



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월12일

(11) 등록번호 10-1361927

(24) 등록일자 2014년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A23L 1/221 (2006.01) A61K 8/33 (2006.01)

A61K 31/11 (2006.01) C07C 47/58 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7011756

(22) 출원일자(국제) 2009년10월08일

심사청구일자 2011년05월24일

(85) 번역문제출일자 2011년05월24일

(65) 공개번호 10-2011-0084268

(43) 공개일자 2011년07월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/063093

(87) 국제공개번호 WO 2010/046239

국제공개일자 2010년04월29일

(30) 우선권주장

08/05913 2008년10월24일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

US05807584 A*

KR1019960001094 A

KR100148715 B1

JP2005533897 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

로디아 오퍼레이션스

프랑스 93306 오베빌리어스 뤼 데 라 하이에 코크
40

(72) 발명자

로-띠에스, 장-끌로드

프랑스 에프-42100 생-떼띠엔느 뤼 테오도르 드
방빌 3

(74) 대리인

양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 34 항

심사관 : 장은경

(54) 발명의 명칭 바닐린 및 에틸바닐린을 함유하는 신규 화합물, 및 그의 제조 및 용도

(57) 요약

본 발명은 바닐린 및 에틸바닐린을 함유하는 신규 화합물, 및 그를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더 상세하게는, 본 발명은 바닐린 및 에틸바닐린의 공-결정화에 의해 얻어진 신규 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 많은 적용 분야, 특히 인간 및 동물 식품에서의 그의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

용점이 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 이고, 바닐린/에틸바닐린의 몰비가 2이고, 각 $2\theta(\text{°})=20.7-25.6-27.5-28.0$ (구리 K 알파 $1=1.54060 \text{ \AA}$ 의 선에 대하여 측정됨)에서 몇몇의 특징적 선들을 갖는 X-선 회절 스펙트럼을 가지며, 상기 선들은 순수한 바닐린 및 순수한 에틸바닐린의 X-선 회절 스펙트럼에 존재하지 않는 것임을 특징으로 하는, 바닐린 및 에틸바닐린의 분말 형태의 공결정화된 화합물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 물 0.5 중량% 미만을 흡착하고, 상대 습도 80 %의 공기 중, 40°C 에서 완전히 고체로 남아있음을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 22°C 에서 1개월 동안 보관한 후에 유동성이 개선되고 덩어리지지 않음을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

바닐린/에틸바닐린 몰비 2로 사용되는 바닐린과 에틸바닐린의, 용융된 매질에서 또는 이들을 용해시키는 용매 내 용액에서의 공-결정화를 포함함을 특징으로 하는, 제1항에 기술된 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 바닐린과 에틸바닐린의 혼합물을 가열 및 교반에 의해 용매에 용해시키고, 그 전체를 냉각하고, 얻어진 화합물의 결정을 분리함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 용매가 물이거나 또는 양성자성 또는 비양성자성 극성 유기 용매이거나, 또는 물과 양성자성 또는 비양성자성 극성 유기 용매의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 용매가

- 물;
- 알콜;
- 에테르 옥시드;
- 지방족, 시클로방향족 또는 방향족 카르복실산의 알킬 또는 아르알킬 에스테르

로부터 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 용매가 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 트리아세틴 및 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 바닐린+에틸바닐린의 건조물 중량에 대한 중량으로 표현된, 사용된 용매의 양이 5 내지 60 %임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 물비 2로 사용된 바닐린과 에틸바닐린의 혼합물을 용융시킨 다음, 용융된 혼합물을 온도를 $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 낮춤으로써 냉각시킨 다음, 혼합물이 완전히 고화할 때까지 상기 온도를 유지시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 물비 2로 사용된 바닐린과 에틸바닐린을 별개로 또는 함께 혼합하여 투입하고, 이 혼합물을 60 내지 90°C 의 범위에서 선택되는 온도로 가열함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 용융된 혼합물이 불활성 기체의 분위기하에 제조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 용융된 혼합물을 교반 없이 냉각시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제5항에 있어서, 얻어진 화합물이 분쇄 기법에 의해 형성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제11항에 있어서, 용융된 혼합물이 박편-형성 기법에 의해 형성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

물비 2로 사용된 바닐린과 에틸바닐린의 혼합물을 60 내지 90°C 의 범위에서 선택되는 온도에서 용융시킨 후, 용융된 혼합물을 온도를 $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 낮춤으로써 냉각시킨 다음, 혼합물이 완전히 고화할 때까지 상기 온도를 유지시킴으로써 얻어지고, 각 $2\Theta(\text{ }^{\circ})=20.7-25.6-27.5-28.0$ (구리 K 알파 $1=1.54060 \text{ \AA}$ 의 선에 대하여 측정됨)에서 몇몇의 특징적 선들을 갖는 X-선 회절 스펙트럼을 가지며, 상기 선들은 순수한 바닐린 및 순수한 에틸바닐린의 X-선 회절 스펙트럼에 존재하지 않는 것임을 특징으로 하는, 바닐린 및 에틸바닐린의 분말 형태의 공결정화된 화합물.

청구항 18

제1항 또는 제17항에 기술된 바닐린 및 에틸바닐린의 화합물 1종 이상, 및 지방, 지방 알콜, 당, 폴리사카라이드, 실리카, 바닐린 및 에틸바닐린으로부터 선택되는 하나 이상의 부형제를 포함하는 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 부형제가

당; 전화당: 글루코스 시럽, 및 지방 오일로부터 유도된 수크로글리세리드; 지방산의 수크로에스테르,

- 천연, 전호화 또는 변성 전분,
- 전분 가수분해물,
- 전분(밀, 옥수수)의 가수분해 또는 감자 가루의 가수분해로부터 생성된 딱스트린 및 말토딱스트린, 및 β -시클로딱스트린,
- 셀룰로스, 그의 에테르; 또는 그의 에스테르,
- 겉,
- 곡물 가루(천연 또는 전호화),
- 젤라틴,
- 실리카,
- 산화방지제,

- 유화제,
- 바닐린 또는 에틸바닐린

으로부터 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서, 부형제 0.1 내지 90 중량%를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제1항 또는 제17항에 기술된 화합물, 또는 상기 화합물을 포함하는 조성물을 인간 및 동물 영양, 제약 분야에서 향미료로서 사용함으로써 맛을 내는 방법.

청구항 22

제1항 또는 제17항에 기술된 화합물, 또는 상기 화합물을 포함하는 조성물을 화장품, 향수 및 세계 산업에서 향료로서 사용함으로써 향기를 발생시키는 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이, 반죽의 제조 동안, 건비스킷 제조 및 산업용 케이크 제조 분야에서; 초콜렛 제조 분야에서; 모든 종류의 캔디: 당 코팅된 아몬드, 카라멜, 누가, 하드 캔디, 폰당(fondant) 캔디 등의 제조에서; 유제품 산업에서; 당을 바닐린으로 함침함에 의한 바닐린 당의 생성에서; 다양한 음료의 제조에서; 분말 형태의 인스턴트 음료, 분말 형태의 초콜렛의 제조에서 또는 달리 모든 종류의 디저트의 제조를 위한 분말 형태의 즉석 제제에; 또는 버터의 변성을 위해 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이 동물 사료에 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제22항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이, 냄새 차폐제로서; 크림, 유제 및 색조 화장품 및 기타 제품의 제조를 위한 화장품 분야에서, 향수 제조 및 세계 분야, 향료 베이스로서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제3항에 있어서, 물 0.1 내지 0.3 중량%를 흡착함을 특징으로 하는 화합물.

청구항 27

제20항에 있어서, 부형제 20 내지 60 중량%를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 28

제23항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이, 반죽의 제조 동안, 지방내에 포함되어 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제23항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이 초콜렛 바, 커버춰(couverture) 초콜렛, 초콜렛 소(filling)의 제조를 위한 초콜렛 제조 분야에서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제23항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이 유제품 산업에서 착향 및 결화 우유, 앙트르메(entremet), 요구르트, 얼음 및 아이스크림에 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제23항에 있어서, 다양한 음료가 석류즙 또는 초콜렛 음료임을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제23항에 있어서, 인스턴트 음료가 착향 음료임을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

제24항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이 식사의 제조를 위해 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

제25항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이 제약 산업에서 냄새 차폐제로서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

제25항에 있어서, 상기 화합물 또는 조성물이 비누 제조에서 향료 베이스로서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바닐린 및 에틸바닐린을 기재로 하는 신규 화합물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 더 상세하게는, 본 발명은 바닐린 및 에틸바닐린의 공결정화에 의해 얻어진 신규 화합물에 관한 것이다.

