

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 1월 13일 (13.01.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/004944 A9

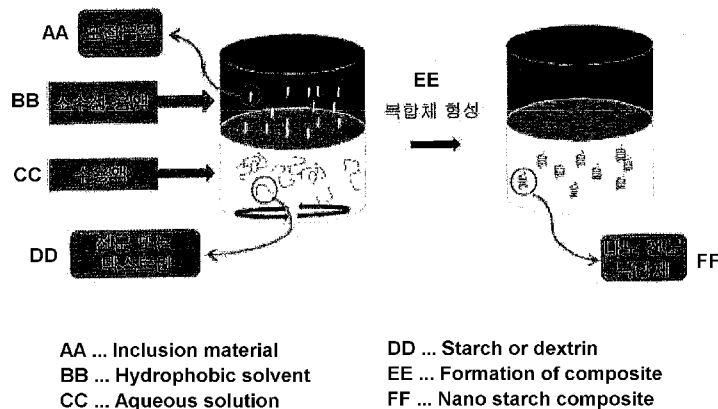
- (51) 국제특허분류: A23L 1/0522 (2006.01) A23P 1/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007651
- (22) 국제출원일: 2009년 12월 21일 (21.12.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0062789 2009년 7월 10일 (10.07.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 서울 성북구 안암동 5가 1 고려대학교, 136-701 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 임승택 (LIM, Seung-Talk) [KR/KR]; 서울 도봉구 창동 서울가든아파트
- (74) 대리인: 구현서 (KOO, Hyun-Seo); 서울시 송파구 방이동 22 대우유토피아빌딩 1910호 수특허법률사무소, 138-050 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NANO COMPOSITE FORMED FROM STARCH AND FUNCTIONAL MATERIALS, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체 및 그 제조 방법

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a nano particle by synthesizing a composite of starch or dextrin and various functional materials. The method comprises the steps of: dissolving starch or dextrin prepared from starch into water or a water-soluble solvent; dissolving functional materials to be included into a hydrophobic solvent; adding the hydrophobic solvent into the aqueous starch solution and agitating the result; forming a starch composite; eliminating residual starch; and collecting the starch composite, wherein some of the functional materials can be added directly to the aqueous starch solution, rather than be dissolved into the aqueous solution, thereby forming the starch composite. During the process of forming the composite, aggregation of starch or dextrin should be suppressed and the reaction rate needs to be controlled for including functional materials. The nano starch composite, which includes the functional materials, allows insoluble materials to be soluble and increases stability and in-vivo absorption, and is thus expected to have the effect of increasing the usefulness as products. Therefore, the nano starch composite can be used as a carrier, a coating agent, and a reinforcing agent for functional materials in various fields, such as fields of food, medicine, cosmetics, and chemical products.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2011/004944 A9



KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 규칙 91.3(b) 규정에 의한 명백한 잘못의 정정 허가에 관한 정보와 함께 (규칙 48.2(i))

(48) 본 정정판 공개일:

2012년 3월 1일

(15) 정정사항에 관한 정보:

2012년 3월 1일 자 공지 참조

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 전분 또는 텍스트린과 다양한 기능성 물질의 복합체를 합성하여 나노 크기의 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 전분 혹은 전분으로부터 제조된 텍스트린을 물 또는 수용성 용매에 용해하는 단계, 소수성 용매에 포접할 기능성 물질을 용해하는 단계, 소수성 용액을 전분 수용액에 첨가 교반하는 단계, 전분 복합체를 형성하는 단계, 비복합 전분을 제거하는 단계, 전분 복합체를 회수하는 단계를 포함하며, 일부 기능성 물질은 수용액에 용해하지 않고 직접 전분 수용액에 첨가하여 전분과 복합체를 형성할 수 있다. 본 발명은 복합체를 형성하는 과정에서 전분 또는 텍스트린이 응집되는 현상을 억제하며 기능성 물질을 포접할 수 있도록 반응 속도를 조절하여야 한다. 이렇게 형성된 기능성 물질을 포접한 나노 전분복합체는 불용성인 물질을 수용화시키고 안정성을 높일 뿐 아니라 생체 흡수율이 향상되는 등 제품으로서의 활용 가치가 높이는 효과를 가질 것으로 기대된다. 따라서 기능성 물질의 전달체, 코팅제 및 보강제 등의 역할로 식품, 의약품, 화장품, 화학제품 등 다양한 분야에 사용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전분 혹은 전분 텍스트린에 소수성을 띄는 기능성 물질을 포접시켜 나선형 복합체를 형성하여 소수성 기능성 물질을 수용화, 안정화시킨 나노 전분입자를 제조하는 방법 및 그 제조방법에 의하여 생성된 복합체에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 식품, 화장품, 의약품에 이용되는 많은 소수성 혹은 지용성 비타민류, 오메가 3 지방산류, 카로테노이드류, 또는 식품 향미 성분 등 다양한 기능성 성분은 물에 불용성이므로 식품, 화장품 등에 활용하기 어려우며, 인체 또는 생물체에 적용할 때도 흡수 활용이 잘 되지 못한다. 이를 극복하기 위해 유화액, 리포솜 등의 제조로 수용화시킬 수 있으나, 일부 유화제 등 첨가물질이 인체 안전성에 문제가 될 수 있으며, 저장 및 유통시 제품의 안정성이 낮다. 또한 이들 첨가물질이 향미(flavor) 및 식미(taste)에 좋지 못한 영향을 줌으로서 타겟 제품 고유의 맛과 향 등에 영향을 주는 문제가 있다.
- [3] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 기능성 식품소재를 사이클로덱스트린(CD), 클러스터덱스트린(CCD) 등 탄수화물에 포접시켜 수용성화 하는 기술이 대두되고 있는 실정이다. CD 및 CCD분자 내부는 일정한 크기의 빈공간이 있고 외부는 친수성이기 때문에 내부에 소수성 물질을 포접할 수 있으며 친수성인 외부로 인하여 용해도가 증가될 수 있다. 하지만 이들 소재는 전분으로부터 특이한 효소 또는 미생물을 사용하여 제조하고 정제 회수하는 생물학적 공정을 거쳐서 얻어지므로 가격이 매우 비싼 단점을 가지고 있다. 또한 수용액에서 얻어지는 CD 포접체는 농도가 높을 경우 서로 뭉쳐서 전체적으로 커다란 입자를 형성하는 특성을 갖기 때문에 나노크기의 입자로 제조하기가 어렵다[Yifeng He 외 Micron 39 (2008)].
- [4] 한편 전분은 광합성 에너지의 저장체로서 천연에서 무한하게 얻어지는 값싼 탄수화물 고분자로서 식품의 주된 탄수화물이다. 전분은 에너지원으로 활용될 뿐 아니라 다양한 기능성을 부여하는 역할로 첨가제로 식품, 화장품, 의약품 등에 이용되기도 한다. 전분은 다양한 물질을 포접하여 안정화하거나 방출을 조절하는 서방형 제제로 사용되기도 한다. 식물체에서 생산되는 전분은 다양한 형태의 입자로 얻어지며 평균 직경이 1-100 마이크로미터 정도의 크기를 갖는다. 입자상 전분의 내부에 존재하는 결정성 미립자는 지방 미셀(micelle)과 유사한 물성을 지니기 때문에 지방대체제로서 이용할 수 있으며, 천연고무를 비롯한

여러 가지 물질의 강도를 높이기 위한 충전제로 응용될 수 있다 [P. R. Kulkarni 외 Carbohydrate polymer 53 (2003); R. L. Whistler 외 Cereal food world 35 (1990); A. Dufresne 외 Macromolecules 38 (2005)]. 입자 크기를 낮춘 소형의 전분은 가소화한 후 가공과정 중 가교제를 첨가하여 중합체 형태의 나노 입자를 생성하는 방법 [Y. Jiugao, L. Jie, Starch 46 (1994); 한국 공개특허 2001-0108128; 한국 공개특허 2001-0108052]에 의하여 제조가 가능하다고 보고되었다. 상기 제조방법을 이용하면 제조공정 및 방법에 따라 50nm-100 μ m 크기의 전분입자를 생성할 수 있으며, 미세 입자로 인하여 약품, 화장품, 식품, 도료, 코팅, 종이 및 잉크 등 다양한 응용분야에 활용될 수 있다. 이러한 미세 전분입자 제조방법은 유화제 및 가교제 등 인공적인 화학물질이 첨가되며 입자 크기 외에는 특별한 기능성이 없는 입자이다.

