

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.²
A23L 1/00

(45) 공고일자 1980년01월26일
(11) 공고번호 특1980-0000025

(21) 출원번호	특1975-0002536	(65) 공개번호	
(22) 출원일자	1975년11월21일	(43) 공개일자	
(71) 출원인	수미도모베이크라이트 가부시기가이샤 나가마쓰 다까노부 일본국 도쿄도 지요다꾸 우찌사이 와이쵸 1조메 2번 2호		
(72) 발명자	나까쓰까 류우조 일본국 가나가와켄 요코하마시 고냥꾸시 모나가야쵸 1609-299 스즈끼 세쓰오 일본국 가나가와켄 요코하마시 아사히꾸 이찌자와쵸 957-6 다니모도 싱이찌 일본국 가나가와켄 요코하마시 도쓰까꾸 가미야베쵸 3011-2 후나쓰 에이지 일본국 가나가와켄 요코하마시 도쓰까꾸 히라도쵸 1492		
(74) 대리인	이준구		

심사관 : 김혜원 (책자공보 제459호)

(54) 단백질-전분질의 2성분계 성형 조성물의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

단백질-전분질의 2성분계 성형 조성물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 단백질-전분 2성분계 성형 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 더 상세하게는 본 발명은 단백질-전분 2성분계 성형 조성물 및 그로부터 얻어지는 성형품의 제조방법에 관한 것이며, 이들의 성형에는 압축성형, 이송성형, 압출성형, 흡입성형, 인플레이션 성형, 사출성형, 진공성형, 가압성형 등과 같은 종래의 여러가지의 건식 성형법을 사용할 수 있다.

본 발명의 목적은 소위 수용성, 가식성 및 열가소성 성형조성물을 제공하는 것이며 이들 조성물은 모두 가식성인 단백질, 전분, 물, 유기저분자량 가소제 및 윤활제의 알칼리금속염 또는 알칼리토금속염을 함유한다.

본 발명의 목적은 상기의 성형 조성물의 제조방법을 제공하는 것이며 그 외의 목적은 전술한 성형조성물로부터 얻은 성형품 및 이 성형품 및 이 성형품의 제조방법을 제공하는 것이다.

식품 포장면에서 재인식되는 수익성을 증대하기 위하여 가식성 시이트 튜우브 및 필름재의 요구가 증대되어 오고 있다. 이와같은 요구를 충족시키기 위하여는 교원질 제품이 광범위한 이점을 가지고 있다. 그러나 이들 제품은 값이 고가일 뿐만 아니라 용도에 있어 제한을 받는다. 비록 전분(웨이퍼시이트)으로 부터 만든 값싼 필름재가 시판성이 있다 하더라도 이것은 강도가 약하기 때문에 한정된 용도에 사용되고 있다.

또 아주 최근에는 페플라스틱 제품에 의하여 발생하는 공해문제가 증가됨에 따라 자연 붕괴 사이클을 갖는 플라스틱재의 개발이 갈망되어 왔었다. 이러한 상황하에 위생적인 면에서 가식성 플라스틱 제품의 출현이 요망되었다.

플라스틱재로서 사용되는 단백질 물질의 예로서는 필름, 성형품, 섬유접착제 및 도료 등의 형으로 사용되는 카제인계의 물질이 있다. 그러나 이들 제품은 실용적인 면에 있어서 성형을 습식 성형법으로서만 해야하여 하고 또 성형품을 장기간 동안 포르말린에 침지하여야 하며 또한 성형품이 물성적으로 불충분하기 때문에 제한을 받아 왔다.

예를들면 필름에 있어서 물 및 글리세롤을 배합한 카제인 나트륨으로부터 만든 필름은 거의 실용적이 못되는데 비록 이 필름이 건조시 파손됨을 막아주는 고습도 보유성, 양호한 열 융착성, 투명 및 습윤시 가소제가 블리드(bleed)되기 어려움 등과 같은 약간의 유익한 특성을 갖는다 하더라도 내블록킹성이 낮고,

습윤시 접착되기 용이하며, 내수성이 극히 낮고, 물에 용해되기 용이한 결점 등을 갖기 때문이다. 실험 결과, 본 발명자들은 전술한 카제인 조성물의 성형에 압출, 사출 등과 같은 여러가지의 건식 성형법을 용이하게 적용할 수 있음을 발견하였다.(제1표 참조)

종래에 전분 시이트 또는 필름은 일반적으로 소위 필름 주조법으로 만들었는데, 이 방법에서는 전분 수용액으로부터 수분을 증발시켜 필름이나 시이트를 얻었다. 이 방법에 의하여 성형한 시이트나 필름이 비록 몇개의 특징을 갖는다고 하더라도 이러한 습식 주조법은 후술하는 바와 같이 그 자체의 치명적인 결점들을 가지며 생산량에 있어서 다른 플라스틱류의 경이적인 신장에 비하여 시이트나 필름의 경우는 생산량이 제한을 받는다. 즉, 이들의 결점은 하기와 같다.

(1) 전분의 수용액으로부터 물을 증발 제거하여 최종 제품을 얻는 데는 다량의 열이 필요하며, 또 전분에 대해서는 물 이외의 적합한 용매는 없다.

(2) 필름 주조법에 의하여는 주지하는 바와 같이 큰 두께를 갖는 전분 시이트나 필름을 얻는 것이 어렵기 때문에 실용적으로 제품이 한정된다.

(3) 복잡한 디자인의 성형품은 얻을 수가 없다.

(4) 시이트나 필름을 얻는 경우에는 특별히 복잡한 기술 및 장치가 필요하다.

(5) 얻어진 시이트 및 필름은 대기 중의 습기의 영향을 아주 받기 쉽고, 건조 공기 중에서 파손되며, 습한 공기 중에서 화학된 가스제는 블리딩 현상이 일어나기 쉬운 결점이 있다.

이와같은 결점들을 해결하기 위하여 건식법의 하나로서 종래의 압출기를 사용하여 종래의 압출법을 사용하는 것이 제안되었으며, 이 방법은 전분을 화학적으로 변형시켜 가공성을 주고, 변형시킨 전분에 여러가지의 가스제와 윤활제를 가하여 생성되는 조성물을 성형하는 것이다. 이 방법은 필름 주조법과 비교하여 간략화시킬 수 있는 점에서 중요한 의미를 갖는다.

그러나 전분의 화학적 변형은 전분의 본래의 성질 중의 하나인 가식성을 손상시키는 결점을 갖는다. 또 전분으로서 고 아밀로오스 옥수수전분, 분획 아밀로오스 등과 같은 직선형 배열을 갖는 소위 아밀로오스를 대량, 예를들면 50%이상 함유하는 전분 물질을 사용하여 전분 성형품의 물성들을 개량하려는 시도가 있었다. 그러나 보다 높은 백분율의 아밀로오스를 함유하는 전분은 물에 용해되기 어렵고 또 결정화되기 용이하기 때문에 성형은 오히려 어려워지는 경향이 있다. 즉 화학적 변형에 의하여 전분질의 가공성을 증대시키기 위한 시도는 전분의 강력한 수소 결합에 의한 기계적 성질, 내습성 및 내수성의 희생을 수반하였고, 또 비변형 전분에서만 얻을 수 있는 전분의 가식성의 희생을 수반하였다.

상기의 방법을 개량하기 위하여 미처리형 아밀로오스에 물 및 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디메틸포름아미드 등의 100°C에서 100mmHg이하의 증기압을 갖는 저분자 유기가소제를 혼합시키고 이 혼합물에 고 전단 응력을 주어 생성되는 고온 균질 유동체를 금형을 통해 압출 성형하는 방법이 제안되었다. 그러나, 저 분자량 가소제의 단독 첨가방법은 다음과 같은 치명적인 결점들을 갖는다.

(1) 전분과의 한정된 상용성 때문에 저분자량 가소제를 전분 100중량비에 대하여 40중량비를 초과하는 양으로 가하는 경우에는 고온에서 압출시에 연하고 파손되기 쉬우며 비점착성 압출물이 얻어지며, 이 압출물은 당겨 감는 권취기의 장력에 견딜 수 없기 때문에 장력하에서 필름 형성이 극히 어렵게 된다.

(2) 전분제품은 주지하는 바와 같이 건조시에 단단하고 부서지기 쉬우므로 전분 제품은 다량의 가소제를 필요로 하지마는 이 가소제를 다량으로 사용하는 경우에는 특히 고습도에 소위 블리드 현상을 일으키는 경향이 있어 제품의 품질을 저하시키게 된다.

(3) 가식성의 관점에서 전분과 상용성을 갖는 적합한 저분자량 가소제의 수는 한정되어 예를들면 물, 글리세롤, 솔비톨, 만니톨 및 말티톨 정도의 것이 있다. 이들의 가소제는 저습도에서 가소화 효과를 저하시키고 고습도에서 블리드를 일으키기 쉽다.