[0003] 본 발명은 또한 많은 적용 분야에서, 특히 인간 및 동물 영양에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 바닐린, 또는 4-히드록시-3-메톡시벤즈알데히드는 향미제 및/또는 향료로서 대다수의 분야에서 널리 사용되는 제품이다.

[0005] 따라서, 바닐린은 식품 및 동물-사료 산업에서 많이 소비되고 있지만, 또한 다른 분야, 예를 들어 제약 또는 향수 제조에서도 적용되고 있다. 따라서, 바닐린은 높은 수준으로 소비되는 제품이다.

[0006] 바닐린은 매우 자주 에틸바닐린 또는 3-에톡시-4-히드록시벤즈알데히드와 조합되는데, 소량의 에틸바닐린의 존재는 바닐린의 방향 및/또는 관능 특성을 강화시킬 수 있다고 알려져 있기 때문이다.

[0007] 따라서, 잠재적인 사용자는 바닐린과 에틸바닐린의 이미 만들어져 있는 혼합물을 제공받기를 원할 것이다.

[0008] 발생되는 문제는 바닐린과 에틸바닐린의 분말을 건조 혼합하는 통상의 기법에 의해 상기 혼합물을 제조하면 덩어리를 형성하기 매우 쉬운 혼합물이 생성된다는 것이다. 그 결과, 미분 형태가 아닌 상기 혼합물은 그의 외형 때문에 사용하기 불가능하고, 얻어진 덩어리를 용해시키기가 상당히 어렵다.

[0009] 게다가, 장기간 보관하면 덩어리지는 현상이 악화되어 분말이 고형화된다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 유동성이 개선되고 보관시 덩어리지지 않는, 바닐린과 에틸바닐린을 기재로 하는 신규 물질을 제공한다.

발명의 내용

[0011] 본 발명에 이르러, 바닐린/에틸바닐린 몰비 2로 사용되는 바닐린과 에틸바닐린의 공-결정화에 의해 얻어진, 본 발명의 목적을 형성하는 신규 화합물이 발견되었다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 바닐린과 에틸바닐린을 용해시키는 용매 내 용액 또는 용-용 매질에서, 바닐린/에틸바닐린 몰비 2로 사용되는 바닐린과 에틸바닐린의 공-결정화를 포함하는 것을 특징으로 하는, 바닐린과 에틸바닐린으로부터 상기 화합물을 얻는 방법이다.

[0013] 본 발명에 따라, 몰비 2(중량비 65/35에 상응함)의 바닐린과 에틸바닐린의 공-결정화에 의해 얻어진 화합물이 독특한 특징을 나타냄을 발견하였다.

[0014] 이 화합물은 시차 주사 열량계에 의해 측정된 융점이, 바닐린 및 에틸바닐린의 각각의 융점 $81^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 및 76

℃±1 ℃와는 다른, 60 ℃±2℃인 백색 분말의 형태이다.

[0015] 본 발명의 화합물은 바닐린 및 에틸바닐린과는 다른, 그 자체의 특정한 X-선 회절 스펙트럼을 갖는다.

[0016] 도 1은 바닐린과 에틸바닐린과는 다른, 본 발명의 화합물의 상이한 X-선 회절 스펙트럼에 상응하는 3가지 곡선을 나타낸다.

[0017] 바닐린 및 에틸바닐린을 기재로 하는 본 발명의 화합물의 스펙트럼에서, 본 발명자들은 특히 각 $2\theta(^\circ) = 20.7-25.6-27.5-28.0$ 에서의 선의 존재에 주목하였는데, 이들 선은 바닐린과 에틸바닐린의 X-선 회절 스펙트럼이 없다.

[0018] 본 발명의 화합물의 또 다른 특징은 그의 X-선 회절 스펙트럼이 장기간의 보관 중에 거의 변하지 않는다는 것이다.

[0019] 그의 스펙트럼의 변화는 실온에서의 보관 시간의 함수로서 추적하였다. 오랜 보관 기간에 걸쳐(5개월), 도 2에서 증명된 바와 같이, 본 발명의 화합물의 스펙트럼에서 전혀 변화가 관찰되지 않았고, 이는 실시예 1에 설명되어 있다.

[0020] 본 발명의 화합물의 특정한 선에 변화가 없는 것으로 나타났다.

[0021] 본 발명의 화합물의 또 다른 특징은 바닐린 및 에틸바닐린과 같이 흡습성이 전혀 없거나 거의 없는 화합물이라는 것이다.

[0022] 본 발명의 화합물의 흡습성은 상대 습도 80 %의 공기 중, 40 ℃에서 1시간 동안 유지시킨 후의 그의 중량 변화를 측정함으로써 결정된다.

[0023] 상기 화합물은 물 0.5 중량% 미만을 흡착하고, 그의 함량은 바람직하게는 물 0.1 내지 0.3 중량%이다. 상기 화합물은 완전히 고체로 유지된다.

[0024] 특히 PL 54 771호에 바닐린 57 중량% 및 에틸바닐린 43 중량%를 포함하는 식품 향미제가 기술되어 있음에 주의해야 한다. 이 혼합물은 본 발명의 생성물과는 다른 조성을 가지며, 본 발명의 생성물과는 다른 물리화학적 특징을 갖는다.

[0025] PL 54 77호에 따르면, 상기 소위 공용 혼합물의 융점은 49 ℃인데, 이에 비하여 본 발명의 생성물의 융점은 60 ℃이다.

[0026] 또 다른 주된 차이는 그의 흡습성의 특성에 관한 것이다. 사실, 상대 습도 80 %의 공기 중에서 40 ℃로 가열된 바닐린 57 중량% 및 에틸바닐린 43 중량%를 포함하는 혼합물은 물을 3 중량%보다 많이 흡착하여, 상기 조건에서 페이스트상이 되거나 심지어 부분적으로는 액체가 된다. 따라서, 이 혼합물을 특정 지리학적 대역에서 빈번히 겪게 되는 고온 및/또는 고습의 기후 조건하에서 보관하거나 사용하는 것이 불가능하지만, 본 발명의 생성물은 완전히 고체로 유지되어 쉽게 다룰 수 있다.

[0027] 따라서, 본 발명의 화합물은 바닐린과 에틸바닐린의 간단한 전조 혼합에 비하여 덩어리지는 특성이 크게 개선된다.

[0028] VA/EVA의 중량비가 2/98 내지 98/2인 상기 전조 혼합물을 실온(22 ℃)에서 보관한 후 1주일 미만에 중량 증가를 보이지만, 동일한 조건에서 보관된 본 발명의 화합물은 1개월 후 또는 심지어 수개월 후에도(예를 들어 6개월 이상) 중량 증가를 보이지 않는다.

[0029] 본 발명의 화합물은 우수한 관능 특성을 갖는다.

[0030] 이는 바닐린보다 훨씬 큰 발향력(flavoring power)을 갖는다. 따라서, 향미제로서의 그의 용도에서, 발향력에 임의의 차이를 나타내지 않고 소량, 예를 들어 반으로 줄인 양을 사용할 수 있다.

[0031] 본 발명의 화합물의 특정한 특성은 두 파라미터, 즉 바닐린 대 에틸바닐린의 몰비, 및 융점 및 X-선 회절 스펙트럼을 특징으로 하는 바닐린과 에틸바닐린의 특정 결정질 형태로의 공-결정화가 있다는 점에 의해 연결된다.

[0032] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명에 따라, 바닐린 및 에틸바닐린의 신규 화합물을 몰비 2로 사용된 바닐린과 에틸바닐린의 공-결정화에

의해 얻어질 때 덩어리지는 특성이 개선되는 것으로 나타났다.

