

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
A23L 1/35

(45) 공고일자 1992년02월06일
(11) 공고번호 특1992-0001201

(21) 출원번호	특1984-0006972	(65) 공개번호	특1985-0003663
(22) 출원일자	1984년11월07일	(43) 공개일자	1985년06월26일
(30) 우선권 주장	210548/83 1983년11월09일 일본(JP)		
(71) 출원인	리겐 비타민 가부시끼가이샤 소네 히로시		
	일본국 도오쿄도 지요다꾸 니시간다 3쵸메 8방 10고		
(72) 발명자	유다 미쯔하루		
	일본국 오오사까부 히라가다시 히무로다이 1쵸메 10방 13고		
	사카 히로시		
	일본국 오오사까부 히라가다시 히가시나까후리 2-1798-5 고오센지 그린		
	하이츠 A-208		
	야마다 겐이찌		
	일본국 오오사까부 히라가다시 히가시코리 2-16-17		
	코이즈미 요시히토		
	일본국 오오사까부 히라가다시 소다니 2쵸메 19방 1고		
	야마구찌 다케시		
	일본국 지바켄 지바시 미쯔와다이 5-32-1		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 이성우 (책자공보 제2651호)

(54) 전분함유 식품용 유화제 조성물의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

전분함유 식품용 유화제 조성물의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 정제한 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드 및 완전 경화된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드의 등량 혼합 용융액으로부터 15℃의 주위 대기 온도 및 30℃의 생성물 온도 조건하에 수득된 분말상 생성물에 대해 미분주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, 이하 DSC로 약칭)로 분석한 데이터를 나타내는 도면.

제2도는 5℃의 주위 대기온도 및 10℃의 생성물 온도 조건하에 상기와 동일한 조성물로부터 수득된 생성물에 대한 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제3도는 -25℃의 주위 대기 온도 및 -5℃의 생성물 온도 조건하에 상기와 동일한 조성물로부터 수득된 생성물에 대한 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제4도는 제2도에 나타난 바와 동일한 조건하에 수득된 생성물에 대한 X-선 회절의 도면.

제5a도는 -25℃의 주위 대기 온도 및 -5℃의 생성물 온도 조건하에 완전 경화된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드 70부 및 카프릴산 트리글리세라이드 30부의 혼합 용융물로부터 수득된 생성물에 대한 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제5b도는 상기와 동일한 조성물의 용융물을 서냉시킬 경우의 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제6a도는 제5a도에 나타난 바와 동일한 조건하에 완전 경화된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드 70부 및 코코넛 경화유 지방산 증류 모노 글리세라이드의 아세트산 디에스테르 30부의 혼합 용융물로부터 수득된 생성물에 대한 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제6b도는 상기와 동일한 조성물의 용융물을 서냉시킬 경우의 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제7a도는 제5a도에 나타난 바와 동일한 조건하에 완전 경화된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드 70부 및 팽지씨 오일(rapeseed oil) 30부의 혼합 용융물로부터 수득된 생성물에 대한 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제7b도는 상기와 동일한 조성물의 용융물을 서냉시킬 경우의 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제8a도는 제5a도에 나타난 바와 동일한 조건하에 완전 경화된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드 70부 및 완전 경화된 유지(beef tallow) 30부의 혼합 용융물로부터 수득된 생성물에 대한 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

제8b도는 상기와 동일한 조성물의 용융물을 서냉시킬 경우의 DSC 분석 데이터를 나타내는 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 전분-함유 식품에 대해 우수한 개질 효과가 있는 신규 유화제 조성물에 관한 것이다.

현식품 제조업계에서는 유화제로서 그 작용성 및 안전성의 관점에서 모노-및 디글리세라이드를 가장 널리 사용하고 있으며, 작용성은 순도, 외관, 물리적 및 화학적 특성, 및 유화제를 구성하는 지방산의 종류에 따라 달라진다.

전분-함유 식품의 경우에 이러한 유화제는 특히 전분과의 반응성이 좋아 전분과의 복합체를 형성할 수 있어야 한다. 탄소수 14 내지 18의 포화 지방산 부분을 갖는 모노 글리세라이드는 전분과의 복합체-형성능이 우수한 것으로 공지되어 있다.

식품에 모노 글리세라이드를 첨가하는 방법에는 두가지 경우가 있는데, 즉 한 방법은 유화제를 오일상으로 사용하는 것이며, 다른 방법은 수성상으로 사용하는 것이다.

모노 글리세라이드를 오일상으로 사용하는 경우, 오일에 용해시킨 후 사용한다면 모노 글리세라이드의 물리적 특성에 관한 특별한 제한은 없다. 그러나, 냉각에 의하여 오일중에 결정이 형성된 상태의 모노 글리세라이드를 사용할 경우, 결정의 형태 및 크기가 쇼트닝(shortening)의 특성에 영향을 줄 수 있다. 통상, 오일중의 포화지방산 모노 글리세라이드의 결정 형태는 세침상 결정이 바람직하며, 이러한 결정 형태를 얻기 위해 결정의 제조방법에 있어서 혼합 시스템의 냉각, 숙성 등과 같은 특수한 기술이 필요하다.

모노 글리세라이드를 수성상으로 사용하거나 분말 형태의 원료물질과 혼합하여 사용하는 경우에, 물리적 외관, 결정 형태와 같은 모노 글리세라이드의 물리적 및 화학적 특성, 및 표면상태는 그 작용성에 중요한 역할을 한다.

모노 글리세라이드를 다형성(polymorphic)인 것으로 공지되어 있으며, 융점 증가 순서에 따라 서브- α , α , β' 및 β -결정형태로 분류되며, 그들의 특성은 상기 순서대로 우수하다. β -결정형은 열역학적으로 가장 안정하며, 포화 지방산 모노 글리세라이드는 항상 β -결정형으로 시판되고 있다.

α -결정형이 수성상에서 더 효과적인 이유는 친수성의 차이 때문인 것으로 추정할 수 있다. α -결정형을 수득하는 방법으로, 포화 지방산 모노 글리세라이드와 포화 지방산 프로필렌 글리콜 에스테르를 혼합 사용하는 혼합 결정법[참조 : J.Am. Oil Chemists Soc. 40, 725(1963)], 또는 모노 글리세라이드 분산액을 온수중에서 제조하는 방법 등이 있다. 그러나, 상기의 각 방법들은 모노 글리세라이드의 함량이 적게 되는 등의 단점이 있으며, 온도 조절 또는 저장상에 난점이 있다.

이러한 관점에서 안정한 β -결정형을 갖는 동시에 우수한 작용성을 나타내는 모노 글리세라이드의 수득이 오래전부터 요구되었다.

전분-함유 식품에 있어서, 모노 글리세라이드와 전분과의 복합체 형성에 대한 개선 효과를 원하는 경우, 수성상 중의 모노 글리세라이드를 사용하는 것이 더 효율적이다. 따라서, 모노 글리세라이드를 수성상 중에서 사용하는 여러 방법이 현재까지 주로 연구되었다.

