



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월19일

(11) 등록번호 10-1501745

(24) 등록일자 2015년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08B 37/00 (2006.01) C08L 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7019932(분할)

(22) 출원일자(국제) 2009년03월13일

심사청구일자 2014년01월21일

(85) 번역문제출일자 2013년07월26일

(65) 공개번호 10-2013-0100012

(43) 공개일자 2013년09월06일

(62) 원출원 특허 10-2010-7020809

원출원일자(국제) 2009년03월13일

심사청구일자 2012년11월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/037047

(87) 국제공개번호 WO 2009/114749

국제공개일자 2009년09월17일

(30) 우선권주장

12/403,097 2009년03월12일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

US20050070702 A1

US20070281065 A1

전체 청구항 수 : 총 20 항

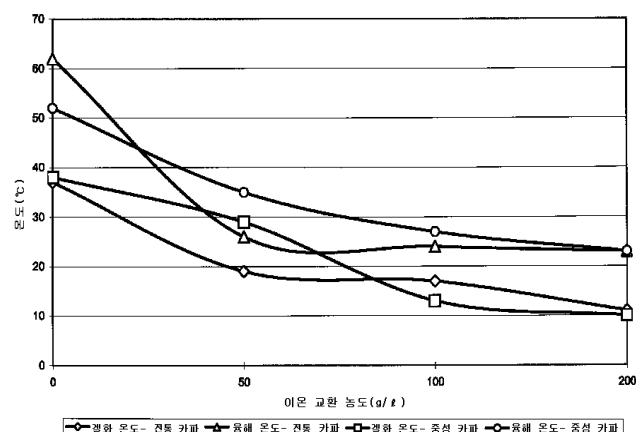
심사관 : 정세준

(54) 발명의 명칭 이온 교환 방식에 의해 변성된 카라기닌

(57) 요약

본 발명의 조성물은 이온 교환된 카라기닌을 함유한다. 카라기닌은 전통적으로 추출된 또는 중성으로 추출된 아이오타 또는 카파 카라기닌일 수 있다. 이온 교환된 카라기닌은, 그의 비-이온 교환된 대응물에 비해서, 저감된 겔화 양이온 함량, 저감된 겔화 온도 및 저감된 용융 온도를 포함한다. 이온 교환된 카라기닌은 다른 카라기닌과 혼합되어 고유의 겔화 온도 및 용융 온도를 지니는 카라기닌 생성물을 형성할 수 있다. 본 발명은 또한 이온 교환된 카라기닌 조성물의 제조방법도 개시하고 있다.

대표도



(30) 우선권주장

61/207,856	2008년03월14일	미국(US)
61/207,857	2008년03월14일	미국(US)
61/207,858	2008년03월14일	미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

아이오타 카라기닌 생성물을 제조하는 방법으로서,

- (a) 제1 겔화 온도 및 제1 용융 온도를 지니는 제1 아이오타 카라기닌 추출물을 제공하는 단계;
- (b) 상기 제1 겔화 온도와는 다른 제2 겔화 온도를 지니고 상기 제1 용융 온도와는 다른 제2 용융 온도를 지니는 이온 교환된 아이오타 카라기닌 추출물을 제공하는 단계; 및
- (c) 상기 아이오타 카라기닌 추출물과 상기 이온 교환된 아이오타 카라기닌 추출물을 혼합하여, 상기 제1 및 제2 겔화 온도 사이에 있는 제3 겔화 온도와 상기 제1 및 제2 용융 온도 사이에 있는 제3 용융 온도를 지니는 상기 아이오타 카라기닌 생성물을 형성하는 단계를 포함하는, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온 교환된 아이오타 카라기닌 추출물을 제공하는 단계는

- (a) 제2 아이오타 카라기닌 추출물을 제공하는 단계; 및
- (b) 상기 제2 아이오타 카라기닌 추출물을 산성 양이온계 이온 교환 물질과 접촉시키고 상기 제2 아이오타 카라기닌 추출물의 양이온 함량을 저감시켜 상기 이온 교환된 아이오타 카라기닌 추출물을 생성시키는 단계를 포함하는 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계는 70℃의 온도에서 행하는 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계는 5분 내지 1000분 범위의 시간 기간 동안 수행되는 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제3 겔화 온도는 18℃ 내지 40℃이고, 상기 제3 용융 온도는 27℃ 내지 47℃인 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 이온 교환된 아이오타 카라기닌 추출물은 전통적으로 추출된 아이오타 카라기닌이고, 상기 아이오타 카라기닌 생성물은

카라기닌 1g당 30mg의 칼륨 함량;

카라기닌 1g당 10mg의 칼슘 함량; 및

카라기닌 1g당 2.5mg 미만의 마그네슘 함량을 포함하는 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 아이오타 카라기닌 생성물은 카라기닌 1g당 45mg의 나트륨 함량을 포함하는 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제3 겔화 온도는 5℃ 내지 25℃이고, 상기 제3 용융 온도는 17℃ 내지 38℃인 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 이온 교환된 아이오타 카라기닌 추출물은 중성 추출된 아이오타 카라기닌(neutrally extracted iota carrageenan)이고, 상기 아이오타 카라기닌 생성물은

카라기닌 1g당 30mg 내지 35mg의 칼륨 함량;

카라기닌 1g당 5mg의 칼슘 함량; 및

카라기닌 1g당 5mg의 마그네슘 함량을 포함하는 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 아이오타 카라기닌 생성물은 카라기닌 1g당 45mg의 나트륨 함량을 포함하는 것인, 아이오타 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 11

카파 카라기닌 생성물을 제조하는 방법으로서,

(a) 제1 겔화 온도 및 제1 용융 온도를 지니는 제1 카파 카라기닌 추출물을 제공하는 단계;

(b) 상기 제1 겔화 온도와는 다른 제2 겔화 온도를 지니고 상기 제1 용융 온도와는 다른 제2 용융 온도를 지니는 이온 교환된 카파 카라기닌 추출물을 제공하는 단계; 및

(c) 상기 카파 카라기닌 추출물과 상기 이온 교환된 카파 카라기닌 추출물을 혼합하여, 상기 제1 및 제2 겔화 온도 사이에 있는 제3 겔화 온도와 상기 제1 및 제2 용융 온도 사이에 있는 제3 용융 온도를 지니는 상기 카파 카라기닌 생성물을 형성하는 단계를 포함하는, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 이온 교환된 카파 카라기닌 추출물을 제공하는 단계는

(a) 제2 카파 카라기닌 추출물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 제2 카파 카라기닌 추출물을 산성 양이온계 이온 교환 물질과 접촉시키고 상기 제2 카파 카라기닌 추출물의 양이온 함량을 저감시켜 상기 이온 교환된 카파 카라기닌 추출물을 생성시키는 단계를 포함하는 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계는 70℃의 온도에서 행하는 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계는 5분 내지 1000분 범위의 시간 기간 동안 수행되는 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 제3 겔화 온도는 10℃ 내지 37℃이고, 상기 제3 용융 온도는 23℃ 내지 63℃인 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 이온 교환된 카파 카라기닌 추출물은 전통적으로 추출된 카파 카라기닌이고, 상기 카파 카라기닌 생성물은

카라기닌 1g당 30mg의 칼륨 함량;

카라기닌 1g당 10mg의 칼슘 함량; 및

카라기닌 1g당 2.5mg 미만의 마그네슘 함량을 포함하는 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 카파 카라기닌 생성물은 카라기닌 1g당 30mg의 나트륨 함량을 포함하는 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 상기 제3 겔화 온도는 10℃ 내지 38℃이고, 상기 제3 용융 온도는 23℃ 내지 53℃인 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 이온 교환된 카파 카라기닌 추출물은 중성 추출된 카파 카라기닌이고, 상기 카파 카라기닌 생성물은

카라기닌 1g당 35mg 내지 30mg의 칼슘 함량;

카라기닌 1g당 5mg 미만의 칼슘 함량; 및

카라기닌 1g당 5mg 미만의 마그네슘 함량을 포함하는 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 카파 카라기닌 생성물은 카라기닌 1g당 25mg 내지 30mg의 나트륨 함량을 포함하는 것인, 카파 카라기닌 생성물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 출원은 미국 가출원 제61/207,856호(출원일: 2008년 3월 14일, 발명의 명칭: "Ion Exchange Resin Process for Use with Carrageenan"), 미국 가출원 제61/207,858호(출원일: 2008년 3월 14일, 발명의 명칭: "Kappa Carrageenan Products and Methods for Making") 및 미국 가출원 제61/207,857호(출원일: 2008년 3월 14일, 발명의 명칭: "Carrageenan Process and Apparatus")의 우선권의 이득을 주장하며, 이들 기초 출원의 내용은 그들의 전문이 참조로 본 명세서에 포함된다.

[0002]

본 발명은 카라기닌(혹은 카라게닌)(carrageenan) 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 겔화 양이온이 저감된 아이오타(iota) 또는 카파(kappa) 카라기닌 조성물 및 카라기닌 추출물 내의 겔화 양이온을 저감시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003]

카라기닌의 제조는 썰물 때 갈퀴를 이용하거나 해변으로 밀려나진 해조류를 채집함으로써 콘드루스 크리스푸스(*chondrus crispus*)의 홍조류 종들의 식물이 최초로 수확됐던 아일랜드로 거슬러 올라갈 수 있다. 수확 후에, 이 해조류는 전형적으로 세척, 일광탈색, 건조되고, 우유와 함께 끓여서 푸딩을 형성하였다. 이 해조류는 "아이리시 모스"(Irish Moss)라는 별칭이 붙어졌고, 대부분의 유럽에 친숙해진 후에, 19세기 아이리시 이민자들이 미국에 이어 캐나다까지 운반해갔다.

[0004]

오늘날, 이 해조류 푸딩은 주로 아일랜드의 문화적 역사로 국한되어졌지만, 맥주(150년 이상 청정제(fining)로서 사용됨)를 포함하여 가공육 및 디저트 및 우유 음료와 같은 식품; 경구용 겔 캡과 같은 약학적 조제물; 치약 및 피부 관리제와 같은 개인 관리제품; 및 에어 청정 겔 및 세척 겔과 같은 가정용품까지의 다양한 응용에서 유용한 카라기닌은 수계 내에서의 겔 형성 시 기능성 식품 첨가제로서의 그의 유효성 때문에 더욱 중요해졌다.

[0005]

현대의 카라기닌 추출 및 제조 방법은 지난 50년간 비약적으로 발전하였다. 아마도 오늘날 가장 중요한 것은, 야생에서 자란 해조류에서 채집되는 대신에, 카파피쿠스 코토니(*Kappaphycus cottonii*)(카파피쿠스 알바레지(*Kappaphycus alvarezii*)), 유케마 스피노쑼(*Euchema spinosum*)(유케마 텐티쿨라툼(*Euchema denticulatum*), 및 전술한 콘드루스 크리스푸스와 같은 카라기닌 함유 식물들이 더욱 보편적으로 나일론 줄을 따라 파종되고, 특히 지중해 일부 및 대부분의 인도해 곳곳 및 아시아 태평양 해안선을 따라서 대량 수경 재배 양식 작업으로 수확된다는 점이다. 19세기 방법과 동일하게, 현대의 방법에서도, 추가적인 처리 이전에, 해조류 원료는 불순물을 제거하기 위해 우선 수중에서 완전히 세척된 후에 건조된다. 그리고, 스텔리(Stanley) 외의 미국 특허 제 3,094,517호(이 특허의 내용은 참조로써 본원에 포함됨)에 기술된 바와 같이, 카라기닌은 세척된 해조류에서 추

출되는 한편 이와 동시에 낮은 농도의 알칼리염의 첨가에 의해 약 알칼리성(즉, 용액의 pH가 이르면 9 내지 10의 범위까지 상승함)을 띄는 용액 내에 해조를 배치함으로써 알칼리 변성이 되고, 이후 이 용액은 대략 20분에서 2시간까지의 시간 동안에 80℃ 내외의 온도까지 가열된다.

[0006]

카라기닌이 겔화되고 용융되는 온도는, 특히 칼륨(K) 이온 및 칼슘(Ca) 이온과 같은 겔화 양이온의 농도를 포함한 각종 인자에 의존한다. 일반적으로, 겔화 양이온의 농도가 높을수록, 카라기닌의 겔화 온도 및 용융 온도가 높다. 이들 양이온은 카라기닌이 겔화제로서 첨가되는 조성물로부터뿐만 아니라, 카라기닌 자체로부터도 유입될 수 있다.

[0007]

비교적 높은 겔화 양이온 농도의 카라기닌 생성물은 상대적으로 고온 처리를 필요로 한다. 일반적으로, 처리 시간을 단축하고, 저가이며, 카라기닌이 함유된 조성물의 제조에 악영향을 미치지 않기 때문에, 저온 처리가 바람직하다. 저온 처리는, 고온이 식품에 포함된 기재 식료품을 손상시킬 수 있는 식품 조성물에 있어서 특히 중요하다.

[0008]

카라기닌 함유 해조류를 알칼리 변성하는 것은, 생성되는 카라기닌 산물 내의 겔화 양이온 농도를 감소시키는 바람직한 결과를 지니지만, 해조류 내의 카라기닌을 분해(그리하여 손상)시키지 않도록 비교적 저농도의 알칼리만 사용될 수 있기 때문에, 겔화 양이온 레벨이 저감될 수 있는 정도는 한정되어 있다. 결국, 겔화 양이온 농도가 감소함에도 불구하고, 겔화 양이온 농도는 높게 유지된다.

[0009]

예를 들어, 알칼리 변성 방법이 사용되지 않을 경우(즉, 중성 추출 공정에서), 아이오타 또는 카파 카라기닌 내의 전형적인 양이온 농도 레벨은 다음과 같다:

	아이오타	카파
칼륨	약 4%	약 4%
칼슘	약 0.6%	약 0.4%
마그네슘	약 0.7%	약 0.5%
나트륨	약 3%	약 2%

[0010]

[0011]

수산화칼슘을 알칼리 변성제로 사용하는 미국 특허 제3,094,517호 등에서 알칼리 변성 단계가 그의 겔화 양이온 농도를 감소시키기 위해서 사용된 경우(즉, 전통적인 추출 공정에서), 얻어지는 아이오타 또는 카파 카라기닌 내의 양이온 농도 레벨은 다음과 같다:

	아이오타	카파
칼륨	약 5%	약 5%
칼슘	약 3%	약 2%
마그네슘	약 0.1%	약 0.01%
나트륨	약 2%	약 1%

[0012]

[0013]

위의 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 미국 특허 제3,094,517호 공보에서 교시된 알칼리 변성 단계는 마그네슘 및 나트륨 이온의 레벨을 상당히 감소시켰지만, 칼륨과 칼슘과 같은 여타 겔화 양이온은 감소시키지 않았다.