[0034] 제조 방법의 제1 실시양태는 용매 내에서 바닐린과 에틸바닐린의 공결정화를 수행함으로 이루어진다.

[0035] 또 다른 실시양태는 용융 작업 후 제어된 온도에서 냉각함으로써 고화하는 공정에 의해 공-결정을 수행하는 것으로 이루어진다.

[0036] 본 발명의 방법은 바닐린 및 에틸바닐린을, 바닐린 65 중량% 및 에틸바닐린 35 중량%를 포함하는 혼합물에 상응하는 바닐린/에틸바닐린 몰비 2로 사용한다.

[0037] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 바닐린 및 에틸바닐린을 용매에 용해시킨다.

[0038] 사용되는 용매는 바닐린과 에틸바닐린에 대하여 화학적으로 불활성이어야 하고, 이하에 정의되는 온도 범위에서 가열하는 동안 불활성 상태를 유지하여야 한다.

[0039] 본 발명의 조성물에 사용되는 용매로서, 양성자성 또는 비양성자성 극성 용매, 또는 용매들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명에 전적으로 적합한 용매의 예를 아래에 제공한다:

[0041] - 물,

[0042] - 알콜, 바람직하게는 지방족 또는 아릴지방족, 더 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, β -페닐에틸 알콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤,

[0043] - 에테르-옥시드, 바람직하게는 지방족, 더 특히 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르, 에틸 tert-부틸 에테르, 디-tert-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 디메틸 에테르,

[0044] - 지방족, 시클로방향족 또는 방향족 카르복실산의 알킬 또는 아르알킬 에스테르, 더 바람직하게는 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 벤질 살리실레이트, 메틸 라우레이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 시트레이트, 트리아세틸 글리세롤 또는 트리아세틴, 글리세롤 에스테르 및 아세트산.

[0045] 상기 목록이 완전한 것은 아니다.

[0046] 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 트리아세틴 및 이들의 혼합물은 바람직하게는 전술한 용매들로부터 선택된다.

[0047] 사용된 용매의 양에 관하여, 그의 양은 용매의 성질 및 용해 온도에 좌우된다. 그 양은 용해 온도가 낮을수록 더 많다.

[0048] 건조물의 중량(바닐린+에틸바닐린)에 대한 중량으로 표현되는, 사용된 용매의 양은 일반적으로 5 내지 60 %에서 변한다.

[0049] 건조물의 중량에 대하여 사용된 용매의 양에 따라, 혼합물을 임의로는, 바람직하게는 40 내지 90 °C, 더 바람직하게는 50 내지 80 °C로 가열하여 바닐린과 에틸바닐린의 용해를 촉진할 수 있다.

[0050] 또 다른 실시양태에 따라, 용매를 상기 정의된 온도로 가열한 다음, 바닐린과 에틸바닐린을 몰비 2로 도입한다.

[0051] 균질한 용액이 얻어질 때까지 혼합물을 계속 교반한다. 일반적으로 이는 10 내지 120분 걸린다.

[0052] 그 다음, 이렇게 얻어진 용액을 냉각하여 본 발명의 화합물의 결정화를 일으킨다.

[0053] 용액이 40 내지 90 °C에서 제조되면, 실온으로의 냉각이면 일반적으로 충분하지만, 0 °C의 온도까지 수행될 수도 있다.

[0054] "실온"이란 15 내지 25 °C, 바람직하게는 18 내지 22 °C의 온도를 의미한다.

[0055] 용액이 실온에서 제조되면, 본 발명의 화합물의 결정화를 일으키려면 0 내지 10 °C, 더 바람직하게는 0 내지 5 °C의 온도로의 냉각이 필요하다.

[0056] 어떤 제조 변법이 사용되든, 결정화된 생성물은 고체/액체 분리의 통상의 기법, 바람직하게는 여과 또는 원심분리에 의해 분리된다.

[0057] 그 다음, 건조 공정이 수행되는데, 이는 건조를 위한 통상의 장치, 예를 들어 노, 평판식 건조기, 유동 상, 진

공 스토브 등에서 수행될 수 있다.

[0058] 건조는 공기 중에서 또는 불활성 기체 분위기, 바람직하게는 질소 분위기에서 수행될 수 있다. 건조는 또한 감압, 예를 들어 수은 10 내지 500 mm 의 압력하의 챔버에서 수행될 수 있다.

[0059] 건조는 얻어진 화합물의 결정을 $51^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열함으로써 수행된다.

[0060] 건조 시간은 일반적으로 15분 내지 2시간이다.

[0061] 상기 정의된 특성을 갖는 화합물이 얻어진다.

[0062] 본 발명의 방법의 변법은 물비 2로 사용된 바닐린과 에틸바닐린의 혼합물을 용융시킨 다음, 온도를 $50^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 로 낮춰 용융된 혼합물을 냉각시킨 다음, 이 온도를 혼합물이 완전히 고화될 때까지 유지시키는 공정에 따라 본 발명의 화합물을 제조하는 것으로 이루어진다.

[0063] 본 발명의 방법의 바람직한 변법에 따라, 냉각은 임의의 교반 없이 수행된다.

[0064] 이를 위하여, 물비 2로 사용되는 바닐린과 에틸바닐린을 별개로 투입하거나 함께 혼합하고, 이 혼합물을 60 내지 90°C 에서 선택되는 온도, 바람직하게는 70 내지 80°C 의 온도로 가열한다.

[0065] 이 공정은 일반적으로 임의의 장치, 특히 통상의 가열 장치, 예를 들어 전기 저항에 의한 가열 또는 달리 이중 자켓 또는 가열된 챔버(예: 노 또는 스토브)에서의 열전달 유체의 순환에 의한 가열을 위한 시스템이 장착된 탱크에서 교반함으로써 수행된다.

[0066] 상기 용융된 혼합물을, 바람직하게는 질소인 불활성 기체의 분위기하에 수행하는 것이 바람직하다.

[0067] 용융된 혼합물이 얻어질 때까지 상기 혼합물을 선택된 온도에서 유지시킨다.

[0068] 용융된 생성물을 고화 후 생성물의 회수를 쉽게 할 임의의 용기, 예를 들어 스테인레스 강 접시에 옮긴다. 이 용기에 용융된 혼합물을 놓기 전에 용기를 70 내지 80°C 로 예열한다.

[0069] 후속 단계에서, 냉각 온도를 임의의 공자의 수단에 의해 제어함으로써 용융된 혼합물을 $50^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도로 냉각한다.

[0070] 앞서 언급한 바와 같이, 냉각은 바람직하게는 임의의 교반 없이 수행된다.

[0071] 얻어진 고화된 혼합물이 형성될 수 있고, 이를 위해 다양한 기법이 예상될 수 있다.

[0072] 한 기법은 얻어진 혼합물을 그의 입도가 예상된 용도에 적합하도록 분쇄하는 것으로 이루어진다.

[0073] 가장 종종 상기 입도는 $100 \mu\text{m}$ 내지 2mm 이다.

[0074] 일반적으로, 중앙값 직경(d_{50})으로 표현된 입도는 100 내지 $800 \mu\text{m}$, 바람직하게는 200 내지 $300 \mu\text{m}$ 로 다르다.

중앙값 직경은 입자의 50 중량%가 중앙값 직경보다 크거나 작은 직경을 갖는 정도의 것으로서 정의된다.

[0075] 분쇄 공정은 통상의 설비, 예컨대 블레이드 밀(blade mill), 치상 압연 파쇄기, 과립기에서 수행될 수 있다.

[0076] 또 다른 형상화는 드럼이나 벨트상에서 박편 형성하는 기법을 사용하여 수행될 수 있다.

[0077] 바닐린과 에틸바닐린의 용융된 혼합물은 전술한 비율로 제조된다. 그 다음, 용융된 혼합물을 50°C 의 온도로 냉각된 금속 드럼 또는 벨트와 접촉시킨 다음, 드럼상에 얻어진 막을 블레이드로 긁어내어, 박편 형태인 바닐린과 에틸바닐린의 고체 혼합물을 회수한다.

[0078] 상기 공-결정화 단계로 인하여, 본 발명의 방법은 실시예에서 입증된 바와 같이 덩어리 형성 현상이 크게 감소 되기 때문에, 보관 특성이 개선된 바닐린 및 에틸바닐린의 신규 화합물을 얻는 것을 가능하게 해준다.