(4) 또, 폴리비닐알코올 등의 수용성 고분자와 물과 조합하여 첨가하는 방법이 제안되어 있지만, 고온에서 블리드 현상이나 또는 불충분한 연신성, 신장 및 강도가 충분히 개선되지 못하고, 또한 무공해와 가식성의 관점에서 아주 떨어지는 것 등이다

본 발명자 등은 전술한 결점들을 고려하여 예의 연구한 결과 제1표에 나타난 바와 같이 단백질 물질의 알칼리 금속염이나 또는 알칼리토금속염과 전분계 제품을 함유하는 2성분계 혼합물에 있어서 놀라운 혼합 효과를 발견하였다. 이와같은 놀라운 효과는 비변형 단백질의 염과 전분을 함유하는 2성분계 혼합물의 경우에 특히 현저하다.

[표 1]

제조방법 및 필름 특 성	전분과 저분자량 혼연필름(압출법)	가소제의 카제인 나트륨염과 저분자 가식성 가소제의 혼연필름 (압출법)	2성분계 조성물로부 터 얻은 복합필름 (압출법)
1. 압출물의 연신성	×	⊙	⊙
2. 내불투광성(습윤시)	⊙	×	⊙
3. 내블리드성	×	⊙	⊙
4. 가식성	⊙	⊙	⊙
5. 저습윤시 강도	×	⊙	⊙
6. 열 응착성	×	⊙	⊙
7. 내수성	○	×	○
8. 투명성	×	○	○
9. 기계적 물성, 특히 절곡성	×	⊙	○

주: -⊙ 특히 양호: ○ 양호: × 불량

또한, 상기의 2성분계 혼합물을 사용함으로써 종래의 단백질계 및 전분계 시이트와 필름 등의 성형품의 대부분의 결점들을 제거할 수 있는 신규의 성형 조성물을 얻을 수가 있다.

본 발명자 등은 플라스틱에 대한 유용한 원료로서 단백질과 전분을 사용하는 목적에 대하여 광범위한 연구를 행한 결과 단백질 물질, 특히 이들의 알칼리금속염이나 알칼리토금속염이 전분질과 만족스럽게 상용성을 가지며, 또 가소제 및 윤활제와 유익하게 화합될 수 있음을 발견하였다. 이 발견을 기초로하여 더욱 연구를 한 결과 단백질 물질의 염류, 전분질, 물, 가소제 및 윤활제를 적당히 혼합함으로써 우수한 성형성을 갖고 양호한 물성들을 갖는 성형품들을 생산할 수 있음을 발견하였다. 즉, 단백질, 전분, 물, 저분자량 유기 가소제 및 윤활제를 함유하는 가식성 조성물을 선택함으로써 아주 실용적인 가식성 성형 조성물을 얻을 수가 있었다.

본 발명은 전분질, 단백질의 무기 알칼리염, 가식성 저분자량 유기 가소제 및 가식성 윤활제를 함유하는 수용성 및 가식성의 열가소성 성형 조성물을 제공하는 것이다.

상기의 성형 조성물에서 수분 함량은 10~40중량%로 조정하고 전분질 대 단백질의 중량비는 10:90~90:10으로 하는 것이 바람직하다.

본 성형 조성물은 압축성형, 이송성형, 사출성형, 압출성형, 흡입성형, 인플레이션 성형, 진공성형 또는 가압성형에 의하여 용이하게 성형할 수 있으며, 투명하거나 또는 반투명한 우수한 물성을 갖는 성형품, 예를들면 시이트, 필름, 튜브, 병 및 기타 용기 등을 얻을 수가 있다. 성형품의 수분함량은 5~30중량%로 조정하는 것이 바람직하다.

여기에서 단백질의 "무기 알칼리염"은 단백질 물질과 알칼리금속 또는 알칼리토금속과의 염을 의미한다.

이와같은 염을 성형하는데 있어서 사용하기 적합한 단백질 물질류는 여러가지의 동물, 식물 및 미생물로부터 농축 또는 추출에 의하여 얻어지는 물질로서, 이를테면, 카제인(밀크, 콩 등으로부터 사출), 알부민(수액 또는 계란으로부터 추출), 교원질, 젤라틴, 아교, 글루우텐 등이 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 혼합물로 사용된다.

단백질의 무기 알칼리염은 수용성 매질 중에서 단백질 물질과 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 수산화물, 탄산염 또는 탄산수소 또는 이들 알칼리성 물질들의 혼합물 등의 무기 알칼리성 물질류와 중화시켜 염을 형성한 다음 생성되는 염을 분리하여 건조시켜 제조된다.

단백질 물질과 알칼리금속 또는 알칼리토금속과의 어떠한 화합물도 본 발명의 목적에 사용할 수 있으나 카제인의 나트륨염이 바람직하다. 그 이유는 색이 밝고, 수분산성, 필름-형성성 및 가식성이 우수하기 때문이다. 단백질염 조성의 일부분 또는 전체를 단백질의 알칼리토금속염, 예를들면 칼슘염으로 치환시키기 위하여 내수성을 증대시키는 것이 바람직하다.

본 조성물을 제조함에 있어서는 미리 제조한 단백질 물질의 염을 사용하는 것이 바람직하지마는, 단백질 물질 및 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 수산화물, 탄산염 또는 탄산수소, 또는 알칼리성 물질의 수용액을 단독으로 조성물에 배합할 수도 있다. 이 경우에 상기 알칼리성 물질의 양은 사용하는 단백질 물질의 유리카르복실기에 대하여 당량인 것이 바람직하기 때문에 유리 알칼리는 이 조성물에 함유하지 않을 수도 있다.

본 조성물에 있어서 알칼리금속염 또는 알칼리토금속염 대신에 단백질 자체만을 사용하는 것은 권장할 만한 것이 못되는데 그 이유는 비록 다른 관점에 있어서는 상당히 양호한 성질을 갖는다 하더라도, 성형품의 가소성, 보수성 및 기계적 강도가 나쁘기 때문이다. 단백질 성분과 그의 염과의 혼합물을 사용할 수도 있다. 단백질 성분의 일부분은 그의 가식성을 해치지 않는 정도에서 종래의 방법으로 변형시킨 관능기를 갖는 단백질로 치환하여 사용할 수도 있다.

본 조성물에 사용하기 위한 단백질 성분은 탈지 대두분과 같이 단백질이 풍부한 곡분이나 또는 가식성 미생물의 건조 분말로 일부를 치환하여 사용할 수도 있다.

가식성 미생물 중 적합한 것으로는 탄소원으로서는 석유 탄화수소가스, n-피라핀류, 메타놀 또는 에타놀을

사용하여 제조한 석유 효모(단세포 효모), 아황산염 폐액에서 배양한 토룰라(torula)효모, 술 제조시에 부산물로서 생기는 과잉의 비어(beer)효모, 폐당밀을 배지로 하는 폐당밀 효모, 빵 효모 및 식품 부산물 배지로 하는 가식성 미생물을 들 수가 있다. 건조물로 환산하여 30%이상, 바람직하게 50%이상의 단백질을 함유하는 이들 미생물의 건조 분말을 본 조성물에 사용한다. 이들 중에서, 비어 효모와 빵효모가 특히 바람직하다. 핵산과 기타 유용한 성분들을 추출한 후에 폐당밀 효모 세포로부터 얻는 건조잔여분이 사용될 수 있다. 이들 건조 가식성 미생물은 고흡습성이며, 통상으로 약 10중량%의 수분을 함유한다. 이와같은 흡습성 수분은 본 조성물의 제조에 고려되기 때문에 수분을 추가하지 않고 추가하지 않고 제조한 조성물이 본 발명의 목적을 달성하는 데에 지장이 없는 경우가 많다.

본 조성물에 일반적으로 사용하는 전분질로는, 곡식, 감자, 식용 뿌리 등으로부터 얻어지는 여러가지 보통 형의 전분, 예를들면 아밀로오스를 함유한다. 성형품의 물성들을 더욱 개량하는 데에 바람직한 것은 50중량%이상의 아밀로오스를 함유하는 특이한 형의 전분, 예를들면 고-아밀로오스전분과 아밀로펙틴 및 50중량%이상의 아밀로오스를 함유하는 분획 아밀로오스의 혼합물을 들 수 있다. 10%이하의 아밀로오스를 함유하는 특이한 형의 전분, 예를들면 밀잡질의 옥수수전분 및 접착성의 쌀전분을 고-아밀로오스 전분과 조합하여 사용할 수 있다. 또, α -전분 및 덱스트린과 같은 소위 비변형 처리 전분이 사용될 수도 있다.