결정의 표면적을 증가시켜 친수성을 개선시키는 여러 방법들도 연구되었다. 그러한 방법들로, 극성 용매를 사용하여 재결정화시켜서 모노 글리세라이드의 미세 결정성 분말을 수득하는 방법[참조 : 일본국 특허 공보 제34613/1975호], 및 모노 글리세라이드의 수성 분산액중에 안정화제를 가하여 β -결정형의 수성 분산액을 수득하는 방법 또는 모노 글리세라이드의 수성 분산액 중에 친수성 결합제를 가하여 무수 분말상 모노 글리세라이드를 수득하는 방법[참조 : 일본국 특허 공보 제26900/1969] 등이 있다.

이러한 방법들은 각각 분말상 모노 글리세라이드를 수득하는데 있어서 우수한 개선효과가 있으나, 이 방법들은 제조 효율의 전지에서 고가로 되는 경향이 있고, 페이스트 형태의 생성물은 취급성, 저장성 및 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서, 수성상에서 효율적인 분말상 모노 글리세라이드를 수득하는 더욱 간단한 방법의 개발이 오래전부터 요구되었다.

이러한 단점을 보완하기 위한 집중적인 연구 결과, 본 발명자들은 전분-함유 식품에 대한 품질 개선 효과가 우수하고, 취급이 용이하며, 저렴하고, 장시간 보관해도 잘 견디며, 안정한 신규 유화제 조성물을 밝혀내게 되었다.

본 발명은 포화 지방산 모노 글리세라이드 60 내지 95중량% 및 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온(15 내지 25℃)에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르 40 내지 5중량%로 이루어지는 모노 글리세라이드 조성물을, 5℃ 미만의 대기 온도 및 10℃ 미만의 최종 생성물 온도 조건하에서 분말화시키거나 과립화시킴에 의해 제조되는 신규 유화제 조성물을 제공한다.

지방산 모노 글리세라이드가 냉각에 의해 고화되는 경우, 이는 각 결정 형태 서브- α 또는 α 및 β' 를 거쳐 안정한 β -결정형으로 전환된다. 그러나, 통상의 방법에 따라 냉각에 의해 분말 또는 과

립상으로 수득된 생성물은 거친 결정을 갖게 되어, 전분-함유 식품에 첨가될 경우 충분한 개질 효과를 발휘하지 못한다.

본 발명의 목적을 충족시키는 미세 결정을 수득하기 위한 가장 효과적인 방법은 용매를 사용하는 방법이다. 물 또는 알콜을 사용하는 방법은 이미 제안되어 있으며, 본 발명에서도 부분적으로 실시되었다.

그러나, 상기한 바와 같은 취급성, 저장안정성 및 비용에 있어서의 문제들이 대두된다.

이러한 관점에서 식품용으로 적합한 용매에 대해 폭넓게 연구한 결과, 본 발명자들은 하나 이상의 이중 결합(여기에서, 이중 결합 위치 중 적어도 하나는 시스-형태로 배향됨)을 갖는 불포화 지방산을 함유하는 모노 글리세라이드, 및/또는 구성 지방산의 형태에 관계없이 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르가 본 발명의 목적을 위해 적합함을 밝혀냈다.

모노 글리세라이드는 구성 지방산의 형태에 따라 상이한 다형성 융점을 갖는다. 그러나, 포화 지방산 부분의 탄소수의 차이가 4이내이면, 포화 지방산 모노 글리세라이드는 고용체를 형성한다. 따라서, 포화 지방산 모노 글리세라이드는 하나의 지방산 모노 글리세라이드로써 다룰 수 있다[참조 : Yukagaku, 28, No. 2, 100(1979)].

한편, 본 발명자들은 미분 주사 열량계, X-선 회절기 등을 사용하여 연구한 결과, 포화 지방산 모노 글리세라이드는, 적어도 그 결정 형태가 β' 또는 β 일 경우, 모든 트랜스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드, 포화 지방산 디글리세라이드, 모든 트랜스-형 불포화 지방산 디글리세라이드, 아세틸화 포화 지방산 모노 글리세라이드, 락틸화 포화 지방산 모노 글리세라이드, 숙시닐화 포화 지방산 모노 글리세라이드 및 프로필렌 글리콜의 포화 지방산 모노 에스테르와 같은 특정 에스테르를 제외하고는 대부분의 폴리올의 지방산 에스테르와 고용체를 형성하지 않는다는 것을 밝혀내었다. 포화 지방산 모노 글리세라이드를 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르(상기 모노 글리세라이드와 고용체를 형성하지 않는)와 혼합하여 용융시키고, 5°C 미만의 대기 온도 및 10°C 미만의 최종 생성물 온도 조건하에서 냉각 분무하여 분말화시키거나, 과립화시킬 경우, 대부분의 포화 지방산 모노 글리세라이드 결정은 분말화 및 과립화 시에 안정한 β' 또는 β 결정형으로 전환되며, 이로써 본 발명이 완결된다.

모든 트랜스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드는 포화 지방산 모노 글리세라이드와 고용체를 형성하며, 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드와의 양립성은 비교적 우수하다. 따라서, 불포화 지방산 모노 글리세라이드 중의 모든 트랜스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 중의 모든 트랜스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드의 비가 약 30%를 초과할 경우, 포화 지방산 모노 글리세라이드, 모든 트랜스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드로 구성되는 3중 혼합물이 고용체를 형성하는 경우가 있을 수 있다. 그러나, 모든 트랜스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드의 비가 약 30% 미만일 경우, 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드는 고용체계의 외부에 존재하게 된다. 모든 트랜스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드가 구조 및 용점으로 보면 불포화 지방산 모노 글리세라이드이지만, 이는 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드가 포화 지방산 모노 글리세라이드의 거동과 동일할 것이라는 추정을 예외로 하고 포화 지방산 모노 글리세라이드와 유사한 결정 거동 및 폴리올의 지방산 에스테르에 대한 거동을 나타낸다. 따라서, 본 발명에서는 모든 트랜스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드를 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드에 대해서 약 30%의 혼합비로 한정하며, 기타의 혼합 시스템에 대한 포화 지방산 모노 글리세라이드와 동일한 취급법이 제공되어야 한다.

포화 지방산 모노 글리세라이드와 이 모노 글리세라이드와는 고용체를 형성하지 않는 폴리올의 지방산 에스테르와의 혼합 용융물을 상기 방법 및 조건하에서 냉각시키고 고화시키는 경우에, 혼합물 중의 포화 지방산 모노 글리세라이드의 비율이 낮다면, 포화 지방산 모노 글리세라이드는 폴리올의 지방산 에스테르중에서 불연속적인 형태로 결정화하며, 그의 물성 및 작용성은 연속상을 형성하는 폴리올의 지방산 에스테르의 물성 및 작용성에 의해서 상당히 영향 받을 것이다. 반면, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 비율이 높을 경우, 포화 지방산 모노 글리세라이드와 고용체를 형성하지 않는 폴리올의 지방산 에스테르는 포화 지방산 모노 글리세라이드 중에 고착된다.

