 분말, 환상 4당 결정 분말 또는 α -CD 결정 분말의 입도(粒度)는 실험 2-1에서 조제한 비환원성 당질을 함유하지 않은 풀룰란 함유 분말의 입도에 부합하도록 하는 조정은 특히 하지 않았다.

[0084] 균질성 시험은, 본 발명의 풀룰란 함유 분말 또는 종래법을 따라서 조제한 분말 혼합물 3g을 10ml 용량의 뚜껑 침부 플라스틱 시험관에 넣은 것을 준비하고, 약 20cm의 높이로부터 책상 위로 가볍게 10회 또는 20회 낙하시켜서 진동(탭핑 처리)을 가한 후, 플라스틱 시험관의 상부 1cm 또는 저부 1cm에 있는 분말을 각 200mg 샘플링 하여, 여기에 함유되는 풀룰란에 대한 비환원성 당질 함량비를 구하고, 균질성을 조사하였다. 즉, 실험 2-1에 나온 것과 마찬가지로의 조작을 하고, 크로마토그램에 의해 얻어진 각 당질에 해당하는 피크 면적비로부터 풀룰란에 대한 비환원성 당질의 함량비를 구하였다. 풀룰란 함유 분말 및 분말 혼합물의 균질성 시험 결과를 표 3에 나타냈다.

[0085] [표 3]

표품 제조방법	표품명	분리처리 조작	샘플링 위치	트레할로오스/풀룰란 (%)
---------	-----	---------	--------	----------------

혼합한 용액을 분말화	α , α -트레할로오스를 첨가한 폴룰란 함유 분말표품	조제 직후		10.0
		탭핑 10회	상부	10.0
			저부	10.0
		탭핑 20회	상부	10.0
			저부	10.0
	환상 4당을 첨가한 폴룰란 함유 분말표품	조제 직후		10.0
		탭핑 10회	상부	10.0
			저부	10.0
		탭핑 20회	상부	10.0
			저부	10.0
	α -CD를 첨가한 폴룰란 함유 분말표품	조제 직후		10.0
		탭핑 10회	상부	10.0
			저부	10.0
		탭핑 20회	상부	10.0
			저부	10.0
분말끼리를 혼합	무첨가 폴룰란 함유 분말표품과 α , α -트레할로오스 결정분말 혼합 표품	조제 직후		10.0
		탭핑 10회	상부	9.2
			저부	12.2
		탭핑 20회	상부	7.3
			저부	14.8
	무첨가 폴룰란 함유 분말표품과 환상 4당 결정분말 혼합 표품	조제 직후		10.0
		탭핑 10회	상부	9.4
			저부	11.8
		탭핑 20회	상부	7.6
			저부	13.7
	무첨가 폴룰란 함유 분말표품과 α -CD 결정분말 혼합 표품	조제 직후		10.0
		탭핑 10회	상부	8.9
			저부	12.7
		탭핑 20회	상부	8.3
			저부	13.1

[0087] 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란 함유 분말과 α , α -트레할로오스 결정 분말, 환상 4당 결정 분말 또는 α -CD 결정 분말과의 분말끼리를 혼합한 분말 혼합물은, 조제시에는 거의 균질했음에도 불구하고 탭핑 처리의 회수가 많아짐에 따라서 폴룰란과 α , α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD와의 함량비는 큰 차가 생겨 그 균질성을 유지할 수는 없었다. 한편, 폴룰란과 α , α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD를 함께 용해하여 균질한 용액으로 한 후, 분말화한 본 발명의 폴룰란 함유 분말은, 항상 폴룰란과 α , α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD와의 함량비가 일정해서 균질성이 유지되었다.

[0088] <실험 2-3: 용해성 시험>

[0089] 시료의 용해성 시험은 다음 두가지의 방법을 이용해서 실시하였다.

[0090] ① 스테러 위에 둔 500ml 용량의 비이커에 본 발명의 폴룰란 함유 분말 3g을 넣고, 50℃의 이온 교환수 300ml을 위에서 투입함과 동시에 스테러를 일정 회전수 (250rpm)에서 회전시켜 휘저으면서 분말이 완전히 용해하기까지 요하는 시간을 측정하였다.