[0014]

이에 대해서, 미국 특허 제6,063,915호 공보에 기재된 바와 같이 수산화나트륨 또는 중탄산나트륨과 같은 다른 알칼리가 사용된 경우, 아이오타 카라기닌 내의 전형적인 양이온 레벨은 다음과 같다:

칼륨	약 5%
칼슘	약 0.05%
마그네슘	약 0.01%
나트륨	약 5%

[0015]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 앞서 기술된 것에 비추어 볼 때, 당업계에서는 카라기닌을 분해시키거나 또는 다른 방식으로 손상시키는 일없이 겔화 양이온의 농도를 감소시켜서 겔화 온도 및 용융 온도를 낮추기 위한 방법이 요구된다. 추가로, 제조자가 제조방법에 의해 생산된 카라기닌 물질의 용융 및 겔화 온도를 정밀하게 제어할 수 있게 하는 방법이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0017] 일 실시형태에 따르면, 조성물은 이온 교환 처리가 실시된 아이오타 카라기닌을 함유한다. 해당 이온 교환된 아이오타 카라기닌은 카라기닌 1g당 약 6mg 내지 약 35mg의 칼륨 함량; 카라기닌 1g당 약 13mg 미만의 칼슘 함량; 그리고 카라기닌 1g당 약 5mg 미만의 마그네슘 함량을 포함한다.

[0018] 다른 실시형태에 따르면, 조성물은 이온 교환 처리가 실시된 전통적으로 추출된 카파 카라기닌을 포함한다. 해당 이온 교환된 카파 카라기닌은 카라기닌 1g당 약 5mg 내지 약 30mg의 칼륨 함량; 카라기닌 1g당 약 7mg 미만의 칼슘 함량; 그리고 카라기닌 1g당 약 0.2mg 미만의 마그네슘 함량을 포함한다.

[0019] 또 다른 실시형태에 따르면, 조성물은 이온 교환 처리가 실시된 중성적으로 추출된 카파 카라기닌을 포함한다. 해당 이온 교환된 카파 카라기닌은 카라기닌 1g당 약 4mg 내지 약 30mg의 칼륨 함량; 카라기닌 1g당 약 3mg 미만의 칼슘 함량; 그리고 카라기닌 1g당 약 3mg 미만의 마그네슘 함량을 포함한다.

[0020] 다른 실시형태에 따르면, 이온 교환된 카라기닌은 개인 관리 제품, 식품, 가정용품, 또는 약품에 사용될 수 있다.

[0021] 또 다른 실시형태에 따르면, 이온 교환된 카라기닌 조성물을 제조하기 위한 방법은 다음 단계들을 포함한다: (a) 수성 처리 용액을 이용하여 카라기닌 출발 물질을 추출하여 아이오타 또는 카파 카라기닌 추출물을 형성하는 단계; 및 (b) 얻어진 카라기닌 추출물을 산성 양이온계 이온 교환 물질과 접촉시켜, 해당 카라기닌 추출물의 양이온 함량을 저감시켜서 이온 교환된 카라기닌 추출물을 생성하는 단계.

[0022] 다른 실시형태에 따르면, 이온 교환 카라기닌 조성물을 제조하기 위한 방법은 다음 단계들을 포함한다: (a) 제1 겔화 온도 및 제1 용융 온도를 지닌 제1 카라기닌 추출물을 제공하는 단계; (b) 상기 제1 겔화 온도와는 다른 제2 겔화 온도 및 상기 제1 용융 온도와는 다른 제2 용융 온도를 지닌 이온 교환된 제2 카라기닌을 제공하는 단계; 및 (c) 상기 제1 카라기닌 추출물과 상기 이온 교환된 제2 카라기닌 추출물을 혼합하여, 상기 제1 겔화 온도와 상기 제2 겔화 온도 사이에 있는 제3 겔화 온도 및 상기 제1 용융 온도와 상기 제2 용융 온도 사이에 있는 제3 용융 온도를 지닌 제3 카라기닌 생성물을 형성하는 단계.

도면의 간단한 설명

[0023] 앞서 기술된 발명의 내용과 이하의 본 발명의 바람직한 실시형태의 구체적인 기술은 첨부된 도면들과 관련하여 읽을 때 더욱 잘 이해될 것이다. 본 발명을 기재하는 목적을 위해서 현재의 바람직한 실시형태가 도면에 도시된다. 하지만, 본 발명은 도시된 정확한 순차 및 방식으로 제한되지 않는 것임을 이해할 필요가 있다.

도 1은 카파 카라기닌의 겔화 온도 및 용융 온도에 대한 이온 교환 물질 농도의 효과를 도시한 그래프;

도 2는 전통적인 카파 카라기닌의 양이온 함량에 대한 이온 교환 물질 농도의 효과를 도시한 그래프;

도 3은 중성 카파 카라기닌의 양이온 함량에 대한 이온 교환 물질 농도의 효과를 도시한 그래프;

도 4는 비-이온 교환된(non-ion exchanged) 카파 카라기닌 추출물과 추출물 1ℓ 당 이온 교환 물질 100g을 사용하여 이온 교환된 카파 카라기닌 추출물의 1:1 혼합물의 겔화 온도 및 용융 온도를 도시한 그래프;

도 5는 전통적으로 이온 교환된 카파 카라기닌과 전통적으로 비-이온 교환된 카파 카라기닌의 1:1 혼합물의 양이온 함량을 도시한 그래프;

도 6은 중성 추출된 비-이온 교환된 카파 카라기닌과 중성 이온 교환된 카파 카라기닌의 1:1 혼합물의 양이온 함량을 도시한 그래프;

도 7은 아이오타 카라기닌의 겔화 온도 및 용융 온도에 대한 이온 교환 물질 농도의 효과를 도시한 그래프;

도 8은 전통적인 아이오타 카라기닌의 양이온 함량에 대한 이온 교환 물질 농도의 효과를 도시한 그래프;

도 9는 중성 아이오타 카라기닌의 양이온 함량에 대한 이온 교환 물질의 농도의 효과를 도시한 그래프;

도 10은 비-이온 교환된 아이오타 카라기닌과 추출물 1ℓ 당 이온 교환 물질 100g을 사용하여 이온 교환된 아이

오타 카라기닌의 혼합물의 겔화 온도 및 용융 온도를 도시한 그래프;

도 11은 전통적인 비-이온 교환된 아이오타 카라기닌과 전통적으로 이온 교환된 아이오타 카라기닌의 1:1 혼합물의 양이온 함량을 도시한 그래프;

도 12는 중성 추출된 비-이온 교환된 아이오타 카라기닌 및 중성 추출된 이온 교환된 아이오타 카라기닌의 양이온 함량을 도시한 그래프;

도 13은 예시적인 실시형태에 따라서 이온 교환된 카라기닌 혼합물을 만들기 위한 예시적인 방법을 도시한 도면;

도 14는 전통적인 아이오타 카라기닌 혼합물의 겔화 온도 및 용융 온도를 도시한 그래프;

도 15는 비-이온 교환된 전통적인 아이오타 카라기닌 생성물과 이온 교환된 전통적인 아이오타 카라기닌 생성물의 건조 혼합물의 겔화 온도 및 용융 온도를 도시한 그래프;

도 16은 카파 카라기닌 시스템 내의 양이온 레벨에 대한 석출 알코올 농도 및 이온 교환 수지 농도의 효과를 도시한 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 명세서에 사용된 부, 백분율 및 비율은 별도로 명시된 경우를 제외하고 모두 중량으로 표현되었다. 본 명세서에 인용된 모든 문헌은 참조로서 본원에 포함된다.
- [0025] "알칼리"란 브뢴스테드-로리(Bronsted-Lowry) 정의에 따른 염기를 일컫는데, 즉 알칼리는 양성자 이동 반응에서 양성자를 받는 분자 또는 이온을 의미한다.
- [0026] "용액"이란 제한의 의도 없이, 예를 들어, 이질 혼합물, 현탁물, 혼합물, 졸, 겔, 분산체, 또는 유탁액의 형태의 2종 이상 물질의 임의의 조합물을 의미한다.
- [0027] "전통적인"(traditional), "전통적으로 추출된"(traditionally extracted) 또는 "전통적으로 처리된"(traditionally treated) 카라기닌이란 처리 동안 상승된 온도에서 알칼리 용액과의 접촉에 의한 알칼리 변성이 실시된 카라기닌을 의미한다.
- [0028] "중성"(neutral), "중성 추출된"(neutral extracted) 또는 "중성적으로 처리된"(neutrally treated) 카라기닌이란 처리 동안 알칼리 용액과 접촉되지 않은 카라기닌을 의미한다.
- [0029] 본문에 기술된 각종 예시적인 실시형태는 카라기닌 생성물, 더 구체적으로는 아이오타 및 카파 카라기닌에 관한 것이다. 카라기닌은 좀 더 구체적으로는 통칭 반복 갈락토스(generic repeating galactose) 및 3,6-안하이드로 갈락토스(3,6-anhydrogalactose) 잔류물 연쇄 b-(1-4) 및 a-(1-3)로서, 각각의 특징적인 4-연쇄 3,6-안하이드로-a-D-갈락토스(4-linked 3,6-anhydro-a-D-galactose) 및 3-연쇄-b-D-갈락토스-4-황산염(3-linked-b-D-galactose-4-sulphate) 기로 기술될 수 있다. 카파 카라기닌은 단일 황산염 기의 존재만으로 아이오타 카라기닌과 상이하다. 분자들은 자체를 평행한 삼중의 가닥을 가진 우선성 이중 나선(right-handed double helix)으로 배열하고, 이 점에서 재차 아이오타 및 카파 카라기닌은 유사하며, 카파 카라기닌은 약간 더욱 무질서한 나선을 형성한다. 나선은 황산염 기가 나선의 외부 쪽으로 돌출하고 있는 상태에서 단지 비치환된 0-2 및 0-6의 위치를 통한 사슬간 수소 결합(interchain hydrogen bond)에 의해서 안정화된다.
- [0030] 상기에 언급된 바와 같이, 겔화 양이온의 존재와 겔화 간에는 강한 상관관계가 있다. 이론에 의해 제한되는 일 없이, 겔은 카라기닌 내에서 Na, K, Rb, Cs, NH₄, Ca²⁺ 등의 겔화(주로 1가) 양이온뿐만 아니라, 가닥의 좌우 상호작용을 용이하게 하여 3차원 겔 네트워크를 형성하는 칼슘 원자 등과 같은 몇몇 2가 양이온을 통해서 형성된다고 여겨진다. 고온에서 랜덤하게 배향된 나선으로서의 카라기닌으로부터 겔화된 네트워크로의 정확한 변환 기전은 몇몇 논쟁의 대상이다. 온도가 낮아질수록 카라기닌 분자의 랜덤한 나선들이 재결합하여 겔을 형성한다. 겔화의 하나의 모델에서, 겔은 카라기닌 분자의 이중나선으로의 형성에 의해 작성되고; 소정 형태의 카라기닌(예를 들어, 카파 카라기닌)에서, 이중 나선 결합체를 형성하고 궁극적으로 3차원의 규칙적 겔 망의 도메인(domain)을 형성하는 상기 겔화 양이온의 영향으로 인해서, 이들 이중나선은 자발적으로 나란히 결합할 수 있다. 대안적으로, 카라기닌 분자의 랜덤한 나선들의 냉각 시, 분자들은 이중 나선이 아닌 오직 단일 나선 구조만을 형성하고, 이들 단일 나선 구조는 나선의 굽은 곳에 포획된 겔화 양이온이 분자 간 결합을 촉진시키는 단일 나선들을 형성한다는 것이 제시되어 있다.

