



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월27일
(11) 등록번호 10-1237880
(24) 등록일자 2013년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C12P 7/56 (2006.01) C12N 1/20 (2006.01)
C12N 1/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0052902

(22) 출원일자 2012년05월18일

심사청구일자 2012년05월18일

(56) 선행기술조사문헌

Prog. Polym. Sci. 2002, Vol.27, pp.1123-1163*

Biotechnology and Bioprocess Engineering,
2011, Vol.16, pp.1231-1239*

KR1020100096408 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

강석구

경기도 안산시 상록구 본오로7길 49-2(본오동)

서영범

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 501동 1701호
(전민동, 엑스포아파트)

(74) 대리인

조희제

전체 청구항 수 : 총 14 항

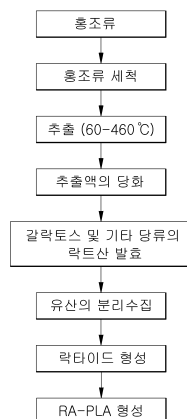
심사관 : 한지혜

(54) 발명의 명칭 RA-PLA의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 RA-PLA

(57) 요약

본 발명에 따른 RA-PLA의 제조방법은 (a) 홍조류를 물로 세척하고 탈수시키는 단계; (b) 상기 탈수된 홍조류를 추출용매에 일정시간 침지시켜 추출액을 추출하는 단계; (c) 상기 추출된 액상 추출액과 고형분을 분리하고 액상 추출액을 단당류로 당화하는 단계; (d) 갈락토스를 주성분으로 하는 단당류를 발효균에 의해 유산으로 발효시키는 단계; (e) 상기 유산을 분리 및 수집하는 단계; (f) 상기 유산을 탈수공정을 통해 락타이드를 형성하는 단계; 및 (g) 상기 락타이드를 촉매를 사용하여 고리개방 중합공정을 수행하여 RA-PLA를 합성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 홍조류를 물로 세척하고 탈수시키는 단계;
 - (b) 상기 탈수된 홍조류를 추출용매에 일정시간 침지시켜 추출액을 추출하는 단계;
 - (c) 상기 추출된 액상 추출액과 고형분을 분리하고 액상 추출액을 단당류로 당화하는 단계;
 - (d) 상기 (c)단계에서 당화된 단당류를 발효균에 의해 유산으로 발효시키는 단계;
 - (e) 상기 유산을 분리 및 수집하는 단계;
 - (f) 상기 유산을 탈수공정을 통해 락타이드를 형성하는 단계; 및
 - (g) 상기 락타이드를 촉매를 사용하여 고리개방 중합공정을 수행하여 RA-PLA(Red Algae-PolyLactic Acid)을 합성하는 단계;를 포함하여 이루어지고,
- 상기 (f)단계에서 상기 락타이드는 L형 락타이드와 D형 락타이드가 혼합된 상태이며,
- 상기 (g)단계에서 상기 락타이드는 L형 락타이드와 D형 락타이드가 혼합된 상태에서, 고리개방 중합공정에 의해 스테레오타입 RA-PLA를 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 홍조류는 우뚝가사리목, 돌가사리목, 도박목 및 국수나물목으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 추출방법은 온도 60-460℃에서 추출용매로서 물과 함께 첨가제로서 산화제나 환원제를 사용하여 이루어지는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

첨가제로서 알칼리나 산을 사용하는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 당화방법은 추출된 성분을 산으로 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 당화방법은 추출된 성분을 한천분해효소(Agarase)로 분해하는 것을 특징으로 하는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 당화방법은 상기 추출된 액상성분이 열분해 단계에 의해 저분자화 되는 것을 특징으로 하는

RA-PLA의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계의 당화방법은 추출된 성분의 열분해에 의해 생성된 저분자 물질을 산으로 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계의 당화방법은 추출된 성분의 열분해에 의해 생성된 저분자 물질을 한천분해효소(Agarase)로 분해하는 것을 특징으로 하는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계는 갈락토스(galactose)를 유산으로 발효시키는 단계를 포함하여 이루어지는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (d) 단계는 글루코스(glucose)를 유산으로 발효시키는 단계를 더 포함하여 이루어지는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (d) 단계는 자일로스(xylose)를 유산으로 발효시키는 단계를 더 포함하여 이루어지는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 (d) 단계는 만노스(manose)를 유산으로 발효시키는 단계를 더 포함하여 이루어지는 RA-PLA의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는 RA-PLA.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 RA-PLA의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 RA-PLA에 관한 것이다.