[0091] ② 500ml 용량의 비이커에 50℃의 이온 교환수 500ml을 넣고, 본 발명의 폴룰란 함유 분말 100mg을 온수면 위에 균일하게 분산하여 뿌려 분말이 완전히 용해하기까지 요하는 시간을 측정하였다. 폴룰란 함유 분말의 용해성 시험 결과를 표 4에 나타냈다.

[0092] [표 4]

용해 방법	첨가제명	용해 상태
분말표품 투입후에 온수(50℃)를 첨가하고, 즉시 교반	무첨가	1분 25초에서 흡수(吸水)하고, 2분에서 완전히 용해
	α , α -트레할로오스	53초에서 흡수하고, 1분 9초에서 완전히 용해
	환상 4당	56초에서 흡수하고, 1분 12초에서 완전히 용해
	α -CD	47초에서 흡수하고, 1분 8초에서 완전히 용해

정지 온수(50℃)면 위에 분산하여 뿌리고 방치	무첨가	9분에서 완전히 흡수하고, 12분에서 거의 용해
	α , α -트레할로오스	6분에서 완전히 흡수하고, 8분에서 거의 용해
	환상 4당	7분에서 완전히 흡수하고, 9분에서 거의 용해
	α -CD	5분에서 완전히 흡수하고, 7분에서 거의 용해

[0094] 용해성 시험의 결과로부터, α , α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD를 함유하는 본 발명의 폴룰란 함유 분말은 어느쪽의 방법에 있어서도 물에 대한 용해속도는 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란 함유 분말에 비교해서 커지며 완전히 용해하기까지 요하는 시간이 단축되었다.

[0095] <실험 2-4: 시료의 흡습성 시험>

[0096] 폴룰란 함유 분말시료의 흡습성 시험은 다음과 같이 하였다. 각 시료를 실온에서 12시간 진공건조시킨 후, 알루미늄 용기에 약 3g을 정확히 저울질하였다. 이어서, 이것을 염화 마그네슘 포화 수용액으로 평형화한 RH 33.0%, 브롬화 나트륨 포화 수용액에서 평형화한 57.7%, 브롬화 칼륨 포화 수용액에서 평형화한 RH 80.7%의 각 조습(調濕) 데시케이터내에서 뚜껑을 덮지 않고 2일간 방치하여 시료의 함유 수분을 평형화시켰다. 이어서, 알루미늄 용기를 꺼내서 저울로 중량을 측정함과 아울러 용기내의 시료의 방치 기간 동안의 성장변화 (알루미늄 용기에의 부착, 분말 끼리의 고착, 체적감소)를 관찰하였다. 흡습량은, 보존 기간 동안에 분말이 흡습해서 증가한 중량을 구하고, 실험 2-1에 기재한 계산식을 이용해서 산출하였다. 폴룰란 함유 분말의 흡습성 시험 결과도 1에 나타났다.

[0097] 도 1로부터 명확한 바와 같이, α , α -트레할로오스, 환상 4당 또는 α -CD를 함유하는 본 발명의 폴룰란 함유 분말은 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란 함유 분말과 비교하여 모두 같은 흡습량의 증가 경과를 나타냈다. 한편, 흡습성 시험에서의 보존 기간 동안의 폴룰란 함유 분말의 성장에 관해서, 알루미늄 용기에의 부착, 분말 끼리의 고착, 체적감소 등을 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란 함유 분말과 비교하더라도 변화에 차이는 나타나지 않았다.

[0098] 이상으로부터, 본 발명의 폴룰란 함유 분말은 대조의 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란 함유 분말과 비교하여 내습성을 손상하는 일은 없었다고 판단하였다.

[0099] <실험 2-5: 폴룰란 필름의 조제 및 폴룰란 필름의 물성 시험>

[0100] 폴룰란 필름의 조제 및 폴룰란 필름의 물성 시험은 다음과 같이 하였다. 폴룰란 필름의 조제에는, 원료 수용액으로서 다음의 조성을 함유하는 용액을 사용하였다. 실험 2-1에서 조제한 트레할로오스를 함유하지 않은 폴룰란 함유 분말을 무수물 환산으로 10g, 박리제로서의 수크로오스 모노라우레이트 0.01g을 가한 것에 다시 글리세린 0.5g, 1.0g, 1.5g, 또는 2.0g을 각각 첨가하고 이온 교환수 34g에 완전히 용해한 것, 또는, 실험 2-1에서 조제한 α , α -트레할로오스를 무수물 환산으로 10% 함유하는 폴룰란 함유 분말을 무수물 환산으로 11g, 박리제로서의 수크로오스 모노라우레이트 0.01g을 가한 것에 다시 글리세린 0.5g, 1.0g, 1.5g, 또는 2.0 g을 각각 가하고, 이온 교환수 33g에 완전히 용해한 것이다. 조제한 원료 수용액은 감압 탈포한 후, 60℃의 온수중에서 보존하였다.