포화 지방산 모노 글리세라이드와 이 모노 글리세라이드와는 고용체를 형성하지 않는 폴리올의 지방산 에스테르와의 혼합 용융물을 냉각시키고 고화시킨 즉시 후에, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 대부분의 결정은 서브- α 또는 α 형태를 가지며, 결정형태는 그대로의 정치시에 안정한 β -형태로 전환된다. 그러나, 형성된 결정이 조악하고 물 또는 오일 중에서 분산성이 낮기 때문에 기대한 만큼의 효과는 발휘치 못한다.

본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정 형태가 얼마나 신속하게 안정한 β -형태로 전환하여 결정의 조악화를 방지하는지가 필수적인 조건이며, 또한 포화 지방산 모노 글리세라이드가 상온에서 물 또는 오일 중에 얼마나 잘 용해, 분산 또는 현탁되느냐 하는 것도 문제가 된다.

본 발명자들은 이러한 포화 지방산 모노 글리세라이드의 조성물에 대한 제조방법을 연구하였으며, 포화 지방산 모노 글리세라이드 및 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드의 혼합 용융물에 대한 하기와 같은 제조방법을 이미 제안하였다; (1) 과립화 및 분말화시킨 후 45°C 이상에서 처리하는 방법[참조 : 미심사된 일본국 특허 공보 제73534/1981호] 및 (2) 분말의 품질을 개선하기 위해서, 상기 조성물에 대해 5% 미만의 양으로 하나 이상의 알콜, 유기산, 레시틴 및 스테아릴 락틸레이트를 선택하는 방법[참조 : 심사된 일본국 특허 공보 제47141/1983호], (3) 융점이 45°C 이상인 오일 및 지방을 혼합하는 방법[참조 : 일본국 특허 공보 제14185/1983호, 제23058/1983호] 및 (4) 상기 조성물에 대해 10% 미만의 양으로 하나 이상의 타르타르산 모노 글리세라이드 및 시트르산 모노 글리세라이드를 선택하는 방법[참조 : 일본국 특허 공보 제9149/1984호].

이 방법들이 유효하기는 하지만, 가공 중에 제한이 따르고 작용성이 다소 불충분하다.

본 발명자들은 이러한 관점에서 더 경제적이고, 더 효율적인 방법에 대해 집중적으로 연구한 결과, 상기한 바와 같이, 포화 지방산 모노 글리세라이드 60 내지 95중량% 및 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르 40 내지 5중량%로 이루어지는 혼합 용융물을 5℃ 미만의 대기 온도 및 10℃ 미만의 최종 생성물 온도 조건하에서 분무 과립화 및 분말화시킴으로서, 대부분의 포화 지방산 모노 글리세라이드 결정이 분말화 및 과립화시 안정한 β' - 또는 β -결정 형태로 전환되고, 결정은 충분히 미세하고 상온 또는 통상의 조건하에 물 또는 오일중에서 용이하게 분산하므로 우수한 작용성을 발휘한다는 것을 밝혀내었다.

상기 방법을 사용할 경우, 대부분의 포화 지방산 모노 글리세라이드 결정이 안정한 결정 형태로 전환되기 때문에, 결정의 크기는 저장시 변화하지 않아 장기간 작용성을 유지한다.

결정형 물질을 용매에 용해시킨 후 재결정화시킬 경우, 결정의 크기는 냉각 속도가 느리면 더 커지고, 냉각속도가 빠를수록 결정의 크기는 더 작아진다는 것이 널리 공지되어 있다. 이러한 현상은 포화 지방산 모노 글리세라이드의 경우에서도 알 수 있다. 포화 지방산 모노 글리세라이드와 고용체를 형성하지 않는 폴리올의 지방산 에스테르를 재결정 용매로 사용할 수 있으며, 급냉의 목적을 효율적으로 달성하기 위해 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정 온도보다 낮은 고화 온도를 갖는 것이 바람직하다. 폴리올의 지방산 에스테르의 고화 온도가 높을 경우, 냉각에 의해 포화 지방산 모노 글리세라이드와 공정(eutectics crystal)을 형성하기 때문에, 고용체가 형성되지 않는다 할지라도 상기 포화 지방산 모노 글리세라이드 결정의 세밀성은 억제된다.

그러나, 폴리올의 저융점 지방산 에스테르 및 포화 지방산 모노 글리세라이드의 혼합 용융물을 정상 상태하에서 단지 급냉시킬 경우, 포화 지방산 모노 글리세라이드는 주로 불안정한 서브- α 또는 α 형태로 이루어진 결정 형태로 결정화하고, 상당한 결정의 조악화는 안정한 형태로의 전환으로 인해 야기된다. 따라서, 본 발명의 목적을 달성할 수 없다.

이러한 견지에서 연구를 계속한 결과, 본 발명자들은 분무 냉각이 결정 형태의 전환을 촉진하는 방법으로 가장 적합함을 밝혀내었다.

즉, 포화 지방산 모노 글리세라이드 및 이 포화 지방산 모노 글리세라이드와 고용체를 형성하지 않는 폴리올의 저융점 지방산 에스테르의 혼합 용융물이 블록 또는 쉬이트의 형태로 냉각될 경우, 포화 지방산 모노 글리세라이드는 서브- α 또는 α 의 결정 형태로 결정화하고, 서브- α 형의 비율은 결정 온도가 낮을수록 증가한다. 또한, 결정 형태의 전환 속도는 통상 주의 온도가 낮을수록 지연된다고 널리 공지되어 있다. 이러한 사실에도 불구하고, 본 발명자들은, 분무 냉각하는 경우에, 서브- α 결정형인 결정은 상온에서조차 관찰되지 않고, 대부분이 α -형태로 이루어져 있으며, 안정한 β' - 또는 β -형태로의 전환은 분무시의 주위 온도 또는 최종 생성물의 온도가 낮아짐에 따라 촉진됨을 밝혀내었다.

분무 냉각과 동시에 야기되는 안정한 β' - 또는 β -형태로의 전환 현상은 소위 기계 화학적 현상(mechanochemical phenomenon)에 의한 것으로 추정된다. 더 상세히 말하면, 이는 미세 입자의 형성 및 분무 냉각에 수반되는 표면적의 증가를 통하여, 결정의 수축성(contractibility)이 냉각 속도의 증가와 함께 촉진되고, 일종의 전위 현상은 혼합 용융 시스템 중에서 포화 지방산 모노 글리세라이드의 큰 냉각 수축비에 대하여 용매로서 폴리올의 지방산 에스테르의 작은 냉각 수축비로 인하여 증가된다는 사실에서 기인되는 것으로 추정된다. 입자의 크기가 현저해질 경우, 수축성에 대한 내부 저항이 증가할 뿐만 아니라, 표면적의 감소 및 용적의 증가로 인하여 냉각 속도가 느려져서 기계 화학적 현상의 억제가 나타난다고 추정된다. 그에 의해, 표면적의 증가 및 용적의 감소를 초래하는 분무 냉각의 중요성이 즉석적으로 설명될 수 있다. 그러한 기계화학적 현상은 무기 물질의 기계적 연마, 금속의 혼합 용융물의 급냉 등의 경우에 공지 되어 있는 반면, 유지에 관련된 분야에서는 지금까지 보고되지 않고 있으며, 본 발명이 최초이다.