배경기술

일반적으로, 글루코스의 중합체인 옥수수전분을 기계적 또는 화학적으로 처리하고 락트산 발효균을 사용하여 유산을 얻는 것이 일반적이며, 이와 같이 얻어진 유산은 많은 양이 생분해 고분자인 PLA(poly-lactic acid)의 원료로 사용된다. 그런데, 현재 PLA의 주원료가 되는 옥수수전분의 경우에는 원재료인 옥수수에서 정선, 침지, 조분쇄, 배아분리, 마쇄 및 사별, 원심분리, 세척, 여과, 건조 등의 단계를 순차적으로 거쳐서 전분을 얻은 후 유

산 및 폴리유산의 제조공정을 거쳐서 폴리유산을 얻게 되고, 이와 같이 폴리유산의 제조공정을 수행하기 이전에 원재료인 옥수수에서 전분을 얻기 위해 많은 단계를 요하는 전처리과정이 필요한 문제점이 있다. 또한, 이로 인해 결과물인 폴리유산 또한 제조비용이 증가하는 문제점이 있다. 그리고, 식물성 전분에 유산균을 작용시켜 유산을 얻는 종래 공법에 의하면 발효과정에서 pH가 저하되고, 유산균의 활성이 저해되는 일이 많아 고농도의 유산을 효율적으로 얻지 못하는 문제점이 있었다.

[0003] 더욱이, 기존 PLA의 원재료인 옥수수는 식량자원으로서도 많은 비중을 차지하고 있어 식량자원이외의 분야에 사용될 경우 세계적으로 식량부족문제를 야기할 수 있고, 이러한 문제점을 인식하여 미국 등은 바이오에탄올 등의 제조에 옥수수전분의 사용을 더 이상 늘리지 않는 것을 국가 정책으로 삼은 바 있을 정도로 전분을 식량자원 이외의 용도로 활용하는데 한계에 다다른 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로 종래의 폴리유산의 제조과정과는 다른 새로운 폴리유산의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 본 발명자들은 폴리유산의 제조방법에 대하여 지속적인 연구를 한 결과, 홍조류의 추출액속에 존재하는 카라기난과 우무에 갈락토스의 고분자가 다량 존재함을 확인하고 이들을 당당류로 분리하여 락트산 발효균으로 발효시켜 락트산을 얻고 이로부터 새로운 RA-PLA를 제조하는 방법을 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명에 따른 RA-PLA의 제조방법은 (a) 홍조류를 물로 세척하고 탈수시키는 단계; (b) 상기 탈수된 홍조류를 추출용매에 일정시간 침지시켜 추출액을 추출하는 단계; (c) 상기 추출된 액상 추출액과 고형분을 분리하고 액상 추출액을 당당류로 당화하는 단계; (d) 상기 당화된 갈락토스를 주성분으로 하는 당당류를 발효균에 의해 유산으로 발효시키는 단계; (e) 상기 유산을 분리 및 수집하는 단계; (f) 상기 유산을 탈수공정을 통해 락타이드를 형성하는 단계; 및 (g) 상기 락타이드를 촉매를 사용하여 고리개방 중합공정을 수행하여 RA-PLA를 합성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0006] 또한, 상기 홍조류는 우뚝가사리목, 돌가사리목, 도박목 및 국수나물목으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0007] 또한, 상기 (b) 단계의 추출방법은 i) 온도 60-460℃; ii) 추출용매로서 물과 함께 첨가제로서 산화제나 환원제를 사용하는 방법; iii) 추출용매로서 물과 함께 첨가제로서 알칼리나 산을 사용하는 방법; 및 iv) 10분-10시간의 추출시간으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0008] 또한, 상기 (c) 단계의 당화방법은 추출된 성분을 산으로 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 또한, 상기 (c) 단계의 당화방법은 추출된 성분을 효소로 분해하는데 분해하는 효소가 한천분해효소(Agarase)인 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 상기 (c) 단계의 당화방법은 상기 추출된 액상성분이 열분해에 의해 저분자화 되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 상기 (c) 단계의 당화방법은 추출된 성분을 열분해한 후에, 산으로 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 상기 (c) 단계의 당화방법은 추출된 성분을 열분해한 후에, 효소로 분해하고 분해하는 효소가 한천분해효소(Agarase)인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 (d) 단계는 갈락토스 (galactose), 글루코스 (glucose), 자일로스 (xylose), 또는 만노스 (mannose)의 락트산 발효균을 이용하는 것이 바람직하다.

