

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08B 31/02

(45) 공고일자 1997년06월 19일

(11) 공고번호 특1997-0009896

(24) 등록일자 1997년06월 19일

(21) 출원번호	특1993-0028752	(65) 공개번호	특1994-0014440
(22) 출원일자	1993년12월21일	(43) 공개일자	1994년07월 18일
(30) 우선권 주장	996,322 1992년12월23일 미국(US)		

(73) 특허권자 내셔널 스타치 앤드 케미칼 인베스트먼트 홀딩 코로레이션 데이비드 엘. 해밀턴

(72) 발명자 미합중국 델라웨어 19809 월링턴 실버사이드 로드 501
앨버트 엘 빌머스

미합중국 뉴저지주 08559 스톡톤 로즈몬트-링고스 로드 406
마틴 엠. 테슬러

(74) 대리인 미합중국 뉴저지주 08820 에디슨 다윈 불바드 507
박종길

심사관 : 안소영 (책자공보 제5071호)

(54) 수용액에서의 치환도가 중간인 전분에스테르 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수용액에서의 치환도가 중간인 전분에스테르 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 1단계 수상(水相)공정을 이용하여 유기산 무수물에 의해 치환도(DS)가 약 0.5~1.8로 중간인 전분에스테르를 제조하는 방법 및 그 전분에스테르에 관한 것이다.

화학적 유도체화에 의한 전분의 변성 및 특히 전분에스테르의 제조에 대하여는 이 기술분야에서 공지되어 있다. 전분에스테르를 제조하는데 이용되는 기술은 일반적으로 전분에스테르의 낮은 DS(degree of substitution)에 대한 수상반응 및 전분에스테르의 높은 DS에 대한 무수피리딘과 같은 비수상 시스템을 포함한다. 전분에스테르의 제조에 관한 좋은 실예가 문헌(R. L. Whisler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall, Starch : Chemistry and Technology, Academic Press, 1984, 제 10장)에 개시(開示)되어 있다. 이 참고문헌에 의하면 치환도(DS)가 낮은 전분에스테르는 수상 전분현탁액을 pH 7~11에서 아세트산 무수물로 처리함으로써 제조될 수 있다. 젤라틴화를 수반하지 않고 얻어질 수 있는 최대의 치환도는 특정한 전분에 따라 다르지만, 그 상한은 약 DS 0.5이다. 이 DS 0.5에 이르기 위해서는 반응혼합물로부터 전분을 여과하고, 이를 다시 번분 1부에 대하여 물 1.25~1.5부에 재현탁시키고, 아세틸화 계속함으로써 시약농도를 반복적으로 증가시켜야 한다.

문헌(O. B. Wurzburg, Methods in Carbohydrate Chemistry, 1964, 4, 286~287)에는, 반응 효율은 희석함에 따라 감소되기 때문에 전분슬러리액과 아세트산 무수물과를 반응시킬 때 건조 중량을 기준으로 전분 162g(1.0몰)에 대하여 아세트산 무수물 10.2g(0.1몰)이하를 사용하여야 한다. 그 이상의 처리가 필요하면, 여과에 의해 과잉의 물을 제거한 후, 전분에 물에 재현탁시킴으로써 희석효과를 상쇄시킬 수 있다. 상기와 같은 처리를 아세트산 무수물의 제1부분을 사용하여 반복할 수 있다. 아세트산 무수물 0.1몰로 처리하면 DS 0.07의 전분 아세테이트를 얻는다. 처리를 반복함으로써, DS 0.2의 전분 아세테이트를 제조할 수 있다. 치환도를 DS 0.3까지 높이기 위해서는 피리딘이 아세틸화에 있어서 바람직한 촉매로 된다.