[0101] 원료 수용액은, 일본국의 요시미즈 정밀기계(주)제의 YBA형 베이커 애플리케이션을 사용하여 합성 플라스틱 필름 위에 폭 150mm, 길이 500mm, 두께 175 μ m으로 유연(流延)하였다. 에어 드라이어를 사용해서 균일하게 건조하여 수분 함유율이 7.5%에 달한 시점에서 건조를 멈추었다. 건조 종료 후, 합성 플라스틱 필름으로부터 박리하여 얻어진 각종의 폴룰란 필름을 비닐 자루에 넣고, 시일을 해서 보존하였다. 폴룰란 필름의 두께는 28 \pm 2 μ m이었다.

[0102] 보습성 시험 및 흡습성 시험은 실험 1의 방법으로 하고, 그 결과를 마찬가지로 평가하였다.

[0103] 히이트 시일성 시험은 다음과 같이 하였다. 각종의 폴룰란 필름을, 후지 임펠스(주)제의 FA-300형을 사용하여 압착압 1.5kg/cm²에서 히이트 시일을 한 후, 비닐 자루에 넣어 실온에서 2일간 보존한 다음에 접촉상태를 관찰하였다. 한편, 히이트 시일을 할 때, 폴룰란 필름의 시일부에 대하여 수증기를 사용해서 가습 [이하, 본 명세서에서는, 시일부에 대하여 수증기를 사용해서 가습하는 것을 조습(調濕)이라고 약기한다.] 하였다. 시일성의 평가는, 시일부의 양단을 손으로 잡고 약간 강하게 당겼을 때 시일부가 쉽사리 박리하는 경우를 불량으로 하고, 박리하지 않은 경우를 양호로 하였다.

[0104] 폴룰란 필름의 보습성, 흡습성 및 히이트 시일성 시험 결과를 표 5에 나타냈다.

[0105] [표 5]

함유량(%)		보습성 시험			흡습성 시험			히이트 시일성 시험	
α, α -트레할로오스	글리세린	방습량 (%)	탄성	판정	흡습량 (%)	부착성	판정	조습 없음	조습 있음
0	0	2.32	쉽사리 파괴	불량	7.92	E	양호	불량	양호
	5	2.25	쉽사리 파괴	불량	9.45	E	양호	양호	양호
	10	2.18	쉽사리 파괴	불량	13.67	B	불량	양호	양호
	15	2.04	쉽사리 파괴	불량	15.18	B	불량	양호	양호
10	0	1.78	탄성있음	양호	9.40	E	양호	불량	양호
	0.5	1.76	탄성있음	양호	9.49	E	양호	양호	양호
	1	1.74	탄성있음	양호	9.54	E	양호	양호	양호
	1.5	1.72	탄성있음	양호	9.65	D	불량	양호	양호

[0107] 함유량(%): 폴룰란량에 대해 무수물 환산으로서의 함유량

[0108] 폴룰란에 글리세린을 함유시킨 수용액을 사용해서 조제한 각 폴룰란 필름은 보습성 시험에 있어서 글리세린 함유량이 적으면 방습이 심하고, 보유하는 수분이 감소해서 건조하며 취약해져서 쉽사리 파괴되었다. 한편, 흡습성 시험에 있어서는, 글리세린의 함유량이 많아질수록 흡습성이 늘어나서 현저하게 부착성을 나타내게 되었다.

[0109] 폴룰란에 α, α -트레할로오스와 함께 글리세린을 함유시킨 수용액을 사용해서 조제한 각 폴룰란 필름은 보습성 시험에 있어서 α, α -트레할로오스를 함유함으로써 방습을 억제할 수 있어, 보유하는 수분의 감소는 적고, 글리세린 함유량이 적어도 탄성이 있었다. 한편, 흡습성 시험에 있어서는, α, α -트레할로오스를 함유함으로써 흡습성이 억제되어, 글리세린의 함유량이 많아져도 부착성은 대부분 나타나지 않았다.