- [0031] 각종 예시적인 실시형태에 따르면, 카라기닌 성분을 제조하는 방법은 카라기닌 함유 해조류의 추출물을 이온 교환 수지와 접촉시켜 해당 카라기닌 내의 겔화 양이온의 양을 저감시키는 것을 포함한다. 예시적인 실시형태는 카파 및 아이오타 카라기닌에 특이적으로 관련되어있지만, 더 넓은 범위의 카라기닌 물질에도 적용될 수 있다.
- [0032] 예시적인 실시형태에 따르면, 카라기닌은 카라기닌 함유 물질로부터 추출될 수 있다. 카라기닌 함유 물질은, 예를 들어, 홍조류를 포함한다. 카라기닌은 공지된 기술 그리고 장치 개발될 기술에 따라서 카라기닌 함유 물질로부터 추출될 수 있다. 예를 들어, 카라기닌은 완전한 알칼리 변성 공정, 또는 부분적인 알칼리 변성 공정(즉, "전통적으로 추출된")에 추출될 수 있거나, 또는 해조류가 중성 조건 하에서 추출(즉, "중성적으로 처리")되는 것과 같이 알칼리 변성되지 않은 공정에서 추출될 수 있다. 알칼리 변성 및 부분 알칼리 변성 공정에서, 카라기닌은, 전형적으로는 수성 처리 용액으로서의 물에 용해되는, 수산화나트륨 및 그의 대응하는 탄산염 및 중탄산염에 의해 접촉된다. 물을 제외한 이와 같은 어떠한 처리 화합물도 중성 처리 공정에 적용되지 않는다. 추출을 위한 적합한 기술은 미국 특허 제3,094,517호, 제3,907,770호 공보 및 미국 특허 출원 제2008-0317927호 공개공보에 기술되어 있으며, 이들의 내용은 참조로 그 전문이 본문에 포함된다.
- [0033] 예시적인 실시형태에서, 상기 전통 처리 및 중성 처리 추출 공정에 의해 제공된 카라기닌 추출물은 다양한 레벨의 겔화 양이온을 함유한다. 겔화 양이온은, 예를 들어, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 및 나트륨을 포함한다. 예시적인 일 실시형태에서, 전통적인 아이오타 카라기닌 추출물은 약 50mg/g의 K, 약 21mg/g의 Ca, 약 3mg/g의 Mg 및 약 25mg/g의 Na를 함유할 수 있다. 양이온의 함량은 여기서 mg/g으로 표현되는데, 이는 본문에서 카라기닌 1g당의 양이온의 양을 mg으로 나타낸다. 또 다른 예시적인 실시형태에서는, 중성 아이오타 카라기닌 추출물은 약 54mg/g의 K, 약 6mg/g의 Ca, 약 7mg/g의 Mg 및 약 22mg/g의 Na를 함유할 수 있다. 또 다른 예시적인 실시형태에서는, 전통 카파 카라기닌 추출물은 약 49mg/g의 K, 약 20mg/g의 Ca, 약 0.4mg/g의 Mg 및 약 10mg/g의 Na를 포함할 수 있다. 또 다른 예시적인 실시형태에서는, 중성 카파 카라기닌 추출물은 약 48mg/g의 K, 약 4mg/g의 Ca, 약 5mg/g의 Mg 및 약 11mg/g의 Na를 포함할 수 있다.
- [0034] 예시적인 실시형태에서, 상기 전통 처리 또는 중성 처리 추출 공정에 의해 제공된 카라기닌 추출물들은 겔화 온도(T_G) 및 용융 온도(T_M)를 포함한다. 예를 들어, 상기 겔화 양이온 함량을 지니는 전통적인 아이오타 카라기닌은 약 40°C의 T_G 및 약 47°C의 T_M 를 가질 수 있다. 상기 겔화 양이온 함량을 지니는 중성 아이오타 카라기닌은 약 25°C의 T_G 및 약 38°C의 T_M 를 가질 수 있다. 상기 겔화 양이온 함량을 지니는 전통 카파 카라기닌은 약 37°C의 T_G 및 약 62°C의 T_M 를 가질 수 있다. 상기 겔화 양이온 함량을 지니는 중성 카파 카라기닌은 약 38°C의 T_G 및 약 52°C의 T_M 를 가질 수 있다.
- [0035] 각종 실시형태에서, 카라기닌 추출물은 추출 용액 내에서 제공될 수 있다. 예를 들면, 건조된 추출물은 물에 용해되어 추출 용액을 형성할 수 있고, 또는 알칼리 환경의 추출물에 있어서 추출 용액이 중화 단계에서 비롯된 용액일 수 있다. 예시적인 실시형태에서는, 추출 용액은 약 1% 내지 약 5%의 카라기닌, 더 바람직하게는 약 2% 카라기닌(즉, 1000g의 용액당 약 20g의 카라기닌 추출물)을 함유할 수 있다.
- [0036] 예시적인 실시형태에 따르면, 카라기닌 추출물은 이온 교환 물질과 접촉될 수 있다. 이온 교환은 가역 화학 반응으로, 이때 유체 매질(fluid medium)(수용액과 같은) 내의 이온은 그 유체 매지에 불용성인 부동 고체 입자에 부착된 마찬가지로 하전된 이온과 교환된다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "이온 교환 물질"(ion exchange material) 또는 "이온 교환 수지"(ion exchange resin)는 이러한 모든 물질들을 의미한다. 이온 교환 수지는 불용성으로 부여되는데, 이는 이온 교환기가 부착된 중합체 지지부(polymeric support)의 가교 속성 때문이다. 이온 교환 수지는, 교환에 이용하기 위하여 양으로 하전된 이동가능한 이온을 지닌 산성 양이온 교환기 및 이용가능한 음으로 하전된 이온을 지닌, 전형적으로 수산화 이온인, 염기성 음이온 교환기로 분류된다.
- [0037] 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 물질은 산성 양이온계 교환 수지이다. 예시적인 산성 양이온계 교환 수지는 설펡산 양이온 교환 수지, 카복실산 양이온 교환 수지, 아크릴산 양이온 교환 수지 또는 인산 양이온 교환 수지 등의 유기산 교환 수지를 포함한다. 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 물질은 설펡산 양이온 교환 물질이다. 예시적인 설펡산 양이온 교환 수지는, 예를 들어, 설펡산화 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체, 설펡산화 가교 스타이렌 중합체, 벤젠-포르말데하이드-설펡산 수지 및 이들의 결합물 및 혼합물을 포함한다. 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 수지는 산성형태 또는 금속 이온형태, 즉 나트륨 형태로 제공될 수 있다. 상기에 기재된 것들과 같은 산성 양이온 교환 수지는 시판되고 있다. 예시적인 양이온 교환 수지는, 이하의 상품명으로 판매되는 것들: 란세스 아게(LANXESS AG)사에서 제조된 르와티트 에스 1468(LEWATIT S 1468); 및 롬 앤 하스사(Rohm and Haas Company)에서 제조된 엠버라이트 252 Na(AMBERLITE 252 Na), 엠버라이트 200C Na 및 엠버

라이트 IR120 Na와 같이, 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체에 기초한 강산 양이온 교환 수지의 나트륨 이온 형태를 포함한다. 당업자라면, 본 명세서에서 제공된 지침을 이용하여, 예시적인 실시형태와 함께 사용하기 위한 적절한 산성 양이온 교환 수지를 선택할 수 있다.

[0038] 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 처리 단계의 결과로서, 카라기닌 추출물은 겔화 양이온의 레벨을 감소시켰을 수 있다. 예를 들어, 이온 교환 물질이 나트륨 형 산성 양이온계 교환 수지인 예시적인 실시형태에서, 카라기닌 추출물이 이온 교환 물질과 접촉할 때, 카라기닌의 2가 이온인 Ca 및 Mg가 저감될 수 있고, 1가 Na 이온과 교환될 수 있다. 전통적인 아이오타 카라기닌에 대해서, 예시적인 이온 교환 처리단계는 Ca 함량을 약 13mg/g 이하로 저감시킬 수 있고, Mg 함량을 약 2mg/g 이하로 저감시킬 수 있으며, Na 함량을 약 45mg/g 이상으로 증가시킬 수 있다. 중성 아이오타 카라기닌에 대해서, 이온 교환 처리는 Ca 함량을 약 5mg/g 이하로 감소시킬 수 있고, Mg 함량을 약 5mg/g 이하로 저감시킬 수 있으며, Na 함량을 약 45mg/g 이상으로 증가시킬 수 있다. 전통 카파 카라기닌에 대해서, 이온 교환 처리 단계는 칼슘 함량을 약 7mg/g 이하로 저감시킬 수 있고, 마그네슘 함량을 약 0.2mg/g 이하로 저감시킬 수 있으며, 나트륨 함량을 약 30mg/g 이상으로 증가시킬 수 있다. 중성 카파 카라기닌에 대해서, 이온 교환 처리는 Ca 함량을 약 5mg/g 이하로 저감시킬 수 있고, Mg 함량을 약 5mg/g 이하로 저감시킬 수 있으며, Na 함량을 약 30mg/g 이상으로 증가시킬 수 있다.

[0039] 소정의 처리 조건 하에서 이온 교환 처리 단계가 카라기닌 추출물 내의 칼륨 레벨도 감소시킨다는 것도 예상치 않게 발견되었다. 예를 들어, 전통 및 중성 아이오타 카라기닌에서는, K 레벨이 35 mg/g 미만으로 감소할 수 있고, 전통 및 중성 카파 카라기닌에서는, K 레벨이 30mg/g 미만으로 감소할 수 있다.

[0040] 어떠한 특정 이론에도 얽매이지 않더라도, 겔화 양이온, 특히 K, Ca, 및 Mg 양이온의 저감은 카라기닌의 겔화 및 용화 온도의 저감에 대응하는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 겔화 양이온을 감소시킴으로써, 전통적인 아이오타 카라기닌은 약 18℃ 내지 약 30℃의 감소된 T_g 및 약 27℃ 내지 약 37℃의 감소된 T_M 을 지닐 수 있다. 중성 아이오타 카라기닌에 대해서, 겔화 양이온의 저감은 약 5℃ 내지 약 17℃의 감소된 T_g 및 약 17℃ 내지 약 27℃의 감소된 T_M 을 가져올 수 있다. 전통 카파 카라기닌에 대해서, 겔화 양이온의 저감은 약 10℃ 내지 약 27℃의 감소된 T_g 및 약 23℃ 내지 약 45℃의 감소된 T_M 을 가져올 수 있다. 중성 카파 카라기닌에 대해서, 겔화 양이온의 저감은 약 10℃ 내지 약 35℃의 감소된 T_g 및 약 23℃ 내지 약 45℃의 감소된 T_M 을 가져올 수 있다.

[0041] 각종 예시적인 실시형태에 따르면, 사용된 이온 교환 물질의 양은 추출 용액내의 카라기닌 추출의 농도에 따라 다양할 것이며, 이에 있어서 추출 용액 내의 추출물 농도가 높을수록, 낮은 농도의 추출 용액과 동일한 효과를 입수하기 위해서 더 많은 이온 교환 물질이 사용되어야 한다. 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 물질의 농도는 용액 내 카라기닌 1g당 약 0.5g 내지 약 10g의 범위이며, 더 바람직하게는 용액 내 카라기닌 1g당 약 1.25g 내지 약 10g이고, 더 바람직하게는 용액 내 카라기닌 1g당 약 2.5g 내지 약 10g일 수 있다. 추출 용액이 2%의 카라기닌 추출물을 포함하는 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 물질의 농도는 용액 1ℓ 당 약 10g 내지 약 200g의 범위이고, 더 바람직하게는 약 25g 내지 약 200g이며, 더 바람직하게는 약 50g 내지 약 200g일 수 있다.

[0042] 예시적인 실시형태에 따르면, 이온 교환 처리 단계 중의 온도는 카라기닌의 용해를 보장할 수 있을 만큼 높아야 하지만, 이온 교환 수지의 손상을 방지할 만큼 낮아야 한다. 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 처리 단계의 온도는 약 30℃ 내지 약 90℃의 범위 내일 수 있고, 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 80℃, 그리고 더 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 70℃ 내일 수 있다.

[0043] 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 처리 단계는 매우 신속하게 일어나고, 이온 교환 단계는 연속적인 공법에 대해서 적합하다. 예를 들어, 카라기닌 추출물 또는 용액은 이온 교환 수지로 채워진 칼럼을 통과할 수 있는데, 추출물의 유속 및 칼럼의 높이가 부분적으로는 추출물이 이온 교환될 수 있는 추출물의 양을 결정한다. 이온 교환 처리가 배치법(batch process)으로 시행될 수 있는 실시형태에서, 이온 교환 처리 단계는 약 5분 내지 30분, 바람직하게는 20분 내지 30분이 소요될 수 있다.

[0044] 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환 카라기닌은 알려진 기법에 따라서 침전되고, 건조 및/또는 분쇄될 수 있다. 예시적인 실시형태에서, 이온 교환된 분말 카라기닌 추출물은 그 자체로 조성물에 또는 소비자 제품에 이용될 수 있다. 예시적인 실시형태에 따른 카라기닌 제조를 위한 방법의 다른 측면들은 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라서, 기존의 카라기닌 기술이 이용될 수 있다. 본 명세서에서 앞서 기술된 특정 단계에 부가해서, 예시적인 실시형태의 방법들은 카라기닌 제조에 전형적으로 연관된 추가의 방법들을 더욱 포함할 수 있다.

[0045] 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌은 하나 이상의 추가적인 카라기닌 추출물과 결합 또는 혼합

또는 융합될 수 있다. 이들 실시형태에서, 유사한 종류의 카라기닌이 함께 사용될 것이 상정되는데, 즉 아이오타 카라기닌은 아이오타닌과 결합할 것이고, 카파 카라기닌은 카파 카라기닌과 결합할 것이다. 이온 교환된 카라기닌을 추가적인 카라기닌 추출물과 배합하는 것이 특수한 겔화 및 용융 특성을 지니는 조형물을 제공하는 것이 예상치 않게 발견되었다. 특정 이론에 얽매지 않더라도, 혼합된 두 카라기닌 물질이 상호작용하여 이온을 공유할 때, 단순히 두 상이한 카라기닌의 혼합물이라기보다 오히려, 혼성 특성을 지니는 하나의 카라기닌 조성물로 되는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 만일 제1 T_G 및 제1 T_M 을 지니는 이온 교환된 카라기닌이 제1 T_G 및 제1 T_M 보다 각각 높은 제2 T_G 및 제2 T_M 을 지니는 비-이온 교환된 카라기닌과 혼합되면, 그에 따른 카라기닌 혼합물은 제1 T_G 와 제2 T_G 사이의 제3 T_G 및 제1 T_M 과 제2 T_M 사이의 제3 T_M 을 지닌다. 이 카라기닌 혼합물의 얻어지는 T_M 및 T_G 는 두 초기 카라기닌의 양의 비에 관련된다. 마찬가지로, 카라기닌 혼합물은 또한 두 초기 카라기닌 분획의 비율과 관련된, 두 초기 카라기닌 분획의 함량 사이에 있는 겔화 양이온 함량을 지닐 수 있다. (이것은 하기 실시예에서 더욱 설명된다.) 두 초기 카라기닌 분획의 비율을 제어함으로써, 카라기닌 혼합물의 특성을 제어할 수 있다.

[0046] 각종 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌은 상기 기술된 미국 특허 출원 명세서 및 미국 특허 출원 제2008-0317926호, 미국 특허 제2008-0317790호, 미국 특허 제2008-0317789호, 및 미국 특허 제2008-0317791호 공개 공보에 개시된 비-이온 교환된 또는 이온 교환된 카라기닌 조성물과 조합될 수 있으며, 이들 문헌의 내용은 참조로서 그 전문이 본원에 포함된다.

[0047] 예시적인 실시형태에서, 2종 이상의 카라기닌은 용액 또는 겔 형태에서 조합될 수 있다. 다른 예시적인 실시형태에서, 2종 이상의 카라기닌은 개별적으로 건조 분말로 처리된 후, 건조형태로 함께 혼합될 수 있다. 겔 조제 동안, 2종 이상의 분획 내에 존재하는 양이온은 전술한 바와 같은 카라기닌 혼합물을 형성하도록 교환될 수 있다.

[0048] 각종 실시형태는 이온 교환된 카라기닌 추출물을 포함하는 혼합물을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 도 13을 참조하면, 예시적인 방법(1)에서, 카라기닌 추출물(10)(이를 테면, 전통적으로 혹은 중성적으로 추출된 아이오타 또는 카파 카라기닌 추출물)은 가압 하에 밸브(20)로 통과할 수 있다. 밸브(20)는 투입로(10)부터의 유입물을 제1 추출부(22)와 제2 추출부(25)의 두 부분으로 제어가능하게 분리가능한 장치라면 어느 것이라도 가능하다. 예를 들어, 밸브(20)는 분배 밸브 또는 다른 유사 장치일 수 있다. 밸브(20)는 제2 추출부(25)를 이온 교환기(30)로 또한 그 내부로 유도할 수 있다. 예시적인 실시형태에서, 이온 교환기(30)는 나트륨 형태의 산성 양이온 교환기와 같은 이온 교환 물질을 수용한다. 이온 교환 물질의 양 및 이온 교환기를 통한 유체 유입속도는 이온 교환 처리의 효율(즉, 이온 교환된 양)을 결정할 수 있다. 제2 추출부(25)가 이온 교환기(30) 내로 유입됨에 따라서, 제2 추출부의 카라기닌이 해당 이온 교환 물질에 접촉하여 카라기닌의 겔화 양이온 함량을 감소시켜 이온 교환된 제2 추출부(35)를 생산한다. 이온 교환된 제2 추출부(35) 및 제1 추출부(22)는 연결기(40)에서 합류한다. 연결기(40)는 이온 교환된 제2 추출부(35) 및 제1 추출부(22)를 조합하여 카라기닌 혼합물(45)을 생산할 수 있는 장치라면 어느 것이라도 가능하다. 예를 들어, 연결기(40)는 배합 밸브 또는 T자형 커넥터(T-Connector)일 수 있다. 본 명세서에 제공된 지침을 이용하여, 유체 흐름 시스템과 친숙한 당업자는 어떻게 밸브(20), 이온 교환기(30) 및 연결기(40)뿐만 아니라 방법(1)의 여타 요소에 적합한 장치를 선택하는지 이해할 수 있을 것이다.