상기한 바와 같이, 기계 화학적 현상은 분무 건조가 사용되는 경우에 분무 조건과 독립적으로 야기된다. 그러나, 결정의 전환 정도는 분무 조건, 즉 분무시의 주위 온도 또는 최종 생성물의 온도에 따라 다르고, 결정 형태의 전환 정도의 주위 온도 및 생성물 온도가 낮을수록 증가한다. 결정형태 전환의 정확한 정도를 정량적으로 분석하는 것이 항상 용이한 것은 아니지만, 본 발명의 목적을 달성기 위한 필요한 조건은 약 5℃ 미만의 주위 온도 및 약 10℃ 미만의 최종 생성물 온도, 더욱 바람직하게는 0℃ 미만의 주위 온도 및 약 5℃ 미만의 최종 생성물 온도임이 실험적 평가의 기준상에서 요구된다.

주위 온도가 약 5℃ 이상이고 최종 생성물 온도가 약 10℃ 이상인 조건하에서, 불안정한 α -결정형태의 비는 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정중에서 증가하며, 템퍼링(tempering)장치 등과 같은 보조 장치가 필요하다. 이러한 의미에서, 분무 냉각장치로 제조된 분무 용적(droplet)류에 대한 냉각기류는 역류보다 평행류가 적당하다.

더우기, 상기한 바와 같은 기계 화학적 현상의 발생으로 생성물의 입자 크기에 대한 관계가 확인될 수 있으며, 미세할수록 더 좋다. 그러나, 본 발명에 관한한, 입자 직경은 충분히 약 350 μ 미만임으로 분무 냉각에 대한 특별한 기술이 필요없다.

본 발명에 있어서, 분무 냉각시의 기계화학적 현상을 통해 안정한 β' - 또는 β -결정 형태로 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정을 전환시키기 위하여, 상기 포화 지방산 모노 글리세라이드의 용융시에 포화 지방산 모노 글리세라이드로 서로 균질하게 용융하는 용질은, 적어도 상기 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정인 β' - 또는 β -의 결정 형태이고, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 서브- α 결정의 융점 미만인 고화 온도를 가질 경우, 냉각 및 고화시에 고용체를 형성하지 않고, 포화 지방산 모노 글리세라이드와 혼합 용융 형태로 공존해야 함이 요구된다.

또한, 상온에서 물 또는 오일중에서의 분산 및 현탁이 목적이므로, 사용된 폴리올의 지방산 에스테르 자체도 또한 상온에서 활성일 필요가 있다.

이러한 물성을 갖는 식용 물질로는, 구성 지방산으로 분자중에 하나 이상의 2중 결합(여기에, 이중 결합 위치중 하나 이상은 시스-형으로 배열)을 갖는 불포화 지방산을 함유하는 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드(예 : 팔미토올레산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에루크산, 시스-9-트랜스-12-옥타데카디에노산 등), 및 구성 지방산의 종류와 무관하게 상온에서 실질적으로 액상인 폴리올의 지방산 에스테르가 있다.

시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드의 β -결정형은 상온에서 특히 수화에 대하여 활성이므로, 이의 융점이 때때로 상온보다 높고, 서브- α - 및 α -결정의 융점이 낮음에도 불구하고, 이는 수성상 중에서 사용할 목적으로는 특히 효율적이다. 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르는 다수 존재한다. 몇가지 예를 프로필렌 글리콜 모노- 또는 디올리에이트, 리놀레산 디글리세라이드, 스테아르산 모노 글리세라이드의 아세트산 디에스테르, 올레산 모노 글리세라이드의 시트르산 에스테르, 리놀레산 트리글리세라이드, 아두유, 옥수수유 등과 같은 천연유지, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌-소르비탄 모노스테아레이트, 폴리 글리세롤 디올리에이트, 슈크로스 모노올리에이트 등이다.

그러나, 폴리올의 지방산 에스테르는 이러한 예에 필수적으로 제한되지는 않고, 상온에서 액상이면 사용할 수 있다. 또한, 이러한 의미에서, 포화 지방산 모노 글리세라이드와 고용체를 형성하지 않는 것들은 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르로 혼합 용융되며, 각 에스테르의 물성을 억제하지 않고, 그들의 상온에서 고체일 경우조차도 어떠한 어려움이 없이 혼합시킬 수 있다.

또한, 포화 지방산 모노 글리세라이드와 고용체를 형성하지 않고, 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르 중에서 상온 이하에서 불용성인 고용점 왁스 및 에스테르(예 : 피마자 왁스, 글리세롤 트리스테아레이트, 소르비탄 트리스테아레이트, 트리글리세롤 팜스테아레이트 등)를 포화 지방산 모노 글리세라이드의 작용성을 억제하지 않는 한 정량 내에서 또한 사용할 수 있다.

그 외에, 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르의 물성을 개선시킬 목적으로 사용되는 것은 저융점 알콜류 또는 파라핀류(예 : 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 액상 파라핀 등)에 대해서도 확인된다.

이러한 조성물 및 이러한 제조방법으로 수득된 지방산 모노 글리세라이드 조성물에 있어서, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정은 이미 미세화되었고, 결정 형태 또한 분무 냉각, 분말화 및 과립화 시 안정한 β' - 또는 β -형으로 전환되었다. 따라서, 결정은 거의 더 커지지 않고, 함께 사용된 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르를 박막 상태로 결정을 둘러싸고 있는 포화 지방산 모노 글리세라이드 결정의 간극 사이에 존재하여야 한다.

이와 같이 수득된 생성물의 적용에 있어서, 분산 용질이 물인 경우, 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노-올리에이트, 올레산 모노 글리세라이드의 디아세틸 타르타르산 에스테르 등과 같이 강 친수성 에스테르를 적용 목적에 따라 사용할 수 있으며, 분산 용질이 오일인 경우, 어떠한 에스테르라도 적용 목적에 따라 임의로 사용할 수 있다. 또한, 필요시에는, 함께 사용되는 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르가 분해제의 역할을 하며, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정을 효율적인 작용성을 나타내는 미세 상태로 수성 또는 오일중에 용이하게 분산시킬 수 있다.

한편, 상기와 같이 저온의 주위 온도하에서의 분무 과립화에 있어서, 유지의 결정 형성의 제조 후에 분무 과립화시키는 방법이 일본국 특허 공보 제14650/1975호에 기술되어 있다. 그러나, 이 방법은 본 발명의 방법이 주결정으로서 포화 지방산 모노 글리세라이드를 사용하고, 분무 냉각이 혼합 용융물의 결정 형성 없이 직접 수행되므로 본질적으로 다른 방법이다. 또한, 미심사된 일본국 특허 공보 제139739/1977호에는 C_{12} 내지 C_{14} 의 포화 지방산 모노 글리세라이드 및 포스파타이드의 혼합용융물의 분무 과립을 제조한 후 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정 형태의 전환을 촉진시키는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 이 방법은 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르의 존재를 통해 분무 냉각과 동시에 결정전환이 수행되는 본 발명의 방법과는 근본적으로 다르다. 또한, 유사한 조성물이 미합중국 특허 제4,229,480호 및 제4,229,488호에 기술되어 있으나, 상기 특허의 조성물이 고용체임에 반하여 본 발명의 물질은 고용체를 형성하지 않는다는 점에서 본질적으로 다른 방법이다.