[0110] 히이트 시일성 시험에 있어서, 폴룰란 필름표면의 조습을 하지 않았을 경우, 글리세린 함유가 없으면 접착이 불완전하였다. 한편, 폴룰란 필름표면을 조습하거나 적당량의 글리세린을 함유할 경우에는 α, α -트레할로오스 함유의 유무에 관계없이 정확히 시일되어 있었다.

[0111] 이 시험 결과로부터, α, α -트레할로오스를 함유하는 폴룰란 함유 분말을 사용해서 필름 성형물을 제조하는 것이 가능해지고, 더욱이, 제조된 필름 성형물에 대하여 습도변화에 대한 안정성을 부여할 수 있는 것이 명백해졌다. 또한, 글리세린이 공존해도 α, α -트레할로오스의 성질이 반영되어, 글리세린이 가지는 바람직하지 않은 성질을 억제할 수 있는 것도 명백해졌다.

[0112] 이상의 결과로부터, 비환원성 당질을 함유하는 본 발명의 폴룰란 함유 분말은 폴룰란과 비환원성 당질이 일정한 비율로 균질하게 함유되고 있고, 더욱이, 각각의 성분이 분리할 우려가 전혀 없고, 더욱이 종래의 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란 분말과 비교하여 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도가 커지고, 또한, 성형물 등을 제조할 때에 원료 수용액의 조제 작업을 종래에 비교해서 각별히 향상시킬 수 있다. 그리고 비환원성 당질을 함유하고 있으므로, 본 발명의 폴룰란 함유 분말을 원재료로서 얻어지는 성형물에 대하여 습도변화에 대한 안정성을 부여할 수도 있다.

[0113] [실시예]

[0114] 이하에, 구체적인 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것이 아니다.

[0115] 실시예 A-1: α, α -트레할로오스를 함유하는 폴룰란 함유 분말

[0116] 액화한 전분에, 일본국 특개평5-156338호 공보의 실시예 A-6 기재의 방법에 준하여 비환원성 당질생성 효소, 트레할로오스 유리 효소, 전분 지질 효소 등을 작용시켜서, α, α -트레할로오스를 무수물 환산으로 80% 함유하는 당화액을 조제하였다. 이 당화액을 탄소원으로 하여 10% 함유하는 영양배지를 사용하여, 일본국 특공소51-36360호 공보 기재의 방법에 준하여 폴룰란 산생균 (오레오바시둠 폴루란스)을 액체배양하였다. 배양 종료 후, 배양액을 통상적인 방법에 따라 제균 여과, 활성탄에 의한 탈색 정제, 이온교환 수지에 의한 탈염 정제, 농축,

건조, 분쇄를 하여 α , α -트레할로오스를 비환원성 당질로서 함유하는 폴룰란 함유 분말을 얻었다. 폴룰란 함유 분말의 조성비는 폴룰란 69.2%, α , α -트레할로오스 21.3%, 글루코오스 6.2, 그 밖의 올리고당 3.3%이었다. 폴룰란에 대한 α , α -트레할로오스의 함량비는 무수물 환산으로 30.8%이었다.

[0117] 이 제품은, 폴룰란과 트레할로오스가 균질하게 존재하고, 더욱이, 성분분리의 우려도 없고, 또한, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도도 양호하다. 이상으로부터, 이 제품은 식품, 화장품, 의약품 원재료로서, 특히, 성형물에 대하여 습도변화에 대한 안정성을 부여할 수 있으므로 필름, 캡슐 등으로 적합하다.