수상의 시스템에서 전분에스테르를 제조하는 구체적인 방법이 다음의 특허에 개시되어 있다. 즉, 미합중국 특허 제2,461,139호(1949년2월8일 C.Caldwell)에는 수상 알칼리성매체에서 전분과 유기산 무기물을 반응시키는 것이 개시되어 있다. 건조전분을 기준으로 유기산 무수물 0.1~5%의 양을 사용하는 것이 바람직하고, 10% 이상의 양을 사용하는 것은 그다지 바람직하지 않다. pH를 조절하기 위하여 산화마그네슘 또는 수산화마그네슘을 사용하여 물에서 DS가 낮은 전분에스테르를 제조하는 방법이 미합중국 특허 제3,839,320호(1974년 10월1일 C.Bauer)에 개시되어 있다.

따라서, 전술한 바와 같이 수상의 시스템을 이용하여 전분에스테르를 제조하는 것이 공지되어 있지만, 이러한 방법들은 DS가 낮은 유도체를 제조하는데 한정되어 있고, 보다 많은 양의 무수물과 알칼리성 시약을 사용할 때 초래되는 문제점으로 인해 복수처리 또는 반복처리를 요하기까지 한다. 이러한 문제점은 전분의 팽윤(膨潤) 또는 젤라틴화 및 반응혼합물로부터 전분을 여과할 수 없는 것에 기인하는 것으로서, 이것은 반응의 반복회수를 제한하고, 결국에는 수상의 시스템에서 최대 DS를 제한하게 된다. 따라서, DS가

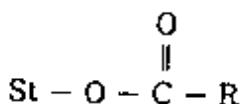
중간 또는 높은 전분에스테르를 제조하는데 있어서 피리딘과 같은 용제 시스템이 바람직한 반응매체로 되었다.

이제, DS가 중간인 전분에스테르는 전분을 유기산 무수물로 고레벨로 처리하면 고농도의 알칼리성 시약과 반응시킴으로써, 수상의 1단계공정으로 제조할 수 있다는 것을 알았다. 이와 같이 반응된 전분은 DS가 커질수록 수수성 즉 비수용성으로 되고, 여과에 의해 회수될 수 있는 생성물로 된다.

특히, 본 발명은 1단계의 수상공정으로 DS가 약 0.5~1.8인 전분에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이며, 전분의 건조중량을 기준으로 유기산 무수물 약 35~300중량%를 pH 약 7~11인 수상 알칼리액에서 전분과 반응시키고, pH는 농도가 약 10~50중량%인 수상 알칼리를 첨가함으로써 조절한다.

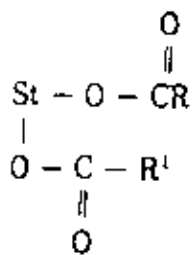
본 발명의 방법에 의해 제조된 전분에스테르는 에스테르성분에서의 탄소원자수가 2~8인 에스테르 화합물이다. 특히, 전분에스테르는 다음 식의 에스테르화합물이고,

화학식 1



식중, St는 전분에스테르물질이고, R은 탄소원자수 1~7 바람직하게는 1~4의 알킬, 아릴, 알케닐, 알카릴 또는 아랄킬이다. 더 바람직하게는, 에스테르 화합물은 R이 탄소원자수 1~2인 알킬기이다. 이러한 형태의 전분에스테르는 전분아세이트, 전분프로피오네이트, 전분부티레이트, 전분헥사노에이트, 전분벤조에이트 및 혼합 전분에스테르 예를 들면 전분아세이트/프로피오네이트이며, 에스테르는 다음식을 가진다.

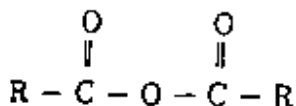
화학식 2



식중, R 및 R₁은 상기한 바와 같이 서로 다른 치환기이다.

전분에스테르는 각 유기산 무수물로 제조된다. 즉, 무수물은 다음 식을 가진다.

화학식 3



식중, R은 전분에스테르에 대하여 상기 정의한 바와 동일한 기이다. 또한 무수물은 각각 다른 R기를 가질 수 있으며, 즉 혼합무수물로 될 수 있다. 원하는 DS의 전분을 얻기 위해 전분과 반응하는 즉 전분으로 처리되는 무수물의 양은 전분의 건조중량을 기준으로 약 35~300중량%이고, 바람직하게는 약 50~200중량%이다.