본 발명의 방법에 따라, 기계화학적 현상은 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르가 다량 사용되는 시스템에서 더 효율적이다. 그러나, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 함량이 60% 미만일 경우, 분말의 유동성이 나빠지고, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 작용성이 희박해져서 본래의 목적을 달성할 수 없다. 또한, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 함량이 95% 이상일 경우, 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정 구조에 수용된 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드 및/또는 폴리올의 지방산 에스테르로 인하여, 기계화학적 현상은 일어나기 곤란하고, 본 발명의 방법을 적용할 수 없다.

X-선 회절, 시차열 분석 등에 의한 측정 결과로부터, 본 발명에 따라 수득된 유화제 조성물중의 포화 지방산 모노 글리세라이드의 결정 형태는 대부분이 β -결정형이고, 나머지가 β' -결정형임이 공지되어 있다. 따라서, 상기한 바와 같이 작용성 및 안정성이 우수하다.

본 발명의 유화제 조성물은 식품의 원료인 분말, 또는 물 또는 오일과 혼합하여 사용할 수 있으며, 기계력이 추가의 균질화를 위해 필요한 반면 결정 형태의 조절을 위한 가열, 냉각 등과 같은 다루기 힘든 기술은 불필요하며 극히 우수한 제조방법이 유도된다.

본 발명의 유화제 조성물은 전분을 함유하는 식품 또는 혼합물에 직접 또는 물 또는 오일중의 분산 또는 현탁 형태로 가함에 의해 사용하여 전분 함유 식품의 품질을 개선시킬 수 있다. 이러한 조성물은 빵, 케이크, 핫 케익, 국수, 쿠키, 어류 및 가축으로부터 제조된 식품 및 이들의 혼합 식품을 제

조하는데 있어서 우수한 품질 개선 효과를 나타낸다.

하기 실시예에 의해 본 발명을 설명한다.

[실시예 1]

동량의 정제된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드 및 완전 경화된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드(모노 글리세라이드 조성물중의 모노 글리세라이드 함량 97%, 지방산의 조성; C_{16} =48%, C_{18} =28%, 시스- C_{18} =17%, 시스- C_{18} =4%, 요오드가 20)의 혼합물을 용융시키고, 상이한 온도의 주위 대기하에서 분무 냉각하여 355마이크론 메쉬의 체를 통과시켜 약 220마이크론의 중간 직경을 갖는 분말을 수득한다. 분무후 즉시, 미분 주사 열량계(DSC) 분석 X-선 회절을 수행한다. 15℃(생성물 온도 30℃), 5℃(10℃) 및 -25℃(-5℃)의 주위 대기 온도의 조건하에 수득된 생성물의 DSC 도표는 각각 제1도, 제2도 및 제3도에 나타내며, 5℃(생성물 온도 10℃)의 주위 대기 온도하에 수득된 생성물의 X-선 회절 도표는 제4도에 나타낸다. X-선 회절 도표로부터, 결정의 전환이 15℃의 주위 대기 온도에서는 어느 정도 불충분하지만, 5℃에서는 대부분이 β-결정 형태로 전환됨을 관찰할 수 있다.

수득된 생성물의 작용성을 비교 평가하기 위해서, 요오드-전분 반응에 사용되는 블루-가(Blue value : 이후, B.V.로 약칭) 및 스폰지-반죽법에 의한 제빵 시험 방법에 따른 빵에 대한 노화 지연 효과를 측정한다. 결과는 표 1에 나타나 있으며, 저온에서 분무 냉각의 효율성을 알 수 있다.

[표 1]

분무 조건 및 작용성

샘플 번호	분무중 주위온도(℃)	B.V.	반죽시험	노화 지연 효과(kg/10mm)		
				1일째	2일째	3일째
1	15	0.380	Δ	1.16	1.52	1.69
2	5	0.205	○	1.18	1.41	1.57
3	-25	0.165		1.13	1.36	1.54
4	블랭크	0.650	×	1.33	1.63	2.19

B.V.에 의한 시험방법 :

시험 물질 0.02g을 32℃에서 0.5% 전분 용액 40ml에 가하여 진탕시킨다. 진탕 후, 0.02N 요오드 용액 1ml를 상기 전분 용액 2.5ml에 가하고, 수득된 용액을 진탕에 의해 잘 혼합한다. 이어서, 이 용액을 100ml이하의 증류수로 희석한다. 흡광도는 여과 후 660nm의 파장에서 분광 광도 분석하여 측정한다. 용액의 온도는 취급시 32℃에 유지한다.

제빵 시험방법 :

스폰지-반죽 방법(AACC 방법)으로 행한다. 밀가루에 가해진 유화제 조성물(유화제로서)의 양은 0.4%이다. 반죽 시험은 관능 검사(sensory inspection)로 행한다. 구운 빵을 20℃에 방치하고, 노화 지연 정도를 측정한다.

노화 지연 시험방법 :

가로, 세로가 5cm이고 두께가 1.5cm인 5개의 시험 시료를 빵의 중심부에서 취하고, 텍스투로미터(Textureometer : 플런저 5cmφ, 10cm 평접시, 클리어런스 5mm, 저속, 전압 2V)로 측정한다. 값이 낮을수록 노화 지연 효과가 더 현저하다.

반죽 시험의 평가

◎ : 매우 양호, 건조하고 전성이 양호함.

△ : 양호, 약간 점성이고 전성이 좋지 않음.

× : 불량, 점성이고 취급 불가능.

[실시예 2]

완전 경화된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드(요오드가=0.7, 모노 글리세라이드의 함량 97%, 지방산의 조성; C_{16} =46%, C_{18} =52%, C_{18} =1%,) 70부, 및 카프릴산 트리글리세라이드(요오드가=0, 지방산의 조성; C_8 =98%, C_{10} =2%)(샘플번호 5), 코코넛 경화유 지방산 증류 모노 글리세라이드의 아세트산 디에스테르(요오드가=0.8, 모노 글리세라이드의 함량 96%, 지방산의 조성; C_8 =9%, C_{10} =6%, C_{12} =47%, C_{14} =18%, C_{16} =9%, C_{18} =11%)(액상 샘플 번호 6) 평지씨유(요오드가=103, 지방산의 조성 : C_{16} =2.5%, C_{18} =1%, C_{20} =0.5%, C_{22} =2%, C_{18} =22%, C_{20} =11%, C_{22} =33%, C_{18} =18%, C_{20} =1%, C_{18} =9%)(샘플 번호 7) 및 완전 경화된 우지(요오드가=0.8, 지방산의 조성 : C_{14} =4%, C_{16} =27%, C_{18} =69%)(샘플 번호 8) 각 30부의 혼합 용융물을 -25℃의 주위 대기 온도 및 -5℃의 최종 생성물 온도 조건하에 분무 냉각시키고, 즉시 DSC 측정을 수행한다. 각 DSC 도표는 제5a도, 제6a도, 제7a도 및 제8a도에 나타내며, 각 혼합 용

용물의 서냉 생성물로부터 수득된 DSC 도표는 제5b도, 제6b도, 제7b도 및 제8b도에 나타낸다. 카프릴산 트리글리세라이드, 코코넛 경화유 지방산 증류 모노 글리세라이드의 아세트산 디에스테르 및 평지씨유에 대해서는 기계화학적 현상의 발생이 명백한 반면, 완전 경화된 우지에 대해서는 완전 경화된 야자유 지방산 증류 모노 글리세라이드의 β -결정형태로의 전환이 불충분한 것으로 관찰된다.