[0118] 실시예 A-2: α , α -트레할로오스를 함유하는 폴룰란 함유 분말

[0119] 실시예 A-1에 나온 방법에 준하여, 액화한 전분에 비환원성 당질생성 효소, 트레할로오스 유리 효소, 전분 지질 효소 등을 작용시켜서 조제한 α , α -트레할로오스를 무수물 환산으로 85% 함유하는 당용액을 정제, 농축한 후, 중정을 가해서 결정을 석출시켜 α , α -트레할로오스 결정을 함유하는 당용액을 얻었다. 원심분리를 하여 생성한 α , α -트레할로오스 함수결정을 회수하는 동시에, α , α -트레할로오스를 무수물 환산으로 15% 함유하는 당용액 (모액)을 얻었다. 이 당용액을 탄소원으로 하여 10% 함유하는 영양배지를 사용하고, 실시예 A-1과 마찬가지로 하여 폴룰란 산생균 (오레오바시둠 폴루란스)을 액체배양하였다. 배양 종료 후, 배양액을 통상적인 방법에 따라 제균 여과, 활성탄에 의한 탈색 정제, 농축, 건조, 분쇄를 하여 α , α -트레할로오스를 비환원성 당질로서 함유하는 폴룰란 함유 분말을 얻었다. 폴룰란 함유 분말의 조성비는 폴룰란 90.5%, α , α -트레할로오스 2.7%, 글루코오스 2.3%, 기타의 올리고당 4.5%이었다. 폴룰란에 대한 α , α -트레할로오스의 함량비는 무수물 환산으로 3.0%이었다.

[0120] 이 제품은, 폴룰란과 트레할로오스가 균질하게 존재하고, 더욱이, 성분분리의 우려도 없고, 또한, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도도 양호하다. 이상으로부터, 이 제품은 식품, 화장품, 의약품 원재료로서, 특히, 성형물에 대하여 습도변화에 대한 안정성을 부여할 수 있으므로 필름, 캡슐 등으로 적합하다.

[0121] 실시예 A-3: α , α -트레할로오스를 함유하는 폴룰란 함유 분말

[0122] 시판의 물엿을 탄소원으로 하여 10% 함유하는 영양배지를 사용하고, 실시예 A-1과 마찬가지로, 폴룰란 산생균 (오레오바시둠 폴루란스)을 액체배양하였다. 배양 종료 후, 배양액을 통상적인 방법에 따라 제균 여과, 활성탄에 의한 탈색 정제, 이온교환 수지에 의한 탈염 정제를 하였다.

[0123] 이 폴룰란 함유 용액에, 무수물 환산으로 액 중의 전체 당질량에 대하여, 일본국의 (주) 林原상사 판매 등록상표 『Trehal』를 14.5% 첨가하여 완전히 용해, 균질하게 혼합한 후, 농축, 건조, 분쇄를 하여 α , α -트레할로오스를 비환원성 당질로서 함유하는 폴룰란 함유 분말을 얻었다. 폴룰란 함유 분말의 조성비는 폴룰란 84.7%, α , α -트레할로오스 12.6%, 글루코오스 1.3%, 기타의 올리고당 1.4%이었다. 폴룰란에 대한 α , α -트레할로오스의 함량비는, 무수물 환산으로 14.9%이었다.

[0124] 이 제품은, 폴룰란과 트레할로오스가 균질하게 존재하고, 더욱이, 성분 분리의 우려도 없고, 또한, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도도 양호하다. 이상으로부터, 이 제품은 식품, 화장품, 의약품 원재료로서, 특히, 성형물에 대하여 습도변화에 대한 안정성을 부여할 수 있으므로 필름, 캡슐 등으로 적합하다.

[0125] 실시예 A-4: α -시클로텍스트린을 함유하는 폴룰란 함유 분말

[0126] 시판의 물엿을 탄소원으로 하여 10% 함유하는 영양배지를 사용하고, 실시예 A-1과 마찬가지로, 폴룰란 산생균 (오레오바시둠 폴루란스)을 액체배양하였다. 배양 종료 후, 배양액을 통상적인 방법에 따라 제균 여과, 활성탄에 의한 탈색 정제를 하였다. 이 폴룰란 함유 용액에, 무수물 환산으로 액 중의 전체 당질량에 대하여, α -시클로텍스트린 (일본국의 (주) 林原 생물화학 연구소 제조)을 14.5% 첨가하여 완전히 용해, 균질하게 혼합한 후, 농축, 건조, 분쇄를 하여 α -시클로텍스트린을 비환원성 당질로서 함유하는 폴룰란 함유 분말을 얻었다. 폴룰란 함유 분말의 조성비는 폴룰란 85.1%, α -시클로텍스트린 12.8%, 글리코오스 1.1%, 기타의 올리고당 1.0%이었다. 폴룰란에 대한 α -시클로텍스트린의 함량비는, 무수물 환산으로 15.0%이었다.

[0127] 이 제품은, 폴룰란과 α -시클로텍스트린이 균질하게 존재하고, 더욱이, 성분분리의 우려도 없고, 또한, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도도 양호하다. 이상으로부터, 이 제품은 식품, 화장품, 의약품 원재료로서, 특히, 시클로텍스트린을 함유하므로 산화, 열분해, 광분해 등을 받기 쉬운 것을 함유하는 것이나 휘발성을 함유하는 것을 안정화시키는 용도에 적합하다.