- [5] 상기 명시된 제조방법 이외에도 효소 혹은 산 가수분해에 의한 미세 전분 제조 방법들 [A. Dufresne 외, Macromolecules 38 (2005); 한국 공개특허 특1995-0005843; 한국 등록특허 10-0873015]이 있다. 이 방법에 의하면 가수분해에 의한 공정으로 순수 전분만으로 구성된 미세 입자를 생성할 수는 있지만, 나노 수준의 전분입자를 제조하는데는 어려움이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 전분 혹은 전분 텍스트린을 활용하여 소수성 기능성 물질을 포접한 나노 입자의 복합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [7] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의하여 제조된 소수성 기능성 물질을 포접한 나노 입자의 복합체를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 a) 직쇄상 전분 또는 텍스트린을 수용성 용매에 용해하는 단계;b) 기능성 물질을 소수성 용매에 용해하는 단계;c) 기능성 물질을 포함하는 상기 소수성 용액과 상기 전분 혹은 텍스트린 수용액을 혼합하는 단계; 및 d) 상기 c)단계의 결과물을 효소 또는 산 처리하여 구조를 변화시키는 단계를 포함하는 전분과 기능성 물질이 V-amylose 형태(전분 분자가 기능성 물질을 나선형으로 감싼 형태)로 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [9] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 a) 단계의 직쇄상 전분 또는 텍스트린은 전분 분자를 산, 효소, 마이크로션 조사, 혹은 방사선 조사하여 분해한 것을 의미하며, 텍스트린화하여서 전환된 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [10] 본 발명에서 '나노 크기'란 당업계에서 통상적으로 사용되는 최광의 의미이며, 10~500nm 인 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [11] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 a) 단계의 직쇄상 전분 또는 텍스트린은 전분을 텍스트린화하여서 전환된 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

- [12] 본 발명의 상기 전분은 포도당이 $\alpha(1-4)$ 결합에 의해 직선형으로 중합된 직쇄상 전분사슬, 바람직하게 직쇄상 아밀로오스 또는 직쇄상 텍스트린은 지방산, 유화제, 비타민, 향미성분 등 다양한 소수성 분자와 복합체를 형성할 수 있다. 이러한 복합체는 도 1의 모식도와 같이 직쇄상 전분사슬이 나선형으로 포접물질(guest compound)을 감싸고 있는 형태를 지닌다. 도 1의 모식도와 같이 이러한 나선형 복합체는 일정한 배열로 결정성 구조를 형성하게 되며 생성 조건에 따라 결정의 형태가 다소 달라진다. 이러한 결정의 크기는 복합체 형성 조건에 따라 다르지만 대략 직경이 2 ~ 12 μm 라는 보고가 있다 [J. Brisson 외, International Journal of Biological Macromolecules 12 (1990); M. A. Whittam 외, International Journal of Biological Macromolecules 11 (1989)].
- [13] 본 발명에서는 이러한 나선형 복합체의 형성이 용이한 조건을 부여함으로써 전분 사슬이 자가조립(self assembly)에 의해서 포접물과 복합체를 자연스럽게 형성하여 수용액상에 분산시키도록 하는 기술이다. 이를 위해서는 전분사슬간의 응집을 최대한으로 억제하고 포접물과 전분 간의 반응을 최대한으로 유도시키는 것이 중요하다.
- [14] 본 발명의 따른 본 발명의 제조방법 1을 설명한다.
- [15] 본 방법에서는 수용성 용매와 소수성 용매의 상 분리 현상을 이용하여 기존과는 다른 전분 복합체를 합성하였다. 일반적으로 전분 분자와 포접물질을 직접 혼합하여 복합체를 합성하며 이러한 경우 결정이 크게 성장하거나 무정형의 침전을 형성할 가능성이 많기 때문에 복합체 형성 수율이 낮으며 큰 입자가를 형성하게 된다. 하지만 도 2와 같이 상이 분리된 시스템에서는 소수성 용매에 용해된 포접물질과 수용성 용매의 전분분자는 상 분리가 이루어지는 접경지대에서만 물리적인 접촉을 할 수 있기 때문에 두 분자간의 반응이 조절된다. 따라서 이렇게 복합체를 형성하는 적절한 조건이 형성되며 나노크기의 입자로 생성된다. 이 입자는 전분 분자내부에 포접물질을 감싸고 있는 구조를 갖게 되어 소수성인 포접물질을 수용성화 할 수 있으며 외부 환경을 차단함으로써 산화, 효소반응 등을 억제하여 안정해지고 쉽게 방출되는 현상을 저지한다. 따라서 포접되는 물질의 기능성 및 활성을 오랫동안 유지시키는데 효과적이다. 또한 입자의 크기가 나노 영역으로 작아지기 때문에 보다 다양한 분야에서 효과적으로 응용될 수 있을 것이라고 사료된다.
- [16] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서, 상기 a)단계의 전분은 포접물질과 복합체를 형성할 수 있는 어떤 전분도 사용할 수 있으며, 일반 옥수수 전분, 고아밀로오스 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 쌀 전분, 찹쌀 전분, 고아밀로오스 쌀 전분, 감자 전분, 찰감자 전분, 고구마 전분, 보리 전분, 찰보리 전분, 콩(pea) 전분, 밀 전분, 찰밀 전분, 사고(sago) 전분, 아마란스 전분, 타피오카 전분, 수수(sorghum) 전분, 찰수수 전분, 바나나 전분, 녹두 전분, 동부 전분, 쿠즈(kuzukiri) 전분, 이들 전분의 유도체, 이들 전분의 텍스트린, 및 이들 전분에서 추출된 아밀로즈로 이루어진 군에서 선택된 전분인 것이 바람직하다.

본 발명에서 상기 전분의 유도체는 전분의 구조를 인위적으로 변화시킨 치환전분, 가교전분, 산화전분 등이 포함되며, 상기 전분의 텍스트린은 천연 전분을 효소 또는 산처리, 가열 및 마이크로선 및 방사선 조사 등의 방법으로 분해시켜 저분자화 시킨 제품을 의미하고, 상기 이들 전분에서 추출된 아밀로오스는 천연 전분에서 열수 추출 또는 알코올 추출된 비교적 직쇄상의 전분분자를 의미한다.

- [17] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서 상기 a)단계에서 10.0 % 이하 농도의 전분 또는 텍스트린 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 분자량이 작은 텍스트린의 경우에는 농도가 다소 높아도 문제가 없지만 높은 농도에서는 전분 또는 텍스트린 분자간의 응집으로 인해서 포집 물질과의 복합체 형성이 지연될 가능성이 많기 때문에 바람직하지 않다.
- [18] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서 상기 b)와 c)단계에서 사용하는 소수성 용매는 그 구성성분이 전분과 복합체를 형성하지 않거나 포집물질보다 복합체 형성 능력이 낮은 것이 바람직 하며 물과 상 분리가 일어나는 모든 소수성 용매를 사용할 수 있다. 여기에는 헥산, 사이클로헥산, iso-propyl ether, decalin, methyl tert-butyl ether, ethyl ether, petroleum ether, 식물성 오일로 이루어진 군에서 선택된 것이 적당하다.
- [19] 포집물질은 전분사슬과 복합체를 형성할 수 있는 모든 물질이 가능하며 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올 및 각 알코올류 및 이성질체, 베타-카로틴, 레티놀과 같은 카로테노이드 계열 물질, 비타민 A, 비타민 E, 코큐텐과 같은 지용성 비타민, 레시틴, DHA, EPA 등과 같은 지방산, menthone, linalool, graniol, decanal, 1-paphtol, 캅사이신 등 과 같은 향미성분 그리고 소수성 약물 성분으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하다.
- [20] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서 상기 c)단계에서 반응 온도는 10-100 °C의 반응 온도가 바람직하다. 10°C 이하에서는 전분의 이동성이 떨어지고 전분의 용해도가 낮아짐에 따라 전분 분자 간 응집이 일어날 가능성이 크기 때문이다. 100 °C 이상에서는 반응 용매가 쉽게 휘발할 가능성이 있고 형성된 전분 복합체가 다시 용융될 수 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [21] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서 상기 d)단계에서는 복합체 형성에 참여하지 않은 전분분자를 제거하는 공정으로, 효소 및 산처리에 의한 공정을 포함한다. 전분분해효소는 식품가공분야에서 옥수수, 감자, 쌀, 밀 등으로부터 생 전분 입자를 가공하는 데 통상적으로 사용되고 있는 모든 전분 분해효소가 사용되며 전분 분자내의 1-4 결합을 가수분해 할 수 있는 알파아밀라아제, 베타아밀라제, 글루코아밀라아제, 알파글루코시다아제와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 아이소아밀라제와 풀루라네이즈으로 이루어진 군에서 선택된 것이 적당하다. 산 가수분해에 쓰이는 산은 식품가공분야에서 통상적으로 사용되고 있는 모든 산이 사용되며 염산, 황산, 질산 그리고 초산으로 이루어진