[실시예 3]

완전 경화된 대두유 지방산 40%, 및 완전 경화된 야자유 지방산(요오드가=0.8, 모노 글리세라이드의 함량 97%, 지방산의 조성: C_{16} =31%, C_{18} =68%, $C_{18:1}$ =1%,) 및 올리브유 지방산 증류 모노 글리세라이드(요오드가=67, 모노 글리세라이드의 함량 97%, 지방산의 조성: C_{16} =10%, C_{18} =2%, 시스- $C_{18:1}$ =82%, 시스- $C_{18:2}$ =6%) 40%로 구성된 증류 모노 글리세라이드의 혼합 용융물을 -40℃의 주위 대기 온도 및 -20℃의 최종 생성물 온도 조건하에 분무 냉각시키고, 즉시 DSC 측정을 수행한다. 모든 샘플은 고온과 저온에서 두 흡열 피이크를 갖는다. 결과를 표 2에 나타낸다.

참고로, 완전 경화된 대두유 지방산 40% 및 완전 경화된 야자유 지방산 60%로 이루어진 증류 모노 글리세라이드를 분말화시키고, 50℃에서 120시간 동안 숙성시킨다. 분말은 안정한 형태의 흡열 피이크 온도를 나타낸다.

[표 2]

포화 모노 글리세라이드와 시스-형 불포화 모노 글리세라이드의 혼합 비율 및 DSC 흡열 피이크 온도 'K'.

샘플 번호	포화 모노글리세라이드 시스-형 불포화 모노글리세라이드		요오드가	저온에서의 피이크 온도	고온에서의 피이크 온도
9	0	100	0.8	-	348
10	5	95	3.4	285	347
11	10	90	6.7	287	346
12	15	85	10.0	290	345
13	20	80	13.4	290	345
14	25	75	16.8	293	344
15	35	65	23.5	294	341

모든 샘플은 안정한 형태라는 것이 밝혀졌다. 고온 측에서의 피이크 온도가 시스-불포화 모노 글리세라이드의 비가 증가함에 따라 낮아지는 이유는 시스-형 불포화 모노 글리세라이드의 용매 효과, 및 시스-형 불포화 모노 글리세라이드의 일부가 포화 모노 글리세라이드의 결정 구조중으로 취해진다는 사실의 중복되는 결과로 여겨지며, 저온 측에서의 피이크 온도의 역전은 포화 모노 글리세라이드가 시스-형 불포화 모노 글리세라이드에 용해된 것 때문으로 여겨진다.

[실시예 4]

완전 경화된 면실유 지방산 증류 모노 글리세라이드(요오드가=0.8, 모노 글리세라이드의 함량 97%, 지방산의 조성: C_{14} =3%, C_{16} =20%, C_{18} =76%, $C_{18:1}$ =1%)에 여러 종류의 폴리올의 친수성 지방산 에스테르를 혼합 용융시킨다. 혼합 용융물을 -30℃의 주위 온도 및 약 -15℃의 최종 생성물 온도 조건하에 분무시키고, 수득된 분말의 B.V.를 측정한다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

샘플의 세제 및 B.V. 값

샘플 번호	폴리올의 지방산 에스테르	혼합비(%)	요오드가	B.V.
16	폴리소르베이트 80 (POE* 소르비탄 모노-올리에이트)	40	8	0.178
17	올리브유 지방산 중류 모노글리세라이드 올리브유 지방산 중류 모노 글리세라이드의 디아세틸 타르타르산에스테르	20 10	18	0.160
18	홍화유 지방산 중류 모노글리세라이드 폴리소르베이트 60 (POE* 소르비탄 모노스테아레이트)	15 25	23	0.180
19	데카글리세롤의 올레산 디에스테르	40	15	0.205
20	홍화유 지방산 중류 모노 글리세라이드	40	47	0.235
21	블랭크	0	-	0.650

*POE : 폴리옥시에틸렌

[실시에 5]

실시에 3의 샘플 번호 9, 14 및 15 및 실시에 4의 샘플 번호 16, 17, 18, 19 및 20을 사용하여, 실시에 1에 따른 제빵 시험을 수행한다. 결과는 표 4에 나타난다.

[표 4]

제빵 시험의 평가

샘플 번호		반죽시험	노화 지연 효과		
			1일째	2일째	3일째
9	실시에 3	X	1.33	1.65	2.21
14	"	O	1.15	1.34	1.58
15	"	O	1.08	1.34	1.62
16	실시에 4	O	1.21	1.41	1.73
17	"	O	1.11	1.33	1.57
18	"	O	1.13	1.38	1.63
19	"	O	1.17	1.41	1.65
20	"	O	1.08	1.28	1.58
	블랭크	X	1.50	1.98	2.32

[실시에 6]

실시에 2의 샘플 번호 7, 및 실시에 3의 샘플 번호 9 및 10을 사용하여 케이크 제조성을 평가하기 위해 유동 쇼트닝을 제조한다. 유동 쇼트닝의 제조를 위한 제제는 다음과 같다 :

포화 지방산 모노글리세라이드	10%
프로필렌글리콜의 스테아르산 모노에스테르	10%
쌀겨 기름	80%

샘플중 포화 지방산 모노 글리세라이드 이외의 에스테르 유동 쇼트닝의 제조에 있어서, 쌀겨 기름중으로 가열에 의해 용해된 프로필렌글리콜의 스테아르산 모노 에스테르의 혼합액에 40℃에서 TK 호모믹서(Tokushu Kika Industries에서 제조)로 교반시키면서 다른 샘플을 분산시키고, 분산액을 실온으로 냉각시킨다.

케이크 제조용 제제는 다음과 같다.

<u>성분</u>	<u>중량부</u>
밀가루	100
설탕	100
계란	100
베이킹파우더	1
유동 쇼트닝	30
물	40

케이크의 평가 결과는 표 5에 나타난다.