고-아밀로오스 전분은 50중량%이상의 아밀로오스를 함유하며, 일반적으로 개량 옥수수 품종에서 추출한 일반적으로 특이한 옥수수전분이다. 고-아밀로오스전분은 감자전분과 같이 보통 형의 전분으로부터 얻어지는 아밀로오스를 90중량%이상 함유하는 소위 분획 아밀로오스 또는 분획한 아밀로오스와 기타 보통 형의 전분과의 혼합물로 치환될 수 있는 고-아밀로오스전분은 일반적으로 보통 형의 전분(15~30% 아밀로오스 함량 포함)과 비교하여 보다 높은 젤라틴화 온도를 갖기 때문에 젤라틴화 하기가 어려운 점을 갖는다. 무정형 구조를 가지며 충분히 젤라틴화한 고-아밀로오스전분으로부터 만든 냉각필름은 가소성 및 견뢰도가 우수하다. 고-아밀로오스전분의 특성은 거의 무정형 구조를 갖는 성형품들에서만 완전히 개량되며, 필름을 불충분하게 젤라틴화한 고-아밀로오스전분으로부터 성형하는 경우에는 생성되는 필름은 여전히 다량의 결정형 미세입자를 함유하여 파손되기 쉽고 기타의 물성에 있어서도 부족하여 보통 형의 전분으로부터 만든 필름보다도 못하다.

전술한 사실로부터 고-아밀로오스전분의 적당한 변형은 α -형으로 전환시킬 때의 효과와 비슷한 효과를 발휘한다고 사료된다. 그러나 가식성의 면에서 사용되는 변형의 형태 및 정도는 상당히 한정된다. 따라서 본 발명의 경우와 마찬가지로 가식성의 성형품의 제조에 사용하기 위한 성형 조성물의 경우에, 전분 물질의 변형에 좌우되는 것은 바람직하지 못한다 그 이유는 변형의 허용도가 작기 때문이다.

본 발명에 의하여 고-아밀로오스전분의 실행 특성을 증대시키기 위해서는 젤라틴화를 성형품과 마찬가지로 성형 조성물의 제조시 수분 존재하에 열과 압력을 사용하여 행한다. 미리 α -형으로 변형시킨 전분을 사용하는 것이 적합하다. α -형 고-아밀로오스전분은 고-아밀로오스전분을 열과 압력을 사용하여 중성 또는 약 알칼리성 수용액 중에서 처리하여 젤라틴화를 행한 다음 탈수하여 급속히 건조시킴으로서 얻어진다. α -전분질은 단백질류의 중성 무기 알칼리염과 증대된 상용성을 가지며 성형 조성물의 성형성과 가공성을 개량시켜 준다. 이와같은 성형물로부터 얻어지는 성형품은 투명성, 가소성 및 수용해성이 개량되었다. 비록 보통 형의 전분과 비교하여 α -형으로의 변형에 있어서 양호한 효과들이 명백히 발견되었을지라도 이들 효과는 고-아밀로오스전분과 비교하여 더욱 현저하다.

본 발명에 의해 전분 물질과 단백질 성분의 중성 무기 알칼리염과의 혼합물은 간단한 혼합물이 아니고, 무정형 형태의 이들 두 물질들은 균일하게 분산되지만 화학 반응에 의하여 이두 물질 사이에는 어느 정도의 결합이 이루어져서 이들이 물성 개량에 기여하게 되는 것으로 생각된다. 이 두 물질 사이의 화학 반응은 조성물의 제조단계에서만 필요할 뿐만 아니라 조성물의 성형 단계에 있어서도 전술한 반응은 성형품의 외관 특히 투명성과 성형품의 물성, 특히 기계적 강도의 개량을 위해서도 필요하다.

전분 물질과 단백질 물질의 중성 무기 알칼리염 사이의 화학반응의 발생은 이 두 성분의 혼합물의 가열시에 시간이 경과됨에 따라 냉수 중에서 혼합물의 용해 속도가 감소하고 혼합물의 담황색 탈색이 나타나며, 특징있는 냄새가 발산되는 사실에 의하여 증명되었다. 조성물을 혼합하기 전에 전분 물질을 α -형으로 변형시키는 것이 유리한데, 그 이유는 단백질 성분의 중성 무기 알칼리염과의 사용성과 이들 사이의 반응을 모두 증대시켜 주기 때문이다.

본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 가식성 변형 전분질의 예로서는 카르복시메틸스타치, 하이드록시메틸스타치, 하이드록시프로필스타치, 메틸스타치, 에틸스타치, 메틸하이드록시메틸스타치, 에틸하이드록시프로필스타치, 스타치포스페이트 등을 들 수 있다. 이와같은 가식성 변형전분을 사용함으로써 조성물의 성형성과 가공성을 증대시킬 수 있으며, 시이트 및 필름의 물성도 증대시킬 수가 있다. 가식성으로 하기위해서는 변형 전분이 가능한한 적은 변형도를 갖어야 하고, 다량의 비변형 전분과 혼합되어 사용되어야 하며, 성형품 중에 변형 가능한한 적은 변형도를 갖어야 하고, 다량의 비변형 전분과 혼합되어 사용되어야 하며 성형품 중에 변형 전분의 바람직한 양이 10중량% 이하가 되어야 한다.

전분질과 단백질의 알칼리염 사이의 중량비는 넓은 범위도 가능하나, 바람직한 비율은 단백질 성분의 무기 알칼리염의 10~90중량비에 대해서 전분질 90~10중량비이다. 전분질의 양이 10중량비 이하인 경우에는 성형품의 내수성과 내블록킹성은 감소되며, 또 90중량비를 초과하는 경우에는 수분 보유 특성을 잃게 된다. 단백질의 전분질에 대한 단백질의 알칼리염의 중량비는 30/70대 70/30의 범위가 보다 바람직하다.

본 성형조성물에 있어 또 하나 중요한 것은 단백질 성분의 알칼리 금속염 또는 알칼리토금속염과 전분 성분과의 2성분계 혼합물에 가소성 또는 팽윤성을 줄 수 있는 가식성의 친수성 가소제를 첨가하는 것이다.

전술한 2성분계 혼합물에 가소성을 줄 수 있는 가식성의 친수성 가소제를 사용하면 가소 효과는 단백질 성분의 중성 무기 알칼리염의 형태, 전분질의 형태 및 이들 성분의 조합 형태에 따라 다소 변하게 된다.

물, 가식성 저분자량 유기 가소제 및 경우에 따라서 가식성 중합 가소제를 조합시키는 것이 효과적이다. 사용하는데 적합한 가식성 저분자량 유기 가소제의 예로서는 글리세롤, 솔비톨, 솔비탄, 만니톨, 말티톨, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸글리콜, 디프로필렌글리콜, 수소화 전분시럽, 수크로오스 및 말토오스와 같은 다가 알코올을 들 수가 있다.

가식성 저분자량 유기 가소제와 함께 사용되는 가식성 중합 가소제의 예로서는 나트륨 셀룰로오스글리코올레이트, 셀룰로오스메틸에테르, 나트륨알기네이트, 만난(mannan), 풀룰란(pullulan), 한천, 펙틴 및 검과 같은 천연 중합체 및 그의 유도체를 들 수 있다.

본 성형 조성물 또는 성형품에 사용하기 위한 가식성 윤활제는 다음과 같은 성상을 가져야 한다. 단백질 성분의 무기 알칼리염과 전분질과의 상용성이 충분해야 하고, 인체에 무해하거나 또는 인체에 대하여 영양성이 있어야 하며, 단백질 성분의 중성 무기 알칼리염과 전분질과의 2성분계 혼합물과 적당한 혼합성을 가져야 하고 성형시에 윤활 효과를 가져야 한다.

이와같은 윤활제의 예로서는 글리세롤, 솔비톨, 솔비탄, 만니톨, 말티톨, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 수소화전분시럽 및 수크로오스와 같은 가식성의 다가 알코올류와 스테아린산, 올레인산, 리놀산, 리놀렌산, 탈미탄산 및 라우르산 등과 같은 10개 이상의 탄소원자수를 갖는 가식성의 고급 지방산류와의 모노-, 디- 및 트리에스테르류:레시틴(대두유 인지질)과 같은 인지질 및 전술한 산의 인산 유도체류를 들 수가 있다. 이들 윤활제 중에서 본 조성물에 사용하기 위한 윤활제로서 레시틴이 특히 적합하며, 그 이유는 이것에 단백질과 전분질 양자에 대해서 바람직한 친화력과 적당한 HBL치를 갖기 때문이며, 첨가되는 레시틴의 적당량은 조성물 전체 중량에 대하여 1중량% 이하이다. 필요에 따라서는 10중량% 이상의 레시틴을 첨가할 수도 있다. 약 10중량%의 레시틴을 함유하는 조성물은 양호한 유리성을 가지며 이와같은 조성물로 만든 필름은 빵이나 만두용 박리지용으로 사용될 수 있다.