[0128] 실시예 A-5: β -시클로텍스트린을 함유하는 폴룰란 함유 분말

- [0129] 시판의 물엿을 탄소원으로 하여 10% 함유하는 영양배지를 사용하고, 실시예 A-1과 마찬가지로, 폴룰란 산생균 (오레오바시덤 폴루란스)을 액체배양하였다. 배양 종료 후, 배양액을 통상적인 방법에 따라 제균 여과, 활성탄에 의한 탈색 정제를 하였다. 이 폴룰란 함유 용액에, 무수물 환산으로 액중의 전체 당질량에 대하여, β -시클로덱스트린 (일본국의 (주) 林原 생물화학 연구소 제조)을 14.5% 첨가하여 완전히 용해, 균질하게 혼합한 후, 농축, 건조, 분쇄를 하여 β -시클로덱스트린을 비환원성 당질로서 함유하는 폴룰란 함유 분말을 얻었다. 폴룰란 함유 분말의 조성비는 폴룰란 85.1%, β -시클로덱스트린 12.8%, 글루코오스 1.1%, 기타의 올리고당 1.0이었다. 폴룰란에 대한 β -시클로덱스트린의 함량비는 무수물 환산으로 15.0%이었다.
- [0130] 이 제품은, 폴룰란과 β -시클로덱스트린이 균질하게 존재하고, 더욱이, 성분분리의 우려도 없고, 또한, 내습성을 손상하지 않으며, 물에 대한 용해속도도 양호하다. 이상으로부터, 이 제품은 식품, 화장품, 의약품 원재료로서, 특히, 시클로덱스트린을 함유하므로 산화, 열분해, 광분해 등을 받기 쉬운 것을 함유하는 것이나 휘발성을 함유하는 것을 안정화시키는 용도에 적합하다.
- [0131] 실시예 B-1: 필름의 조제
- [0132] 실시예 A-5에서 조제한 폴룰란 함유 분말 250 중량부, 박리성 개량제로서 계면활성제 (수크로오스 모노라우레이트) 0.5 중량부의 합계 250.5 중량부를 이온 교환수 750 중량부에 용해한 폴룰란 필름 원료 수용액을 제조하고, 감압 탈포 하였다. 이 원료 수용액을 합성 플라스틱 필름 위에 연속해서 유연(流延)하고, 70℃의 열풍속을 통과시켜 건조하여 두께 30 μ m의 폴룰란 필름을 얻었다.
- [0133] 이 폴룰란 필름은 습도변화에 대한 안정성이 우수하고, 투명하고 광택이 있으며, 수용성을 가지고 있으므로, 가식성(可食性), 수용성의 식품 포장재로서, 또한, 2차 가공용의 원재료로서 이용할 수 있다.
- [0134] 실시예 B-2: 시트의 조제
- [0135] 실시예 A-3에서 조제한 폴룰란 함유 분말을 250 중량부, 카르복시메틸셀룰로오스를 25 중량부, L-아스코르브산 2-글루코시드를 7 중량부, 감광소 401호를 0.1 중량부, α -글루코실 루틴을 2 중량부, 1,2-펜탄디올을 4 중량부, N-야자유 지방산 아실-L-글루탐산 나트륨을 1.5 중량부, 수산화 칼륨을 1 중량부, 에데드산 3나트륨을 0.2 중량부, 시트르산 3나트륨을 0.2 중량부, 시트르산을 0.1 중량부, 이온 교환수 750 중량부를 함유하는 폴룰란 시트 원료 수용액을 조제하여 기포(起泡)하였다. 이 원료 수용액을 합성 플라스틱 필름 위에 연속해서 유연하고, 50℃의 열풍 속을 통과시켜 건조하여 두께 100 μ m의 폴룰란 시트를 조제하였다.
- [0136] 이 폴룰란 시트는 습도변화에 대한 안정성이 우수하고, 불투명하며 수용성을 유지하고 있었다. 이 시트는 화장품 팩의 가공 원재료 등으로서 이용할 수 있다.
- [0137] 실시예 B-3: 캡슐의 조제
- [0138] 실시예 A-1에서 조제한 폴룰란 함유 분말을 150 중량부, 카라기난을 1 중량부, 염화 암모늄을 3 중량부, 이온 교환수 850 중량부를 함유하는 원료 수용액을 조제하고, 감압 탈포하였다. 이 원료 수용액을 50℃에서 보온하고, 캡슐 형성용 펀의 선단을 원료 수용액중에 넣은 후, 꺼내어 건조하여 폴룰란 캡슐을 조제하였다.
- [0139] 이 폴룰란 캡슐은, α , α -트레할로오스 또는 α -사이클로덱스트린을 함유하고 있으므로, 습도변화에 대한 안정성이 우수하고, 투명하고 광택이 있으며, 물용해성을 가지고 있으므로, 식품, 의약품의 충전(充填)용기로서 이용할 수 있다.
- [0140] 실시예 B-4: 폴룰란 섬유 조제
- [0141] 실시예 A-2에서 조제한 폴룰란 함유 분말 40 중량부, 로커스트 빈 검 0.05 중량부, 이온 교환수 60 중량부를 함유하는 방사용 원료 수용액을 조제하고, 지름 0.3mm, 길이 1mm의 원통상 노즐로부터 압력을 2 kg/cm² 가하여 30℃의 실온의 공기 속으로 압출하였다. 노즐로부터 방출된 것은, 권취(卷取)할 때에 공기 중으로 수분이 증발해서 실 형상의 성형물이 얻어졌다.
- [0142] 이 폴룰란 실은, 굵기가 약 25 μ m이며, 비환원성 당질을 함유하지 않은 폴룰란을 이용해서 조제한 폴룰란 실에 비하여, 25℃의 온수 속에 넣었을 때의 용해시간은 거의 같지만, 저습도에 있어서의 건조 안정성이 우수하여 물가용성을 가진 실로서 사용할 수 있다.
- [0143] 실시예 B-5: 삼푸의 조제
- [0144] 실시예 A-3에서 조제한 폴룰란 함유 분말 20 중량부, 에틸 알코올 15 중량부, 글리세린 2 중량부, 이온 교환수