[0079] 본 발명은 본 발명의 화합물과 함께 1종 이상의 부형제의 사용을 배제하지 않는다.

[0080] 부형제(들)의 선택은 최종 생성물의 의도된 목적을 고려해야 하고 따라서 이들이 식품 부분에 사용되는 경우 먹을 수 있어야 함에 주의하여야 한다.

[0081] 부형제(들)의 양은 매우 가변적일 수 있고, 최종 혼합물의 0.1 내지 90 중량%를 나타낼 수 있다.

[0082] 이는 유리하게는 20 내지 60 중량%에서 선택된다.

[0083] 채택된 부형제, 사용량 및 최종 생성물의 의도된 목적에 따라, 부형제는 본 발명의 화합물과의 건조 혼합에 의

해 첨가되거나, 또는 본 발명의 화합물의 생성 방법에, 예를 들어 바닐린과 에틸바닐린의 혼합물의 용융 단계 중에 혼입될 수 있다.

[0084] 사용될 수 있는 부형제의 예를 이하에 제공하는데, 이는 어떤 식으로든 제한하고 있지 않다.

[0085] 지방은 부형제의 제1 유형을 대표한다.

[0086] 예로서, 임의로는 염 또는 에스테르 형태의 지방산을 들 수 있다.

[0087] 사용된 지방산은 일반적으로 장쇄 포화 지방산, 즉 탄소원자 수 약 9 내지 21의 쇄 길이를 갖는 지방산, 예를 들어 카프르산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 베렌산이다.

[0088] 상기 산은 염화된 형태인 것이 가능하고, 특히 칼슘 또는 마그네슘 스테아레이트를 들 수 있다.

[0089] 지방산의 에스테르로서, 특히 글리세릴 스테아레이트, 이소프로필 팔미테이트, 세틸 팔미테이트, 이소프로필 미리스테이트를 들 수 있다.

[0090] 또한 더 구체적으로는 글리세롤과 장쇄 지방산의 에스테르, 예컨대 글리세롤 모노스테아레이트, 글리세롤 모노팔미토스테아레이트, 글리세롤 팔미토스테아레이트, 에틸렌 글리콜 팔미토스테아레이트, 폴리글리세롤 팔미토스테아레이트, 폴리글리콜 1500 및 6000 팔미토스테아레이트, 글리세롤 모노리놀레이트; 임의로는 장쇄 지방산의 모노- 또는 디-아세틸화 글리세롤 에스테르, 예컨대 모노아세틸화 또는 디아세틸화 모노글리세리드 및 이들의 혼합물; 반합성 글리세리드를 들 수 있다.

[0091] 또한 쇄의 탄소원자 수가 약 16 내지 22인 지방 알콜, 예를 들어 미리스틸 알콜, 팔미틸 알콜, 스테아릴 알콜을 추가할 수 있다.

[0092] 또한 탄소원자 수 10 내지 20의 선형 또는 분지형 지방 알콜, 예를 들어 코프라 알콜, 트리데칸올 또는 미리스틸 알콜과, 1 몰 당 에틸렌 옥시드 6 내지 20 몰의 비율의 에틸렌 옥시드의 축합에서 생성된 폴리에톡실화 지방 알콜을 사용하는 것도 가능하다.

[0093] 또한 왁스, 예컨대 미정질 왁스, 백랍, 카나우바 왁스, 파라핀을 들 수 있다.

[0094] 당, 예를 들어 글루코스, 수크로스, 프럭토스, 갈락토스, 리보스, 말토스, 소르비톨, 만니톨, 크실리톨, 락티톨, 말티톨; 전화당: 글루코스 시럽, 및 지방 오일, 예컨대 코프라 오일, 팜 오일, 경화된 팜 오일 및 경화된 대두 오일로부터 유도된 수크로글리세리드; 지방산의 수크로에스테르, 바람직하게는 수크로스 모노팔미테이트, 수크로스 모노디스테아레이트 및 수크로스 디스테아레이트를 들 수 있다.

[0095] 기타 부형제의 예로서, 폴리사카라이드를 들 수 있고, 그 중에서도 하기 생성물 및 이들의 혼합물을 들 수 있다:

[0096] - 특히 밀, 옥수수, 보리, 쌀, 카사바 또는 감자로부터 유도된 천연, 전호화 또는 변성 전분, 더 특히 아밀로스가 풍부한 천연 옥수수 전분, 전호화된 옥수수 전분, 변성된 옥수수 전분, 변성된 찰옥수수 전분, 전호화된 찰옥수수 전분, 변성된 찰옥수수 전분, 특히 OSSA/나트륨 옥테닐숙시네이트 전분,

[0097] - 전분 가수분해물,

[0098] - 전분(밀, 옥수수)의 가수분해 또는 감자 가루의 가수분해로부터 생성된 텍스트린 및 말토텍스트린, 및 β -시클로텍스트린,

[0099] - 셀룰로스, 그의 에테르, 특히 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 메틸에틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스; 또는 그의 에스테르, 특히 임의로는 나트륨-함유 형태인 카르복시메틸셀룰로스 또는 카르복시에틸셀룰로스,

[0100] - 겉, 예컨대 카파 카라기난 또는 이오타 카라기난의 겉, 펙틴, 구아 겉, 카로브 겉, 및 크산탄 겉, 알기네이트, 아라비아 겉, 아카시아 겉, 아가-아가.

[0101] 바람직하게는 "텍스트로스 당량" 또는 DE에 의해 측정된 가수분해도가 20 미만, 바람직하게는 5 내지 19, 더 바람직하게는 6 내지 15인 말토텍스트린이 선택된다.

[0102] 기타 부형제로서, 곡물 가루, 특히 밀가루(천연 또는 전호화); 전분, 더 특히 감자 전분, 톨로만(Toloman) 전분, 옥수수 전분, 옥수수 가루, 사고 또는 타피오카를 들 수 있다.

[0103] 부형제로서, 젤라틴(바람직하게는 젤로미터를 사용하여 측정된 젤화 강도가 100, 175 및 250 블룸(Bloom)임)을

사용하는 것도 가능하다. 이는 돼지가죽 및 교원질의 산 처리로부터, 또는 소가죽 및 교원질의 알칼리 처리로부터 이루어질 수 있다.

[0104] 또한, 기타 부형제, 예컨대 실리카 또는 예를 들어 산화 방지제(예: 특히 비타민 E) 또는 유화제(특히 레시틴)를 첨가하는 것이 가능하다.

[0105] 혼합물의 발향력을 조절하고 그의 맛을 향상시키기 위하여, 에틸말톨 및/또는 프로페닐구에톨의 사용을 예상할 수 있다.

[0106] 본 발명은 보충량의 바닐린 또는 에틸바닐린의 첨가를 배제하지 않는다.

[0107] 본 발명의 바람직한 조성물은 당, 바람직하게는 글루코스, 수크로스, 프력토스 및/또는 텍스트린 또는 말토덱스 트린을 포함하고, 말토덱스트린의 DE는 유리하게는 6 내지 15이다.

[0108] 부형제는 예상되는 용도와 관련하여 앞서 언급한 바와 같이 선택된다.

[0109] 본 발명의 화합물은 식품 및 제약 부분을 포함한 많은 적용 분야, 및 향수 제조 산업에서 사용될 수 있다.

[0110] 본 발명의 화합물의 바람직한 적용 분야는 비스킷 및 케이크를 위한 것이고, 더 특히 하기를 위한 것이다:

[0111] - 전통적인 유형의 단맛 비스킷, 버터-비스킷, 착향 비스킷, 스낵바, 사브레(shortbread).

[0112] - 산업용 케이크: 샴페인 레이디핑거(ladyfinger), 씬 팅거(thin finger) 비스킷, 스폰지 비스킷, 제노아 (Genoa) 케이크, 스폰지 케이크, 마들렌(madeleine), 파운드 케이크, 과일 케이크, 아몬드 케이크, 프티 푸르 (petit four).