본 발명에 사용되는 베이스전분물질은 천연 또는 변환되거나 유도된 임의의 수종의 전분으로 될 수 있다. 이러한 전분으로는 옥수수, 감자, 고구마, 밀, 쌀, 사고(sago), 타피오카(tapioca), 왁시메이즈(waxy maize), 수수, 아밀로스의 함량이 높은 옥수수와 같은 고아밀로스전분 즉 아밀로스 함량이 최소한 45중량% 특히 최소한 66중량%인 전분 등을 포함하는 임의의 식물원료로부터 유도된 것들이 있다. 전분분말도 또한 사용할 있다. 또한, 예를 들면 가수분해작용 또는 산 및 또는 열에 의해 제조된 덱스트린과, 효소 변환 또는 약산 가수분해에 의해 제조된 산화된 전분과, 양이온성, 음이온성, 양성?(兩性), 비이온성 및 가교결합된 것과 같은 유도된 전분과 같은 전술한 임의의 베이스로부터 유도된 변환생성물도 포함된다. 또한, 전분물질은 입상(粒狀)의 전분 또는 분산된 전분으로 이루어질 수 있다. 분산된 전분 또는 이입상의 전분은 열(분사가열, 비등수조), 기계(드럼건조, 스프레이건조, 압출) 또는 화학(액체 암모니아의 사

용, 덱스트린화, 고레벨의 가성체(苛性體)의 인가) 수단에 의해 구조가 파괴된 것을 의미한다.

본 발명에 공정에 있어서 알칼리성 시약 또는 알칼리매체로서 알칼리물질을 사용할 수 있다. 특히 유용한 알칼리물질로는 알칼리금속 수산화물 및 알칼리 토류금속 수산화물 또는 제 1A 족 또는 제 11A 족 수산화물, 산화물, 탄산염 또는 기타 다른 염이 있다. 이러한 알칼리물질로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화암모늄, 수산화마그네슘, 탄산나트륨 및 인산 2나트륨이 있다. 바람직한 알칼리는 알칼리 금속 수산화물이고, 가장 바람직한 것은 수산화나트륨이다.

알칼리물질의 양 및 농도는 수상의 반응혼합물의 pH가 약 7~11로 유지되기에 충분한 정도이다. DS가 0.5~1.8인 정선된 에스테르를 제조하는데 다량의 무수물이 필요하기 때문에, 약 10~50중량%, 바람직하게는 약 20~30중량%의 농축된 수상 알칼리를 사용하는 것이 바람직하다.

본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조된 전분에스테르는 DS(degree of substitution) 즉 치환도가 약 9.5~1.8이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 치환도 즉 DS는 전분분자의 무수글루코스 유니트당 치환기가 위치하는 자리의 평균수를 의미한다.

온도 및 pH는 반응시간과 직접 관련되고, 그 상한은 임의의 주어진 설정조건에서의 에스테르 치환제의 성질 및 그 안정도에 의해 결정된다. 필요한 온도범위는 약 0~40℃, 바람직하게는 5~20℃이다. pH는 약 7~11, 바람직하게는 약 7.5~10, 가장 바람직하게는 약 7.8~8.5이다.

온도 및 pH는 반응속도에 직접 영향을 미치기 때문에, 따라서 무수물의 첨가속도에도 영향을 미친다. 실제의 첨가속도는 반응의 총효율에 별로 영향을 미치지 않지만 발열량에 영향을 미친다. 온도 및 pH가 바람직한 범위내에서 조절될 수 있는 첨가속도이면 어떤 속도에서도 허용가능한 결과를 얻을 수 있다. 일반적으로, 첨가속도는 전분의 건조중량을 기준으로 100%의 무수물 처리에 대하여 약 2~8시간이고, 바람직하게는 약 4시간이다.