균으로부터 선택된 것이 적당하다. 초기에 덱스트린을 사용하면 대부분의 덱스트린 분자가 복합체 형성에 소요될 수 있으므로 효소 및 산의 사용량을 줄일 수 있으며, 이 공정을 생략할 수 있다. 분해된 전분분자는 수용액에 용해된 상태로 잔류하여 추후 세척과정에서 제거될 수 있다. 이 때, 일정 온도에서 장기간 보존하여 어닐링(annealing)을 유도시키는 방법을 활용할 수 있다. 즉 복합체 형성에 참여하지 않은 전분 분자들이 자체적으로 결합하여, 복합체 입자가 작은 상태로 안정하게 유지될 수 있도록 도와줄 수 있다. 이러한 물리적 처리 온도는 복합체가 분해되지 않는 10~100°C 사이에서 하는 것이 적당하다.

[22] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서 상기 d)단계 후 세척 및 회수과정을 거쳐 복합체를 분리할 수 있다. 복합체의 세척은 구조 변화를 최소화하며 포집된 물질이 복합체로부터 제거되지 않는 알코올류의 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 이 때 전분 복합체가 침전되어 간단한 여과 및 원심분리로 회수할 수 있게 된다. 회수된 전분 복합체는 다양한 건조방법, 예컨대 진공건조, 동결건조, 매몰건조, 열풍건조 및 스프레이건조 등을 사용하여 건조하여 분말 상태의 제품으로 회수할 수 있다. 본 발명의 c) 및 d) 단계에서 얻어진 복합체 수용액은 세척 및 회수과정을 거치지 않고 직접 제품에 활용할 수 있다.

[23] 본 발명의 따른 제조방법 2를 설명한다.

[24] 상기 언급된 바와 같이 전분 또는 덱스트린 수용액에 포집물질을 직접 혼합하여 복합체를 합성하며 이러한 경우 결정이 크게 성장할 가능성이 많기 때문에 보편적으로 복합체 입자가 커지는 경우가 많다. 하지만 본 발명의 제조방법2에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 분자량이 적은 전분 덱스트린을 활용하거나 혼합 및 교반 속도를 높여서 복합체의 크기를 작게 제조하는 것이 바람직하다.

[25] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법2의 a) 공정에서 소수성 용매를 사용하지 않고 포집물질을 직접 혼합하는 점을 제외하고 기타공정은 제조방법1과 동일하게 적용될 수 있다.

[26] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 덱스트린화는 식품가공분야에서 옥수수, 감자, 쌀, 밀 등으로부터 생 전분입자를 가공하는데 통상적으로 사용되고 있는 모든 전분분해효소를 사용할 수 있으며, 예를 들어서, 1-4 글리코시딕 결합을 분해할 수 있는 α -아밀라제, 글루코아밀라제, α -글루코시데이즈(glucosidase), β -아밀라제와 1-6 글리코시딕 결합을 가수분해 할 수 있는 iso-아밀라제와 풀룰라나아제로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전분 분해효소 또는 상기 효소의 혼합물을 사용하여 전분을 덱스트린화하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[27] 본 발명의 다른 일 구체예에 있어서, 상기 덱스트린화는 식품가공분야에서 통상적으로 사용되고 있는 모든 산이 사용되며, 예를 들어 염산, 황산, 질산, 인산, 구연산, 사과산 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 그 산의 혼합물을 사용하여 전분을 덱스트린화하는 것이 바람직하나 이에

한정되지 아니한다.

- [28] 본 발명의 다른 일 구체예에 있어서, 상기 텍스트린화는 식품가공분야에서 통상적으로 사용되고 있는 마이크로션 혹은 방사선 조사를 이용하여, 전분을 텍스트린화하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [29] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 a) 단계에서 사용된 전분 또는 텍스트린의 농도는 분자량이 작은 텍스트린의 경우, 농도가 다소 높아도 문제가 없지만, 농도가 너무 높으면, 전분 또는 텍스트린 분자간의 응집이 일어날 수 있어 복합체 형성이 용이하지 않아서, 0.01~20.0 %인 것이 바람직하고, 10%이하인 것이 더욱 바람직하고, 3%이하인 것이 가장 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [30] 또한 본 발명의 다른 일 구체예에 있어서, 상기 기능성 물질은 소수성 용매에 용해하지 아니하고, 직접 전분 혹은 텍스트린 수용액에 첨가되고 혼합되는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [31] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 기능성 물질은 직쇄상의 전분 또는 텍스트린 분자와 V-amylose 형태의 복합체를 형성하여 나선형 구조만이 포접될 수 있도록 소수성을 띠며, 인체 또는 생물체에 유용한 기능성을 갖는 종래 알려진 어떤 물질도 가능하나, 안테라크산틴, 아스타산틴, 알파카로틴, 베타카로틴, 베타-아포-4'-카로티날, 베타-아포-8'-카로티날, 칸타크산틴, 시트라나산틴, 크립토크산틴, 디하이드로플렉타니아산틴, 다이아토산틴, 푸코산틴, 푸코산티놀, 락투카산틴, 루테인, 라이코펜, 네오산틴, 뉴로스포라산틴, 뉴로스포렌, 페리디닌, 파이토엔, 로드핀, 시포노크산틴, 스페로이딘, 스피릴로산틴, 톨롤라로딘, 유리올라이드, 유리올라이드 아세테이트, 비올라크산틴, 제아산틴, 네롤, 네로리돌, 시트랄, 시남알데하이드, 시트로네롤, cis-3-헥산알, 바닐린, 아이소아밀아세테이트, 1-옥텐-3-원, 옥틸아세테이트, 카다벌린, 헥산알, 마소이아락톤, 멘톨, 메틸부트레이트, 멘톤, 펜틸부트레이트, 펜틸펜타노에이트, 리나롤, 제라니올, 데카날, 1-나프톨, 어유, 밀랍, D-리모넨, 비타민 A, 비타민 E, 코엔자임큐텐(Co-Q10), 레시틴, DHA, EPA, 캡사이신 및 소수성 약물을 포함하는 군으로부터 선택된 것 혹은 상기 언급된 물질의 혼합물인 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [32] 본 발명의 실시예에서, 상기 기능성물질의 예로써, 베타카로틴과 코큐텐을 나노 텍스트린에 포접시켜 복합체를 형성하는 실험을 하였으나, 상기 포접물질 이외의 다른 소수성 기능성 물질들도 당연히 나노 텍스트린에 포접되어 복합체를 형성할 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다.
- [33] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 기능성 물질을 포함하는 소수성 용액과 상기 전분 혹은 텍스트린 수용액을 혼합하는 단계 또는 상기 기능성물질을 직접 전분 혹은 텍스트린 수용액에 첨가하고 혼합하여 복합체 형성단계는 기능성 물질의 용융 온도보다 높은 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [34] 본 발명의 실시예에 있어서, 기능성 물질의 용융 온도에 따라서 직접 반응

시키기도 하며 소수성 용매에 녹여서 반응시키기도 한다. 예를 들어 코큐텐은 용융 온도가 50°C 이하이기 때문에 50°C 이상에서 반응할 경우 용융하여 액체 상태가 되기 때문에 덱스트린 용액과 직접 반응시킬 수 있다. 반면 베타카로틴의 경우 용융점이 181°C이기 때문에 소수성 용매에 녹인 후 덱스트린 용액과 반응시키게 된다. 따라서 상기 범위보다 낮은 온도에서 반응을 수행하는 경우, 전분 분자의 이동성이 떨어지고 전분의 용해도가 낮아져 전분 분자 간 응집이 일어날 수 있다. 상기 범위보다 높은 온도에서 반응을 수행하는 경우, 형성된 전분 복합체가 다시 용융될 수 있다.