[표 5]

케이크의 평가 결과

샘플번호	반죽의 겉보기 비중 (g/ml)	케이크의 내부상	케이크의 겉보기 용적 (ml/g)
7	0.48	양호	4.3
9	0.55	경질부 불균일한 색상	3.6
10	0.45	양호	4.5
블랭크*	1.08	경질부 불균일한 색상	2.8

* 모든 유동 쇼트닝부 용으로 쌀겨 기름을 사용한다.

샘플 번호 7 및 10이 효과적인 것으로 밝혀졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

포화 지방산 모노 글리세라이드 60 내지 95%, 및 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드, 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르 또는 이들의 혼합물 40 내지 5%를 용융 혼합시키고, 수득된 혼합물을 5℃ 미만의 대기 온도 및 10℃ 미만의 최종 생성물 온도의 조건하에 분말화시킴을 특징으로 하여, 분말상 유화제 조성물을 제조하는 방법.

청구항 2

포화 지방산 모노 글리세라이드 60 내지 95%, 및 시스-형 불포화 지방산 모노 글리세라이드, 상온에서 액상인 폴리올의 지방산 에스테르 또는 이들의 혼합물 40 내지 5%를 용융 혼합시키고, 수득된 혼합물을 0℃ 미만의 대기 온도 및 5℃ 미만의 최종 생성물 온도의 조건하에 분말화 시킴을 특징으로 하여 분말상 유화제 조성물을 제조하는 방법.

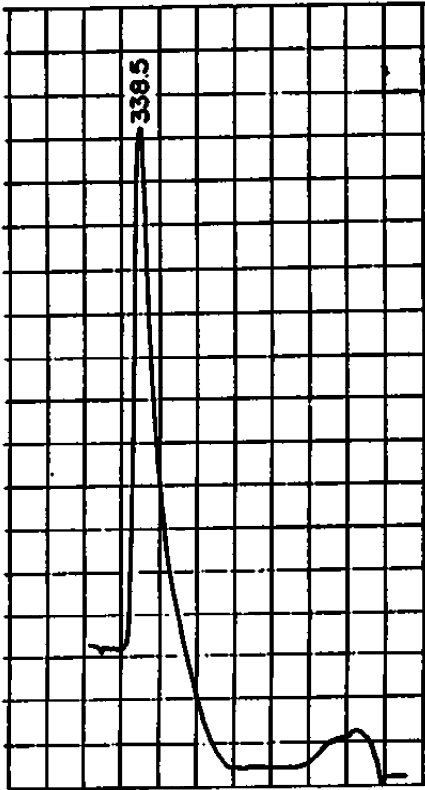
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리올의 지방산 에스테르가 프로필렌글리콜 모노- 또는 디-불포화 지방산 에스테르, 불포화 지방산 디글리세라이드, 포화 또는 불포화 지방산 모노 글리세라이드의 아세트산 디에스테르, 불포화 지방산 모노 글리세라이드의 시트르산 에스테르, 불포화 지방산 모노 글리세라이드의 디아세틸 타르타르산 에스테르, 소르비탄의 포화 또는 불포화 지방산 에스테르, 폴리옥

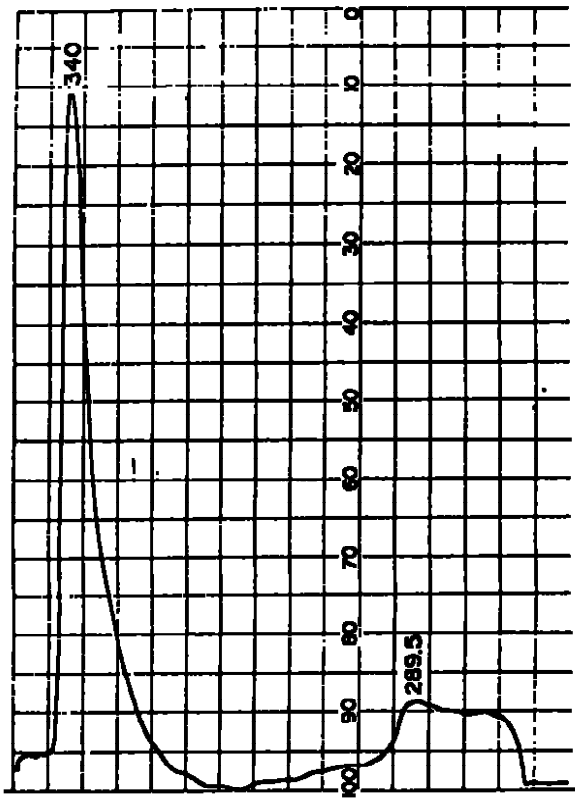
시에틸렌 소르비탄 포화 또는 불포화 지방산 에스테르, 폴리글리세롤 모노- 또는 디-포화 또는 불포화 지방산 에스테르, 슈크로스 불포화 지방산 에스테르, C_8 내지 C_{12} 포화 지방산 트리글리세라이드, 불포화 지방산 트리글리세라이드, 및 천연유로부터 선택되는 방법.