앞에 언급한 바와 같이, 혼합전분에스테르, 즉 아세테이트/프로피오네이트 또는 아세테이트/부티레이트를 포함하는 각종 전분에스테르가 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있다. 혼합 에스테르를 제조하는데 있어서, 한 공정에서 다른 처리를 이용할 수 있다. 한 공정에 있어서, 전분을 제1의 무수물로 처리한 후 제2의 무수물로 처리한다.

이 방법을 이용하여 제1의 처리를 분자량이 가장 큰(체인길이가 가장 긴) 무수물로 행하는 것이 바람직하다. 보다 긴 체인을 가지는 에스테르는 가수분해에 대해 보다 안정적이고, 제2의 처리에 보다 잘 견디며, 보다 높은 반응 효율을 제공한다.

혼합 에스테르를 제조하는 다른 공정은 무수물의 혼합물로 단일의 처리를 행하는 것이다. 혼합물에서의 무수물의 비는 최종 생성물에서의 에스테르의 비를 결정한다.

혼합 에스테르를 제조하는 제3의 공정은 혼합 무수물을 사용하는 것이다. 혼합 무수물의 제조방법은 이 기술분야에서 공지되어 있다. 최종 생성물에 결합된 에스테르의 비는 무수물의 각 기(基)의 반응성에 의존하며, 보다 짧은 알킬체인은 보다 긴 알킬체인보다 더욱 반응성이 커진다.

서로 다른 무수물로 복수회 또는 연속 처리하는 제1의 방법이 서로 다른 비로 이루어지는 서로 다른 생성물의 제조 및 분리의 조절이 용이하다는 점에서 바람직하다.

다음의 예에서 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명한다. 이들 예에 있어서, 특기하지 않는한 부는 모두 중량부이고, 온도는 모두 섭씨온도이다.

예 1

피로피온 무수물로 제조되고, 상이한 치환도(DS)를 갖는 수개의 전분에스테르를 다음과 같은 방법으로 제조한다.

실험실 규모의 반응기를 5갤론 플라스틱 버킷 및 5m의 1/4인치 구리튜브를 토일로 하여 버킷벽과 간격을 1인치로 하여 버킷에 고정된 냉각코일로 구성한다. 냉각수를 상기 온도로 반응매체를 유지하는데 필요한 만큼 코일을 통해 펌프한다. 오버헤드모터에는 교반기축의 단부에 2인치 프로펠러형 교반기 및 프로펠러로부터 약 6인치 상부에 2인치 터빈을 설치한다. 내경이 2mm인 플라스틱 인입튜브를 프로펠러블레이드의 대향코너로부터 1/2인치 상부에 위치시킨다. 하나의 인입구는 시약 펌프에 연결하고, 다른 인입구는 25% 수산화나트륨을 공급하며, 가성체 펌프에 연결하고, 각각 최초 수위로부터 최소한 1인치 아래에 두어 적절한 혼합을 확보하도록 한다.

반응기에 물 5ℓ와 전분 2.5kg을 충전한다. 일단 균일한 슬러리가 얻어지면, 반응 혼합물의 pH는 가성체 펌프 및 pH 콘트롤러를 기동하여 8.0으로 조정한다. (pH는 원하면 수동으로 조절할 수 있다). 온도는 냉각수의 흐름을 조정함으로써 10~15℃로 낮춘다. 일단 정적온도에 도달되면, 무수물의 흐름이 개시된다. 무수물펌프 즉 시약펌프가 4시간내에 전체 용량을 이송하도록 계량된다. 가성체 펌프 즉 pH 콘트롤펌프는 자동으로 설정하고, 냉각수의 흐름은 발명잔을 고려하여 증가시킨다.

무수물이 모두 첨가되며, 반응은 종료되고, pH는 안정화되고, 가성체의 소비는 중단된다. 이 시점에서, 반응물의 pH를 HCl로 6.0으로 조정한다. 전분을 여과하고, 필터케이크를 3ℓ 다음에 5ℓ의 물로 수세하여 잔여물을 제거한다. 최종 생성물은 포장전에 수분이 15% 이하가 되도록 공기건조된다. 표 1은 여러 가지 전분에 대한 결과이며, 각각 제조된 전분에 전분에스테르의 DS를 나타낸다.