성형 조성물이 윤활제를 전혀 함유하지 않는 경우에는 성형시에 균일한 성형품을 연속 생산하기가 어렵다. 윤활제 첨가의 필요성은 종래에는 무시되어 왔었는데, 그 이유는 습식법에 의한 종래의 전분계 성형물이 비교적 다량의 수분을 함유하고 저점성의 용액형으로 압출 또는 사출되었기 때문에, 조성물의 윤활 효과는 거의 발견할 수 없었다.

본 조성물은 성분들을 균일하게 혼합하여 제조한다. 이 혼합은 여러가지의 방법, 이를테면 교반 혼합기를 사용하여 실온에서 간단히 혼합하고 한편으로는 40~50°C로 가열시켜 분쇄하던가 또는 고온에서 헨셸 혼합기(Henschel mixer), 로울밀, 가압혼연기, 또는 압출기와 같은 가열 분쇄장치를 사용하여 행한다. 분쇄한 혼합한 성형 조성물에 바람직하며 그 이유는 전술한 조성물이 통(hopper)을 통해 압출기 또는 사출기에 보다 균일하게 공급될 수가 있고, 압출기 또는 사출기 내에서 보다 온화한 조건하에서 재분쇄될 수 있으며, 압출, 사출성형 등에 의하여 보다 균일한 성형품이 생산될 수 있기 때문이다.

본 성형 조성물로부터 얻어지는 성형품은 완전히 가식성인데, 그 이유는 조성물로 사용하는 성분들이 모두 일본 식품 위생법에 적합한 식품 또는 그의 식품 첨가물 중에서 선택되며 성형 조성물 또는 성형품의 제조 도중 가식성을 손상시키는 중요한 반응이 전혀 일어나지 않기 때문이다. 제분, 냉각 및 분쇄 또는 과립에 의하여 얻는 분상, 과립상 또는 펠리트상 조성물은 압출, 사출 또는 기타의 성형 기술에 의하여 성형하기 전에 건조 또는 급습에 의하여 소정량의 수분 함량을 갖도록 조절하여야 한다. 이와같은 수분 함량의 조절은 성분들을 분쇄하는 도중에 행하여 성형 조성물을 제조할 수가 있다. 이 성형 조성물을 제조하는 데에 있어서 이 방법은 분쇄법의 장점 중의 하나이다.

성형 조성물 중의 수분 함량을 조절함으로써 압출성형시에 흔히 있는 것과 같은 과잉수분의 증발에 의하여 발생하는 핀홀이나 또는 기체 방출이 막혀 생기는 기포 형성을 피할 수가 있다. 본 성형 조성물은 종래의 조성물과 비교하여 수분 함량이 감소된 것이 특징이기 때문에 건식 습식법으로 성형할 수가 있다.

본 성형 조성물은 진균류와 세균의 성장을 막기 위하여 냉암소에 저장하는 것이 적합하다. 경우에 따라서는, 진균류 구제제나 또는 살균제를 가할 수 있으며, 또는 초단파나 자외선에 노출시켜 이 조성물을 살균할 수도 있다. 이러한 관점에서 수분 함량이 적은 것이 유익하다. 또한 성형 조성물로 제조한 성형품은 밀폐하여 냉동한 용기 중에서 저장하는 것이 바람직하다.

이와같이 제조한 성형 조성물은 열가소성 성형 물질로서, 균일하게 분산되고, 압축성형, 이송성형, 압출성형, 사출성형, 블로우성형 및 인플레이션 성형에 의한 종래의 열가소성 성형 물질과 동일한 방법으로 가공할 수 있으며 경제적으로 수용성 또는 수분해성 가식성 및 무공해 성형품을 생산할 수가 있다. 성형품은 산소 가스의 전달에 대해 우수한 장벽을 주며 또 그 자체로 또는 기타의 플라스틱제와 함께 염상으로 하여 식품 포장에 유익하게 사용된다.

압출 또는 사출 성형에 의하여 얻어지는 성형품은 단백질 성분의 무기 알칼리염과 전분 물질이 균일하게 분산되어 분배되기 때문에 거의 투명성이거나 또는 반투명성이다. 본 조성물로부터 얻어지는 가식성 성형품은 실행 특성과 생산 가격 사이의 균형 면에서 종래 것보다 훨씬 양호한 이점을 갖는다.

예정된 형태의 성형품은 본 성형 조성물을 통해 100°C에서 압출기 또는 사출기에 공급하거나 또는 고온에서 그안의 조성물을 가열시켜 분쇄하고 용융한 조성물을 90°C 또는 그 이하의 온도에 유지된 주형에 사출하거나 또는 100°C이하의 온도로 유지된 금형을 통해 압출시켜 얻는다. 본 조성물에서 사용한 단백질의 무기 알칼리염과 전분질의 2성분계 혼합물은 수분 함량이 감소되었음에도 불구하고 양호한 용융 유동성과 가소성을 발휘하므로 본 조성물은 금형을 통해서 압출하거나 또는 주형 캐비티 내에서 사출시키는 것이 유익하다. 압출된 필름은 제품의 상품적 가치를 증대시키기 위하여 칼렌더링(calendering)처리를 할 수가 있다.

본 조성물은 다음과 같은 조건하에서 압출된다.

압출기 : L/D=20-30

(분기공형(噴氣孔型)이 적합)

스크류 : 압축비=1.5-4.5

(덜마지형(Dulmadge)이 적합)

배럴(BARREL) : 공급점에서 수냉.

배럴온도, 90~200℃, 100~170℃

적합, 내압, 10-150kg/cm²

금형 : 70~120℃, 70~100℃ 적합

작업실 내의 대기는 상대습도 20~80%로 유지되도록 조절하여야 하며, 지극히 건조한 공기는 바람직하지 못하다.

본 조성물은 다음과 같은 조건하에서 사출 성형한다. 배럴 내부의 온도는 100~200℃ 범위이어야 하는데, 그 이유는 100℃ 이하에서 성형 조성물은 성형에 대하여 충분한 용융 유동성을 갖지 못하여 또 200℃ 이상에서는 이들은 아밀로오스의 분해 때문에 현저하게 탈색되기 때문이다. 사출 압력은 10kg/cm² 이상이어야 하는데, 그 이유는 이 한계치 이하에서는 성형품 내부에 기포가 형성되어 불완전한 제품이 얻어지기 때문이다. 성형 온도는 90℃ 이하이어야 하며, 그 이유는 90℃ 이상에서는 성형품이 너무 연해 금형 해체편에 의하여 성형품이 일정하게 방출되지 않아 연속적인 성형 조작이 곤란하기 때문이다. 조성물은 상기와 같이 적당한 조건하에서 사출시킬 때에 양호한 내습성을 가지며, 투명하거나 또는 반투명한 성형품이 높은 수율로 얻어진다. 따라서 본 발명은 단백질 성분의 무기 알칼리염과 전분질의 2성분계 혼합물로부터 소정 형태의 성형품을 연속적으로 제조하기 위하여 공업적으로 실시할 수 있는 신규한 방법을 제공하는 것이다.

기타의 성형 방법을 또한 상술한 것들과 다소 비슷한 조건 하에서 본 조성물에 적용할 수 있다.

본 발명에 의한 수용성 및 가식성 성형품, 특히 압출시킨 필름은 식품 포장 분야에 있어서 유용하다. 그러나 고풍수식품 포장에 필름을 사용하는 경우에 있어서 이 필름은 내수성이 부족하다. 내수성을 증대시키기 위한 방법 중의 하나는 자외선 방사 처리를 하는 것이다. 전술한 바와 같이 본 발명의 중요한 특징은 단백질 성분의 중성 무기 알칼리염과 전분질과의 상용성이 충분하여 균일한 혼합물을 형성할 수 있고 화학반응에 의하여 2성분계 사이에 느슨한 가교가 형성된다. 이와같은 가교 현상은 가열에 의하여 온화하게 또는 자외선 방사에 의하여 강력하게 촉진된다. 보통의 방법으로 얻어지는 성형품을 성형품의 두께에 따라 적당한 시간 동안 자외선 방사에 노출시킬 때에 내수성은 예정치로 증대되며 성형품은 냉수에 불용성일지라도 적당하게 가온시킨 물에 가용성이 되는 것이 얻어진다.

내수성을 증대시키기 위한 또 다른 방법은 성형 조성물의 한 성분으로서 가식성 단백질 응결제를 첨가하는 것이다. 적합한 응결제는 염화물, 탄산염, 타트륨의 인산염, 칼륨 및 칼슘과 같은 가식성 무기염류, 젖산, 늑산, 구연산, 주석산, 초산, 부티르산, 말레인산, 푸마르산 및 호박산과 같은 가식성 저분자량, 유기산류, 전술한 유기산류와 나트륨, 칼륨 또는 칼슘과의 중성 또는 산성염류로 구성되는 군 중에서 선택한다. 이들 응결제는 단독으로 또는 화합하여 사용한다.