[0049] 예시적인 실시형태를 따르면, 자동적 또는 수동적으로 방법(1)을 통한 흐름의 제어를 위한 수단이 제공될 수 있다. 예를 들어, 밸브(20) 및/또는 연결기(40) 내로 및/또는 이들로부터의 흐름을 조절하는 수단이 제공될 수 있다. 방법(1)을 통한 유체 흐름을 모니터링하기 위한 하나 이상의 센서(즉, 유체 흐름 센서, 온도 센서, 압력 센서 등)가 하나 이상의 통로 및 밸브에 배치될 수 있다. 이 센서들은 컴퓨터 또는 기타 표시 단말기(display terminal) 등의 입/출력 장치로 전송될 수 있는 신호를 발생할 수 있다. 운용자는 이 신호를 모니터링하여 밸브(20) 및/또는 연결기(40)를 통한 흐름을 조절할 수 있다. 대안적으로, 컴퓨터 프로그램 내에 미리 프로그램된 알고리즘을 이용하여 공정 설정치의 조절이 자동화될 수도 있다. 본 명세서에 제공된 지침을 이용하여, 유체 흐름 시스템에 친숙한 당업자는 방법(1)을 통한 유체 흐름을 제어하는 적합한 수단을 선택하는 방법을 이해할 수 있다.

[0050] 예시적인 실시형태를 따르면, 방법(1)은 미리 결정된 겔화 온도 및 용융 온도를 지닌 카라기닌 추출물을 제조하는데 사용될 수 있다. 제1 T_G 및 T_M 을 지니는 비-이온 교환된 카라기닌 추출물(즉, 전통적으로 혹은 중성적으로 추출된 아이오타 또는 카파 카라기닌 추출물 등)은 가압 하에 밸브(20)로 펌프될 수 있는 추출 용액(10)을 제조

하기 위해 물에 용해될 수 있다. 밸브(20)는 이어서 추출 용액(10)을 다음의 두 부분, 즉, 추출 용액과 동일한 제1 T_G 및 T_M 을 지나는 제1 추출부(22) 및 제1 T_G 및 T_M 보다 낮은 제2 T_G 및 T_M 을 지나는, 이온 교환된 제2 추출부(35)로 제2 추출부(25)를 전환하는 이온 교환기(30)로 인도되는 제2 추출부(25)으로 나뉠 수 있다. 제1 추출부(22) 및 이온 교환된 제2 추출부(35)가 연결기(40)에서 결합될 때, 그 결과로 생겨난 카라기닌 혼합물(45)은 각각 제1 및 제2 T_G 및 T_M 사이에 있는 제3 T_G 및 T_M 을 지닌다. 밸브(20) 및/또는 연결기(40)는 결합하여 카라기닌 혼합물(45)을 생성하는 제1 추출부(22)의 양 대 이온 교환된 제2 추출부(35)의 양의 비율을 변경하도록 조절될 수 있다. 제3 T_G 및 T_M 은 제1 추출부(22) 대 이온 교환된 제2 추출부(35)의 비율에 비례하여 변화할 것이다. 다시 말해서, 용융 온도 및 겔화 온도는 밸브(20) 및/또는 연결기(40)의 설정을 제어하여 제1 추출부(22) 및 이온 교환된 제2 추출부(35)의 비율을 조정함으로써 증가 또는 감소될 수 있다.

[0051] 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌 또는 이온 교환된 카라기닌을 포함하는 혼합물은 각종 제품에 사용될 수 있다. 이온 교환된 카라기닌은 종래의 카라기닌 제품에서 가능했던 것보다 낮은 온도에서 겔화 및/또는 용융이 일어나야만 하는 제품에서 특히 유익하다. 예를 들어, 예시적인 실시형태의 카라기닌 생성물은 방향젤(air freshening gel); 유중수 유탁액(water-in-oil emulsion)(피부관리 로션 및 저지방 마가린 등); 캡슐 등의 약제; 가공된 육류, 가공류 및 어류 제품 등의 각종 제품에 포함될 수 있다. 이들 제품은 이하에 그리고 미국 특허 제2008-0317683호 공개 공보에 더욱 상세히 기술되어 있으며, 이 출원 공보는 참조로 그의 전문이 본원에 포함된다.

[0052] 예시적인 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌 또는 이온 교환된 카라기닌을 함유하는 혼합물은 방향젤과 같은 가정용품에 사용될 수 있다. 바람직한 방향젤은 하나 이상의 비-이온 계면활성제를 함유하고, 겔이 일정 지점("구름점(cloud point)")라고도 불리며, 전형적으로 비-이온 계면활성제는 약 0°C 내지 약 60°C 범위 내의 구름점을 지닌다. 이상 가열되면 비-이온 계면활성제는 덜 가용성으로 되고, 겔로부터 석출되어 탁하고 불투명한 겔을 초래한다. 본 발명의 카라기닌 생성물은 계면활성제의 구름점 이하의 겔로 적합화되어, 계면활성제 결정이 겔 내에서 동결되어 방향젤이 탁하고 불투명하게 되는 것을 방지할 수 있다.

[0053] 예시적인 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌 및 이온 교환된 카라기닌을 함유하는 혼합물은 차가운 곳의 방향젤에 사용될 수 있다. 종래의 방향젤은 조성물을 약 70 내지 90°C로 가열한 후, 냉각 중 겔화가 진행되도록 하여 제조되었다. 하지만, 가열은 가열 동안 일부 향 물질이 기화함으로써 방향제제 내에 이용되는 향의 상당한 손실을 제공한다. 예시적인 실시형태의 카라기닌 생성물들은 상온 이하의 온도에서 용해되도록 적합화될 수 있어 향 손실을 제거한다. 일단 용해되면, 액화 방향제제는, 카라기닌과 함께 겔 망을 형성하는 겔화 양이온(위에서 설명됨)을 수용하는 그의 최종 용기 속으로 부여될 수 있다. 이러한 양이온은 방향제제를 용기에 채우기 전에 해당 용기 내에 바로 첨가되거나, 용기를 사전 코팅하는 필름 코팅 등과 같이, 용기의 코팅제로서 첨가될 수 있다. 양이온이 잠잠한 상태에서 방향제제 내에 확산되면서, 방향제 물질은 균질한 겔로 겔화될 것이다.

[0054] 예시적인 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌 또는 이온 교환된 카라기닌을 함유하는 혼합물은 식품 또는 개인 관리 제품에 사용되는 등의 유중수(water-in-oil) 유탁액에 사용될 수 있다. 유중수 유탁액은 내부에 물방울의 불연속 상이 분산되어 있는 연속된 유상을 특징으로 한다. 많은 경우에, 유중수 유탁액이 특정 온도에서 수중유 유탁액(oil-in-water emulsion)으로 도치되어 해당 유탁액이 그의 수용성 성분 성분을 방출시키는 것이 바람직하다. 일 예로 마가린이 있는데, 이때, 유탁액은 구강 내에서 수용성 아로마 및 염기를 방출하도록 도치된다. 젤라틴은 수상의 바람직한 안정제인데, 그 이유는 젤라틴이 액상을 유상과 동일한 온도에서 용융시키기 때문이다. 이 온도는 대략 구강 내 온도인데, 그리하여 구강 내 타액과 전단을 통해서 유탁액이 수중유 유탁액으로 도치되어 아로마 및 염기를 발산한다. 종래의 카라기닌 생성물들은 구강 내 온도에서 용융하는 겔을 형성할 수 없지만, 본 발명의 카라기닌 생성물은 그렇게 하도록 적합화될 수 있다.

[0055] 개인 관리 제품에 관해서, 대부분의 피부관리 로션은 수상이 연속 상으로 되는 수중유 유탁액으로서 생산된다. 이는 피부 관리 로션제에서 방부제의 사용을 필요로 하기 때문에 불리하다. 피부 관리 로션 내의 방부제, 특히 파라벤(parabene) 종류의 방부제를 제거하고자 하는 요구가 있는 바, 그 이유는 이들이 호르몬과 일부 유사성을 지니기 때문이다. 예시적인 실시형태의 카라기닌 생성물의 이용은 유중수 유탁액의 형태인 피부 관리 로션을 제공함으로써 이를 가능케 한다. 이 유중수 유탁액에서, 오일 연속 상(oil continuous phase)은 방부제를 필요로 하지 않지만, 유중수 유탁액은 로션 내에서 문지름으로써 피부 및 전단의 온도에서 분산 가능한 수중유 유탁액으로 도치할 것이다. 예시적인 일 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌 또는 이온 교환된 카라기닌을 함유하는 혼합물은 20 내지 80% 기름(오일)을 함유하는 유중수 유탁액에 사용될 수 있고, 유탁액은 약 37 내지 50°C 범위의 온도에서 도치된다.

- [0056] 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌 또는 이온 교환된 카라기닌을 함유하는 혼합물은 약품의 캡슐화 혹은 향미 캡슐화 등의 캡슐화에 사용될 수 있다. 캡슐화된 제제가 열민감성인 경우, 예시적인 실시형태의 이온 교환된 카라기닌 생성물은 이 제제를 저온에서 캡슐화할 수 있다. 이온 교환된 카라기닌 또는 카라기닌 혼합물은 또한 이온 교환 속성을 변화시킴으로써 또는 2종의 카라기닌을 의도된 T_g 및 T_m 을 포함하는 카라기닌을 제공하도록 계산된 비율로 배합함으로써 미리 결정된 목표 온도 범위 내의 캡슐 물질을 방출하도록 특별히 제형화될 수 있다. 예시적인 일 실시형태에서는, 이온 교환된 카라기닌 또는 이온 교환된 카라기닌을 함유하는 혼합물은 약품에 이용되어 약 37 내지 50°C의 범위 내의 온도에서 방출되어야만 하는 약물을 캡슐화할 수 있다.
- [0057] 각종 예시적인 실시형태에서, 이온 교환된 카라기닌 또는 이온 교환된 카라기닌을 함유하는 혼합물은 가공된 육류, 가금류 및 어류 제품에 사용될 수 있다. 가공된 육류, 가금류 및 어류 제품은 주로 약 72°C인 저온 살균 처리온도에서 열처리된다. 이들 제품의 액상은 전형적으로 약 3%까지의 염화나트륨을 함유하는데, 이는 종래의 카라기닌 생성물의 용해를 방지한다. 본 발명의 카라기닌 생성물은 이 저온 살균 온도 이하에서 용해되도록 적합화될 수 있어서, 카라기닌 생성물의 용해 및 이에 따른 최종 가공된 육류, 가금류 또는 어류 제품 내의 더욱 균질한 겔을 가져온다.
- [0058] 예시적인 실시형태는 하기의 비제한적인 실시예에 대해서 이하에 더욱 구체적으로 설명될 것이다. 이들 실시예 및 이들의 수반되는 문자 그대로의 설명은 실험 공정에서 입수된 결과를 비롯한 예시적인 실시형태의 방법의 구체적인 설명을 제시할 것이다. 추가로, 결과의 분석은 가능한 이론적 설명에 의해서 제시 및 보충될 것이다.
- [0059] **실험 방법**
- [0060] 이하의 실험 장비, 물질 및 방법이 본 실험을 행함에 있어 사용되었다. 예시적인 실시형태를 나타내고 이를 종래 기술의 맥락 내에 도입하는 하기의 특정 실시예 부분에서 이 실험 방법의 응용이 시행된다.
- [0061] **장비:**
- [0062] - 온도 제어가 탑재된 자석교반기(magnetic stirrer) 및 가열기, 예를 들어, 독일의 얀케 & 쿤켈 게엠베하(Janke & Kunkel GmbH)에서 제조된 Ikamag Ret.
- [0063] - 비커(1ℓ 및 2ℓ)
- [0064] - 2ℓ 원뿔형상 플라스크, 뷰흐너 깔때기(Buchner funnel) 및 진공 펌프
- [0065] - 여과포
- [0066] - 유량계 - 독일의 써모 일렉트론 게엠베하(Thermo Electron GmbH)에서 제조된 Z20/48mm 컵 및 Z20 DIN 회전자가 탑재된 Haake RheoStress RS100.
- [0067] - 수소 2번째 자리까지 계량하는 분석용 천칭 - 독일의 살티리우스 게엠베하(Sartorius GmbH)에서 제조된 살티리우스 베이직 B3100P(Sartorius Basic B3100P).
- [0068] - 오토클레이브(autoclave)(25ℓ)
- [0069] **화학 약품:**
- [0070] - 독일의 다름슈타트시에 소재한 머크사(Merck KGaA)에서 제조된 분석용 등급의 메틸-4-하이드록시벤조산나트륨, 100% 이소프로필 알코올(IPA: isopropyl alcohol)
- [0071] - 스페인의 바르셀로나에 소재한 스칼라우 케미사(Scharlau Chemie)에서 제조된 분석용 글라이세린
- [0072] - 덴마크의 로이도브레시(Roedovre)에 소재한 H.N. 푸스가드사(H.N. Fusgaard)에서 제조된 레몬유
- [0073] - 독일의 루드위그샤펜(Ludwigshafen)에 소재한 바스프사(BASF)에서 제조된 크레모퍼 알에이치 40(Cremophor RH 40)
- [0074] - 독일의 레벌쿠센(Leverkusen)에 소재한 란세스사(LANXESS)의 이온 교환 수지, 루와티트(Lewatit(등록상표)) S-1468, 나트륨 형 산성 양이온 교환 수지
- [0075] **전통적인 카라기닌 추출 방법**
- [0076] "전통적인" 카라기닌 추출은 전술한 바와 같이 미국 특허 제3,094,517호 및 미국 특허 제3,907,770호 공보에 따라서, 구체적으로는 다음의 단계에 따라서 수행되었다:

