



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월11일

(11) 등록번호 10-1518308

(24) 등록일자 2015년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 29/136 (2006.01) B01J 31/28 (2006.01)

C07C 27/06 (2006.01) C07C 31/125 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0020035

(22) 출원일자 2013년02월25일

심사청구일자 2013년02월25일

(65) 공개번호 10-2014-0108381

(43) 공개일자 2014년09월11일

(56) 선행기술조사문헌

JP11322648 A

(73) 특허권자

주식회사 지앤오 코퍼레이션

경기도 양주시 남면 화합로430번길 103-54

(72) 발명자

안중우

경기 의정부시 신촌로6번길 29-20, (가능동)

이흥구

인천 남구 매소홀로 68, 214동 201호 (용현동, 금호2차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태동

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정다원

(54) 발명의 명칭 **안정성이 뛰어난 식물성 지방산 알코올의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 이소스테아린산으로부터 이소스테아릴알코올을 제조하는 방법으로, (A) 탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물을 지방산메틸에스테르화하는 단계; (B) (A)단계에서 수득된 지방산메틸에스테르 혼합물을 0 ~ 30℃로 냉각하여 이소스테아린산메틸에스테르를 분리하는 단계; 및 (C) 상기 (B)단계에서 분리된 이소스테아린산메틸에스테르를 수소화 공정을 거쳐 이소스테아릴알코올로 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도의 이소스테아릴알코올의 제조방법을 개시한다.

(72) 발명자

고창근

서울 송파구 올림픽로 135, 210동 602호 (잠실동, 리센츠아파트)

문진영

경기도 동두천시 상패동 33번지

노윤학

경기 양주시 백석읍 중앙로137번길 184-15, 101동 202호 (한라세르빌)

신기만

경기 양주시 화합로1426번길 39, 104동 1601호 (덕정동, 은동마을주공1단지아파트)

김보영

서울 서대문구 통일로25길 30, 105동 703호 (홍제동, 한양아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SA112679

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 중소기업기술혁신개발사업

연구과제명 안정성이 뛰어난 아이소스테아린산의 제조

기 여 율 1/1

주관기관 (주)지앤오코퍼레이션

연구기간 2011.03.01 ~ 2013.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

이소스테아린산으로부터 이소스테아릴알코올을 제조하는 방법으로,

(A) 탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물을 지방산메틸에스테르화하는 단계;

(B) (A)단계에서 수득된 지방산메틸에스테르 혼합물을 0 ~ 30℃로 냉각하여 이소스테아린산메틸에스테르를 분리하는 단계; 및

(C) (B)단계에서 분리된 이소스테아린산메틸에스테르를 수소화 공정을 거쳐 이소스테아릴알코올로 제조하는 단계;를 포함하고,

(C)단계는,

상기 이소스테아린산메틸에스테르에 촉매로 Cr₂O₃를 사용하여 180 ~ 250℃에서 수소를 투입하여 50 ~ 200kgf/cm²의 압력으로 수소화시키는 것을 특징을 하는 이소스테아릴알코올의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (A)단계에서,

탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물은 이소스테아린산, 스테아린산 또는 팔미트산의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이소스테아릴알코올의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (A)단계에서,

탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물은,

올레인산 또는 대두지방산을 이성화반응시킨 후, 수소화 반응을 거쳐 수득된 것을 특징으로 하는 이소스테아릴알코올의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (A)단계에서,

탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물에, 촉매로 황산 또는 황화백금(Platinum sulfide, PtS)의 존재하에 메탄올을 첨가하여 150 ~ 180℃에서 1 ~ 3시간 동안 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 이소스테아릴알코올의 제조방법.

청구항 5

삭제

발명의 설명

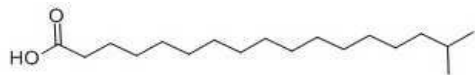
기술분야

[0001] 본 발명은 안정성이 뛰어난 식물성 지방산 알코올의 제조방법에 관한 것으로, 다단계 분리공정을 거치지 않고 단순한 공정으로 고순도의 식물성 지방산 알코올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