단백질 응결제는 전분, 단백질의 중성 무기 알칼리염, 물, 가식성 가소제 및 윤활제로 구성되는 본 조성물의 통상의 배합량에 대하여 적당한 양으로 첨가시킨다. 생성되는 혼합물을 전술한 바와 같은 방법으로 분쇄하여 단백질 응결제를 함유하는 수용성이며, 가식성인 열가소성 성형 조성물을 형성한다. 이 조성물을 전술한 바와 동일한 방법으로 성형하여 단백질 응결제를 함유하는 수용성이며 가식성인 열가소성 성형품을 제작하였다. 이와같이 하여 얻어지는 성형품은 응결제를 함유하지 않은 성형품과 비교하여 응결제의 첨가량에 따라 어느 정도 감소된 냉수 용해도를 갖고 온수에 대해서는 거의 동일한 용해도를 갖게 된다. 따라서 본 발명에 의하여 성형품의 내수성과 수용성 사이의 균형을 자외선 방사량이나 또는 응결제의 양을 조절함으로써 냉수 중의 용해도를 광범위 내로 변화시켜 조절할 수 있다.

본 발명에 의한 수용성이며 가식성인 열가소성 성형품은 보통의 물에서 보다도 보통의 염과 같은 가용성 무기염을 함유하는 수용액 중에서 용해하는 것이 더욱 어려우며, 산성수에서는 약간 용해하지만 알칼리수에는 용이하게 용해한다. 따라서 장용성 캡슐을 본 성형품을 사용하여 제조할 수 있다. 이것은 본 발명의 중요한 특징 중의 하나이다.

본 발명에 의해 완전히 소화성이 있는 성형품과 완전히 가식성인 성형품이 용이하게 얻어질 수가 있다. 이것은 본 발명의 또 하나의 특징이다.

전분-단백질의 2성분계 혼합물을 함유하는 수용성이며 가식성인 성형품은 식품, 사료 및 의약품 공업에 있어서 세분된 포장에 사용될 수 있으며, 주용도는 수용성이며 식용성인 전처리 요리식품, 전처리 사료, 낚시밥 및 가식성 첨가제의 포장에 사용될 수 있다. 이것은 조미료(예, 탈수수우프 원료, 탈수육수원료, 탈수 "미소"수우프 원료, 보통의 염, 설탕, 아미노산의 나트륨염류, 나트륨이노시네이트); 탈수곡물류, 채소류, 과일류, 고기류, 계란 등 : 조미료 및 양념 : 영양제류인 비타민류, 무기물류, 필수아미노산류 등 및 의약품 등과 같은 건조과립 또는 분체를 소수의 사람이 세분 포장하는데 사용하기가 적합하다. 이와같은 세분포장은 사용하기에 편리한데 그 이유는 포장을 풀지 않고 이들을 냉수 또는 온수 중에 넣을 수 있기 때문이며, 즉석 라면에 대한 조미료의 포장에 대표적으로 사용될 수 있다.

본 필름이나 시이트는 또한 적당량의 수분을 함유하는 식품, 예를들면 마요네즈, 잼, 마아가린, 쇼트닝, "미소"(된장), 캐첩, 농축 수우프 원료, 육수 원료, 카레이드스튜우 원료(curried stew storck) : 젓갈류, 채소, 과일, 어류, 고기 낚시밥, 펠트(pet)식품 등의 식품 포장에 적합하다. 본 필름으로 포장한 이들 식품들을 냉수 또는 온수에 넣을 때에 필름은 용이하게 붕괴된다. 보통염, 식초, 젖산, 또는

알코올 등을 함유하는 식품들의 포장에 사용하는 경우에는 본 필름이나 시이트는 내수성 증대시키며 또한 항균성과 살균류 방지 효과를 갖게 된다.

제빵 공업에 있어서 본 필름이나 시이트는 효모 식품, 마아가린, 소오트닝, 보통염, 설탕, 효모, 계란, 치즈, 조미료, 양념, 더깁이를 건어낸 우유가루 등과 같은 제빵 첨가제류의 일정량을 포장하는데 사용될 수 있다. 이와같은 포장은 칭량 오차를 제거하게 되고 위생과 제과점의 경영 합리화에 기여하게 된다. 필름과 시이트의 비슷한 용도를 제과 공업에서도 발견할 수 있다. 칭량 시이트 엽상형으로 버터나 또는 마아가린을 사용하는 경우(예를들면, 소위 로울-인(roll-in)마아가린용)에 칸막이 필름 또는 종이를 본 발명의 수용성 및 가식성 필름이나 또는 시이트로 유리하게 치환할 수 있다. 본 필름이나 또는 시이트는 제빵 및 제과 공업에 있어서 박리지로 사용될 수 있으며 사용후 제거할 필요가 없는데 그 이유는 가식성이고 제품에 합체될 수 있기 때문이다.

여유용 낚시밥은 본 필름이나 시이트로 포장하여 장기간 동안 저장하거나 또는 편리하게 운송시킬 수 있다. 사용시에 포장물은 물에 점차로 붕괴하여 내구성을 갖는 낚시밥의 이점을 준다. 또한 필름이나 시이트는 물에 팽윤하며 포장은 길이, 형성 및 이상적인 낚시밥에 있어서 현저하게 개량된다.

전분-단백질의 2성분계 혼합물로 만든 본 수용성 및 가식성 필름이나 시이트는 저온에 대한 내성이 우수하므로 파손되지 않을 것이며 고함수 냉동식품(예, 어류, 채소류, 과일류 및 육류)을 포장하는데 다른 플라스틱 필름보다도 훨씬 더 적합하며 또 얼음에 비점착성을 갖는 장점을 갖는다.

초콜레이트, 카레이라옥스(curry lous)등과 같은 식품을 열접촉하여 본 시이트재를 열변형시켜 만들거나 또는 본 성형 조성물을 주물로서 포장 케이스로 이용하기 위해 사출 성형시켜 만든 포장 케이스 내로 주조할 수 있다. 본 성형품은 또한 의약품 포장용의 캡슐재로서도 적합하다.

상기한 바와 같이 본 발명에 의해 수용성 및 가식성 성형 조성물로부터 얻은 가식성 시이트, 필름 및 성형품은 여러가지 분야에 사용될 수 있으며, 공업 분야에 미치는 이점 또한 현저하다.

본 발명을 하기 실시예들을 통하여 더 상세하게 서술하겠다. 이들 실시예에 있어서는 달리 기술하지 않는 한 중량비 및 백분율을 가리킨다.

[실시예 1]

비율

고-아밀로오스코온스타치(60%아밀로오스 함량)	70
카제인-나트륨(식품첨가제)	30
글리세롤(식품첨가제)	60

상기의 혼합물을 120°C의 표면 온도에서 2-로울밀에서 분쇄하고, 한편으로는 적당량의 물을 계속해서 첨가하고, 다른 한편으로는 이와 동시에 수분을 증발시켜 균일한 시이트를 형성하였다. 생성되는 시이트를 충격 분쇄기로 분쇄하고 레시틴(식품첨가제) 2비율과 혼합한 다음 이 물질의 함수량이 25%에 도달될 때까지 실온 및 고습도하에서 방치하여 입상, 수용성, 가식성 및 열가소성 성형 조성물을 얻었다. 이와 같이 얻어진 입상 성형 조성물은 통-공급성이 양호하고, 압출, 사출, 인플레이션 및 유동성형과 같은 여러가지의 성형법에 의하여 시험했을 때에 또한 양호한 성형성을 나타내었다. 성형 조성물을 10°C이하의 냉 암소에 저장했다. 6개월 후에 아무런 변화가 나타나지 않았다.

전술한 성형 조성물을 통을 통해 풀 플라이트 스크류(full flight screw)(L/D=20:압축비=1.4)를 갖는 상용열가소성 수지용 상용압출기의 배럴에 연속적으로 공급하고 다음과 같은 조건하에서 분쇄하였다. 배럴 내부온도=120~160°C, 스크류의 회전 30~100r.p.m, 배럴 내부압=40~70kg/cm², 분쇄물을 현수형금형(표면온도=100°C, 금형립에서 개구값 0.1mm)를 통해 연속적으로 압출시켜 냉권취로올러로 감고, 한편 60~100μ범위내로 필름 두께를 유지하기 위해 권취속도를 조절한다. 압출물을 건조시켜 수분 함량을 15~20%로 하고 권취기에 의해 권취하였다. 이와 같이 얻어지는 수용성이며, 가식성인 열가소성을 압출 필름은 반투명하고, 담황색이며, 20% R.H.에서 가소성을 갖고, R.H. 80%에서 블리딩 및 블록킹 내성을 가졌다. 10°C이하의 온도에서 6시간 동안 밀폐된 폴리에틸렌백의 암소에서 저장할 때에 이 필름은 전혀 변화를 나타내지 않았다.