- [0077] 1. 카라기닌을 과잉량의 수산화칼슘을 이용하여 추출하고, 완전한 알칼리 변성을 제공하기 위해서 고온에서 24 시간 동안 유지시키는 단계;
- [0078] 2. 이어서, 추출물을 여과하고, 이산화탄소를 이용해서 pH 약 9로 중화시키고, 재차 여과시킨 후, 3vol.의 100% IPA에서 침전시키는 단계;
- [0079] 3. 얻어진 침전물을 그 후 압축시키고 70℃에서 하룻밤 동안 건조시키고 나서, 0.250mm 체에서 제분시키는 단계.
- [0080] 중성 카라기닌 추출 방법:
- [0081] 탈염수를 이용한 해조류의 중성 추출은 이하의 단계에 따라서 수행되었다:
- [0082] 1. 해조류를 탈염수 1ℓ에서 3회 세척하고 냉장실에서 유지시키는 단계;
- [0083] 2. 약 130g의 세척된 해조류가 10ℓ 비커에 주입시키는 단계;
- [0084] 3. 7500ml의 끓는 탈염수를 가하여 90℃에서 1시간 동안 추출을 수행하는 단계;
- [0085] 4. 추출된 해조류를 규조토를 여과조제로서 이용하여 여과시키는 단계;
- [0086] 5. 여과된 추출물을 3vol.의 100% IPA 내에서 침전시키고, 손으로 압축시키고 나서, 70℃에서 하룻밤 동안 건조시킨 후, 0.250mm 체에서 제분시키는 단계.
- [0087] 용해된 카라기닌의 이온 교환:
- [0088] 1. 20g의 건조 카라기닌을 탈염수 1ℓ에 분산시키고, 교반하면서 70℃까지 가열시켜 용해(2% 용액 제조)시키는 단계;
- [0089] 2. 각종 양의 이온 교환 수지를 상기 가온된 용액에 가하고, 해당 혼합액을 70℃에서 각종 시간 동안 정치시키는 단계;
- [0090] 3. 그 후에, 얻어진 혼합액을 나일론 직포 상에서 여과시키고, 얻어진 액체를 3vol.의 100% 이소프로필 알코올 내에 침전시키고 나서, 100% 이소프로필 알코올 500ml로 1회 세척시키는 단계;
- [0091] 4. 얻어진 침전물을 70℃에서 하룻밤 동안 건조시키고 나서 0.250mm 체에서 제분시키는 단계.
- [0092] 중성 카파 카라기닌 해조류 추출물의 이온 교환:
- [0093] 중성 카파 카라기닌 해조류 추출물의 이온교환은 다음과 같이 시행되었다:
- [0094] 1. 건조 유케우마 코토니(*Eucheuma cottonii*) 해조 600g을 제조공장에서부터 4회 물로 세척하는 단계;
- [0095] 2. 세척된 해조류를 제조공장에서부터 물 15ℓ와 함께 오토클레이브에 투입시켜 100℃에서 30분간 추출시키는 단계;
- [0096] 3. 추출된 해조류를 체에 걸러 3 내지 4시간 동안 약 90℃에서 유지시키는 단계;
- [0097] 4. 추출물을 규조토 여과기 상에서 여과시키고 소량의 샘플을 IPA에서 침전시켜 카라기닌의 농도를 측정하는 단계;
- [0098] 5. 추출물 샘플을 각기 상이한 양의 이온 교환 수지들을 이용해서 70℃에서 30분간 이온 교환시키는 단계;
- [0099] 6. 이온 교환 수지를 체를 이용해서 제거하고, 추출물을 3vol.의 IPA에 침전시키는 단계.
- [0100] 카라기닌의 겔화 온도 및 용융 온도의 측정:
- [0101] 카라기닌 조성물의 겔화 온도 및 용융 온도의 측정은 하기의 카라기닌 함유 성분의 조성물을 사용해서 제작되었다:

성분	그램	%
해조류 추출물	0.48	0.96
글라이세린	3.00	6.00
파라벤	0.05	0.10
탈염수	33.75	67.50
레몬유	1.25	2.50
IPA	1.50	3.00
크레모퍼 RH40	10.00	20.00
총 무게	50.00	100.00

이 조성물은 다음과 같이 제조되었다:

1. 물, 글라이세린 및 파라벤을 혼합하는 단계;
2. 해조류 추출물을 이 혼합물에 분산시키고 약 60분간 교반시키는 단계;
3. 분산물을 교반하면서 70℃까지 가열시키는 단계;
4. 분산물을 그 후 50 내지 60℃까지 냉각시키는 단계;
5. 레몬유, IPA 및 크레모퍼 RH40의 뜨거운(약 50℃) 제제를 냉각된 분산물 속에 혼합시키는 단계;
6. 총 중량을 온수(약 60℃)를 이용해서 조절하여, 하룻밤 동안 실온에서 냉각시키는 단계.

겔화 온도 및 용융 온도는 1℃/min의 냉각 및 가열 속도를 이용하여 Haake RheoStress RS100 상에서 온도 스위프(sweep)에 의해서 측정되었다. 다음의 프로그램이 일반적으로 사용되었지만, 겔화 온도 및 용융 온도가 보다 높았던 일부 사례에서는, 프로그램이 더 높은 시작 온도 및 더 낮은 종료 온도에서 운용되었다:

1. 65 내지 5℃, 0.50Pa, $f=0.4640\text{Hz}$
2. 5 내지 65℃, 0.05Pa, $f=0.4640\text{Hz}$
3. 겔화 온도는 냉각 스위프 중에, 탄성률(elastic modulus) G' 가 점성률(viscous modulus) G'' 과 교차하는 온도로 규정된다.
4. 용융 온도는, 가열 스위프 중에, 탄성률 G' 가 점성률 G'' 과 교차하는 온도로 규정된다.

실시예

본 발명은 전술한 장비, 재료, 및 방법들을 이용한 하기의 비제한적 실시예에 대해서 더욱 상세히 설명될 것이다.

이하의 실시예들은 유케우마 코토니 및 유케우마 스피노쭈(*Eucheuma Spinosum*)을 "전통적인" 방법 및 "중성" 추출 방법으로 처리함으로써 입수된 결과에 관련한다. 추가적인 카라기닌 물질은 예시적인 실시형태에 따라 이온 교환 방법을 실시함으로써 조제되었다. 그리하여 이온 교환 방법에서 처리된 카라기닌으로부터 얻어진 결과는 비교예로서의 선행기술인 "전통" 및 "중성" 추출과 비교되었다.

실시예 1: 전통 및 중성 카파 카라기닌의 이온 교환

본 실시예에서는 "전통 카파 카라기닌" 및 "중성 카파 카라기닌"을 제조하기 위해서 상기에 제공된 각각의 방법을 사용하여 유케우마 코토니가 추출되었다. 이들 추출물의 용액(2% 카라기닌 용액)은 그 후, 50g/ℓ, 100g/ℓ 및 200g/ℓ (각각 카라기닌 1g당 2.5g, 5g 및 10g)의 농도로 나트륨형 산성 양이온계 이온 교환 수지를 이용하여, 상기에 제공된 방법을 사용하여 이온 교환되었다. 각각의 샘플 용액은 3vol.의 100% IPA 내에서 침전되고, 70℃에서 하룻밤 동안 건조되고, 0.250mm의 체에서 체분되었다. 각각의 비-이온 교환된 제어 샘플(0g/ℓ로 동정됨) 및 이온 교환된 샘플의 겔화 이온 함량, 겔화 온도(T_g) 및 용융 온도(T_m)가 측정되었다. 결과는 도 1 내지 도 3을 비롯하여 이하의 표 1 및 표 2에 표시된다.

표 1

[0120]

"전통 카파 카라기닌"의 양이온 함량 및 T _G 및 T _M 에 대한 이온 교환의 효과							
이온 교환 물질 2% 용액 1ℓ 당 g	시간 분	T _G ℃	T _M ℃	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	37	62	9.50	49.40	20.20	0.36
50	30	19	26	49.30	17.80	0.22	0.10
100	30	17	24	53.80	9.20	0.13	0.10
200	30	11	23	55.70	4.90	0.09	0.09
0 및 100의 1:1 혼합물	5	28	47	28.50	29.20	9.10	0.21
1:1 (0,100)	15	28	48	29.00	29.80	9.20	0.22
1:1 (0,100)	30	28	47	29.20	29.50	9.20	0.21
1:1 (0,100)	60	28	48	29.00	29.50	9.10	0.21
1:1 (0,100)	1020	28	48	28.90	29.50	9.20	0.21

표 2

[0121]

"중성 카파 카라기닌"의 양이온 함량 및 T _G 및 T _M 에 대한 이온 교환의 효과							
이온 교환 물질 2% 용액 1ℓ 당 g	시간 분	T _G ℃	T _M ℃	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	38	52	11.40	48.00	3.90	5.10
50	30	29	35	45.20	11.80	0.11	0.09
100	30	13	27	49.10	6.70	0.10	0.05
200	30	10	23	50.30	3.60	0.09	0.05
0 및 100의 1:1 혼합물	5	26	42	29.00	28.10	2.10	2.56
1:1 (0,100)	15	27	43	29.00	28.40	2.10	2.58
1:1 (0,100)	30	26	43	29.00	28.00	2.00	2.56
1:1 (0,100)	60	26	42	29.20	28.20	2.00	2.54
1:1 (0,100)	1055	26	42	30.10	29.00	2.10	2.59

[0122]

상기 표들과 도 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 카파 카라기닌 샘플을 나트륨형 산성 양이온계 이온 교환 물질과 접촉시킴으로써, 전통 및 중성 카파 카라기닌으로 만들어진 겔은 감소된 T_G 및 T_M를 지녔다. 또, 이온 교환 농도가 증가함에 따라, T_G 및 T_M은 감소되었고, 궁극적으로 농도가 200g/ℓ에 근접함에 따라 점차로 줄어들었다. 전통 카파 카라기닌 샘플에 있어서, 이온 교환된 샘플의 T_G는 약 10℃ 내지 약 27℃였고, T_M은 약 23℃ 내지 약 45℃였다. 중성 추출된 카파 카라기닌 샘플에는, 이온 교환된 T_G는 약 10℃ 내지 약 35℃였고, T_M은 약 23℃ 내지 약 45℃였다.

[0123]

상기 표들과 도 1 및 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 카파 카라기닌 샘플을 나트륨 형 산성 양이온계 이온 교환 물질에 접촉시킴으로써, 카라기닌의 겔화 양이온 함량이 저감되었다. 나트륨 이온을 제외하고, 이온 교환 물질의 농도가 증가함에 따라서 각각의 양이온 레벨이 감소되었다. 이에 대해서, 나트륨 레벨은, 나트륨 형 이온 교환 수지에 대하여 예상된 대로, 이온 교환과 함께 증가되었다. 전통 카파 카라기닌 샘플에 있어서, 이온 교환된 샘플의 칼륨 함량은 5mg/g 내지 30mg/g이었고, 이온 교환된 샘플의 칼슘 함량은 0mg/g 내지 7mg/g이었으며, 이온 교환된 샘플의 마그네슘 함량은 0mg/g 내지 0.2mg/g이었다. 중성 카파 카라기닌 샘플에 있어서, 이온 교환된 샘플의 칼륨 함량은 4mg/g 내지 30mg/g이었고, 이온 교환된 샘플의 칼슘 함량은 0mg/g 내지 3mg/g이었으며, 이온 교환된 샘플은 마그네슘 함량은 0mg/g 내지 3mg/g이었다. 모든 샘플에 있어서, 양이온 함량은 결과적으로 약 70g/ℓ 농도(테이터의 보간법에 기반함)에서 수평을 이루었다. 다시 말해서, 전통 또는 중성 추출된 카파 카라기닌에 있어서, 겔화 양이온의 최저 레벨은 70g/ℓ(카라기닌 1g당 3.5g) 이상의 이온 교환 농도에서 달성될 수 있었다.

[0124]

표 1 및 도 1 및 도 2의 전통 카파 카라기닌 데이터를 비교했을 때, 모든 겔화 양이온 중에서 칼륨 함량이, 특히 이온 교환 농도가 약 50g/ℓ(카라기닌 1g당 2.5g) 초과일 때, 겔화 온도 및 용융 온도의 값과 가장 밀접한 관련이 있었다. 마찬가지로, 표 2 및 도 1 및 도 3의 중성 카파 카라기닌 데이터를 비교했을 때, 칼륨 함량이,

특히 이온 교환 농도가 약 50g/ℓ (카라기닌 1g당 2.5g)보다 클 경우, 겔화 온도 및 용융 온도의 값과 가장 밀접한 관련이 있었다.

[0125] 실시예 2: 카파 카라기닌 혼합물

[0126] 혼합물은 다음과 같이 전통 및 중성 카파 카라기닌 양쪽 모두에 대하여 제조되었다. 카라기닌 혼합물은 비-이온 교환된 카파 카라기닌(0g/ℓ 로 표기됨)을 이온 교환된 카파 카라기닌과 1:1 비율로 나트륨 형 산성 양이온계 이온 교환 수지(카라기닌 1g당 5g) 100g/ℓ 와 혼합하여 제조되었다. 혼합물은 70℃에서 제조되었고, 혼합 공정 중에 주기적인 샘플 검출을 하면서 5분 내지 약 1000분 교반하면서 70℃에서 유지되었다. 각각의 샘플 용액은 3vol.의 100% IPA에서 침전되었고, 하룻밤 동안 70℃에서 건조되고 나서, 0.250mm 체에서 체분되었다. 각각의 혼합물 샘플에 대해 겔화 이온 함량, T_g 및 T_M 이 측정되었다. 결과는 도 4 내지 도 6을 비롯하여 상기 표 1 및 표 2에 표시된다.

[0127] 도 4 내지 도 6은 비-이온 교환된 카파 카라기닌을 이온 교환된 카파 카라기닌과 혼합한 결과를 도시한다. 도 4는 비-이온 교환된 카파 카라기닌 추출물과 이온 교환 수지 1ℓ 당 100g의 이온 교환 수지 농도(전통 및 중성 카파 카라기닌 양쪽 모두)에서 이온 교환된 카파 카라기닌 추출물의 1:1 혼합물에 대한 T_g 및 T_M 을 시간 경과에 따라 도시한다. 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 두 카라기닌 분획을 혼합하고 나서 15분 내에, 해당 혼합물의 T_g 및 T_M 이 대략 각각의 개별적인 카파 카라기닌 부분의 T_g 및 T_M 의 중앙값이었다.

[0128] 도 5는 비-이온 교환된 전통 카파 카라기닌 추출물과 100g/ℓ 의 이온 교환 수지 농도에서 이온 교환된 전통 카파 카라기닌 추출물의 1:1 혼합물에 대한 겔화 양이온 함량을 시간 경과에 따라 도시한다. 도 6은 비-이온 교환된 중성 카파 카라기닌 추출물과 100g/ℓ 의 이온 교환 수지 농도에서 이온 교환된 중성 카파 카라기닌 추출물의 1:1 혼합물에 대한 겔화 양이온 함량을 시간 경과에 따라 도시한다. 여기서, 이들 데이터는 생성되는 혼합물의 양이온 함량이, 두 카라기닌 분획을 혼합함과 거의 동시에, 얻어지는 혼합물의 양이온 함량이 각각의 카파 카라기닌 분획의 양이온 함량의 대략적인 중간점이었다는 것을 도시한다.