[0113] 상기 언급된 산업을 위한 혼합물에 존재하는 주된 성분은 단백질(글루텐) 및 전분이고, 이들은 밀가루에 의해 가장 자주 공급된다. 다양한 유형의 비스킷 및 케이크를 제조하기 위해, 수크로스, 염, 달걀, 우유, 지방, 임의로는 화학적 팽창제(중탄산 나트륨 또는 기타 인공 팽창제) 또는 생물학적 팽창제 및 다양한 곡물의 가루 등과 같은 성분들이 가루에 첨가된다.

[0114] 본 발명에 따른 바닐린과 에틸바닐린의 화합물은 원하는 제품에 따라 해당 분야의 통상의 기법을 사용하여 제조하는 동안 혼입된다(특히 문헌[J. L. KIGER and J. C. KIGER - Techniques Modernes de la Biscuiterie, Patisserie-Boulangerie industrielles et artisanales (Modern Techniques of Industrial and Traditional Production of Biscuits, Cakes and Bakery Products), DUNOD, Paris, 1968, Vol. 2, pp. 231 ff.] 참조).

[0115] 바람직하게는, 본 발명의 화합물은 반죽의 제조에 사용되는 지방에 도입된다.

[0116] 지침으로서, 본 발명의 화합물은 반죽 1 kg 당 0.005 내지 0.2 g의 양으로 도입된다.

[0117] 본 발명의 바닐린과 에틸바닐린의 화합물은 사용되는 형태와 상관없이 초콜렛 제조에 사용하기에 완벽하게 적합하다: 초콜렛 바, 커버춰(couverture) 초콜렛, 초콜렛 소(filling).

[0118] 상기 화합물은 콘칭(conching), 즉 코코아 페이스트를 다양한 성분, 특히 향미제와 혼합하는 동안, 또는 콘칭한 후, 코코아 버터에 적용함으로써 도입될 수 있다.

[0119] 이러한 적용 분야에서, 본 발명의 바닐린과 에틸바닐린의 화합물은 초콜렛의 유형에 따라 완성품 1 kg 당 0.0005 내지 0.1 g의 비율로 사용되고, 최고 함량은 커버춰 초콜렛에 사용된다.

[0120] 본 발명의 화합물의 또 다른 용도는 모든 종류의 사탕의 제조이다: 당 코팅된 아몬드, 카라멜, 누가, 하드 캔디, 폰당(fondant) 캔디 등.

[0121] 도입되는 본 발명의 화합물의 양은 바람직한 더 강하거나 덜 강한 맛에 좌우된다. 따라서, 본 발명의 화합물의 사용 용량은 0.001 내지 0.2 %로 변할 수 있다.

[0122] 본 발명의 화합물은 유제품 산업, 더 특히 착향 및 젤화 우유, 앙트르메(entremet), 요구르트, 열음 및 아이스 크림에 사용하기에 매우 적합하다.

[0123] 착향은 제품을 제조하는 동안 필요한 혼합 단계 중 하나에 본 발명의 화합물을 간단히 첨가함으로써 수행된다.

[0124] 사용되는 상기 화합물의 함량은 일반적으로 낮고, 완성품 1 kg 당 0.02 g 정도이다.

[0125] 식품 산업에서의 본 발명의 화합물의 또 다른 용도는 바닐린 당의 제조, 즉 당을 바닐린으로 함침하는 것인데,

그 함량은 완성품 1 kg에 대하여 7 g 정도이다.

[0126] 본 발명의 화합물은 또한 다양한 음료에 포함될 수 있고, 그 중에서도 석류즙 및 초콜렛 음료를 들 수 있다.

[0127] 특히, 상기 화합물은 자동 음료 판매기에 의해 제공되는 인스턴트 음료, 분말 형태의 착향 음료, 분말 형태 또는 달리 모든 종류의 디저트를 제조하기 위한 분말 형태의 인스턴트 제제의 초콜렛, 커스타드 타르트, 케이크용 반죽, 팬케이크의 제조에서, 물 또는 우유로 희석된 후 사용될 수 있다.

[0128] 버터를 변성시키는데 바닐린을 사용하는 것이 통상적이다. 이를 위하여, 본 발명의 바닐린과 에틸바닐린의 화합물은 버터 1 톤당 6 g의 비율로 사용될 수 있다.

[0129] 본 발명의 화합물의 또 다른 적용 분야는, 특히 송아지 및 돼지 먹이용 식사의 제조를 위한 동물 사료이다. 권장되는 함량은 착향될 식사 1 kg당 약 0.2 g이다.

[0130] 본 발명의 화합물은 제약 산업용 차폐제(의약품의 냄새를 가리기 위한) 또는 기타 공산품(예컨대, 겸, 플라스틱, 고무 등)의 차폐제와 같은 기타 용도를 가질 수 있다.

[0131] 상기 화합물은 화장품, 향수 또는 세제와 같은 매우 상이한 분야에서 전적으로 적합하다.

[0132] 상기 화합물은 화장품, 예컨대 크림, 유제, 색조 화장품 및 기타 제품, 및 방향 성분으로서 방향 조성물, 방향 물질 및 제품에 사용될 수 있다.

[0133] "방향 조성물"이란, 본 발명의 화합물이 혼입되는, 다양한 성분들, 예컨대 용매, 고체 또는 액체 담체, 고착제, 다양한 냄새 화합물 등의 혼합물을 의미하고, 다양한 유형의 완성품에 원하는 향을 부여하기 위해 사용된다.

[0134] 향료 베이스는 본 발명의 화합물이 유리하게는 0.1 내지 2.5 중량%의 함량으로 사용될 수 있는 방향 조성물의 바람직한 예가 된다.

[0135] 다수의 방향 제품, 예를 들어 연한 향수, 향수, 애프터쉐이브 로션(after shave lotion); 세면용품 및 위생 제품, 예컨대 목욕 또는 샤워 젤, 냄새 제거제 또는 발한 억제제(스틱 형태이든지 로션 형태이든지), 땀띠 분 또는 모든 종류의 분말; 모발용 제품, 예컨대 샴푸 및 모든 종류의 모발 제품을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0136] 본 발명의 화합물의 또 다른 적용례는 비누 제조이다. 본 발명의 화합물은 방향될 총 질량의 0.3 내지 0.75 %의 함량으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 상기 용도에서 본 발명의 화합물은 벤조인 레지노이드 및 나트륨 하이포슬파이트(2 %)와 조합된다.

[0137] 본 발명에 따른 바닐린과 에틸바닐린의 화합물은 다수의 기타 용도, 특히 실내 공기 청향제 또는 모든 관리 제품에서 용도를 찾을 수 있다.

[0138] 예시를 위해 상기 언급된 다양한 용도에서, 본 발명의 화합물은 단독으로 도입될 수 있거나 또는 그를 함유하는 조성물의 형태로 1종 이상의 부형제와 함께 도입될 수 있고, 그의 몇몇 예를 위에 제공하였다.

[0139] 본 발명을 비제한적으로 설명하는 실시예를 아래에 제공한다.

[0140] 실시예에서, 언급된 비율은 중량 기준으로 표현된다.

[0141] 실시예 1

[0142] 본 발명의 화합물의 제조

[0143] 분말 형태의 바닐린(VA) 5.2 g 및 분말 형태의 에틸바닐린(EVA) 2.8 g(즉, 중량비 VA/EVA=65/35)을 125 mL 병에 넣었다.

[0144] 이 혼합물을 병을 수차례 뒤집어 균질화하였다.

[0145] 그 다음, 완전히 용융시키기 위하여 병을 70 °C의 스토브에 2시간 동안 위치시켰다.

[0146] 그 다음, 용융된 혼합물을 스토브에서 70 °C로 예열된 알루미늄 접시에 붓고; 이 액체를 펴발라 1 mm를 초과하지 않는 균일한 두께의 막을 형성하였다.

[0147] 접시를 스토브에서 유지시키는데, 온도를 1 °C/min의 속도로 70 °C에서 51 °C로 낮춘 후, VA/EVA 혼합물의 완전한 고화를 위하여 51 °C에서 1시간 이상 안정상태를 유지시켰다.

[0148] 그 다음, 스토브의 온도를 서서히 실온으로 낮추었다(약 1 °C/min).