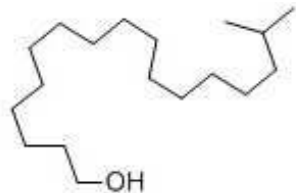
[0002] 고급지방산이란 탄소수 6 이상의 지방족 카르복실산으로, 그 종류에는 포화지방산과 불포화지방산이 있다. 각종 유지에 함유되어 있으며 비누·계면활성제·금속비누 등의 합성원료로 사용된다. 고급 알코올이란, 분자에 함유되어 있는 탄소수가 6 이상인 지방족 알코올을 의미하는 것으로, 천연유지를 원료로 하는 것과 석유화학에서 합성한 것으로 나눌 수 있다. 탄소수가 증가함에 따라 또는 포화도가 높아짐에 따라 유상(油狀)에서 고체로 된다. 물에는 거의 녹지 않으며 중성이다. 탄소수 6 ~ 12의 것은 용제 및 가스제, 12 ~ 16의 것은 세제나 계면활성제(界面活性劑), 16 이상의 것은 화장품·의약품 등에 주로 사용된다. 예를 들면, 화장품에서의 고급알코올의 사용은 크림 및 로션류의 경도나 점도를 조절하고 유화를 안정화하기 위해 사용된다.

[0003] 한편, 이소스테아린산(isostearic acid)은 지방산을 원료로 하여 고온고압하에서 다단계의 분리 정제 과정을 통하여 제조된다. 이렇게 다단계를 통하여 제조된 혼합 이소스테아린산은 고순도를 요하며 이소스테아린산 자체로 사용되기 보다는 이소스테아릴알코올로 제조되어 사용되는 것이 일반적이며, 주요한 용도로는 화장품, 윤활제, 솔벤트, 금속처리제 등에 사용된다.



[0004] [이소스테아린산의 구조식의 일예]

[0006] 한편, 이소스테아릴알코올(isostearyl alcohol, C₁₈H₃₈O)은 탄소 18개의 분지형 지방족 알코올의 혼합물이다.



[0007] [이소스테아릴알코올의 구조식의 일예]

[0009] 이소스테아릴알코올은 앞서 언급한 바와 같이 이소스테아린산으로부터 합성되는데, 고온고압하에서 다단계의 분리 정제 과정을 거친 후 알코올로 합성하게 되는 것이다. 그런데, 이소스테아린산의 고온고압 합성시에는 이소스테아린산이 약 20 ~ 50% 정도 합성되고 그 외에 스테아린산과 팔미틴산이 함유하게 된다. 따라서 고순도의 이소스테아린산을 제조하기 위해서는 이소스테아린산과 함께 함유되어 있는 스테아린산, 팔미틴산 등을 분리하여야 하는데, 이때 융점을 이용한 저온분리기술을 이용하거나, 비점을 이용한 분별 증류법을 이용하여 이소스테아린산을 고순도화하는 것이 일반적이다. 하지만, 이소스테아린산과 팔미틴, 스테아린산의 융점의 차이는 약 30℃, 비점의 경우 15 ~ 20℃에 불과하여, 일단계 분리과정으로 분리하기에는 매우 어려울 뿐만 아니라 이소스테아린산의 순도를 높이는 것이 매우 어려운 실정이다.

[0010] 그런데, 이소스테아릴알코올은 열 안정성과 산화 안정성이 매우 우수하여 화장품 등의 원료에 다양하게 사용될 있는바, 고순도의 이소스테아릴알코올을 쉽게 얻을 수 있는 기술의 개발이 강력하게 요구되고 있는 실정이다.

[0011] 한편, 고급 알코올의 제조기술로는 대한민국 공개특허 제1020040024279호(화분으로부터 고급알콜을 제조하는 방법), 대한민국 공개특허 제1019940014281호(거의식체인고급1급알콜의제조방법), 대한민국 공개특허 제1019960022417호(고급알콜의제조방법) 등이 있다. 하지만, 아직까지 고순도의 이소스테아릴알코올을 다단계 분리 공정을 거치지 않고 단순한 공정으로 얻기 위한 기술은 전혀 알려지지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 기존의 다단 분리 고순도화 공정을 거치지 않고도 매우 간단히 고순도의 이소스테아릴알코올을 수득하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이소스테아린산으로부터 이소스테아릴알코올을 제조하는 방법으로, (A) 탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물을 지방산메틸에스테르화하는 단계; (B) (A)단계에서 수득된 지방산메틸에스테르 혼합물을 0 ~ 30℃로 냉각하여 이소스테아린산메틸에스테르를 분리하는 단계; 및 (C) 상기 (B) 단계에서 분리된 이소스테아린산메틸에스테르를 수소화 공정을 거쳐 이소스테아릴알코올로 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도의 이소스테아릴알코올의 제조방법을 제공한다.