[0014] 또한 상기 (f)단계는 L형 락타이드와 D형 락타이드가 혼합된 형태로 존재하게 되는데, 이는 당화된 갈락토스 중에 L형과 D형이 홍조류의 수중에 따라 소정의 비율로 존재하게 되기 때문이다. 본 발명에 따르면 L형과 D형 갈락토스가 약 1:2의 비율로 존재하는 것이 보통이다. 이러한 경우 갈락토스로부터 유래된 유산의 경우도 L형과 D형을 만들게 되고 탈수공정을 통해 동일 비율로 락타이드가 존재하게 된다.

[0015] 또한 상기 (g) 단계는 L형 락타이드와 D형 락타이드가 혼합된 상태이며, 고리개방 중합공정을 거쳐서 스테레오

타입 RA-PLA를 형성하는 단계인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 RA-PLA의 제조방법에 의하면, 옥수수로부터 전분을 얻기 위해 많은 단계를 포함하는 전처리과정이 필요하지 않고 원료인 홍조류를 추출용매로 바로 액상의 추출액을 추출할 수 있어 공정단계를 줄일 수 있고 이로 인해 제조비용을 절감할 수 있는 효과가 있다.
- [0017] 또한, 본 발명에서의 홍조류는 수종에 따라 달라질 수 있으나, L형과 D형이 혼재하고, 따라서 수종에 따라 혼합비를 조절하여 기계적 강도가 증가된 독특한 형태의 스테레오타입 RA-PLA를 제조할 수 있게 되었다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따르면, 날로 부족해져가는 식량자원인 옥수수전분의 사용을 줄이게 되며, 대량의 홍조류를 생산하기 위해 바다양식을 사용하는 경우 새로운 온실가스 저장기능을 수행하게 되므로 온실가스 저감에도 이바지할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도1은 본 발명의 제조과정을 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 출원의 발명자들은 종래 폴리유산의 제조공정의 문제점을 해결하기 위해 지속적인 연구를 한 결과 종전과는 다른 새로운 형태의 폴리유산 제조방법을 개발하게 되었다. 이에 본 발명자들은 이 새로운 제조방법에 의해 제조되는 독특한 PLA를 홍조류 유래 PLA 또는 RA(RED ALGAE)-PLA라 명명한다.
- [0021] 본 발명에 따른 RA-PLA의 제조방법은 (a) 홍조류를 물에 일정시간 침지시킨 다음, 세척하고 탈수시키는 단계; (b) 상기 탈수된 홍조류를 추출용매에 일정시간 침지시켜 추출액을 추출하는 단계; (c) 상기 추출된 액상 추출액과 고형분을 분리하고 액상 추출액을 당화하는 단계; (d) 상기 당화된 갈락토스를 주성분으로 하는 단당류를 락트산 발효균으로 발효시켜 유산을 제조하는 단계 (e) 상기 유산을 분리 및 수집하는 단계; (f) 상기 유산을 탈수공정을 통해 락타이드를 형성하는 단계; 및 (g) 상기 락타이드를 촉매를 사용하여 고리개방 중합공정을 수행하여 RA-PLA를 합성하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 홍조류는 우뚝가사리목, 돌가사리목, 도박목 및 국수나물목으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있고, 추출액의 성분은 카라기난이나 우무가 될 수 있으며, 고형분에 셀룰로스 섬유가 존재하는 여부와는 상관없이 모든 홍조류를 포함한다.
- [0023] 이하에서는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0024] 먼저, (a)홍조류를 물에 일정시간 침지시킨 다음, 세척하고 탈수시키는 단계를 수행한다. 홍조류는 다른 조류보다 비교적 깊은 물에 서식하고, 크기가 비교적 작으며, 종류는 4000여 종으로 매우 다양하다. 홍조류는 녹조류, 갈조류보다 서식 범위가 넓어 얕은 수심에서부터 광선이 닿는 깊은 수심에까지 자생한다. 한편, 홍조류의 추출액속에 포함된 우무 (agar)로부터 제조된 한천은 홍조류의 세포벽 성분인 복합 다당류를 열수로 추출하여 동결, 용해, 건조 과정을 거쳐 가공된 제품이다. 한천의 원료로서 많이 이용되고 있는 홍조류는 우뚝가사리, 개우무, 새발, 꼬시래기, 가시우무, 비단풀, 단박, 돌가사리, 석목 및 지누아리 등이다. 한천은 크게 아가로스와 아가로펙틴으로 이루어져 있다. 이들 성분이 바로 한천의 유효성분이 된다.
- [0025] 본 발명에서 사용되는 홍조류는 우뚝가사리목, 돌가사리목, 도박목 및 국수나물목으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있는 모든 홍조류를 포함하며, 또한 홍조류로부터 이미 제품으로 얻어지는 카라기난이나 한천 등을 이용하는 것도 가능하다.
- [0026] 통상 우뚝가사리나 꼬시래기에서 열수추출한 한천은 코토니나 스피노섬에서 열수추출한 카라기난보다 강도가 우수하며, 특히 꼬시래기에서 열수추출한 한천성분은 일반적인 우뚝가사리에서 열수 추출한 한천보다도 강도가 우수하다. 코토니, 스피노섬 등과 같은 홍조류에 포함되어있는 카라기난은 우뚝가사리, 꼬시래기 등과 같은 홍조류에 포함되어있는 추출성분과 비교하였을 때 다량의 갈락토스가 주성분으로 포함된다는 점에서 동일한 유산제조의 성질을 나타낸다. 따라서, 본 발명에서는 코토니, 스피노섬 등과 같은 홍조류에 포함되어있는 카라기난과 우뚝가사리 및 꼬시래기 등과 같은 홍조류에 포함되어 있는 한천 성분을 추출액이라 통칭하고 유산제조의 유효성분으로 이용한다.