[0129] 실시예 3: 전통 및 중성 아이오타 카라기닌의 이온 교환

[0130] 본 실시예에서, 유케우마 스피노주는 "전통적인 아이오타 카라기닌" 및 "중성 아이오타 카라기닌"을 제조하기 위해서 상기에 제공된 각각의 방법을 사용하여 추출되었다. 추출물의 용액(2% 카라기닌 용액)은 그 후 상기에 제공된 방법을 사용하여 농도 50g/ℓ, 100g/ℓ 및 200g/ℓ (카라기닌 1g당 각각 2.5g, 5g 및 10g)의 나트륨 형 산성 양이온계 이온 교환 수지를 이용하여 이온 교환되었다. 각 샘플 용액은 3vol.의 100% IPA에서 침전되었고, 70℃에서 하룻밤 동안 건조되고 0.250mm 체에서 체분되었다. 각각의 비-이온 교환된 제어 샘플(0g/ℓ 로 동정됨) 및 이온 교환된 샘플의 겔화 이온 함량, T_g 및 T_M 이 측정되었다. 그 결과는 도 7 내지 도 9를 비롯하여 하기 표 3 및 표 4에 기재되어 있다.

표 3

[0131]

"전통적인 아이오타 카라기닌"의 양이온 함량 및 T_g 및 T_M 에 대한 이온 교환의 효과							
이온 교환 물질 2% 용액 1ℓ 당 g	시간 분	T_g ℃	T_M ℃	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	40	47	24.90	49.60	21.00	2.90
50	30	22	29	65.00	19.40	3.00	0.21
100	30	21	29	69.30	12.10	1.80	0.13
200	30	18	27	71.60	6.20	0.30	0.07
0 및 100의 1:1 혼합물	5	28	37	45.10	30.00	11.00	1.50
1:1 (0,100)	15	30	38	44.60	29.50	10.90	1.50
1:1 (0,100)	30	31	39	45.50	29.50	10.90	1.60
1:1 (0,100)	60	29	38	45.90	29.50	10.80	1.60
1:1 (0,100)	1015	31	38	45.10	29.50	10.80	1.60

표 4

[0132]

"중성 아이오타 카라기닌"의 양이온 함량 및 T _G 및 T _M 에 대한 이온 교환의 효과							
이온 교환 물질 2% 용액 1ℓ 당 g	시간 분	T _G ℃	T _M ℃	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	25	38	22.00	53.90	6.30	7.40
50	30	10	19	64.30	19.40	0.20	0.22
100	30	5	17	69.60	12.30	0.10	0.12
200	30	5	17	73.40	6.30	0.08	0.07
0 및 100의 1:1 혼합물	5	14	23	45.20	32.60	3.40	3.90
1:1 (0,100)	15	12	20	45.90	33.10	3.40	3.90
1:1 (0,100)	30	14	23	44.80	32.30	3.40	3.80
1:1 (0,100)	60	12	20	46.00	33.10	3.40	3.90
1:1 (0,100)	1015	12	20	45.40	33.30	3.60	4.00

[0133]

상기 표 및 도 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 아이오타 카라기닌 샘플을 나트륨 형 산성 양이온계 이온 교환 물질과 접촉시킴으로써, 전통 및 중성 아이오타 카라기닌으로 생산된 겔은 감소된 T_G 및 T_M을 지녔다. 또한, 이온 교환 농도가 증가함에 따라 T_G 및 T_M이 감소되었고, 마침내 농도가 200g/ℓ (카라기닌 1g당 10g)에 근접함에 따라 수평을 이루었다. 전통적인 아이오타 카라기닌 샘플에 있어서, 이온 교환된 샘플의 T_G는 약 18℃ 내지 약 30℃였고, T_M은 약 27℃ 내지 약 37℃였다. 중성 추출된 아이오타 카라기닌 샘플에 있어서, 이온 교환된 샘플의 T_G는 약 5℃ 내지 약 17℃였고, T_M은 약 17℃ 내지 약 27℃였다.

[0134]

상기 표 및 도 8 및 도 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 아이오타 카라기닌 샘플을 나트륨 형 산성 양이온계 이온 교환 물질과 접촉시킴으로써 카라기닌의 겔화 양이온 함량은 저감되었다. 나트륨 이온을 제외하고, 이온 교환 물질 농도가 증가함에 따라, 각각의 양이온 레벨은 감소되었다. 이에 대해서, 나트륨 형 이온 교환 수지에 대해서 예상된 대로, 나트륨 레벨은 이온 교환과 함께 증가하였다. 전통적인 아이오타 카라기닌 샘플에 있어서, 이온 교환된 샘플의 칼륨 함량은 6mg/g 내지 35mg/g이었고, 이온 교환된 샘플의 칼슘 함량은 0mg/g 내지 13mg/g이었으며, 이온 교환된 샘플의 마그네슘 함량은 0mg/g 내지 2mg/g이었다. 중성 아이오타 카라기닌 샘플에 있어서, 이온 교환된 샘플의 칼륨 함량은 6mg/g 내지 35mg/g이었고, 이온 교환된 샘플의 칼슘 함량은 0mg/g 내지 5mg/g이었으며, 이온 교환된 샘플의 마그네슘 함량은 0mg/g 내지 5mg/g이었다. 모든 샘플에 있어서, 양이온 함량은 약 70g/ℓ의 농도(데이터의 보간법에 기반함)에서 마침내 수평을 이루었다. 다시 말해서, 전통 또는 중성 추출된 아이오타 카라기닌에 있어서, 겔화 양이온의 최하 레벨은 70g/ℓ (카라기닌 1g당 3.5g) 이상의 이온 교환 농도를 이용해 달성될 수 있었다.

[0135]

표 3 및 도 7 및 도 8의 전통적인 아이오타 카라기닌 데이터를 비교함에 있어서, 모든 겔화 양이온 중에서, 특히 이온 교환 농도가 약 50g/ℓ (카라기닌 1g당 2.5g)보다 높을 때, 칼륨 함량이 겔화 온도 및 용융 온도의 크기와 가장 밀접한 관련이 있었다. 마찬가지로, 표 4 및 도 7 및 도 9의 중성 아이오타 카라기닌 데이터를 비교했을 때, 특히 이온 교환 농도가 약 50g/ℓ (카라기닌 1g당 2.5g)보다 높을 때, 칼륨 함량이 겔화 온도 및 용융 온도의 크기와 가장 밀접한 관련이 있었다.

[0136]

실시예 4: 아이오타 카라기닌 혼합물

[0137]

혼합물들은 전통 및 중성 아이오타 카라기닌 양쪽 모두에 대해 다음과 같이 제조되었다. 카라기닌 혼합물은 비-이온 교환된 아이오타 카라기닌(0g/ℓ로 표기됨)을 100g/ℓ의 나트륨 형 산성 양이온계 이온 교환 수지(카라기닌 1g당 5g)으로 이온 교환된 아이오타 카라기닌과 1:1 비율로 혼합함으로써 제조되었다. 본 혼합물은 70℃에서 제조되었으며, 혼합 공정 중에 5분 내지 약 1000분간 교반하면서 70℃에서 유지하는 한편 주기적으로 샘플을 채취하였다. 각각의 샘플 용액은 3vol.의 100% IPA에서 침전되었고, 70℃에서 하룻밤 동안 건조되고 나서, 0.250mm 체에서 제분되었다. 각 혼합 샘플에 대하여 겔화 이온 함량, T_G 및 T_M이 측정되었다. 결과는 도 10 내지 도 12를 비롯한 상기 표 3 및 표 4에 표시된다.

[0138]

도 10 내지 도 12는 비-이온 교환된 아이오타 카라기닌과 이온 교환된 아이오타 카라기닌의 혼합 결과를 도시한다. 도 10은 비-이온 교환된 아이오타 카라기닌 추출물과 교환 수지 1ℓ당 100g의 이온 교환 수지 농도에서 이

은 교환된 아이오타 카라기닌 추출물의 1:1 혼합물에 대한 T_g 및 T_M 을 시간의 흐름에 따라서 도시한다. 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 두 카라기닌 분획을 혼합하는 15분 내에, 해당 혼합물의 T_g 및 T_M 은 대략 각각의 개별적인 아이오타 카라기닌 분획의 T_g 및 T_M 의 중간값이었다.

[0139] 도 11은 비-이온 교환된 전통적인 아이오타 카라기닌 추출물과 100g/ℓ의 이온 교환 수지 농도에서 이온 교환된 전통적인 아이오타 카라기닌 추출물의 1:1 혼합물에 대한 겔화 양이온 함량을 시간에 흐름에 따라 도시한다. 도 12는 비-이온 교환된 중성 아이오타 카라기닌 추출물과 100g/ℓ의 이온 교환 수지 농도에서 이온 교환된 중성 아이오타 카라기닌 추출물의 1:1 혼합물의 겔화 양이온 함량을 시간의 흐름에 따라 도시한다. 여기서, 데이터는 두 카라기닌 분획을 혼합함과 거의 동시에, 얻어지는 혼합물의 양이온 함량이 대략 각각의 개별적인 아이오타 카라기닌 분획의 양이온 함량의 중간값이었다.

[0140] 이전의 실시예들은 이온 교환 공정 내의 카라기닌 제조의 각종 측면들을 나타낸다. 하지만, 카라기닌의 두 분획이 용해 형태로 접촉되어 있는 동안의 시간이 엄밀히 제어되지 않았다. 결합된 분획들의 제조 동안, 접촉 시간은 제어되었으나, 에어 겔 샘플 제조 중의 접촉 시간, 냉각 중의 접촉시간 및 에어 겔 샘플 측정 전의 접촉 시간은 특별히 제어되지 않았고 수 시간 내지 수 일로 다양하였다. 그러므로, 분자 레벨 상에서 카라기닌의 두 분획 내의 이온들이 얼마나 신속하게 평형을 이루는지는 밝혀지지 않았다.

[0141] 실시예 5: 전통적인 아이오타 카라기닌 혼합물

[0142] 본 실험에서, "전통적인 아이오타 카라기닌"의 두 분획은 70℃에서 개별 에어 겔 제제를 형성하기 위하여 조성되었다. 하나의 분획은 이온 교환되지 않았고, 다른 분획은 100g/ℓ(카라기닌 1g당 5g)의 나트륨 형 산성 양이온계 이온 교환 물질을 이용해서 이온 교환되었다. 이들 분리된 에어 겔 제제는 60℃에서 혼합되고 곧바로 유량계로 옮겨져 측정되었다. 두 에어 겔 분획을 혼합하는 것에서부터 측정이 시작될 때까지 5분 미만으로 소요되었다. 그 결과는 하기 표 5 및 도 14에 제시되어있다.

표 5

[0143]

전통적인 아이오타 카라기닌 혼합물의 T_g 및 T_M 에 대한 혼합물 비율의 효과			
이온 교환된 카라기닌(100g/ℓ) %	비-이온 교환된 카라기닌(100g/ℓ) %	T_g ℃	T_M ℃
0	100	40	47
25	75	34	42
50	50	28	36
75	25	25	33
100	0	21	29

[0144] 상기 데이터와 도 14로부터 알 수 있는 바와 같이, 이온 교환된 전통적인 아이오타 카라기닌과 비-이온 교환된 전통적인 아이오타 카라기닌의 혼합물에 있어서, 개별적인 카라기닌 분획의 농도와 겔화 온도 및 용융 온도 사이에 선형 관계가 있다. 1:1의 비율에서, 겔화 온도 및 용융 온도는 표 3의 것들과 동일하다.

[0145] 실시예 6: 물 및 기름 내의 건조 아이오타 카라기닌 혼합물

[0146] 이하의 실험에서, 실시예 5의 결과를 도출하기 위해서 사용되었던 동일한 전통적인 아이오타 카라기닌 두 분획의 건조 혼합물이 물 및 기름과 다음과 같이 혼합되고 조합되었다. 제1 샘플에서, 비-이온 교환된 물질 0.12g이 이온 교환된 물질 0.12g과 혼합되고 수상 내에 분산되었다. 물질이 적절하게 분산되자마자, 분산액은 70℃까지 가열되고, 60℃로 냉각되고 나서, 50℃의 뜨거운 유상에 첨가되었다. 가열 동안, 약 35 내지 40℃에서 묽어짐(thinning)이 일어나는 것이 관찰되었다. 혼합물은 45℃로 냉각되고, 즉시 유량계에 투입되었다. 분산 개시로부터 측정 개시까지의 시간은 16분이었다. 제1 샘플의 T_g 및 T_M 이 도 15에 도시되어있다.

[0147] 제2 샘플에서, 비-이온 교환된 물질 0.12g이 이온 교환된 물질 0.12g과 혼합되고 50℃의 유상에 분산되었다. 이 유상에 70℃의 뜨거운 수상이 첨가되고, 1분간 혼합되었다. 샘플은 즉시 유량계로 옮겨졌다. 분산에서부터 측정 개시까지의 시간은 5분이었다. 제2 샘플의 T_g 및 T_M 은 도 15에 도시되어있다.

[0148] 이 결과는, 상이한 T_g 및 T_M 을 지니는 카라기닌 분획을 건조혼합하고도 동일 결과, 즉 각각의 카라기닌 분획의

T_G 및 T_M 사이에 있는 T_G 및 T_M 을 지나는 카라기닌 겔을 얻을 수 있다는 것을 입증한다. 본 실시예에서, 아이오타 카라기닌의 건조 분획을 혼합하고, 이러한 건조 혼합체를 수상에서 용해시키거나 유상에서 먼저 분산된 후에, 얻어지는 겔의 T_G 및 T_M 이 각각의 카라기닌 분획의 T_G 및 T_M 사이에 있었다. 카라기닌 분획의 주문제작성 건조혼합물을 제공하는 것이 보다 용이하기 때문에 카라기닌의 건조혼합은 유익하다.

[0149] 실시예 7: 해조류 추출물의 이온 교환

[0150] 상기 실시예들에서, 이온 교환은 용해된 카라기닌 상에서 일어났다. 하지만, 상업적 제조에서는, 이온 교환은 전형적으로 해조류로부터의 카라기닌 추출물 상에서 일어날 것이다. 본 실시예에서, 중성 카파 카라기닌 해조류 추출물은 상기 기술된 방법에 따라서 조제되고 이온 교환 처리가 실시되었다. 용해된 카라기닌을 사용하는 실험과 비교하여, 해조류 추출물을 사용한 본 실험은 생산공장으로부터의 물과 알코올을 사용하였다. 이러한 공장으로부터의 알코올과 물은 전형적으로 양쪽 다 실험실로부터의 탈염수 및 미정화된 알코올보다 더 많은 양이온을 함유하고 있다.

[0151] 이들 중성 추출된 카파 카라기닌 샘플에 대한 겔화 양이온 함량이 측정되었다. (공장에서부터의) 80% 및 100% IPA를 이용한 침전된 샘플의 결과는 하기 표 6 및 도 16에 제시되어있다.