[0014] 이하에서는, 본 발명의 고순도의 이소스테아릴알코올의 제조방법을 각 단계별로 자세히 설명하겠다.

[0015] (A) 탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물을 지방산메틸에스테르화하는 단계

[0016] 본 발명은 이소스테아린산으로부터 고순도의 이소스테아릴알코올을 제조하기 위하여, 탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물을 지방산메틸에스테르화하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명의 이소스테아릴알코올은 이소스테아린산으로부터 제조되는데, 지방산으로부터 수득된 이소스테아린산은 일반적으로 스테아린산과 팔미트산이 혼합되어 있다. 그런데, 이소스테아린산과 스테아린산, 팔미트산은 융점의 차이가 약 30℃, 비점의 차이는 약 15 ~ 20℃에 불과하여 일단계로 이소스테아린산을 분리해내는 것은 매우 어렵다. 이에 본 발명은 지방산으로부터 수득된 이소스테아린산, 스테아린산 또는 팔미트산의 혼합물을 지방산메틸에스테르화하는데, 이러한 지방산의 메틸에스테르화를 통하여 융점의 차이를 현격하게 나게 할 수 있다. 구체적으로, 스테아린산메틸에스테르와 팔미트산메틸에스테르의 융점은 약 30 ~ 40℃ 정도인데 반하여, 이소스테아린산메틸에스테르의 경우는 약 -50 ~ -10℃로써 융점의 차이가 대략 40 ~ 90℃ 정도나 되어 저온 분리법으로 쉽게 이소스테아린산메틸에스테르를 분리해낼 수 있게 된다.

[0018] 이때, 바람직하게는 탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물에 촉매로 황산 또는 황화백금(Platinum sulfide, PtS)를 첨가한 후, 과량의 메탄올(20 ~ 30%)을 첨가하여 150 ~ 180℃에서 1 ~ 3시간 동안 반응을 수행하여 지방산메틸에스테르화함으로써, 지방산메틸에스테르의 혼합물을 얻을 수 있다.

[0019] 여기서, 상기 탄소수 16 또는 18의 포화지방산의 혼합물은 이소스테아린산, 스테아린산 또는 팔미트산의 혼합물이며, 바람직하게는 올레인산 또는 대두지방산을 이성화반응시킨 후, 수소화 반응을 거쳐 수득된 것이 좋다. 예를 들면, 올레인산을 150 ~ 250℃에서 3 ~ 20kgf/cm₂의 압력으로 촉매로써 백토를 1 ~ 10% 첨가하여 올레인산을 분지지방산으로 전환한다. 이 전환 과정에서 생긴 부산물은 증류를 통하여 제거하여 지방산의 함량을 높인다. 이렇게 해서 얻어진 지방산에 수소를 첨가하고 백금 또는 팔라듐을 촉매로 첨가하여 약 100 ~ 250℃에서 5 ~ 20kgf/cm₂의 압력으로 30분에서 3시간 동안 반응하여 지방산 중에 함유된 이중결합을 단일결합으로 전환시켜 불포화지방산을 포화지방산으로 전환시킨다. 이렇게 전환되어 얻어진 포화지방산은 이소스테아린산, 스테아린산 또는 팔미트산의 혼합물이다. 따라서 이를 지방산메틸에스테르화하면 이소스테아린산메틸에스테르, 스테아린산메틸에스테르, 팔미트산메틸에스테르를 얻을 수 있다.

[0020] (B) (A)단계에서 수득된 지방산메틸에스테르 혼합물을 0 ~ 30℃로 냉각하여 이소스테아린산메틸에스테르를 분리하는 단계

[0021] 본 단계는 상기 수득된 지방산메틸에스테르 혼합물을 0 ~ 30℃로 냉각하여 저온분리법으로 이소스테아린산메틸에스테르를 분리해내는 것이다.