- [35] 본 발명의 일 실시예에서는 50 °C의 반응온도에서 수행하였는데, 이 경우 전분 분자의 충분한 이동성으로 복합체 형성이 용이하므로 가장 바람직하다.
- [36] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 기능성 물질을 포함하는 상기 소수성 용액과 상기 전분 혹은 덱스트린 수용액을 혼합하는 단계 또는 상기 기능성물질을 직접 전분 혹은 덱스트린 수용액에 첨가하고 혼합하여 복합체 형성단계는 10°C 내지 100 °C의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 범위보다 낮은 온도에서 반응을 수행하는 경우, 전분 분자의 이동성이 떨어지고 전분의 용해도가 낮아져 전분 분자 간 응집이 일어날 수 있다. 상기 범위보다 높은 온도에서 반응을 수행하는 경우, 형성된 전분 복합체가 다시 용융될 수 있다.
- [37] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 c) 단계의 복합체 형성은 기능성 물질을 포함하는 상기 소수성 용액과 상기 전분 혹은 덱스트린 수용액의 상분리를 통하여 수행되는 것이 바람직하다.
- [38] 즉, 일반적으로 전분 분자와 포접물질을 직접 혼합하여 복합체를 합성하며 이러한 경우 결정이 크게 성장하거나 무정형의 침전을 형성할 가능성이 많기 때문에 복합체 형성 수율이 낮으며 큰 입자를 형성하게 된다. 하지만 도 2와 같이 상이 분리된 시스템에서는 소수성 용매에 용해된 기능성물질과 수용성 용액의 전분분자는 상분리가 이루어지는 접경지대에서만 물리적인 접촉을 할 수 있기 때문에 두 분자간의 반응이 조절된다. 따라서 이렇게 복합체를 형성하는 적절한 조건이 형성되며 나노 크기의 입자로 생성된다. 이 입자는 전분분자 내부에 기능성 물질을 감싸고 있는 구조를 갖게 되어 소수성인 기능성물질을 수용성화 할 수 있으며 외부 환경을 차단함으로써 산화, 효소반응 등을 억제하여 안정해지고 쉽게 방출되는 현상을 저지한다. 따라서 포접되는 물질의 기능성 및 활성을 오랫동안 유지시키는데 효과적이다. 또한 입자의 크기가 나노 영역으로 작아지기 때문에 보다 다양한 분야에서 효과적으로 응용될 수 있을 것이다.
- [39] 본 발명의 실시예에서, 상기 상분리는 수용성 용액 위에 소수성 용액을 서서히 주입하여 양 용액의 경계면이 파괴되지 않으면서 상분리가 이루어지도록 하였다. 본 발명의 실시예 에서는 소수성 용액의 양을 수용성 용액의 양의 절반을 주입하였으나, 더 적은 양을 사용할 수도 있고 더 많은 양을 사용하여도 무방하다.

- [40] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 소수성 용매는 그 구성성분이 전분과 복합체를 형성하지 않거나 기능성물질보다 복합체 형성 능력이 낮은 것이 바람직하며, 물과 상 분리가 일어나는 모든 소수성 용매를 사용할 수 있다. 상기 소수성 용매는 헥산, 사이클로헥산, 이소프로필 에테르(iso-propyl ether), 데칼린(decalin), 메틸tert-부틸 에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE), 에틸 에테르(ethyl ether), 석유 에테르(petroleum ether), 식물성 오일로 이루어진 군에서 선택된 것이 바람직하다.
- [41] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 d) 단계는 1-4 결합을 분해할 수 있는 α -아밀라제, 글루코아밀라제, α -글루코시다이스, β -아밀라제와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 iso-아밀라제와 풀룰라나아제로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전분 분해효소 또는 상기 효소의 혼합물을 사용하여 복합체 형성에 참여하지 않은 전분을 분해하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [42] 본 발명의 다른 일 구체예에 있어서, 상기 d) 단계는 염산, 황산, 질산, 인산, 구연산, 사과산 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 그 산의 혼합물을 사용하여 복합체 형성에 참여하지 않은 전분을 분해하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [43] 본 발명의 제조방법에 있어서, 초기에 텍스트린을 사용하면 대부분의 텍스트린 분자가 복합체 형성에 소요될 수 있으므로 효소 및 산의 사용량을 줄일 수 있으며, 또는 이 공정을 생략할 수 있다. 상기의 효소 및 산에 의해 분해된 전분분자는 수용액에 용해된 상태로 잔류하여 추후 세척과정에서 제거된다.
- [44] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 추가적으로 선택적으로 포함되는 세척 및 회수과정에서 복합체의 세척은 구조 변화를 최소화하며 포집된 물질이 복합체로부터 제거되지 않는 알코올류의 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 이때 본 발명의 복합체가 침전되어 간단한 여과 및 원심분리로 회수할 수 있다.
- [45] 본 발명의 복합체 제조방법에서, 상기 회수된 복합체는 다양한 건조방법, 예컨대 진공건조법, 동결건조법, 매물건조법, 열풍건조법 및 스프레이건조법을 사용하여 건조할 수 있다. 본 발명의 복합체는 상기 건조과정에 의해 고체 분말 상태가 된다.
- [46] 본 발명의 상기 나노 복합체 제조방법에서, 얻어진 복합체 수용액은 상기 세척 및 회수과정을 거치지 않고 직접 제품에 활용할 수 있다.
- [47] 본 발명의 전분 또는 텍스트린과 기능성물질의 복합체는 5개 내지 10개 정도의 포도당이 $\alpha(1-4)$ 결합으로 결합된 직쇄상 부분에 기능성물질 분자가 나선상으로 둘러싸여 형성된 구조를 이루어 나노입자를 형성한다. 또한, 상기의 복합체는 기능성물질의 종류에 따라 기능성물질이 나선형 단위체 사이에 존재할 수도 있다. 상기 복합체는 나노 크기 입자를 갖으며 이들 입자의 나선형 구조는 외부가 친수성인 반면 내부는 소수성이기 때문에 나선형 구조 내부에 다양한 소수성 기능성물질을 포접시킬 수 있으며 포집된 물질은 친수성인 나선형 외부 구조에 의해 물에 쉽게 용해된다. 따라서 다양한 소수성 기능성물질을 쉽게 수용화 할

수 있으므로 소수성 기능성 식품 소재 또는 약물 성분을 보다 효율적으로 전달할 수 있으며 이들물질이 도중에 산화되거나 변성되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 나선형 구조 내부에 소수성 향미성분이 포접될 수 있으며 이들 성분이 쉽게 휘발하는 것을 방지하여보다 안정적으로 보관 및 전달 할 수 있다. 따라서 상기 나노 전분복합체는 식품,화장품, 또는약품 산업분야에서 기능성 물질이나 의약 성분을 포접하고 전달하는데 사용될 수 있다.

- [48] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 방법에 따른 제조방법으로 제조된 나노 전분복합체를 제공한다. 본 발명의 나노 크기의 미세 전분입자는 섬유, 제지, 화학공업분야 및 식품산업에서 다양한 용도로 이용할 수 있다. 구체적으로, 식품산업에서는 가공식품의 분산제, 향 보존제 등으로 이용할 수 있으며, 섬유공업에서는 섬유의 제직성을 높이기 위한 실의 가호, 나염 및 호제 등으로 이용가능 하며, 제지공업에서는 표면 사이징제, 코팅제, 내부첨가제 및 판지의 층간접착제 등으로 이용할 수 있다. 또한 화학공업에서는 전분을 변성화시켜 접착제, 분산제, 및 미끄럼 방지제 등의 분말로 이용할 수 있다. 그 외에도 플라스틱의 필름, 성형제품 등에 첨가하여 물리적 특성을 향상시키는 충전제로도 사용할 수 있으며, 각종 흡수성 수지의 원료로도 사용할 수 있다.

- [49] 또한 본 발명은 본 발명의 상기 제조방법에 의하여 제조된 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체를 제공한다.