표 6

[0152]

중성 추출된 카파 카라기닌 해조류 추출물에 대한 이온 교환의 효과						
샘플	침전물 내 IPA %	이온 교환 물질 2% 용액 1ℓ 당 g	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
1	80	0	35.8	19.7	3.3	6.2
2	80	100	8.2	51.7	0.15	0.13
3	80	150	5.6	53.1	0.08	0.08
4	100	0	37	21.5	3.2	6
5	100	100	7.7	55.2	0.12	0.1
6	100	150	5	56.2	0.03	0.07

[0153] 초기 상황과 마찬가지로, 이 결과는, 해조류 추출물로부터의 비-이온 교환된 중성 추출된 카파 카라기닌이 용해된 카라기닌으로 만들어진 중성 카파 카라기닌 샘플보다 많은 양이온 함량을 가졌다는 것을 나타낸다. 이론에 얽매이길 원치 않지만, 이는 부분적으로나마 상업적 제조에서 이용되는 물 및 알코올 내의 더 높은 양이온량 때문이라고 여겨진다. 100% IPA를 이용해서 침전된 샘플의 나트륨 및 칼륨 레벨이 80% IPA를 이용해서 침전된 샘플의 나트륨 및 칼륨 레벨보다 약간 높았다.

[0154] 표 6 및 도 16으로부터 알 수 있는 바와 같이, 중성 추출된 카파 카라기닌을 나트륨 형 산성 양이온계 이온 교환 물질과 접촉시킴으로써, 카라기닌의 겔화 양이온 함량이 (용해된 카라기닌에서 관찰된 결과와 마찬가지로) 저감되었다. 나트륨 이온을 제외하고, 이온 교환 물질의 농도가 증가함에 따라 각각의 양이온 레벨이 감소되었다. 이에 대해서, 나트륨 형 이온 교환 수지에 있어 예상했던 대로, 나트륨 레벨은 이온 교환 물질 농도의 증가와 함께 증가하였다. 또한, 침전 중 각기 다른 이온 교환 물질의 양 및 각기 다른 알코올 퍼센트에서 겔화 양이온 함량은 표 6 및 도 16과 같이 변화되었다.

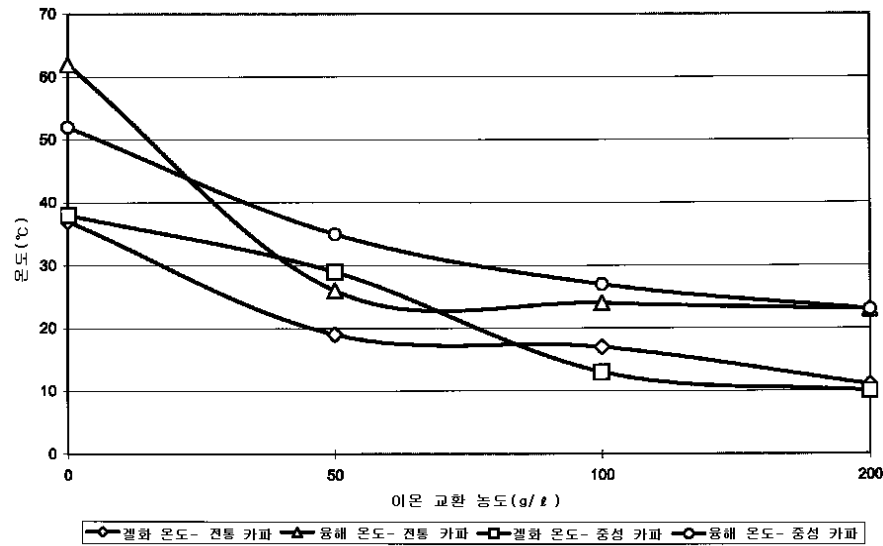
[0155] 본 실시예는, 카라기닌 추출물을 이온 교환할 때, 이온 교환 물질의 양이 용해된 카라기닌의 필요에 비하여 증가되어야 할 수도 있다는 것을 나타낸다. 도 16의 데이터를 보간함으로써, 칼륨 함량이 약 120g/ℓ (2% 용액 또는 카라기닌 1g당 6g에 대해서)의 이온 교환 농도에서 최소함량으로 수평화된 것이 확인되었다. Ca 및 마그네슘 함량은 약 100g/ℓ (카라기닌 1g당 5g)의 이온 교환 농도에서 최소함량으로 수평화된 것이 나타난다. 나트륨 함량은 약 120g/ℓ (카라기닌 1g당 6g)에서 최대함량으로 수평화된 것이 나타난다. 비교해 보자면, 실시예 1의 용해된 중성 카파 카라기닌 샘플에 있어서, 겔화 양이온 함량은 약 70g/ℓ (카라기닌 1g당 3.5g)의 이온 교환 물질 농도에서 수평화되었다. 어떠한 특정 이론에도 얽매이길 원치 않지만, 이 차이는 부분적으로 비-이온 교환된 추출물 내의 더 높은 양이온량 및 상업적 제조에서 사용되는 물 및 알코올 내의 더 높은 양이온량으로 설명될 수 있을 것이다.

[0156] 당업자라면, 상기에 기술된 실시형태에 많은 변화가 이의 폭넓은 독창적 개념에서 벗어남 없이 개시된 구체적인 실시형태에 있어서 행해질 수 있다는 것을 인지할 것이다. 그리하여, 본 발명이 포함된 특정 실시형태에 제한되지 않지만, 첨부된 청구항에 의해 규정된 바와 같이 예시적인 실시형태의 정신과 범위 내의 변경을 다루기 위해

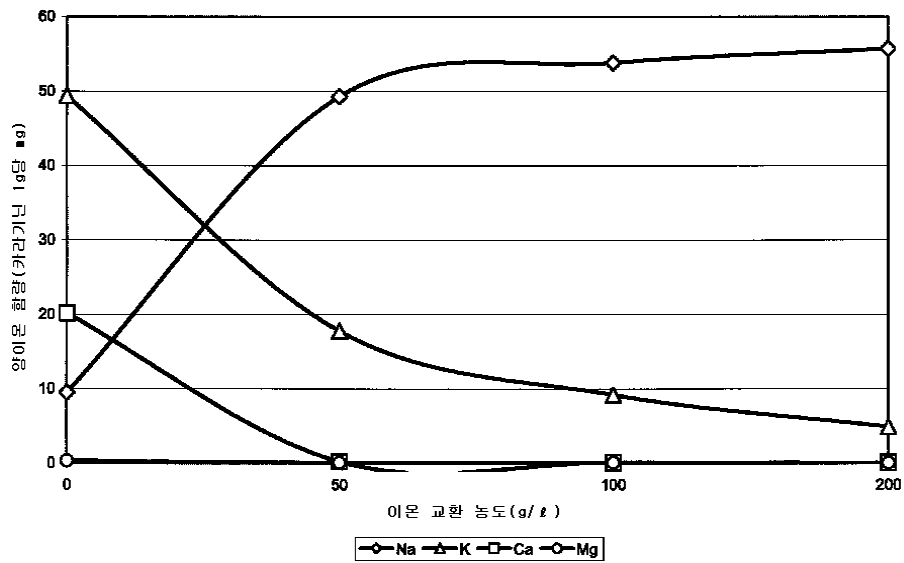
의도됨을 이해할 필요가 있다.