- [0149] 얻어진 고체 막대를 폐쇄 1.6 mm의 체가 장착된 진동 아암 과립기 (에르웨카(Erweka) FGS 과립기)에 의해 적당히 분쇄하였다.
- [0150] 얻어진 본 발명의 화합물은 과립 형태였다.
- [0151] 본 발명의 화합물의 물리화학적 특징
- [0152] 1. 본 발명의 화합물의 융점은 시차 주사 열량계에 의해 측정하였다.
- [0153] 측정은 하기 조건에서 메틀러(Mettler) DSC822e 시차 주사 열량계로 수행하였다:
- 실온에서의 샘플 제조: 청량 및 샘플 홀더에의 도입,
 - 샘플 홀더: 크림프형(crimped) 알루미늄 캡슐,
 - 시험 샘플: 8.4 mg,
 - 온도 상승 속도: 2 °C/min,
 - 조사 범위: 10-90 °C.
- [0154] 본 발명의 샘플을 청량하고 캡슐에 도입하였는데, 캡슐은 크림프화한 다음 장치에 위치시켰다.
- [0155] 온도 프로그램을 시작하고, 온도 기록도에서 융해 프로필이 얻어졌다.
- [0156] 융점은 상기 작동 조건에서 얻어진 온도 기록도로부터 결정되었다.
- [0157] 개시 온도: 융해 피크의 최대 기울기에 상응하는 온도를 발견하였다.
- [0158] 본 발명의 화합물은 앞서 기술된 바와 같이 결정된 융점(T 개시)을 나타내었다(60 °C).
- [0159] 2. 본 발명의 화합물의 X-선 회절 스펙트럼은 하기 조건에서 엑스 셀러레이터(X'celerator) 검출기가 장착된 엑스퍼트 프로 MPD 패널리티컬 인스트루먼트(X'Pert Pro MPD PANalytical instrument)에 의해 결정하였다:
- 시작 위치[° 2θ]: 1.5124
 - 종료 위치[° 2θ]: 49.9794
 - 스텝 크기[° 2θ]: 0.0170
 - 스캔 스텝 시간[s]: 41.0051
 - 양극 물질: Cu
 - K-알파1[Å]: 1.54060
 - 발전기 설정: 30 mA, 40 kV
- [0160] 이를 바닐린 및 에틸바닐린과 비교하였다.
- [0161] 도 1은 본 발명의 화합물, 바닐린 및 에틸바닐린의 상이한 X-선 회절 스펙트럼에 상응하는 3가지 곡선을 나타낸다.
- [0162] 본 발명의 화합물의 X-선 회절 스펙트럼은 각 $2\theta(°) = 20.7-25.6-27.5-28.0$ (구리 K-알파1=1.54060 Å으로부터의 선에 대하여 측정됨)에서 몇 개의 특징적인 선을 나타내었는데, 이는 바닐린과 에틸바닐린의 스펙트럼으로부터 본 발명의 화합물을 구별시킨다.
- [0163] 본 발명의 화합물은 실온에서 2 내지 5개월 동안 장기간 보관한 후에도 변하지 않았다.
- [0164] 따라서, 도 2는 보관 시간의 함수로서, 본 발명의 화합물의 X-선 회절 스펙트럼의 변화를 나타낸다. 이는 시간 $t=0$, 그 다음 2개월 및 5개월 동안 보관한 후 얻어진 본 발명의 화합물의 상이한 X-선 회절 스펙트럼에 상응하는 3가지 곡선을 나타낸다.
- [0165] 얻어진 3가지 곡선은 일반적으로 겹쳐졌다. 더 차별시키기 위하여, 도 2의 3가지 곡선 중 둘은 시간 $t=0$ 에서의 X-선 회절 스펙트럼인 기준 기저선에 대하여 의도적으로 배치된 기저선을 갖는다. 2개월 동안 보관한 후에 얻어진 X-선 회절 스펙트럼에 상응하는 곡선은 5,000 펄스/s 변위되었고, 5개월 동안 보관한 후에 얻어진 X-선 회절 스펙트럼은 10,000 펄스/s 변위되었다.

- [0178] 도 2는 본 발명의 화합물이 장기간 보관한 후에도 변하지 않음을 나타낸다.
- [0179] 도 3은 비교를 위하여, 물비 2의 바닐린과 에틸바닐린의 두 분말의 건조 혼합물의 X-선 회절 스펙트럼을 나타낸다.
- [0180] 측정 조건은 전술한 바와 같다.
- [0181] 이 혼합물의 X-선 회절 스펙트럼은 본 발명의 화합물의 특징적인 선을 나타내지 않았다.
- [0182] 3. 흡습성에 대해서 말하자면, 이는 상대 습도 80 %의 공기 중, 40 °C의 기후실의 얇은 층(두께 1 내지 2 mm)에 1시간 동안 놓여진 본 발명의 화합물의 샘플의 중량 증가량로부터 정량화된다.
- [0183] 상대 습도 80 %의 공기 중, 40 °C에서 1시간 동안 놔둔 후, 본 발명의 화합물은 물 0.27 중량%를 흡착하였고; 이 중량 증가는 상대 습도 40 %, 25 °C로 돌아감으로써 완전히 되돌릴 수 있었다.
- [0184] 마개로 막은 병에 22 °C에서 1개월 동안 보관된, 얻어진 과립은 여전히 우수한 유동성을 나타내었다.
- [0185] 비교를 위하여, 동일한 조건에서 보관된 바닐린과 에틸바닐린의 두 분말의 혼합물은 2/98 내지 98/2의 중량비 VA/EVA에 상관없이 1주일 후에 완전히 고형화되었다.
- [0186] 실시예 2
- [0187] 무수 에탄올 4.9 g, 바닐린 5.2 g 및 에틸바닐린 2.8 g(즉, 중량비 VA/EVA=65/35)을 125 mL들이 병에 넣었다.
- [0188] 이 병을 병 롤러(roller)에 의해 교반하고, 두 생성물이 완전히 용해될 때까지(약 2시간) 25 °C에서 유지시켰다.
- [0189] 그 다음, 병을 3 °C의 냉장고에 약 10시간 동안 두었다.
- [0190] 백색 고체상이 나타났고, 이를 여과에 의해 액체로부터 재빨리 분리하였다.
- [0191] 이렇게 얻어진 고체를 진공(수은 100 mm)하에, 먼저 20 °C에서 1시간, 그 다음 온도를 1 °C/min의 속도로 52 °C로 천천히 상승시키면서 건조시켰다.
- [0192] 진공(수은 100 mm)하의 건조를 52 °C에서 1시간 동안 계속하였다.
- [0193] 건조 생성물은 시차 주사 열량계에 의해 측정된 융점이 61 °C였다.
- [0194] 그의 X-선 회절 스펙트럼은 그를 바닐린 및 에틸바닐린과 구별시키는 특징적인 선을 나타냈다.
- [0195] 실시예 3
- [0196] 바닐린 8.5 g, 에틸바닐린 4.6 g 및 탈염수 1.0 g을 125 mL들이 병에 넣었다.
- [0197] 이 병을 62 °C의 스토브에 2시간 동안 두어 하나의 균질한 액체 상을 얻었다.
- [0198] 이 액체를 알루미늄 접시에 붓고 균일한 두께의 막을 형성하도록 펴발랐다.
- [0199] 그 다음, 접시를 3 °C의 냉장고에 약 10시간 동안 두었다.
- [0200] 모든 생성물의 완전한 고형화가 관찰되었다.
- [0201] 실온으로 돌아간 후, 생성물은 여전히 고체였고, 메쉬 1.6 mm의 체가 장착된 진동 아암 과립기(에르웨카 FGS 과립기)에 의해 적당히 분쇄하였다.
- [0202] 과립 형태로 얻어진 본 발명의 화합물을 진공(수은 100 mm)하에, 먼저 20 °C에서 1시간, 그 다음 온도를 1 °C/min의 속도로 52 °C로 천천히 상승시키면서 건조시켰다.
- [0203] 진공(수은 100 mm)하의 건조를 52 °C에서 1시간 동안 계속하였다.
- [0204] 건조 생성물은 시차 주사 열량계에 의해 측정된 융점이 60 °C였다.
- [0205] 그의 X-선 회절 스펙트럼은 그를 바닐린 및 에틸바닐린과 구별시키는 특징적인 선을 나타냈다.
- [0206] 실시예 4 내지 6
- [0207] 본 발명의 화합물의 과립(실시예 4) 및 이를 함유하는 조성물(실시예 5 및 6)을 실시예 4 내지 6에서 제조하였

다.