상기와 유사한 방법으로 1.0mm의 두께를 갖는 압출시이트를 얻었다.

인플레이션 필름, 튜우브, 외관 및 흡인성형품이 상기에서 얻은 성형 조성물로부터 만족하게 얻어졌다.

열가소성 수지에 대한 여러가지의 기술, 예를 들면 열융착, 진공성형, 가압성형 및 열융접 등에 의하여 압출물로부터 여러가지의 성형품을 만족하게 제조했다.

제조된 성형품은 식품, 동물 및 어류의 먹이, 및 낚시용(분쇄한 낚시밥)의 식용 포장물로 유용함을 발견하였다.

압출 필름의 실행 특성을 제2표에 나타내었다.

[표 2]

상 대 습 도 %	20	45	65	80
함수율, %	5	10	15	35
치수변화, %	7	5	2	0
인장강도, kg/mm ²	2.5	1.7	0.8	0.6
탄성의 장력율, kg/mm ²	100	70	20	10
연신율, %	10	20	35	50
인열강도, kg/mm ²			2.0	
절곡내구성, 수효	130	250	500	1,000
열융착성, 초				
100°C	3	1.5	1.0	1.0
110°C	2.5	1.5	1.0	0.5
130°C	2	1.0	1.0	0.5
수용성, 초	정 지		교 반	
10°C	75-160		60-125	
20°C	30- 50		20- 33	
30°C	7- 15		5- 10	
40°C	3- 12		2- 8	
가스 투과성, *				
cc/m ² 24hr atm 60μ				
산 소		130		
질 소		12		
이산화탄소		200		

주 : *투과 60μ의 압축필름을 기재 투과성 측정에 사용했다.

상기와 같이 얻은 성형 조성물은 상용 열가소성 수지용 사출성형기의 배럴에 자동적으로 공급되며 다음과 같은 조건으로 가소시켰다. 배럴 내부 온도 : 통의 저부 온도 30~50°C(수냉), 통의 중간부 온도 120~160°C, 통의 저면부 온도 160~200°C 용융물을 20~100kg/cm²의 사출압력에서 배럴로 부터 60~90°C의 금형 캐비티에 사출하여 수용성, 가식성 및 열가소성 사출 성형품을 얻었다. 이 성형품은 반투명하고, 담황색이고, 정전기를 나타내지 않고 내유성이며 열 융착성이고 산소통과가 어려웠다. 이 성형품은 식용유 및 버터용 용기와 의약품포장용의 캡슐제에 유용함을 발견하였다.

반투명한 중공성형품은 사출 흡입 성형법으로 제조할 수 있다.

[실시에 2~4]

[표 3]

	실시에 2	실시에 3	실시에 4
코-아밀로오스코운스타치, 비율(아밀로오스함량 75%)	50	50	50
카제인나지륨염, 비율	40	40	40
글리세롤, 비율	60	60	60
하이드록시메틸화스타치, 비율	10	—	—
카아복시메틸화스타치, 비율	—	10	—
스타치포스페이트, 비율	—	—	10
아라비아고무, 비율	—	—	2

제3표에 나타난 배합 비율에 의하여 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물이 실시예 1과 동일한 방법으로 제조되었다.

실시에 2~4의 성형 조성물은 열가소성 수지에 대한 여러가지의 성형법, 예를들면 압출, 사출 인플레이션 및 흡입성형 등에 대해 양호한 성형성을 가지며 우수한 특성들을 갖는 성형품을 생산하였다. 실시예 2, 3 및 4에서 얻은 조성물의 함수량은 각각 25, 28 및 30%이었다.

실시에 2~4에서 얻은 성형 조성물은 실시예 1과 동일한 조건하에서 압출 성형하였다. 얻어진 성형품은 외관 및 물성에 있어서 실시예 1에서 얻은 것과 거의 같았다. 실시예 2, 3 및 4의 성형 조성물로부터 얻

어지는, 두께 각 100 μ 의 압출 필름은 1.3~1.6kg/cm²의 인장강도와 20R.H.에서 18~23%의 연신율을 나타내었다.

[실시예 5]

비율

고-아밀로오스 코온스타치(아밀로오스함량, 20% : 함수량, 10%)	40	
카제인-나트륨(식품첨가제 : 함수량, 10%)		40
글리세롤(식품첨가제)		60
젤라틴-나트륨		20
레시틴		5

상기의 성분들은 40~70 $^{\circ}$ C에서 헨셀 혼합기(800~1,200rpm)내에서 혼합하며 한편으로 함수량을 20%로 조절하기 위하여 물을 계속해서 가하여 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 미립자형으로 얻었다. 생성되는 미립자형 성형 조성물은 통공급성이 양호하고 여러가지 성형법에 있어서 양호한 성형성을 가졌다. 상기의 배합물 중 젤라틴나트륨은 대두 카제인, 밀글루우텐, 코온제인(corn zein), 또는 효모로부터 추출하여 얻은 단백질 농축물의 염으로 치환할 수 있으며, 알칼리로 pH 6~8로 중화시켜 염을 형성한다.

상기에서 얻은 성형 조성물을 통해 덜매지-형 스크류(dulmage-typescrew)(L/D=30:압축비=1.8)를 갖는 분기공형 압출기의 배럴에 연속적으로 충전하고 가소화시키고 다음과 같은 조건으로 응용시켰다. 통의 저부온도 30~50 $^{\circ}$ C(수냉), 통의 중간부 온도 100~140 $^{\circ}$ C, 통의 전면부 온도 70~110 $^{\circ}$ C : 스크류의 회전 속도, 60~200rpm, 배럴내부의 압력 60~120kg/cm², 용융물을 물고기의 꼬리 모양의 금형(내부 온도, 70~90 $^{\circ}$ C:금형립에서 개구값 0.05mm)를 압출시키고, 수냉로울러를 통해 연신시키며 한편으로 필름 두께를 40~60 μ 범위 내로 유지하도록 권취속도를 조절하였다. 압축물을 건조시켜 수분 함량을 8~15%로 하고, 권취기로 권취하여 수용성 및 가식성 열가소성 압출 필름을 60 μ 의 두께로 얻었으며, 이것은 1.5kg/cm²의 인장 강도를 가졌고, 10% R.H.에서 15%의 연신율을 나타내었다.

상기에서 얻은 성형 조성물을 사용하여, 벽두께 0.5mm의 반투명한 용기를 실시예 1에서 기술한 것과 유사한 조건하에서 사출 흡입 성형 기술을 사용하여 성형하였다. 이 용기는 물속에서 급속히 붕괴하였음에 반해 식용유나 또는 마아가린용 용기로서 사용할 때에 -20 $^{\circ}$ C의 냉동온도에서 견딜 수 있었다.

[실시예 6]

비율

고-아밀로오스코온스타치(아밀로오스함량, 50%)	40	
카제인-나트륨		30
글리세롤		50
건조효모		30
레시틴		5

실시예 5와 동일한 방법으로 혼합물을 상술한 배합량에 따라 배합하여 수분 함량 40%를 함유하는 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 얻었다. 이것은 양호한 성형성을 가졌다. 상기 배합물 중의 건조효모는 가식성이고 80메슈 이하의 입도를 갖는 것으로서 예를 들면 제빵 효모, 맥주 효모, 토롤라 효모 및 에탄올, 메탄올, n-파라핀 또는 메탄가스와 같은 매질 중에서 배양한 소위 "석유 효모"(SCP)를 들 수가 있다. 이들 효모를 함유하는 성형 조성물로부터 얻은 성형품들은 거의 동일한 실행 특성들을 가졌다.

얻어진 성형 조성물을 실시예 5에서 기술한 것과 동일한 조건하에서 압출 성형하여 함수량을 20~25%로 조정한 저렴한 가격의 담갈색 필름을 얻었다. 수용성이고 생물 퇴화성이므로, 이 필름은 "시이드 테이프(seed tape)" 및 "시이드 맵(seed map)"제조용으로 적당하다. 저렴한 가격의 수용성 및 가식성 사출 성형품은 또한 실시예 1과 유사한 조건으로 전술한 성형 조성물을 성형하여 또한 얻을 수 있다.

[실시예 7~9]

[표 4]

	실시예 7	실시예 8	실시예 9
고-아밀로오스코운스타치 비율(아밀로오스함량 85%)	30	30	30
카제인-나트륨, 비율	70	70	70
글리세롤, 비율	30	30	30
텍시린, 비율	1	1	1
에틸렌글리콜, 비율	30	—	—
솔비톨, 비율	—	30	—
말티톨, 비율	—	—	30
나트륨알지네이트, 비율	—	10	—
수분, 비율	30	30	30

제4표에서 기재한 성분들을 실온에서 혼합기 중에서 혼합하여 수분 함량 25%를 갖는 미립자를 형성하였다. 열가소성 수지용으로 사용하는 종래의 압출기(폴 플라이트 스크류(L/D=22, 압출비=1.5)을 사용하여, 전술한 미립자를 다음과 같은 조건하에 직경 3mm를 갖는 로우드(rod)내로 압출시켰다. 실린더 내부 온도, 120~160℃ 스크류의 회전속도-100rpm: 금형온도 80~110℃. 이 로우드를 펠릿으로 절단하여 양호한 성형성을 갖는 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 얻었다.