- [50] 본 발명에서 얻어지는 복합체는 직쇄상의 전분 분자 또는 전분 텍스트린을 활용하여 소수성 물질이 포접된 복합체이다. 단순한 나노크기의 전분입자로서가 아니라 소수성 물질을 수용화하고 안정화하였으며, 이러한 복합체를 나노 수준의 작은 크기의 입자로 제조함으로써 다양한 분야에서 기능성을 높이는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

- [51] 도 1는 직쇄상 전분 혹은 텍스트린이 기능성 물질을 포접한 복합체 형성과정을 도식화한 도면이다.
- [52] 도 2은 상분리를 이용한 나노 전분입자 제조 방법을 나타내는 도면이다.
- [53] 도 3는 실시예 1에 의해 제조된 나노 입자의 형태를 나타내는 도면이다.
- [54] 도 4는 실시예1에 의해 제조된 나노 입자의 입자 크기 분포를 나타내는 도면이다.
- [55] 도 5은 실시예1에 의해 제조된 나노 입자의 x-선 회절도를 나타내는 도면이다.
- [56] 도 6은 실시예 4에 의해 제조된 나노 입자의 입자 크기 분포를 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [57] 이하 비한정적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 목적으로 기재된 것으로서 본 발명의 범위는 하기 실시예에 의하여 제한되는 것으로 해석되어지지 아니한다.

[58] 실시에 1. 나노 덱스트린-베타카로틴 복합체의 제조

[59] 1) 덱스트린 제조

[60] 고아밀로오즈 옥수수전분(Hylon VII, 아밀로즈 함량 70%, National starch, Bridgewater, NI, USA) 25 g을 100% 에탄올 100 mL에 분산한 후 36% HCl 1 mL을 가한 후 잘 교반하였다. 혼합된 현탁액을 20 °C에서 72 시간 반응한 후 모든 산과 가수분해 된 당이 제거될 때까지 50% 에탄올로 세척하였다. 그 후 아세톤으로 1회 세척한 후 40 °C에서 12 시간 동안 건조 후 분쇄하였다.

[61] 2) 덱스트린-베타카로틴 복합체 합성

[62] 덱스트린을 1 g을 증류수 100 mL에 분산한 후 131 °C에서 20 분간 가열하여 덱스트린을 용해시켰다. 베타카로틴 15mg을 이소프로필 에테르 60 mL에 용해시킨 후 덱스트린 용액에 상기 이소프로필 에테르 용액을 천천히 가하여 도 2와 같이 덱스트린 용액과 상분리가 일어나게 하였다. 그 후 덱스트린 용액을 50 °C에서 24 시간 동안 400 rpm으로 교반하면서 반응시켰다. 또한 반응을 가속화시키기 위하여 반응 용액을 밀봉하지 않고 개방한 상태에서 복합체를 제조하였다.

[63] 3) 덱스트린-베타카로틴 복합체의 회수

[64] 24 시간 후 복합체를 함유한 수용액을 고속 원심분리 ($\times 25,000$ g)하여 침전시킨 후 회수하였다. 본 실시예에서 베타카로틴의 용매로 이소프로필 에테르를 사용한 이유는 이소프로필 에테르는 전분과 복합체를 형성하지 않고 베타카로틴을 잘 용해시키며 물과 상분리가 일어나는 용매이기 때문이다.

[65] 시험예 1. 덱스트린과 복합체를 형성한 베타카로틴 함량

[66] 상기 실시예 1에서 제조한 나노 덱스트린-베타카로틴 복합체 용액 100mL을 121°C에서 20분 간 가열하여 복합체를 파괴한 후 이소프로필 에테르용액을 상기 용액에 가하였다. 이소프로필 에테르와 수용액은 상분리가 일어나게 되고 베타카로틴은 모두 이소프로필 에테르 용액에 녹게 되며, 이소프로필 에테르 용액에 녹아 있는 베타카로틴 함량을 자외-가시선 분광광도계(Ultrospec 2000 UV/Visible Spectrophotometer, Pharmacia Biotech, UK)를 이용하여 448nm에서 흡광도의 변화로 측정하였다. 측정 결과 대략 90% (15mg 중 13.2mg)의 베타카로틴이 덱스트린과 복합체를 형성하였다.

[67] 시험예 2. 입자 크기 및 결정성 관찰

[68] 입자 분석기 (Dynapro Titan, Wyatt Technology, SantaBarbara, CA)를 이용하여 상기 실시예에서 제조한 입자의 평균 직경 및 크기 분포를 측정하였다. 나노 수준의 전분 입자는 85% 정도의 입자가 20 ~ 80 nm 크기를 이루었으며 10% 정도가 100 nm 이상 수준의 입자였다. 이러한 결과는 대략 나노 수준의 입자들이 일부 서로 뭉쳐서 큰 덩어리를 이룬 것이라고 사료된다.

[69] 시험예 3. 입자 결정성

[70] X-선 회절 분석기 (MO3XHF22 MAC science CO. Japan)를 이용하여 덱스트린-베타카로틴 복합체의 결정성을 측정하였다. 덱스트린-베타카로틴

복합체의 경우 V6 형태의 결정성을 보였다. V6 형태의 결정은 아밀로즈와 지방 및 알코올 같은 물질이 나선형 복합체를 형성하였을 경우 나타나는 결정형이며, 이러한 나선형 결정은 6개의 포도당 사슬이 한번 회전에 소모되는 구조를 지니고 있고 나선형 결정 내부에 베타카로틴이 포접되어 있음이 확인될 수 있다.

[71] 실시에 2. 나노 전분-베타카로틴 복합체 제조

[72] 1) 전분-베타카로틴 복합체 합성

[73] 고아밀로오즈 옥수수 전분 1 g을 증류수 100 mL에 분산한 후 121 °C에서 20분간 가열하여 용해시켰다. 이소프로필 에테르 60 mL에 베타카로틴 15 mg을 용해시킨 후 상기 이소프로필 에테르 용액을 전분 용액에 천천히 가하여 도 3에서와 같이상분리가 일어나게 하였다. 그 후 전분 용액을 50 °C에서 24 시간 동안 400 rpm으로 교반하면서 반응시켰다.

[74] 2)전분-베타카로틴 복합체의 회수

[75] 24 시간 후, 피펫을 이용하여 상층을 제거한 후 하층의 복합체를 함유한 전분 용액만을 분리한 후 상기 용액에 알파 아밀라아제 (500 unit)를 첨가하고 50 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 이 과정에서 복합체 형성을 하지 않은 전분 사슬은분해되고 복합체만 남게 된다. 그 후 고속 원심분리 (×25,000 g)하여 전분 복합체를 침전시키고 회수하였다.

[76] 시험예 1. 나노 전분-베타카로틴의 입자 크기, 분포 및 결정성 관찰

[77] 입자 분석기를 이용하여 상기 실시에 2에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 원심분리 시행전 수용액상에 분산된 복합체는 100 ~200 nm 크기의 평균 입자경을 갖는 전분 입자로 분포하였다. 또한 X-선 회절 분석기를 이용하여 결정성을 측정한 결과 V6 형태의 결정성을 보였다.

[78] 실시에 3. 나노 찰옥수수 덱스트린-코큐텐 복합체의 제조

[79] 1) 덱스트린 제조

[80] 찰옥수수 전분 1 g을 증류수 99 mL에 용해시킨 후 아세트이트 완충용액 (1M,pH 3.5, 1 mL)을 가한 후 이소아밀라아제 30,000 unit을 가하여 45 °C에서 24 시간 조건으로 가수분해하였다. 가수분해 반응 종결 후, pH를 6.5로 맞춘 후 끓는 물에서 10분 동안 효소를 불활성화시킨 후 반응을 종결하였다.

[81] 2) 덱스트린-코큐텐 복합체 합성

[82] 상기의 제조된 덱스트린 3 g을 증류수 100 mL에 분산한 후 121 °C에서 20 분간 가열하여 용해시켰다. 코큐텐 100 mg을 상기 덱스트린 용액에 첨가시킨 후 400 rpm으로 교반하면서 50 °C에서 72 시간 동안 반응시켰다. 이 과정 중, 코큐텐이 덱스트린과 복합체를 형성하게 되며 수용액 속에 고르게 분포하게 된다.

[84] 3) 덱스트린-코큐텐 복합체의 회수

[85] 72 시간 반응 후, 복합체를 함유한 수용액을 고속 원심분리 하여 (×20,000g) 침전시키고 회수하였다. 회수된 복합체의 코큐텐 함량은 약 60 ~ 80 mg으로 첨가시킨 코큐텐의 60% 이상이 덱스트린과 반응하였음을 확인하였다.