[표 1]

전 분 형 태	무수물처리(전분율 기준으로 한 중량 %)	DS
Hylon VII 전분 ^{1, 2}	100	1.15
Hylon VII 전분	200	1.57
Hylon VII 전분	100	0.78
옥수수	100	0.87
와시메이즈	100	1.00
Hylon VII (산 가수분해)	100	1.01
와시메이즈 (산 가수분해)	100	0.86
옥수수 (산 가수분해)	100	0.92
Nadex 360 덱스트린, (백색 덱스트린)	100	0.86
Nadex 772 덱스트린 (카나리아색 덱스트린)	100	0.75

¹ Hylon 및 Nadex는 내쇼날 쇼타치 앤트 케미칼 컴퍼니의 제품.

² Hylon VII은 아밀로스 함량이 약 70%인 고아밀로스 옥수수전분.

예 II

이 예에서는 수상(水相)에서 아세트산 무수물과 전분과의 반응에 의해 전분아세테이트르르제조하는 것을 나타낸다. 프로피온산 무수물 대신에, 아세트산 무수물을 사용하여 예 I에 기재된 공정에 따른다. 아세트산 무수물반응에서 약간 큰 반열이 검출되며, 어떤 극단의 조건하에서 반응온도(상기한 온도)를 유지하기 위해 추가로 냉각할 필요가 있다. 표 2는 여러 가지 견본에 대한 결과이며, DS 약 0.7~1.7의 샘플이 이러한 공정에 의해 생성된 것을 나타낸다.

[표 2]

전 분 형 태	무수물처리(전분율 기준으로 한 중량 %)	DS
옥수수	100	0.74
Hylon VII 전분	100	1.05
Hylon VII 전분	200	1.71
Hylon VII 전분 (산 가수분해)	100	0.83
와시메이즈	100	0.93

예 III

프로피온산 무수물 대신에, 낙산(酪酸) 무수물을 사용하여 예 I과 같은 방법으로 다른 전분에스테르를 제조한다. Hylon VII전분을 낙산 무수물로 100% 레벨로 처리하여 DS 1.01의 전분에스테르를 제조한다.

예 IV

이 예에서 2개의 상이한 무수물과 전분과의 반응에 의한 혼합물 에스테르의 제조에 대하여 설명한다. 반응방법 및 반응조건은 예 I에 기재된 것과 같다. 제1의 무수물의 첨가후에, 반응을 안정된 pH에 도달할 때까지 계속하고(예 I에 기재된 바와 같음), 다음에 제2의 무수물을 중간생성물을 분리하지 않고 첨가한다. 분석을 위해 소량의 샘플을 제2의 무수물의 첨가전에 취할 수 있다. 표 3은 여러 가지의 유도된 전분을 제조하는데 있어서 이 공정이 유용함을 나타낸다.

[표 3]

전 분 형 태	무수물처리 (전분을 기준으로 한 중량%)		DS
	처리 1	처리 2	
Hylon VII 전분	20% 프로피온산	80% 아세트산	0.95
Hylon VII 전분	50% 프로피온산	50% 아세트산	1.05
Hylon VII 전분 (산 가수분해)	20% 프로피온산	80% 아세트산	0.94
옥수수 전분	20% 프로피온산	80% 아세트산	0.79
락시메이즈 (산 가수분해)	20% 프로피온산	80% 아세트산	0.69
옥수수 전분 (산 가수분해)	20% 프로피온산	80% 아세트산	0.78