이와같이 얻어지는 성형조성물 각각을 실시예 1과 거의 동일한 조건하에 회전형의 듀우빙 금형을 통해 압출시키고 압축 공기로 팽창시켜 두께 40~80μ를 갖는 인플레이션 필름을 형성하였으며, 이것은 15%의 수분을 함유하였고 실시예 1에서 얻은 필름과 거의 동일한 외관과 물성들을 가졌다. 얻어진 필름은 특히 열 융착성이 우수했고 110~150℃사이의 상용 열 융착기에 의해 0.5내지 수초 사이의 주기적 시간간격으로 전술한 필름으로부터 백(bags)이 자동적으로 제조되었다.

우수한 외관 및 실행 특성을 갖는 수용성 및 가식성 사출-성형품이 실시예1과 거의 동일한 조건하에서 각각의 성형 조성물로부터 얻어졌다.

[실시예 10~13]

[표 5]

	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
고-아밀로오스코운스타치 (아밀로오스함량, 50%), 비율	70	70	70	70
카제인-나트륨, 비율	30	30	30	30
글리세롤, 비율	30	30	30	30
텍시린, 비율	1	1	1	1
수크로오스모노스테아레이트, 비율	1			
글리세롤모노라우레이트, 비율		1		
솔라몰디스테인레이트, 비율			1	
말티톨모노스테아레이트, 비율				1
탄닌, 비율			5	2

실시예 5에서 기술한 것과 유사한 방법을 사용하여 제5표에 기재한 성분들로부터 양호한 성형성을 갖는 수분 함량 15%로 조정된 수용성 및 가식성 열가소성 조성을 얻었다.

각각의 성형 조성물은 실시예 1에서 사용한 방법에 의해 성형할 수 있으며 생성되는 성형품은 실시예1과 거의 동일한 실행 특성을 가졌다. 특히, 15%의 수분을 함유하는 압축필름 및 시이트는 고상대습도 80% 이상에서 블록킹 내성이 우수한 특징이 있었다.

[실시예 14~17]

[표 6]

	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
고-아밀로오스코운스타치 (아밀로오스함량 53%), 비율	40	40	40	40
카제인-나트륨, 비율	40	40	30	40
글리세롤, 비율	40	40	40	40
락시던, 비율	2	2	2	2
필절분(아밀로오스함량, 25%), 비율	20	—	—	—
변환 α -전분, 비율	—	20	20	—
덱스트린, 비율	—	—	—	20
바이효모, 비율	—	—	10	—
수크로오스 모노스테아레이트, 비율	—	—	2	—
물, 비율	40	40	40	40

실시예 7에서 기술한 것과 유사한 방법을 사용하여 제6표에 기재한 성분들로부터 양호한 성형을 갖는 수분함량 25%의 수용성 및 가식성 열가소성 조성물을 얻었다. 각각의 조성물을 실시예 5에서 기술한 것들과 유사한 조건으로 압출시켜 실시예 1에서 얻은 것들과 비교할 만한 실행특성을 갖는 수분함량 15~20%의 필름 및 시이트를 얻었다. 이들 압출필름은 투명성이 우수하며 시이팅은 열성형에 적합하다. 실시예 1에서 기술한 것들과 유사한 조건하에서 사출성형시켜 특히 투명성이 우수한 사출성형품을 얻었다.

[실시예 18-19]

[표 7]

	실시예 18	실시예 19
고-아밀로오스코운스타치 (아밀로오스함량, 70%), 비율	55	55
저-아밀로오스코운스타치 (아밀로오스함량, 5%)비율	10	—
덱스트린, 비율	—	5
스타치포스페이트, 비율	—	5
카제인-칼륨, 비율	—	10
젤라틴-나트륨, 비율	25	25
효모, 나트륨염, 비율	10	—
글리세롤, 비율	60	40
만니톨, 비율	—	20
수크로오스모노스테아레이트, 비율	—	2
글리세롤모노스테아레이트, 비율	—	2
락시던, 비율	10	—
나트륨셀룰로오스글리콜레이트, 비율	5	5

실시예 5에서 기술한 것과 동일한 방법으로 제7표에 기재한 성분들로부터 수분 함량 35%의 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 얻었다. 이 조성물들을 실시예 1에서 사용한 성형 조건하에 성형하여 실시예 1에서 얻은 것들과 비교할 만한 양호한 외관만 실행 특성을 갖는 여러가지의 성형품을 얻었으나 예외로 실시예 1의 조성물과 비교하여 실시예 18 및 19의 조성물은 성형성이 약간 좋지 않아 연속적 성형 조작이 약간 방해되었고, 특히 고속 압출 과정에서 그러했으며 종종 동요가 일어나 압출물의 두께 변동을 가져왔다.

[실시예 20~23]

[표 8]

	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23
α-형고-아밀로오스코운스타치 (아밀로오스함량, 50%), 비율	50	50	30	30
카제인-나트륨, 비율	50	40	40	50
글리세롤, 비율	30	30	30	30
레시틴, 비율	10	10	10	10
타피오카 스타치, 비율				20
점착성코운스타치(아밀로오스함량 0%), 비율			20	
분취시킨 감자전분(아밀로오스함량 100%), 비율		20		
젤라틴-나트륨, 비율			10	
효크, 비율		10		
에틸렌글리콜, 비율		10		10
수소화전분시럽, 비율			5	
수크로오스테이스테아레이트, 비율	1			
글리세롤트리카우레이트, 비율		1		
펙틴, 비율		2		2

실시예 1에서 기술한 것과 동일한 방법으로, 제8표에 기재한 성분들로부터 양호한 성형성을 갖는 수분함량 25%의 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 얻었다. 이들 조성물을 실시예 1 및 5에 기술한 성형 조건으로 성형하여 특히 투명성이 우수한 여러가지의 성형품들을 얻었다. 수분함량을 12%로 조정했고, 두께 60μ를 갖는 압축 필름의 물성들을 제9표에 나타내었다.

[표9]

실시예 20에서 얻은 압축필름의 실행특성(두께 60μ, 상대습도 45%)

함수량, %	12
인장강도, kg/cm ²	1.8
탄성의 장력율, kg/mm ²	25
연신율, %	70
10°C에서 수용성, 초	경지 : 15-20 교탄 : 12-17

실시예 21내지 23에서 얻은 압축필름은 또한 투명성, 냉수중의 용해도 및 가소성이 우수하였다.

[실시예 24~25]

[표 10]

	실시예 24	실시예 25
α-형 감자전분(아밀로오스함량 20%), 비율	18	18
고-아밀로오스코운스타치에틸에테르(아밀로오스함량, 20%), 비율	2	—
고-아밀로오스코운스타치포스페이트(아밀로오스함량, 60%), 비율	—	2
젤라틴-나트륨, 비율	80	80
글리세롤, 비율	20	—
프로필렌글리콜, 비율	—	10
솔비틴, 비율	—	10
만니트모노라우레이트, 비율	5	10
말티톨모노스테아레이트, 비율	—	5
폴루란, 비율	2	—

실시에 1에서 기술한 것과 동일한 방법으로 제10표에 기재한 성분들로부터 양호한 성형성을 갖는 수분함량 40%의 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 얻었다. 이들 조성물을 실시예 1 및 5에 기술한 성형 조건으로 성형하여 실시예 20에서 얻은 성형품과 비교할 만한 실행특성을 갖는 여러가지의 성형품을 얻었다.

[실시에 26~28]

[표 11]

	실시에 26	실시에 27	실시에 28
타피오카스타치(아밀로오스함량 30%), 비율	23	15	15
α-형 타피오카스타치, 비율	—	8	—
덱스트린, 비율	—	—	4
카르복시메틸스타치, 비율	—	—	4
카제인-나트륨, 비율	77	77	77
글리세롤, 비율	50	30	50
만니톨, 비율	—	20	—
펙시틴, 비율	5	5	5
물, 비율	30	30	30

실시에 7에 기술한 것과 유사한 방법으로 제11표에 기재한 성분들로부터 양호한 성형성을 갖는 수분함량 23%의 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 얻었다. 이들 성형 조성물을 실시예 1 및 5에 기술한 조건으로 성형하여 실시예 1에서 얻은 성형품들과 비교할 만한 외관과 실행 특성을 갖는 여러가지의 성형품들을 얻었다.