- [0027] 그 다음, (b) 상기 탈수된 홍조류를 추출용매에 일정시간 침지시켜 추출액을 추출하는 단계를 수행한다. 이 추출액 추출단계에서는 탈수된 홍조류를 일정온도(60~460℃)에서 추출용매에 일정시간(10분~10시간)동안 침지시켜 추출액을 추출하게 되는데, 추출용매로는 물과 함께 첨가제로서 산화제나 환원제를 사용하고, 좀 더 효과적인 추출을 위해 첨가제로서는 알칼리 또는 산을 사용할 수 있다.
- [0028] 종래 옥수수로부터 폴리유산을 제조하는 공정에서는 옥수수로부터 전분을 얻기 위해 많은 단계를 포함하는 전처리과정을 거쳐야 하였으나, 본 발명에서는 원료인 홍조류를 추출용매로 바로 액상의 추출액을 추출할 수 있어 옥수수에서와 같은 전처리과정이 필요하지 않으므로 공정단계가 적어지고 이로 인해 제조비용을 절감할 수 있게 되었다.
- [0029] 홍조류로부터 추출액을 추출한 다음 (c) 상기 추출된 액상 추출액과 고형분을 분리하고 액상 추출액을 단당류로 당화하는 단계를 수행한다. 여기에서 액상 추출액을 단당류로 당화하는 방법은 먼저 추출된 액상성분을 산 또는 효소에 의해 분해시켜 당화시키며 사용되는 효소는 한천분해효소(agarase)이다. 또한, 추출된 액상성분에 먼저 열분해를 실시할 수 있으며, 구체적으로 액상 추출액을 100℃이상의 열을 가하여 저분자화시킨다. 그 후, 열분해 단계에 의해 저분자화된 물질을 산으로 처리하거나, 효소에 의해 당화시킨다.
- [0030] 액상 추출액을 단당류로 당화시킨 다음, (d) 상기 당화된 갈락토스를 주성분으로 하는 단당류를 락트산 발효균으로 발효시켜 유산을 제조하는 단계를 수행한다. 여기에서 락트산 발효균으로 갈락토스(galactose), 글루코스(glucose), 자일로스(xylose), 또는 만노스(manose)의 락트산 발효균을 이용하여 유산을 제조하게 되는데, 50% 이상이 갈락토스이고 나머지 소량으로 글루코스, 만노스, 자일로스가 나오게 되어 갈락토스의 락트산 발효균을 주로 사용하고 글루코스, 자일로스, 만노스의 락트산 발효균을 부수적으로 이용한다. 그 다음, 유산을 분리 수집하고 유산을 정제하여 순도가 높은 유산을 얻게 된다. 홍조류에서 얻어지는 갈락토스는 추출액의 90% 이상을 점유하게 된다. 따라서, 본 발명은 기존의 유산을 얻는 방법과 원료가 근본적으로 다른 특성이 있다. 이렇게 홍조류로 얻게 되는 갈락토스는 L형이 약 1/3을 이루고 D형이 2/3을 이루는 것이 보통인데, 사용되는 홍조류의 수종에 따라 달라질 수 있다.