도면

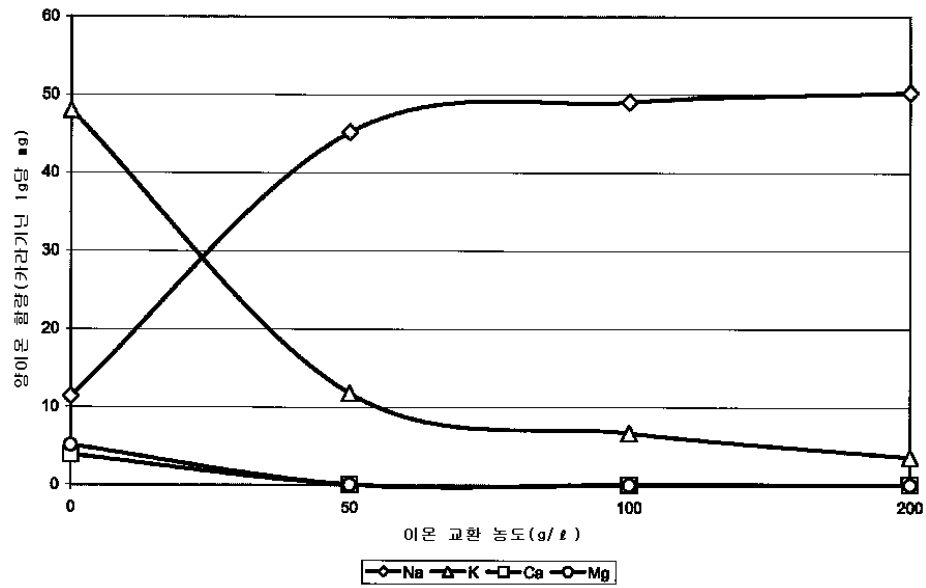
도면1



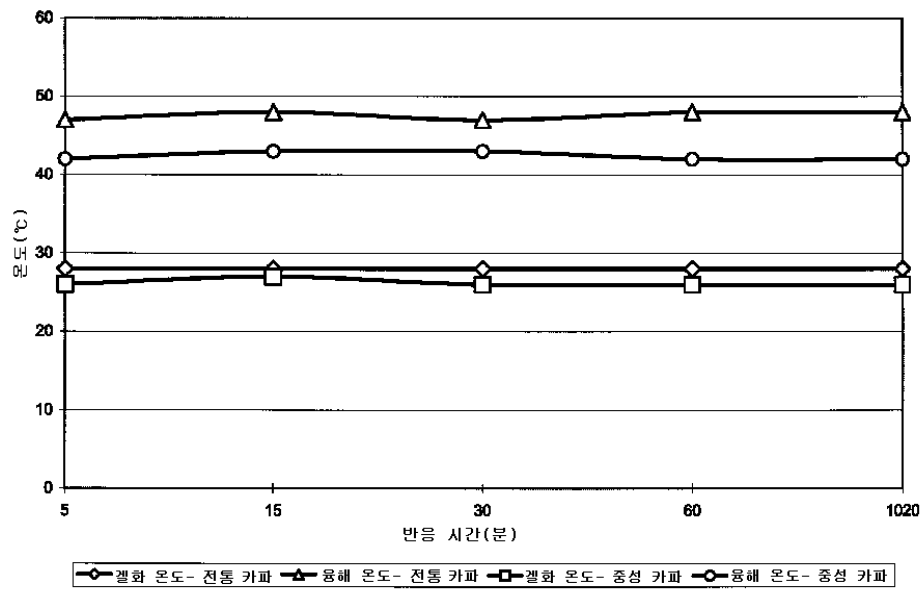
도면2



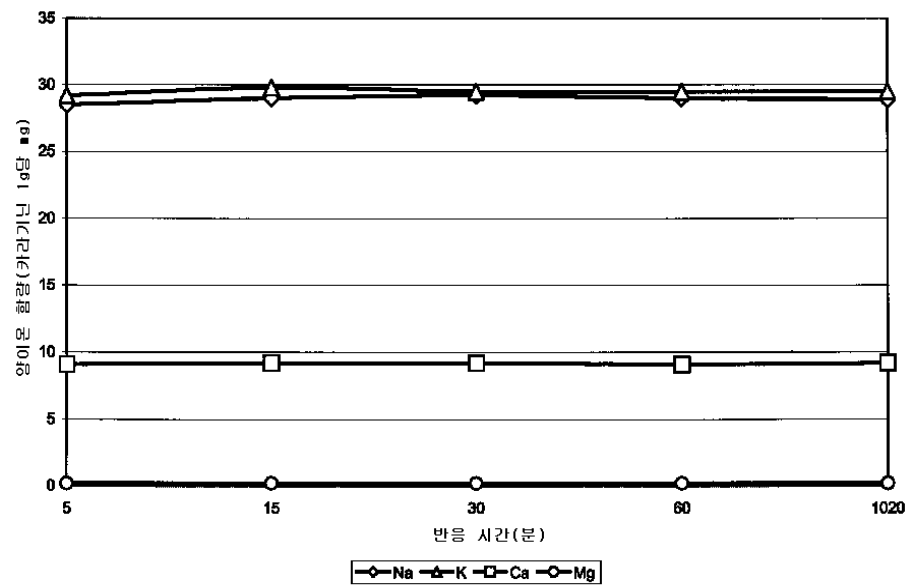
도면3



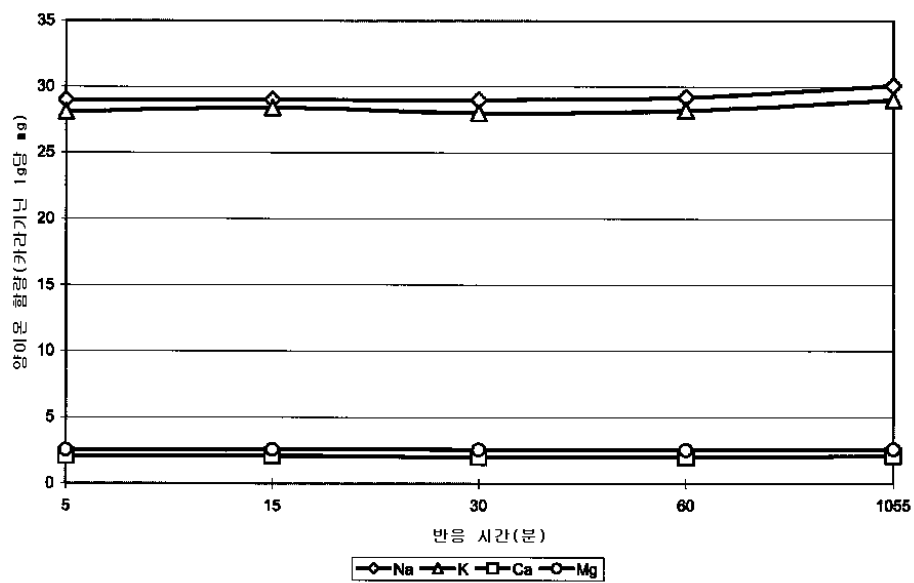
도면4



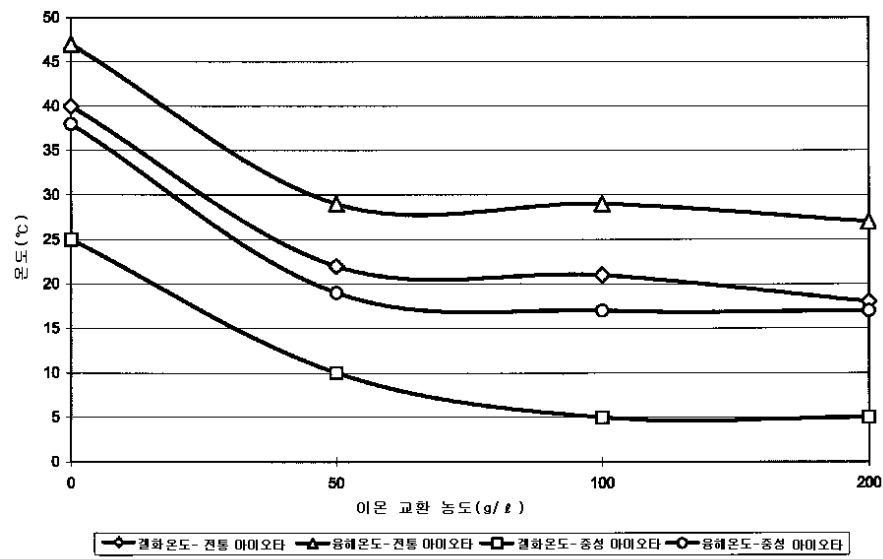
도면5



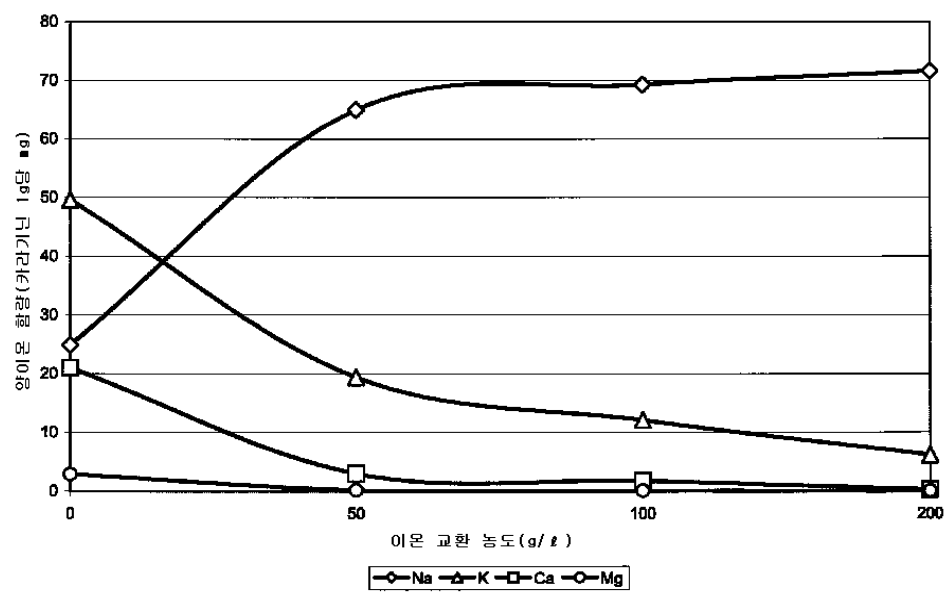
도면6



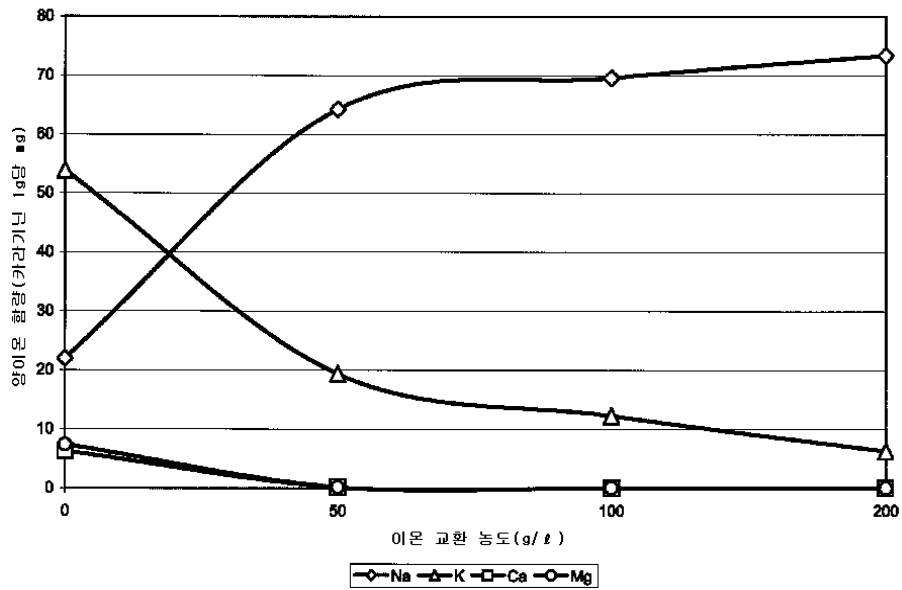
도면7



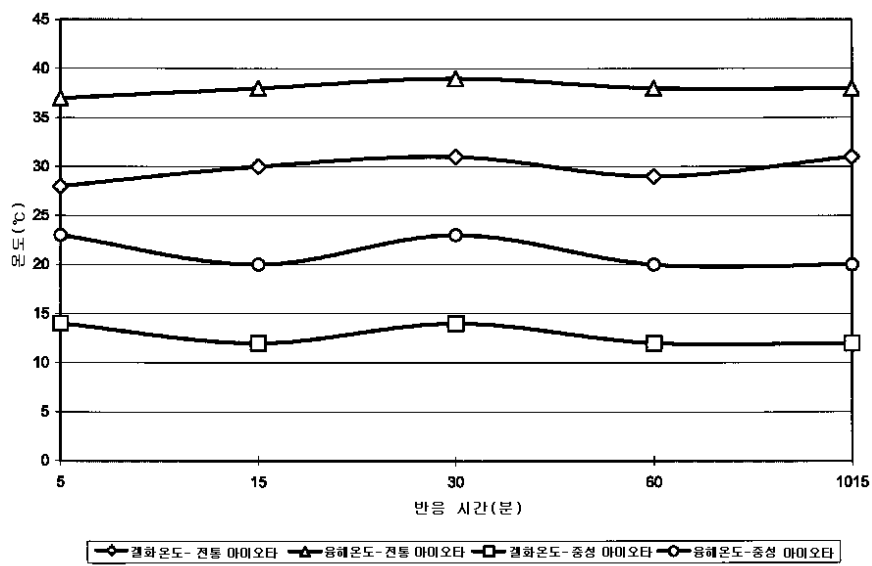
도면8



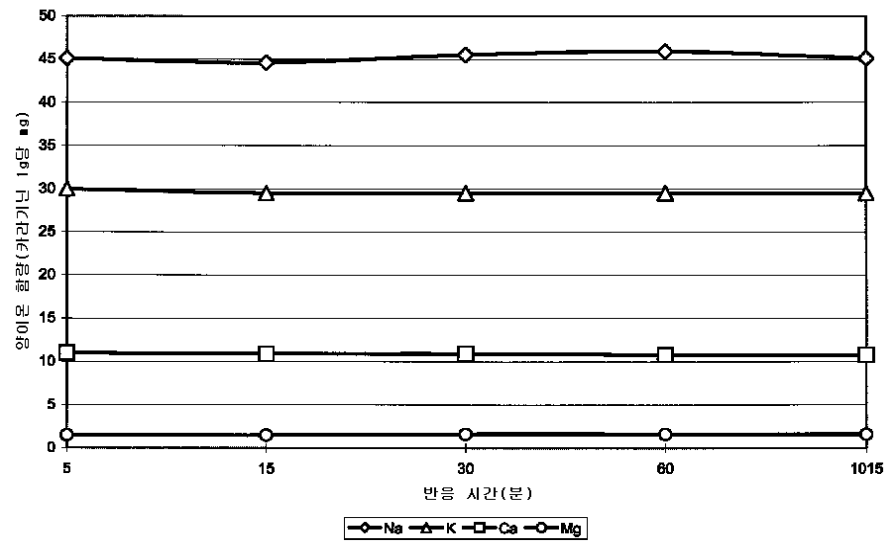
도면9



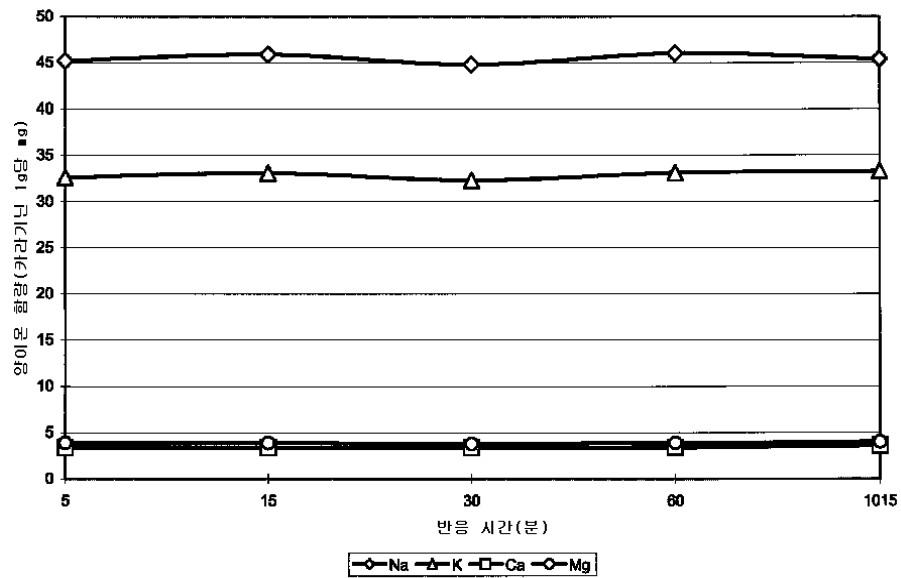
도면10



도면11

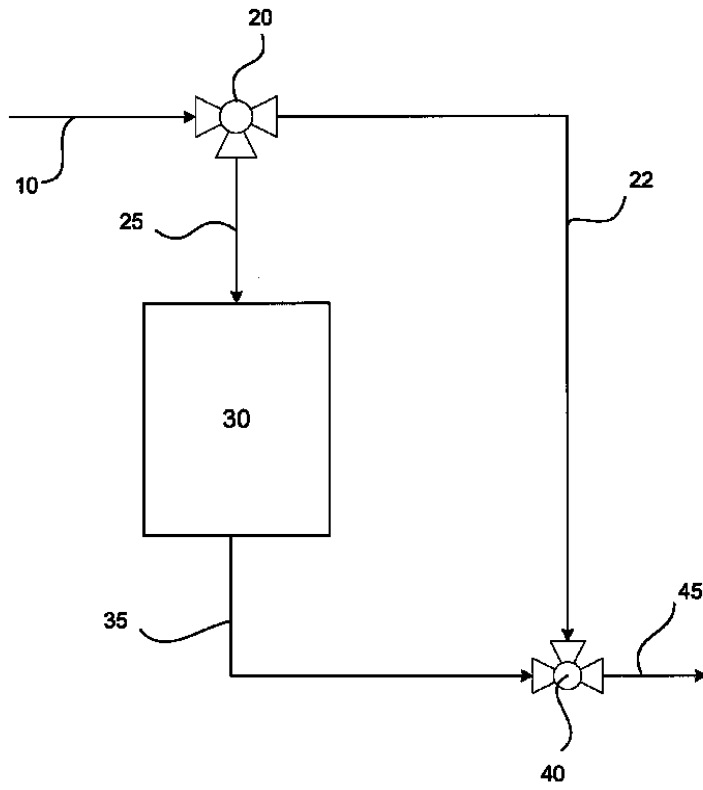


도면12

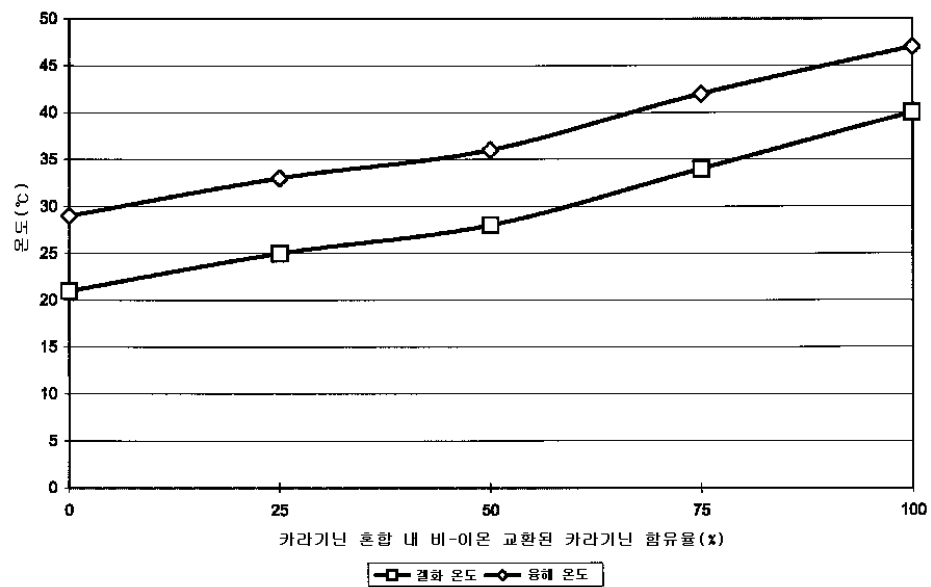


도면13

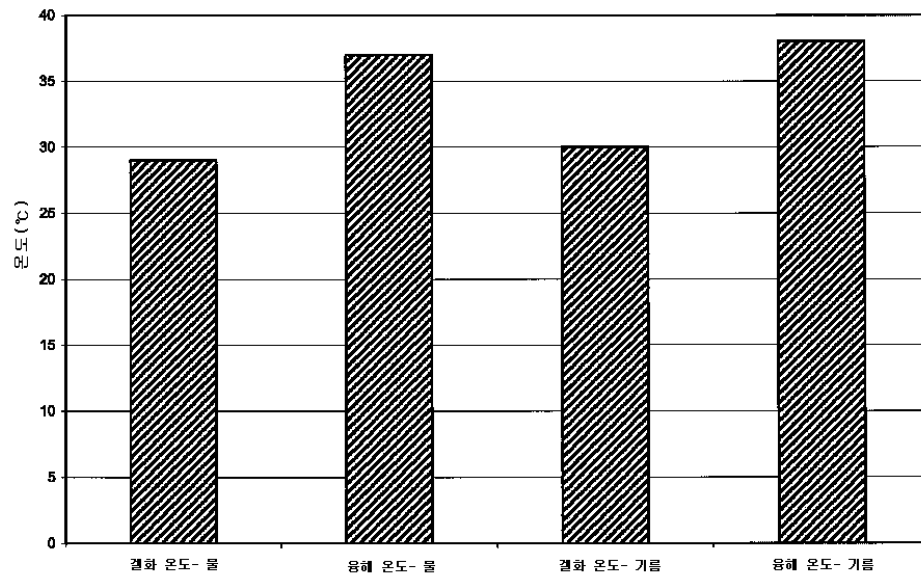
1 ↗



도면14



도면15



도면16