[실시에 29]

실시에 1의 방법에 의해, 실시예 2와 동일하게 배합한 성분들의 혼합물로부터 수분함량 28%의 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 얻었으나 예외로 여러가지 카제인 분말 40비율과 수산화나트륨 20%수용액 8비율을 카제인-나트륨 분말 40비율 대신에 사용했다. 이와 같이 얻어진 성형 조성물은 실시예 2에서 얻은 성형 조성물의 것들과 비교할 만한 특성을 가졌다. 유사한 배합 변경을 실시예 3 및 4의 배합물에 적용했을 때에, 생성되는 성형 조성물의 특성들은 원래의 배합 조성물의 것들과 크게 다르지 않았다.

[실시에 30]

실시에 5와 동일한 방법으로 수분함량 15%의 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물을 얻었으나, 예외로 여기에서 카제인-나트륨 40비율과 젤라틴-나트륨 20비율 대신에 카제인 40비율, 젤라틴 20비율, 수산화나트륨 20% 수용액 10비율 및 수산화칼슘 20%분산 수용액 5비율을 사용하였다.

이와 같이 얻은 성형 조성물은 실시예 5에서 얻은 성형 조성물들과 비교할 만한 특성을 가졌다. 유사한 배합 변경을 실시예 19 및 22의 배합물에 적용했을 때에 생성되는 성형 조성물의 특성은 원래의 배합 조성물의 것들과 크게 다르지 않았다.

[실시에 31]

실시에 7과 동일한 방법으로 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물(수분함량 28%)을 얻었으나, 예외로 여기에서 카제인-나트륨 70비율 대신에 카제인 65비율 및 수산화칼슘 및 탄산칼슘과의 20%혼합물(중량비 1:1)을 함유하는 수용액 27비율을 사용하였다. 이와 같이 얻은 성형 조성물은 실시예 7에서 얻은 성형 조성물의 것들과 비교할 만한 특성들을 나타내었다. 유사한 배합변경을 실시예 8 및 9의 배합물에 적용했을 때에, 생성되는 성형 조성물의 특성을 원래의 배합 조성물의 것들과 크게 다르지 않았다.

[실시에 32]

실시에 20과 동일한 방법으로 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물(수분함량)을 얻었으나 예외로 여기에서 카제인-나트륨 50비율 대신에 카제인 49비율과 탄산나트륨 20%수용액 15비율을 사용하였다. 이와 같이 얻은 성형 조성물은 실시예 20에서 얻은 성형 조성물의 것들과 비교할 만한 특성들을 가졌다. 유사한 배합 변경을 실시예 23의 배합물에 적용했을 때에 생성되는 성형 조성물의 특성은 원래의 배합 조성물의 것들과 크게 다르지 않았다.

[실시에 33]

실시에 24와 동일한 방법으로 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물(수분함량 35%)을 얻었으나 예외로 여기에서 젤라틴-나트륨 80비율 대신 젤라틴 80비율 및 수산화나트륨 20%수용액 10비율을 사용하였다. 이와 같이 얻은 성형 조성물은 실시예 24에서 얻은 조성물의 것들과 비교할 만한 특성들을 가졌다. 유사한 배합 변경을 실시예 25의 배합물에 적용하였을 때에 생성되는 성형 조성물의 특성은 원래의 배합 조성물의 것들과 크게 다르지 않았다.

[실시에 34]

실시에 26과 동일한 방법으로 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물(수분함량 23%)을 얻었으나 예외로

여기에서 카제인-나트륨 7비율 대신에 카제인 7비율 및 수산화나트륨 20%수용액 15비율을 사용하였다. 이와 같이 얻은 성형 조성물은 실시예 26에서 얻은 조성물의 것들과 비교할 만한 특성을 가졌다.

[실시예 35]

실시예 1에서 얻은 압축 필름을 실온에서 3분 동안 자외선방사에 노출시켰다. 노출 필름을 시험하여, 당황색으로의 변화 독특한 냄새의 발산 및 수용성의 현저한 감소 현상을 알았다(제12표 참조).

[표 12] 수용해성의 변화

물의 온도, °C	노출 전	노출 후
0	6~15분	평운하지만 불용성으로 남음
50	3초>	5초>

이들 현상은 실시예 1~34의 전압출 필름에 대해서는 정도의 차이는 있지만 흔한 현상이다. 전술한 유의한 현상을 이용하여 수용성 압출 필름의 내수성을 내수성을 어느 정도 증대시킬 수 있다. 자외선 방사는 열응착성과 기타의 물성들에 있어서 조립성의 아무런 변화를 주지 않으며, 이와 같은 처리에 의해 용해되지 않는 압출 필름은 마아가린, "미소"(된장)등과 같은 함수 식품류의 포장에 유용하다.

[실시예 36]

실시예 5와 동일한 방법으로 수용성 가식성 열가소성 성형 조성물(수분함량 20%)을 얻었으나 예외로 이 배합물에 식염 10비율을 첨가하였다. 생성되는 조성물은 성형품의 성형성, 외관 및 물성에 있어서 심한 변화가 일어나지 않았으나 예외적으로 저온에서의 수용성이 제13표에 나타낸 바와 같이 현저하게 감소하였다.

[표 13] 수용해성의 변화

물의 온도, °C	실시예 5	실시예 36
0	350~750초	평운되었으나 불용성임
20	15~23초	45~80초
40	2~7초	3~10초

이와 같은 경향은 실시예 1~28에 기재한 전 배합물에 대해서도 일반적임을 발견하였다. 이와 같은 현상은 식염을 염화칼륨, 인산칼륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 탄산나트륨, 수산화칼슘 및 염화칼슘으로 치환했을 때에도 거의 동일한 효과가 발견되었다.

[실시예 37]

실시예 7과 동일한 방법으로 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물(수분함량 22%)을 얻었으나, 예외로 이 배합물에 젖산 5비율을 첨가하였다. 생성되는 조성물은 성형품의 성형성, 외관 및 물성들에 있어서 아무런 변화를 나타내지 않았으나 예외로 저온에서의 수용성이 제14표에 나타낸 바와 같이 현저하게 감소하였다.

[표 14] 수용해성의 변화

물의 온도, °C	실시예 7	실시예 37
0	300~500초	평운되었으나 불용성임
20	30~45초	50~90초
40	3~8초	4~15초

이와같은 현상은 실시예 1~34에 기재한 전 배합물에 대해서 일반적인 경향이였다. 이와 같은 현상은 젖산을 능금산, 구연산, 주석산, 초산 및 부티르산으로 대체하였을 때에도 실질적으로 동일한 효과가 관찰되었다.

[실시예 38]

실시예 7에 기술된 방법에 따라 과립형의 수용성 및 가식성 열가소성 성형 조성물(수분함량 20%)을 실시예 20과 동일하게 배합한 성분들의 혼합물로부터 얻었으나 예외로 이 배합물에 인산나트륨 3비율과 구연산 1비율을 추가로 가하였다. 생성되는 조성물은 성형품의 성형성, 외관 및 물성들에 있어서 아무런 변화를 나타내지 않았으나 예외로 10°C이하의 냉각에서 성형품은 비록 평운되었지만 불용성이였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1종 이상의 가식성의 비변성 전분질, 1종 이상의 가식성 천연 농축 단백질, 이 단백질의 염을 형성하기 위한 나트륨, 칼륨 및 칼슘의 수산화물, 탄산염 및 중탄산염 중에서 선택한 1종 이상의 무기 알칼리 수

성 분산액, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 소르비톨, 소르비탄, 만니톨, 말티톨, 수소화 전분 시럽 및 수크로오스 중에서 선정한 1종 이상의 가식성 유기 저분자량 가소제 및 이 가소제 중의 가식성 다가 알코올과 탄소 원자수가 10개 이상인 가식성 고급 지방산과의 모노-,디-및 트리-에스테르, 이 에스테르의 인산 유도체 및 레시틴중에서 선정한 1종 이상의 윤활제로 된 혼합물을 50℃이상의 온도에서 가열 혼연하여서 상기 전분질의 아밀로스 함량은 최소한 50중량%, 상기 전분질 대 상기 단백질염의 중량비가 30/70내지 70/30, 상기 유기 저분자량 가소제와 윤활제의 양이 상기 전분질과 단백질염의 총 100중량부당 각각 20내지 60중량부 및 1내지 11중량부이고, 상기 1종 이상의 무기 알칼리의 수성 분산액의 양은 상기 단백질을 실질적으로 중화시키는 데 충분한 양인 혼합물을 얻고 여기에 물을 조금씩 더 첨가한 다음, 상기 혼합물을 조립(造粒)하고 그의 수분 함량을 10내지 40중량%로 조정하는 것이 특징인 수용성이고 가식성인 열경화성 입상(粒狀) 성형 조성물의 제조방법.