85 중량부, 향료 0.3 중량부, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트 1.5 중량부, 방부제, 산화 방지제 및 착색료를 적당량 함유하는 용액을 조제하였다.

[0145] 이 용액은, 폴룰란이 가진 기포 촉진 효과와 사용후에 α , α -트레할로오스가 가진 보수 효과가 발현하므로 품질이 우수한 샴푸로서 이용할 수 있다.

[0146] 실시예 B-6: 화장용 크림

[0147] 실시예 A-4에서 조제한 폴룰란 함유 분말 15 중량부, 모노스테아르산 폴리옥시에틸렌글리콜 2 중량부, 자기유화형 모노스테아르산 글리세린 5 중량부, α -글루코실 루틴 1 중량부, 유동 파라핀 1 중량부, 트리옥탄산 글리세린 10 중량부, 아스코르브산 2-글루코시드 5 중량부를 통상적인 방법에 따라 가열 용해하고, 여기에 L-락트산 2 중량부, 1,3-부틸렌글리콜 5 중량부, 방부제 및 이온 교환수 60 중량부를 첨가하고, 호모게나이저에서 유화하고, 더욱이, 향료 및 착색료를 적당량 가해서 교반혼합하여 크림을 조제하였다.

[0148] 이 크림은, 폴룰란과 α -CD를 함유하고, 매끈매끈하며, 성분의 안정성이 높아, 고품질의 햇볕에 탐 방지 및 색백(色白) 크림 등으로서 이용할 수 있다.

[0149] 실시예 B-7: 증점(增粘) 간장의 제조

[0150] 시판 간장에 실시예 A-1에서 조제한 폴룰란 함유 분말을 가열 용해하여 80 cps의 점도로 하였다. 이 증점간장은 폴룰란의 분리도 없고, 점성도 장기간 걸쳐서 안정하였다.

[0151] 이 증점 간장은, 살짝 구운 찐쌀한 과자에 도포하여 건조한 후, 관찰한 결과, 폴룰란과 α , α -트레할로오스의 효과에 의해 과자의 표면은 매끈매끈하여 광택도 우수하였다. 또한, 감을 보존했을 때의 흡습은 무첨가의 간장을 도포한 찐쌀한 과자에 비하여 억제되었다.

도면

도면1