[87] 시험예 1. 덱스트린-코큐텐 입자의 크기, 분포 및 결정성 관찰

- [88] 입자 분석기를 이용하여 상기 실시예 3에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 용액 상에 분산된 덱스트린-코큐텐 복합체는 20 ~100 nm 크기의 평균 입자경을 갖는 전분 입자로 분포하였다. 또한 X-선 회절 분석기를 이용하여 덱스트린-코큐텐 복합체의 결정성을 측정한 결과 V6-I 형태의 결정성을 보였다.
- [89] 실시예 4. 나노 옥수수 덱스트린-코큐텐 복합체의 제조
- [90] 1)덱스트린 제조
- [91] 고아밀로오즈 옥수수전분 25 g을 100% 에탄올 100 mL에 분산한 후 36% HCl 1 mL을 가한 후 잘 교반하였다. 혼합된 현탁액을 20 °C에서 72 시간 반응한 후 모든 산과 가수분해 된 당이 제거될 때까지 50% 에탄올로 세척하였다. 그 후 아세톤으로 1회 세척한 후 40 °C에서 12 시간 동안 건조 후 분쇄 하였다.
- [92] 2)덱스트린-코큐텐 복합체 합성
- [93] 제조된 덱스트린 3 g을 100 mL 증류수에 분산한 후 131 °C에서 20 분간 가열하여 용해시켰다. 코큐텐 100 mg을 상기 덱스트린 용액에 첨가시킨 후 550 rpm으로 교반하면서 70 °C에서 1시간 동안 코큐텐을 용해시키고 3 분간 초음파를 가한 후, 72 시간 동안 반응시켰다. 이 과정 중, 코큐텐이 덱스트린과 복합체를 형성하여 수용액 속에 고르게 분포하게 된다.
- [94] 3)덱스트린-코큐텐 복합체의 회수
- [95] 72 시간 후, 복합체를 함유한 수용액을 고속 원심분리 (×25,000 g)하여 침전시키고 회수하였다. 회수된 복합체의 코큐텐 함량은 약 80 ~ 90 mg으로 첨가시킨코큐텐의 90% 이상이 덱스트린과 반응하였음을 확인하였다.
- [96] 시험예 1. 덱스트린과 복합체를 형성한 코큐텐 함량
- [97] 상기 실시예 1에서 제조한 나노 덱스트린-코큐텐 복합체 용액 100mL을 121°C에서 20분 간 가열하여 복합체를 파괴한 후 이소프로필 에테르용액을 상기 용액에 가하였다. 이소프로필 에테르와 수용액은 상분리가 일어나게 되고 코큐텐은 모두 이소프로필 에테르 용액에 녹게 되며, 이소프로필 에테르 용액에 녹아 있는 코큐텐 함량을 자외-가시선 분광광도계(Ultrospec 2000 UV/Visible Spectrophotometer, Pharmacia Biotech, UK)를 이용하여 275nm에서 흡광도의 변화로 측정하였다. 측정 결과 첨가한 대략 80 ~ 90% 코큐텐이 덱스트린과 복합체를 형성하였다.
- [98] 시험예 2. 입자의 크기 관찰
- [99] 입자 분석기(Dynapro Titan, Wyatt Technology, SantaBarbara,CA)를 이용하여 상기 실시예 4에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 용액 상에 분산된 덱스트린-코큐텐 복합체는 50 ~ 200 nm 크기의 평균 직경을 갖는 입자로 분포하였다.
- 산업상 이용가능성**
- [100] 상기의 해결방법과 하기 실시예에 의해서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에

따르면 전분 및 전분 덱스트린을 다양한 소수성 물질과 복합체를 형성시킴으로서 나노 수준의 입자를 제조할 수 있다.

- [101] 본 발명의 방법으로 제조된 나노 전분입자는 포접된 소수성 물질을 수용화시켜 다양한 제품에 활용할 수 있도록 전환시킨다. 또한 나노 입자 크기로 복합체가 형성되어 생체 흡수율을 증가시킬 수 있을 것으로 기대되고 포접물질의 안정성을 증가시킬 수 있다. 따라서 이러한 입자는 식품, 화장품 및 약품 산업에서 기능성 물질이나 약품의 전달 물질로서 유용하게 응용이 가능하다. 뿐만 아니라 지방대체, 코팅제, 캡슐제, 보강제 등으로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

청구범위

- [청구항 1] a) 직쇄상 전분 또는 덱스트린을 수용성 용매에 용해하는 단계;
b) 기능성 물질을 소수성 용매에 용해하는 단계;
c) 기능성 물질을 포함하는 상기 소수성 용액과 상기 전분 혹은 덱스트린 수용액을 혼합하는 단계; 및
d) 상기 c) 단계의 결과물을 효소 또는 산 처리하여 구조를 변화시키는 단계를 포함하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 a) 단계의 직쇄상 전분 또는 덱스트린은 전분을 덱스트린화하여서 전환된 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 덱스트린화는 1-4 결합을 분해할 수 있는 α -아밀라제, 글루코아밀라제, α -글루코시테이즈, β -아밀라제와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 iso-아밀라제와 풀룰라나아제(pullulanase)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전분 분해효소 또는 상기 효소의 혼합물을 사용하여 전분을 덱스트린화하는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 4] 제 2항에 있어서, 상기 덱스트린화는 염산, 황산, 질산, 인산, 구연산, 사과산 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 그 산의 혼합물을 사용하여 전분을 덱스트린화하는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 5] 제 2항에 있어서, 상기 덱스트린화는 마이크로 선 혹은 방사선을 사용하여 전분을 덱스트린화하는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 a) 단계에서 사용된 전분 또는 덱스트린의 농도는 0.01~20.0 %인 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 전분은 옥수수 전분, 고아밀로오스 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 쌀 전분, 찹쌀 전분, 고아밀로오스 쌀 전분, 감자 전분, 찰감자 전분, 고구마 전분, 보리 전분, 찰보리 전분, 콩(pea) 전분, 밀전분, 찰밀 전분, 사고(sago) 전분, 아마란스 전분, 타피오카 전분, 수수(sorghum) 전분, 찰수수 전분, 바나나 전분, 녹두 전분, 동부 전분, 쿠즈(kuzukiri) 전분, 이들 전분의 유도체, 및 이들 전분에서 추출된 아밀로오스로 이루어진 군에서 선택된 전분인 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노

크기의 복합체의 제조방법.

[청구항 8]

제 1항에 있어서, 상기 기능성 물질은 소수성 용매에 용해하지 아니하고, 직접 전분 혹은 덱스트린 수용액에 첨가되고 혼합되는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.

[청구항 9]