[0208] 이들의 보관 거동을 바닐린(비교 실시예 A), 에틸바닐린(비교 실시예 B) 및 바닐린과 에틸바닐린의 건조 혼합물(비교 실시예 C)과 비교하여 관찰하였다.

[0209] 실시예 4

[0210] 분말 형태의 바닐린 350 g 및 분말 형태의 에틸바닐린 188.5 g(즉, 에틸바닐린에 대한 바닐린의 몰비: 2)을 이 중 쟈켓 가열기가 장착된 교반되는 반응기에 넣었다. 이들 분말의 수분 함량은 0.1 ± 0.02 중량%였다.

[0211] 이 혼합물을 교반하면서 70°C 로 가열하였다. 이렇게 하여 균질한 액체 상이 얻어졌다.

[0212] 용융된 혼합물을 50°C 에서 유지시킨 스테인레스 강판에 부어 두께 약 1 mm의 얇은 막을 형성시켰다. 결정화는 약 10분 만에 완료되었다.

[0213] 이렇게 형성된 고체 시트는 스테인레스 강으로부터 쉽게 떨어졌고; 이를 완전히 냉각될 때까지 실온에 놔두었다.

[0214] 그 다음, 이 시트를 메쉬 1.0 mm의 체가 장착된 진동 아암 과립기(에르웨카 FGS 과립기)에 공급하기 위해 거칠게 과쇄하였다. 이때, 생성물을 0.1 내지 1.0 mm의 다양한 크기의 과립을 제공하도록 적당히 분쇄하였다.

[0215] 이렇게 얻어진 과립은 시차 주사 열량계에 의해 측정된 융점(T 개시)이 59.8°C 였고, 이는 도 4에 나타낸 온도 기록도로부터 결정되었다.

[0216] 온도 기록도는 20 내지 90°C 의 온도의 함수로서 샘플에 공급된 열 힘(w/g으로 표현됨)을 나타내는 그래프이다.

[0217] 얻어진 곡선을 적분하여 용해 엔탈피 129.5 J/g 을 얻을 수 있다.

[0218] 이들의 X-선 회절 스펙트럼은 각 $2\theta(^{\circ}) = 20.7-25.6-27.5-28.0$ 에서 특징적 선을 갖는데, 이는 도 1에 나타낸 바와 같이 본 발명의 화합물을 바닐린과 에틸바닐린의 스펙트럼으로부터 구별시킨다.

[0219] 실시예 5

[0220] 실시예 4에 따라 제조된 과립을 부형제와 함께(예를 들어 50/50 중량 기준) 건조 혼합할 수 있고, 이는 이들의 유동성을 더 개선시켰다.

[0221] 이 실시예에서, 실시예 4에 따라 제조된 과립 50 중량% 및 부형제인 수크로스 50 중량%를 함유하는 조성물이 제조되었다.

[0222] WAM 플라우(plough) 혼합기에서 약 5분의 혼합 공정을 실온에서 수행하였다.

[0223] 실시예 6

[0224] 이 실시예에서, 실시예 4에 따라 제조된 과립 50 중량% 및 DE 6의 말토덱스트린(호케트 글루시텍스(Roquette Glucidex) IT6) 50 중량%를 포함하는 조성물이 제조되었다.

[0225] 혼합 공정은 실시예 5에 기술된 바와 같이 수행하였다.

[0226] 비교 실시예 A 내지 C

[0227] 이들 실시예는 각각 바닐린, 에틸바닐린 및 실시예 4에서와 같이 혼합기에서 생성된 몰비 2의 바닐린과 에틸바닐린의 분말의 건조 혼합물에 관한 것이다.

[0228] 본 발명의 화합물 및 이를 사용하는 조성물의 덩어리화에 대한 유동성 및 민감성을 바닐린 분말, 에틸바닐린 분말 및 이들 두 분말의 간단한 건조 혼합물과 비교하였다.

[0229] 분말의 유동성은 당업자에게 친숙한 기술적 개념이다. 더 상세하게는, 특히 문헌["Standard shear testing technique for particulate solids using the Jenike shear cell", published by The Institution of Chemicals Engineers, 1989(ISBN: 0 85295 232 5)]을 참조할 수 있다.

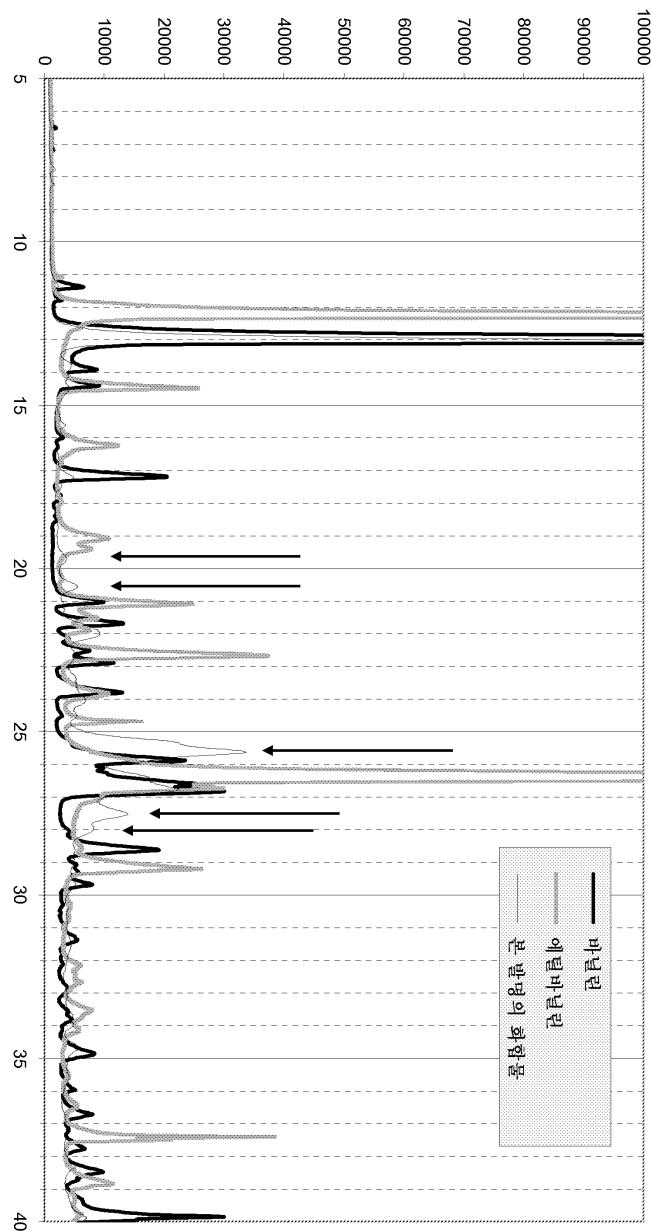
[0230] 유동성 지수는 하기 방식으로 측정된다.

[0231] 분말의 유동성은 고리형 셀(독일 소재의 데 술체(D. Schulze)에 의해 판매됨)에서 샘플을 전단함으로써 측정된다.