예 V

분산된 비입상체 전분에스테르는 다음과 같은 방법으로 제조된다. 어떤 경우에는, 출발물질 전분은 아세트산 무수물 10중량%로 초기에 전처리하여 변성시켜서, 퇴행을 피하기 위하여 DS 약 0.1인 변성된 전분을 제공한다. 다음에, 변성된 전분을 300° F에서 스팀분사가 열하여 입상체 전분을 전부 분쇄한다. 다음에, 분산체 17% 고형물로 조정하고, 15°C로 냉각시킨다. 다음에, 예 I에 기재된 공정을 이용하여 반응을 완료시킨다. 생성물은 약 7% 무수물 처리후에 용액으로부터 침전시킨다. 나머지 무수물을 첨가하고, 최종 생성물을 여과하고, 수세하여 부산물인 염을 제거한다. 여러 가지의 제조된 전분에스테르에 대한 결과를 표 4에 요약하며, DS가 약 0.6~1.6인 비입상체 전분에스테르를 제조하는데 있어서 이 공정이 유용함을 나타낸다.

[표 4]

전 분 형 태	전 처 리	무 수 물 처 리	DS
옥수수 전분	없음	100% 프로피온산	0.89
옥수수 전분	없음	200% 프로피온산	1.43
락시메이즈	없음	100% 프로피온산	0.63
Hylon VII 전분	10% 아세트산	100% 프로피온산	1.21
Hylon VII 전분	10% 아세트산	200% 프로피온산	1.54
Hylon VII 전분	10% 아세트산	100% 아세트산	1.10
Hylon VII 전분	10% 아세트산	200% 아세트산	1.29

예 VI

pH를 조절하기 위하여 수산화나트륨 대신에 25% 수성 수산화칼륨을 사용하는 것 외에는 예 I에 기재된 공정을 이용하여 전분 프로피온산염을 제조한다. Hylon VII 전분에 프로피온산 무수물로 100% 처리하여 DS 0.92의 생성물을 만들었다.

예 VII

pH를 조절하기 위하여 수산화나트륨 대신에 25% 수산화칼슘슬러리를 사용하는 것 외에는 예 I에 기재된 공정을 이용하여 전분 프로피온산염을 제조한다. 탱크내에 침착되는 수산화칼슘을 지속적으로 교반하여 침전을 방지한다. Hylon VII 전분에 프로피온산 무수물로 100% 처리하여 DS 0.86으로 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1단계의 수상(水相) 공정으로 치환도(DS)가 0.5~1.8인 전분에스테르를 제조하는 방법에 있어서, 전분의 건조중량을 기준으로 유기산 무수물 35~300중량%를 pH 7~11, 온도 0~40°C인 수상 알칼리에서 전분과 반응시키고, pH는 농도가 10~50중량%인 수상 알칼리를 첨가함으로써 조절하는 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 알칼리는 알칼리금속 수산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 전분은 입상체 또는 비입상체 전분인 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조방법.

청구항 4

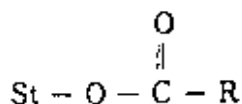
제2항에 있어서, 알칼리금속 수산화물은 수산화나트륨이고, 유기산 무수물 50~200중량%가 사용되는 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 수산화나트륨은 20~30중량%의 농도로 사용되는 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 전분에스테르는 다음 식의 화합물이고,



식중, St 는 전분베이스물질이고, R은 탄소원자수 1~7의 알킬기인 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 알칼리는 알칼리금속 수산화물로 이루어지고, 에스테르는 아세트산염이나 프로피온산염, 또는 아세트산염이나 프로피온산염의 혼합 전분에스테르인 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 유기산 무수물 50~20중량%가 사용되고, 전분베이스물질은 입상체 또는 비입상체 전분인 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조방법.

청구항 9

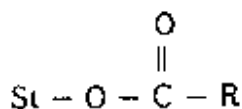
제7항에 있어서, 전분베이스물질은 고아밀로스 전분인 것을 특징으로 하는 전분에스테르의 제조 방법.

청구항 10

DS가 0.5~1.8이고, 제1항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 전분에스테르.

청구항 11

DS가 0.5~1.8이고, 다음 식을 가지며,



식중 St는 분말베이스물질이고, R은 탄소원자수 1~7의 알킬기인 것을 특징으로하는 분말에스테르조성물.