도면

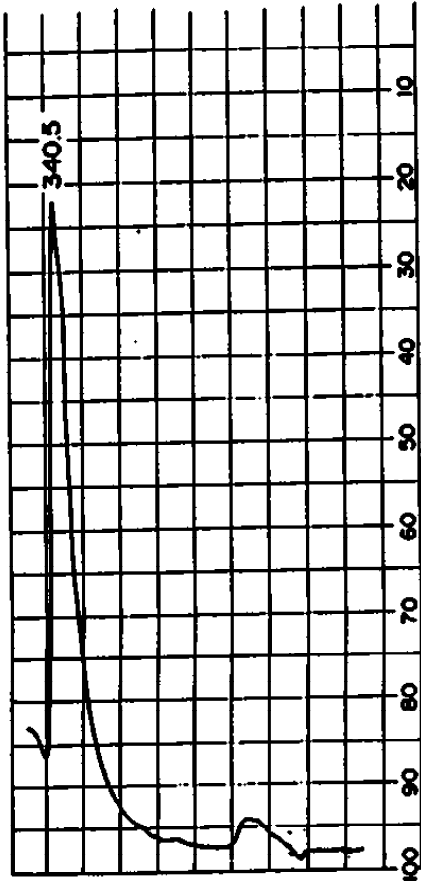
도면1



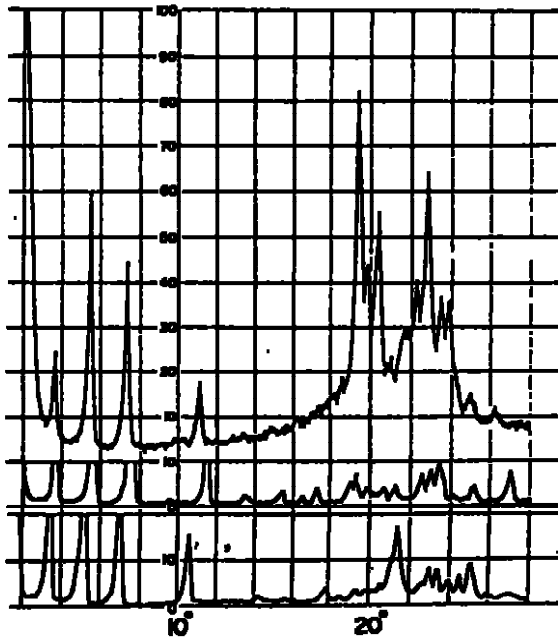
도면2



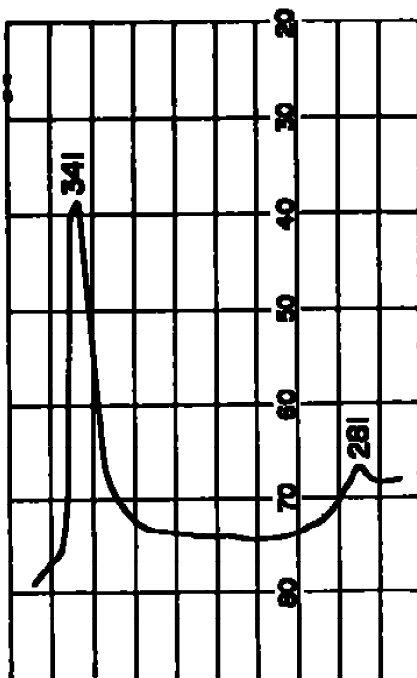
도면3



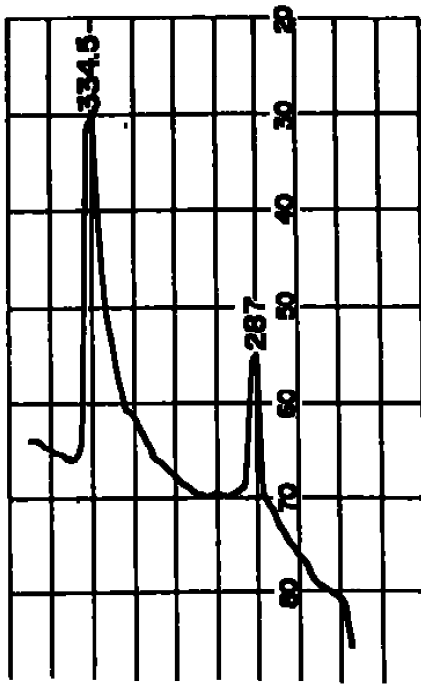
도면4



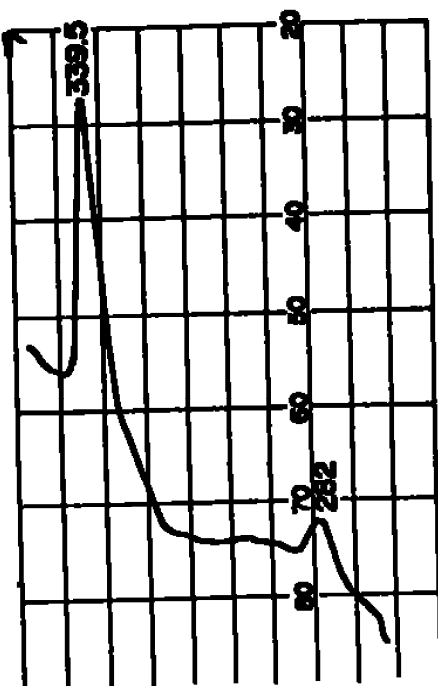
도면5-a



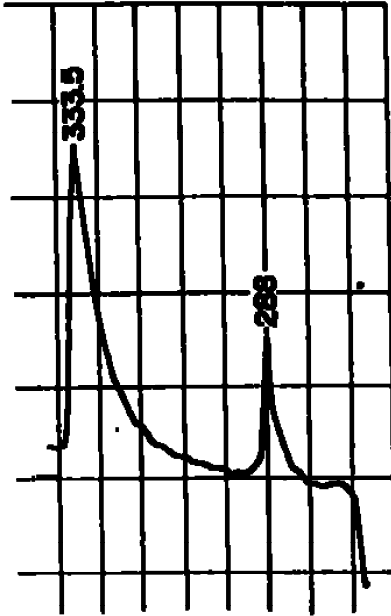
도면5-b



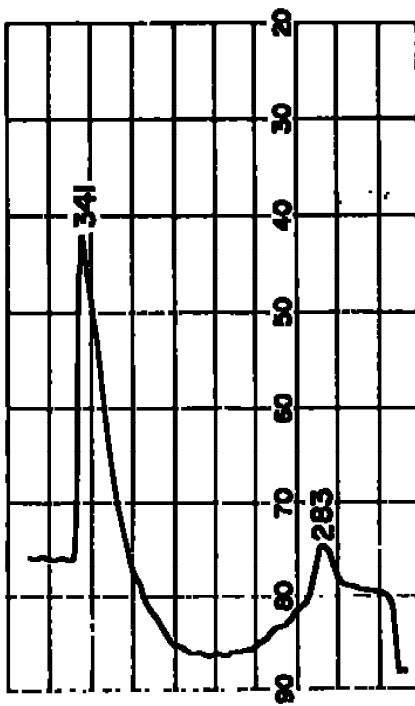
도면6-a



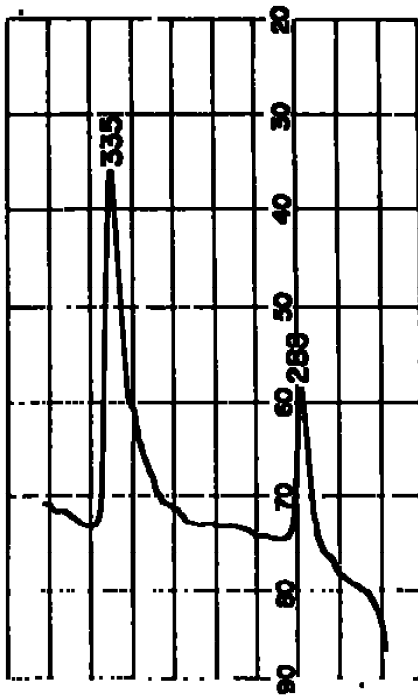
도면6-b



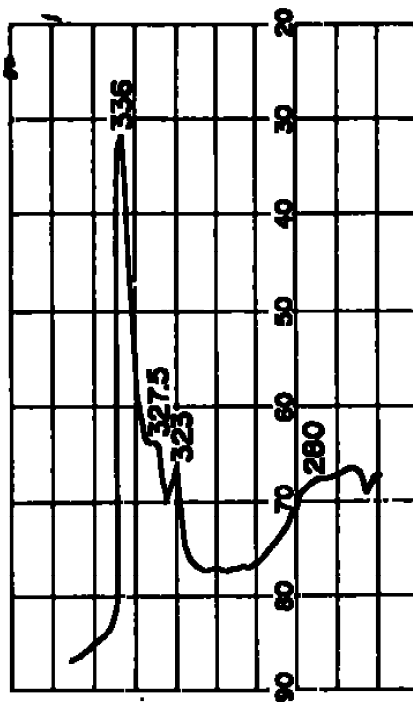
도면7-a



도면7-b



도면8-a



도면 8-b