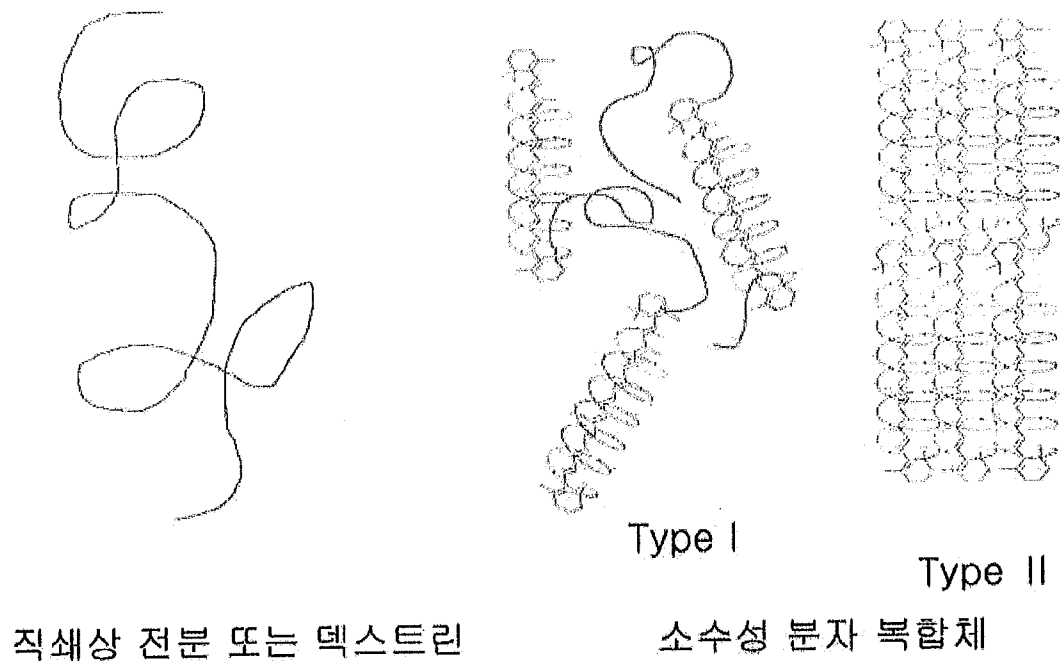
제 1항에 있어서, 상기 기능성 물질은
 안테라크산틴(anthraxanthin), 아스타산틴(astaxanthin),
 알파카로틴(alpha-carotene), 베타카로틴(beta-carotene),
 베타-아포-4'-카로티날(beta-apo-4'-carotenal),
 베타-아포-8'-카로티날(beta-apo-8'-carotenoic acid), 칸타크산틴(canthaxanthin), 시트라나산틴(citranaxanthin),
 크립토크산틴(cryptoxanthin),
 디하이드로플렉타니아산틴(dehydroplectanixanthin),
 다이아토산틴(diatoxanthin), 푸코산틴(fucoxanthin),
 푸코산티놀(fucoxanthinol), 락투카산틴(lactucaxanthin),
 루테인(lutein), 라이코펜(lycopene), 네오산틴(neoxanthin),
 뉴로스포라산틴(neurosporaxanthin), 뉴로스포렌(neurosporene),
 페리디닌(peridinin), 파이토엔(phytoene), 로드핀(rhodopin),
 시포노크산틴(siphonaxanthin), 스페로이딘(spheroidene),
 스피릴로산틴(spirilloxanthin), 토룰라로딘(torularodin),
 유리올라이드(uriolide), 유리올라이드 아세테이트(uriolide acetate),
 비올라크산틴(violaxanthin), 제아산틴(zeaxanthin), 네롤(nerol),
 네로리돌(nerolidol), 시트랄(citral),
 시남알데하이드(cinnamaldehyde), 시트로넬롤(citronellol),
 cis-3-헥산알(cis-3hexenal), 바닐린(vanillin),
 아이소아밀아세테이트(isoamyl acetate),
 1-옥텐-3-원(1-octen-3-one), 옥틸아세테이트(octyl acetate),
 카다벌린(cadaverine), 헥산알(hexanal), 마소이아락톤(massoia lactone), 멘톨(menthol), 메틸부트레이트(methyl butyrate),
 멘톤(menthone), 펜틸부트레이트(pentyl butyrate),
 펜틸펜타노에이트(pentyl pentanoate), 리나롤(linalool),
 제라니올(geraniol), 데카날(decanal), 1-나프톨(naphthol), 어유(fish oil), 밀랍(beewax), D-리모넨(limonene), 비타민 A, 비타민 E,
 코엔자임큐텐(Co-Q10), 레시틴, DHA, EPA, 캅사이신 및 소수성 약물을 포함하는 군으로부터 선택된 것 혹은 상기 물질의 혼합물인 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.

[청구항 10]

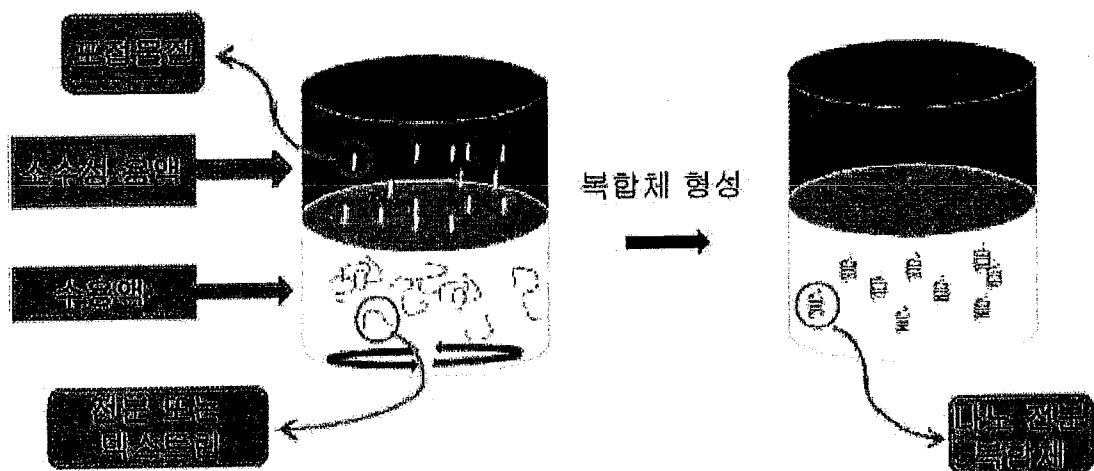
제 1항에 있어서, 상기 기능성 물질을 포함하는 상기 소수성

- 용액과 상기 전분 혹은 덱스트린 수용액을 혼합하는 단계는 10-100 °C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 11] 제 8항에 있어서, 상기 기능성물질을 직접 전분 혹은 덱스트린 수용액에 첨가하고 혼합하는 단계는 10-100 °C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서, 상기 d) 단계는 1-4 결합을 분해할 수 있는 α -아밀라제, 글루코아밀라제, α -글루코시테이즈, β -아밀라제와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 iso-아밀라제와 풀룰라나아제로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전분 분해효소 또는 상기 효소의 혼합물을 사용하여 복합체 형성에 참여하지 않은 전분을 분해하는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제 1항에 있어서, 상기 d) 단계는 염산, 황산, 질산, 인산, 구연산, 사과산 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 그 산의 혼합물을 사용하여 복합체 형성에 참여하지 않은 전분을 분해하는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 14] 제 1항에 있어서, 상기 c) 단계의 복합체 형성은 기능성 물질을 포함하는 상기 소수성 용액과 상기 전분 혹은 덱스트린 수용액의 상분리를 통하여 수행되는 것을 특징으로 하는 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체의 제조방법.
- [청구항 15] 제 1항 내지 제14항 중 임의의 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 전분과 기능성 물질이 결합된 나노 크기의 복합체.

[Fig. 1]



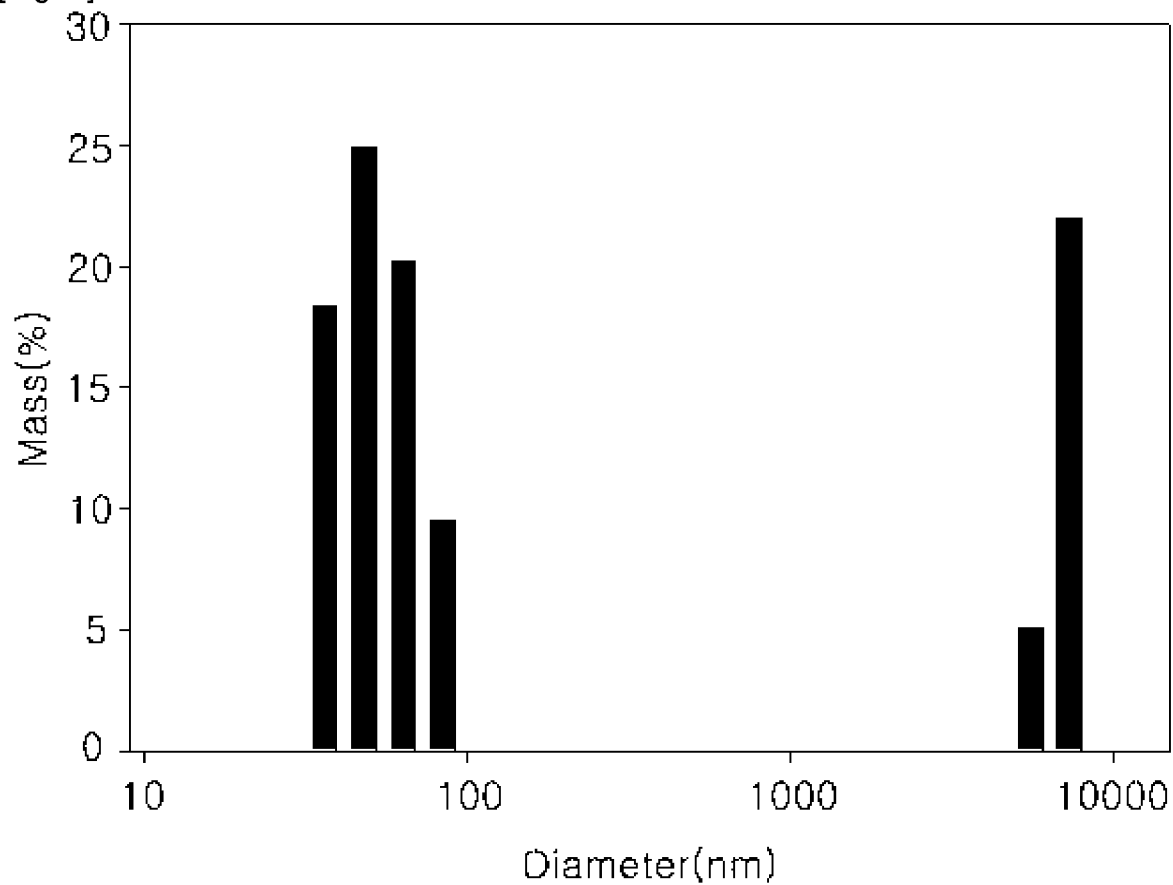
[Fig. 2]