- [0022] 앞서 설명한 바와 같이, 스테아린산메틸에스테르와 팔미틴산메틸에스테르의 융점은 약 30 ~ 40℃ 정도인데 반하여, 이소스테아린산메틸에스테르의 경우는 약 -50 ~ -10℃로써 융점의 차이가 대략 40 ~ 90℃ 정도나 되므로, 본 발명은 이소스테아린산메틸에스테르, 스테아린산메틸에스테르, 팔미트산메틸에스테르의 혼합물을 0 ~ 30℃로 냉각하여 스테아린산메틸에스테르와 팔미트산메틸에스테르를 완전히 제거함으로써, 이소스테아린산메틸에스테르를 일단계로 쉽게 분리해낼 수 있다.
- [0023] (C) 상기 (B)단계에서 분리된 이소스테아린산메틸에스테르를 수소화 공정을 거쳐 이소스테아릴알코올로 제조하는 단계
- [0024] 본 단계는 상기 분리된 이소스테아린산메틸에스테르를 수소화 공정을 거쳐 이소스테아릴알코올로 제조하는 것이다.
- [0025] 이때, 촉매를 이용한 수소화반응을 시키는 것이 바람직하며, 예를 들면, 상기 분리된 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르에 촉매로 Cr₂O₃를 사용하여 180 ~ 250℃에서 수소를 투입하여 50 ~ 200kgf/cm²의 압력으로 수소화를 시킴으로써, 이소스테아릴알코올을 얻을 수 있다.
- [0026] 본 발명은 상기 단계를 거침으로써, 고순도의 이소스테아릴알코올을 다단계의 분리공정을 거치지 않고도 쉽게 제조할 수 있으며, 이와 같이 수득된 이소스테아릴알코올은 열안정성과 산화안정성이 매우 우수하여 화장품, 윤활제 등의 원료로 다양하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명은 고순도의 이소스테아릴알코올을 다단계의 분리공정을 거치지 않고도 매우 쉽게 제조할 수 있으며, 이와 같이 수득된 이소스테아릴알코올은 열안정성과 산화안정성이 매우 우수하여 화장품, 윤활제 등의 원료로 다양하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 구성을 하기 실시예를 통해 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니고 이와 등가의 기술적 사상의 변형까지를 포함한다.

[0029] 실시예 1 : 고순도 이소스테아릴 알코올의 제조

- [0030] 올레인산 100g에 촉매로 백토 10g 첨가하고 150℃에서 20kgf/cm²의 압력으로 7시간 동안 반응시켜 올레인산을 분지지방산(branched fatty acid)으로 전환하였다. 이 전환 과정에서 생긴 부산물은 증류기를 통하여 제거하고 지방산의 함량을 높였다. 이렇게 해서 얻어진 지방산 30g에 수소를 첨가하고 촉매로 백금 3g 첨가하여 200℃에서 20kgf/cm²의 압력으로 2시간 동안 반응하여 지방산 중에 함유된 이중결합을 단일결합으로 전환시켜 불포화지방산을 포화지방산으로 전환하였다. 이렇게 경화반응을 거친 포화지방산에는 팔미틴산, 스테아린산, 아이소스테아린산이 혼합되어 있다. 이들 포화지방산에 100℃에서 촉매로 황산 2g 첨가하고, 메탄올 50g을 첨가하여 150℃에서 1시간 동안 반응시켜 지방산메틸에스테르를 얻었다. 이렇게 얻어진 혼합 지방산메틸에스테르를 20℃로 냉각하여 팔미틴산메틸에스테르와 스테아린산메틸에스테르를 완전히 제거하고, 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르 20g을 얻었다. 이러한 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르에 촉매로 Cr₂O₃를 사용하여 180~ 250℃에서 수소를 투입하여 50 ~ 200kgf/cm²의 압력으로 수소화를 시켜서 이소스테아릴알코올을 얻게 되었다.

- [0031] 얻어진 이소스테아릴알코올은 탄소수 18, 수산기가 210, 융점 -25℃이다.

[0032] 실시예 2 : 고순도 이소스테아릴 알코올의 제조

[0033] 올레인산 100g에 촉매로 백토 10g 첨가하고 200℃에서 20kgf/cm²의 압력으로 7시간 동안 반응시켜 올레인산을 분지지방산(branched fatty acid)으로 전환하였다. 이 전환 과정에서 생긴 부산물은 증류기를 통하여 제거하고 지방산의 함량을 높였다. 이렇게 해서 얻어진 지방산 30g에 수소를 첨가하고 촉매로 팔라듐 3g 첨가하여 200℃에서 20kgf/cm²의 압력으로 2시간 동안 반응하여 지방산 중에 함유된 이중결합을 단일결합으로 전환시켜 불포화지방산을 포화지방산으로 전환하였다. 이렇게 경화반응을 거친 포화지방산에는 팔미틴산, 스테아린산, 아이소스테아린산이 혼합되어 있다. 이들 포화지방산에 100℃에서 촉매로 PtS 2g 첨가하고, 메탄올 50g을 첨가하여 150℃에서 1시간 동안 반응시켜 지방산메틸에스테르를 얻었다. 이렇게 얻어진 혼합 지방산메틸에스테르를 20℃로 냉각하여 팔미틴산메틸에스테르와 스테아린산메틸에스테르를 완전히 제거하고, 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르 20g을 얻었다. 이러한 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르에 촉매로 Cr₂O₃를 사용하여 180~ 250℃에서 수소를 투입하여 50 ~ 100kgf/cm²의 압력으로 수소화를 시켜서 이소스테아릴알코올을 얻게 되었다.