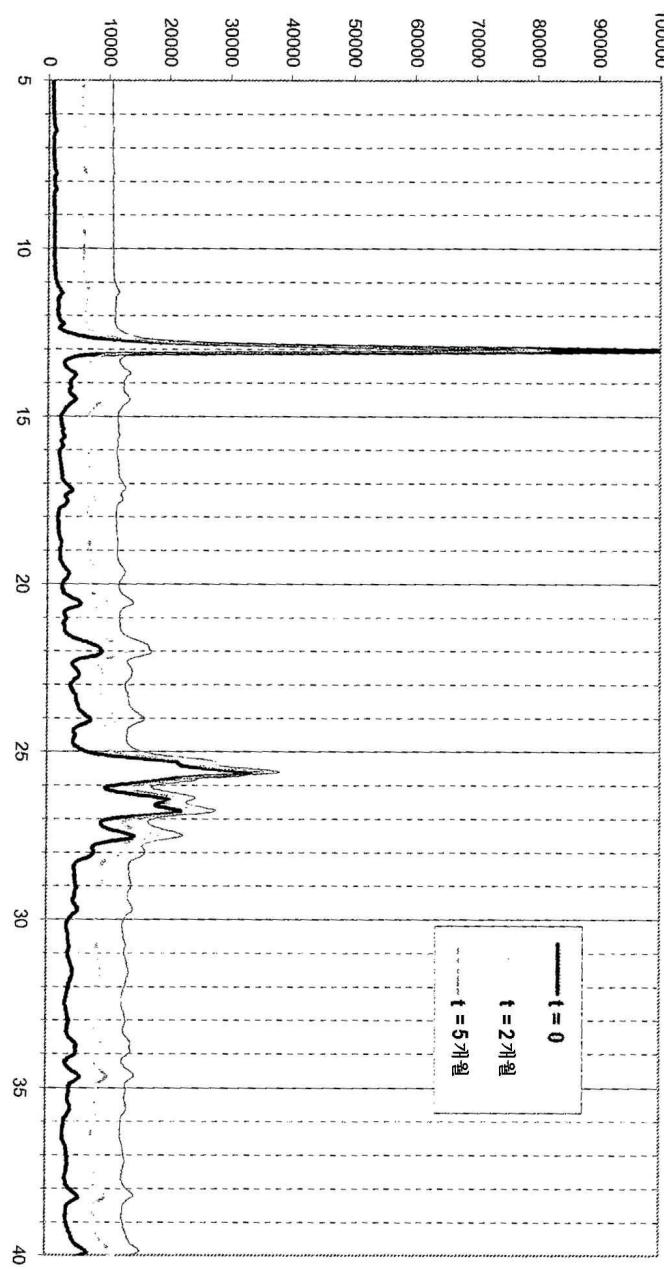
- [0232] 수직 응력 5,200 Pa하에 분말의 사전전단을 수행하였다.
- [0233] 샘플의 유동 위치를 그래프화하는데 필요한 전단 지점을 사전전단 응력 미만의 4개의 수직 응력, 전형적으로 480 Pa, 850 Pa, 2050 Pa 및 3020 Pa에 대하여 얻었다.
- [0234] 도표 "수직 응력의 함수로서의 전단 응력"에서의 모어 씨클(Mohr circle)로부터, 유동 위치에서 샘플을 특징화하는 두 응력을 결정한다:
- 주 방향에서의 수직 응력(사전전단 지점을 통과하는 큰 모어 씨클의 끝점에 의해 주어짐);
 - 응집력(유동 위치에 접선 방향이고 원점을 통과하는 작은 모어 씨클의 끝점에 의해 주어짐).
- [0235] 주 방향의 수직 응력 대 응집력의 비는 "i, 유동성 지수"라는 무차원 수이다.
- [0236] 이러한 측정은 고리형 셀을 충전한 직후에 수행하였고, 이렇게 하여 본 발명자들은 순간 유동성 지수를 얻었다.
- [0237] 또 다른 일련의 측정은 2400 Pa의 수직 응력에서 40 °C, 상대 습도 80 %에서 24시간 동안 보관된 셀을 가지고 수행하였다.
- [0238] 이로써 덩어리화 지수를 얻었다.
- [0239] 하기 표 I에 제공된 결과는 바닐린 분말(비교 실시예 A), 에틸바닐린 분말(비교 실시예 B), 이들 두 분말의 간단한 건조 혼합물(비교 실시예 C), 본 발명의 방법에 따라 얻어진 과립(실시예 4), 본 발명의 방법에 따라 얻어진, 수크로스와 중량비 50/50으로 혼합된 과립(실시예 5), 본 발명의 방법에 따라 얻어진, 말토덱스트린과 중량비 50/50으로 혼합된 과립(실시예 6)의 순간 유동성 지수 및 덩어리화 지수를 비교할 수 있게 한다.
- [0240] <표 I>
- | 참조 번호 | 생성물의 성질 | 순간 유동성 지수 | 보관 후 평여리화 지수 |
|----------|------------------------------------|-----------|--------------|
| 비교 실시예 A | 바닐린 분말 | 5.6 | 0.66 |
| 비교 실시예 B | 에틸바닐린 분말 | 6.5 | 0.61 |
| 비교 실시예 C | 분말화된 바닐린 대
에틸바닐린의
혼합물 몰비=2 | 18 | 0.03 |
| 실시예 4 | 실시예 4에 기술된
본 발명의 과립 | 22 | 0.13 |
| 실시예 5 | 실시예 4의 과립 및
수크로스를 포함하는 조성물 | 20 | 0.18 |
| 실시예 6 | 실시예 4의 과립 및
말토덱스트린을 포함하는
조성물 | 34 | 0.73 |
- [0241] 본 발명의 방법에 따라 얻어진 과립은 바닐린과 에틸바닐린의 분말의 간단한 건조 혼합물보다 훨씬 더 큰 응력 하에 보관한 후에 덩어리화 지수를 갖는 것으로 나타났다.
- [0242] 말토덱스트린과 중량비 50/50으로 혼합된 경우에, 이들 과립은 순수한 바닐린 또는 순수한 에틸바닐린의 분말에 필적하는 덩어리화 지수를 갖는다.

도면

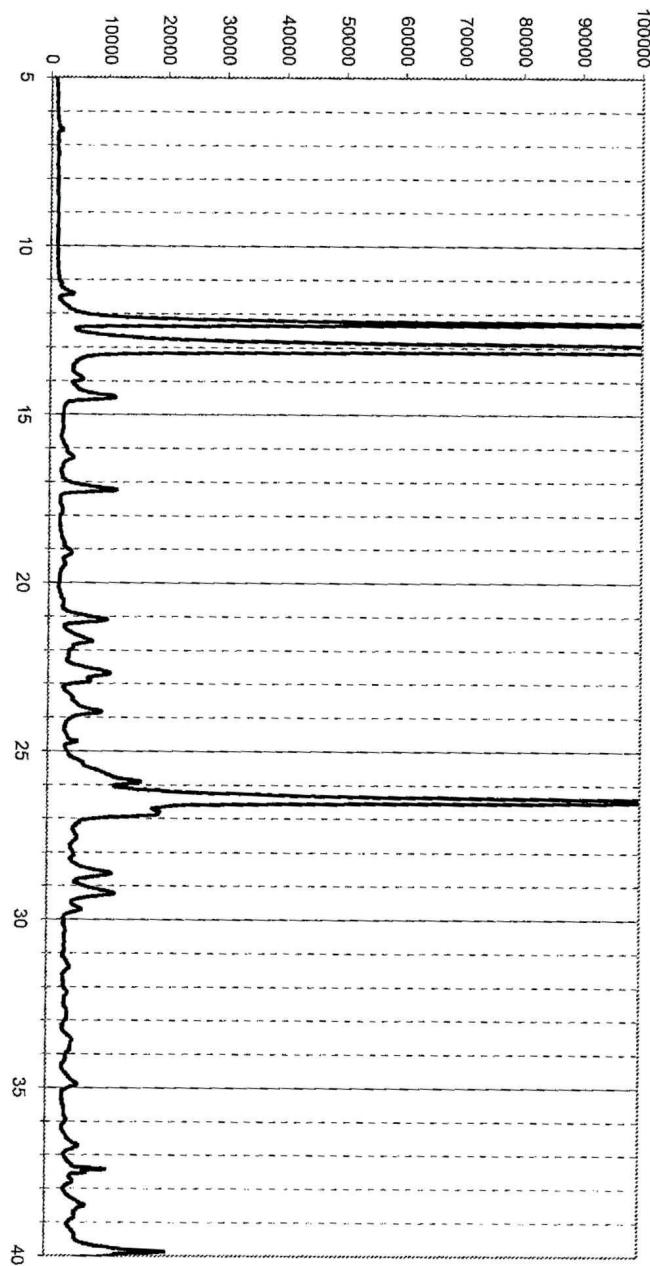
도면1



도면2



도면3



도면4