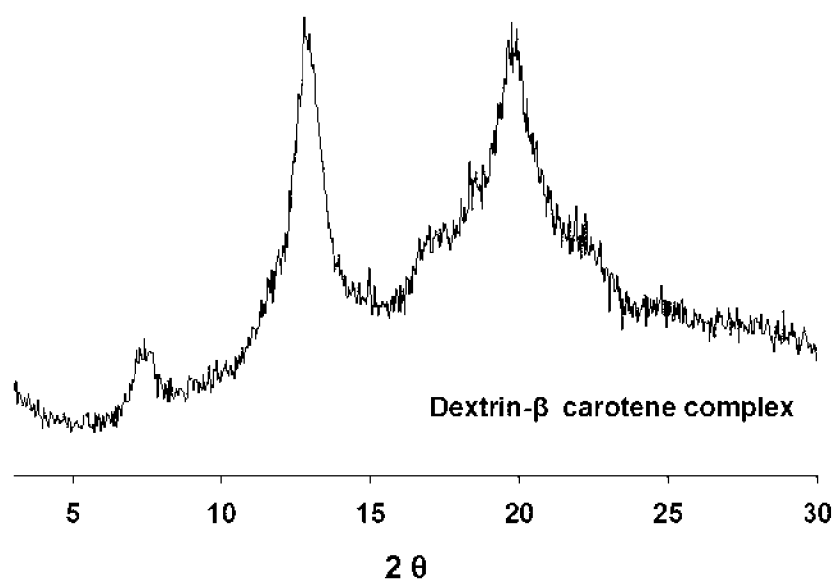
[Fig. 3]



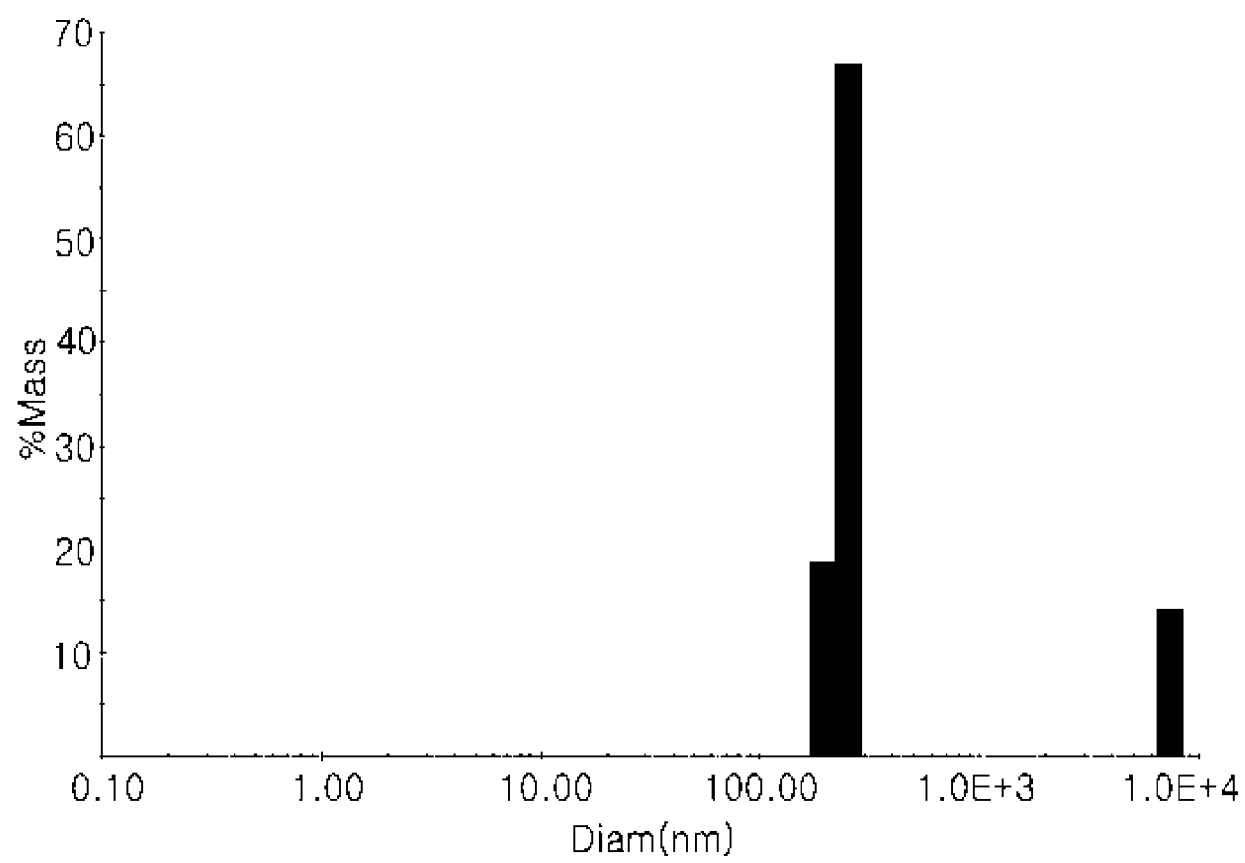
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/007651**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****A23L 1/0522(2006.01)i, A23P 1/06(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)

IPC 8 A23L 1/0522, B82B 3/00, A61K 9/16 A61K 9/50, C08B 30/00

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS, USPTO, Delphion, FI/Fterm, ECLA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0054547 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 01 June 2009 See abstract, pages 2-7, claims 1-13, figures 1-8	1-15
A	US 2003-0031722 A1 (GARY T. MARTINO et al) 13 February 2003 See abstract, page 1 paragraphs [0007] - [0009], claims 1-7	1-15
A	KR 10-1995-0005843 A (LEE, YONG HYEON) 20 March 1995 See abstract, page 1, claim 1	1-15



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

28 JULY 2010 (28.07.2010)

Date of mailing of the international search report

28 JULY 2010 (28.07.2010)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/007651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0054547 A	01.06.2009	None	
US 2003-0031722 A1	13.02.2003	W0 2002-098375 A2 W0 0209-8375A3 W0 2002-098375 A3	12.12.2002 13.03.2003 12.12.2002
KR 10-1995-0005843 A	20.03.1995	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A23L 1/0522(2006.01)i, A23P 1/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

IPC 8 A23L 1/0522, B82B 3/00, A61K 9/16 A61K 9/50, C08B 30/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS, USPTO, Delphion, FI/Fterm, ECLA

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0054547 A (고려대학교 산학협력단) 2009.06.01 요약, 페이지 2-7, 청구항 1-13, 도 1-8 참조	1-15
A	US 2003-0031722 A1 (GARY T. MARTINO et al) 2003.02.13 요약, 페이지 1 단락 [0007]-[0009], 청구항 1-7 참조	1-15
A	KR 10-1995-0005843 A (이용현) 1995.03.20 요약, 페이지 1, 청구항 1 참조	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2010년 07월 28일 (28.07.2010)

국제조사보고서 발송일

2010년 07월 28일 (28.07.2010)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 선사로 139,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

임성택

전화번호 82-42-481-8413



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0054547 A	01.06.2009	None	
US 2003-0031722 A1	13.02.2003	WO 2002-098375 A2	12.12.2002
		WO 0209-8375A3	13.03.2003
		WO 2002-098375 A3	12.12.2002
KR 10-1995-0005843 A	20.03.1995	None	