- [0031] 그 다음, (f)상기와 같이 얻어진 유산은 탈수공정을 통해 두 분자의 유산이 환형체(ring type)를 이루는 락타이드(lactide)를 형성하게 된다. 락타이드 형성과정은 먼저 유산을 탈수공정을 통해 올리고머를 형성하고, 이 올리고머를 열분해시켜(thermal cracking) 락타이드를 얻게 된다. 이 때 락타이드는 L형 락타이드와 D형 락타이드가 혼합된 형태로 존재하게 되는데, 이는 당화된 갈락토스 중에 L형과 D형이 홍조류의 수종에 따라 소정의 비율로 존재하기 때문이다. 본 발명에 따르면 L형과 D형 갈락토스가 약 1:2의 비율로 존재하는 것이 보통이다. 이러한 경우 갈락토스로부터 유래된 유산의 경우도 L형과 D형을 만들게 되고 탈수공정을 통해 동일 비율로 락타이드가 존재하게 된다. (g)락타이드에서 RA-PLA를 얻기 위해서는 락타이드의 환형체를 열어 중합을 시켜야 한다(고리개방 중합공정). 이 때에는 주로 금속 알콕사이드 촉매들이 사용되며, 본 실시예에서는 tin(II)octate와 lauryl alcohol을 사용한다. 홍조류로부터는 L형과 D형 PLA가 수종에 따라 소정의 비율로 생산될 수 있는데, 이들의 혼합비를 조절하여 클로로포름으로 용해시켜 블렌딩하여 건조시키면 독특한 형태의 스테레오타입 RA-PLA(stereocomplex RA-PLA)가 제조된다. 스테레오타입 RA-PLA는 단일 L형 PLA 또는 D형 PLA에 비하여 용융점이 높고 기계적 강도가 증가됨을 확인할 수 있다. 특히 본 발명에서의 홍조류는 전술한 바와 같이 사용되는 수종에 따라 달라질 수 있으나, L형과 D형이 혼재하고, 따라서 수종에 따라 혼합비를 조절하여 기계적 강도가 증가된 독특한 형태의 스테레오타입 RA-PLA를 제조할 수 있게 되었다.
- [0032] 전술한 바와 같이 본 발명의 RA-PLA의 제조방법에 의하면, 옥수수로부터 전분을 얻기 위해 많은 단계를 포함하는 전처리과정이 필요하지 않고 원료인 홍조류를 추출용매로 바로 액상의 추출액을 추출할 수 있어 공정단계를 획기적으로 감소시킬 수 있고 이로 인해 제조비용을 절감할 수 있게 되었다.
- [0033] 또한, 본 발명에서의 홍조류는 수종에 따라 달라질 수 있으나, L형과 D형이 혼재하고, 따라서 수종에 따라 혼합비를 조절하여 기계적 강도가 증가된 독특한 형태의 스테레오타입-PLA를 제조할 수 있게 되었다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따르면, 날로 부족해져가는 식량자원인 옥수수전분의 사용을 줄이게 되며, 대량의 홍조류를 생산하기 위해 바다양식을 사용하는 경우 새로운 온실가스 저장기능을 수행하게 되므로 온실가스 저감에도 이바지할 수 있는 장점이 있다.
- [0035] 이상, 본 발명은 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 아니하며, 당해 기술분야의 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형이 가능함을 용이하게 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1