[0034] 얻어진 이소스테아릴알코올은 탄소수 18, 수산기가 210, 융점 -23℃이다.

[0035] **실시예 3 : 고순도 이소스테아릴 알코올의 제조**

[0036] 대두지방산 100g에 촉매로 백토 10g 첨가하고 150℃에서 20kgf/cm²의 압력으로 7시간 동안 반응시켜 올레인산을 분지지방산(branched fatty acid)으로 전환하였다. 이 전환 과정에서 생긴 부산물은 증류기를 통하여 제거하고 지방산의 함량을 높였다. 이렇게 해서 얻어진 지방산 50g에 수소를 첨가하고 촉매로 백금 5g 첨가하여 200℃에서 20kgf/cm²의 압력으로 2시간 동안 반응하여 지방산 중에 함유된 이중결합을 단일결합으로 전환시켜 불포화지방산을 포화지방산으로 전환하였다. 이렇게 경화반응을 거친 포화지방산에는 팔미틴산, 스테아린산, 아이소스테아린산이 혼합되어 있다. 이들 포화지방산에 100℃에서 촉매로 황산 2g 첨가하고, 메탄올 50g을 첨가하여 150℃에서 1시간 동안 반응시켜 지방산메틸에스테르를 얻었다. 이렇게 얻어진 혼합 지방산메틸에스테르를 20℃로 냉각하여 팔미틴산메틸에스테르와 스테아린산메틸에스테르를 완전히 제거하고, 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르 10g을 얻었다. 이러한 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르에 촉매로 Cr₂O₃를 사용하여 180~ 250℃에서 수소를 투입하여 50 ~ 100kgf/cm²의 압력으로 수소화를 시켜서 이소스테아릴알코올을 얻게 되었다.

[0037] 얻어진 이소스테아릴알코올은 탄소수 18, 수산기가 210, 융점 -20℃이다.

[0038] **실시예 4 : 고순도 이소스테아릴 알코올의 제조**

[0039] 대두지방산 100g에 촉매로 백토 10g 첨가하고 200℃에서 20kgf/cm²의 압력으로 7시간 동안 반응시켜 올레인산을 분지지방산(branched fatty acid)으로 전환하였다. 이 전환 과정에서 생긴 부산물은 증류기를 통하여 제거하고 지방산의 함량을 높였다. 이렇게 해서 얻어진 지방산 50g에 수소를 첨가하고 촉매로 팔라듐 5g 첨가하여 200℃에서 20kgf/cm²의 압력으로 2시간 동안 반응하여 지방산 중에 함유된 이중결합을 단일결합으로 전환시켜 불포화지방산을 포화지방산으로 전환하였다. 이렇게 경화반응을 거친 포화지방산에는 팔미틴산, 스테아린산, 아이소스테아린산이 혼합되어 있다. 이들 포화지방산에 100℃에서 촉매로 PtS 2g 첨가하고, 메탄올 50g을 첨가하여 150℃에서 1시간 동안 반응시켜 지방산메틸에스테르를 얻었다. 이렇게 얻어진 혼합 지방산메틸에스테르를 20℃로 냉각하여 팔미틴산메틸에스테르와 스테아린산메틸에스테르를 완전히 제거하고, 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르 10g을 얻었다. 이러한 고순도의 이소스테아린산메틸에스테르에 촉매로 Cr₂O₃를 사용하여 180~ 250℃에서 수소를 투입하여 50 ~ 200kgf/cm²의 압력으로 수소화를 시켜서 이소스테아릴알코올을 얻게 되었다.

[0040] 얻어진 이소스테아릴알코올은 탄소수 18, 수산기가 215, 융점 -15℃이다.