



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0100983
 (43) 공개일자 2012년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/00 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08B 30/06 (2006.01) *C08L 1/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7012002
 (22) 출원일자(국제) 2010년08월31일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년05월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/047199
 (87) 국제공개번호 WO 2011/046679
 국제공개일자 2011년04월21일
 (30) 우선권주장
 61/251,488 2009년10월14일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
괴를라흐-도트 이보네
 독일 21224 로젠가르텐 하이드슈넨켄벡 32
헤르만스 위르겐
 독일 노텐스도르프 21640 오프 데 루슈트 14
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **폴리삭카라이드 유도체의 건식 분쇄 방법**

(57) 요약

습윤 폴리삭카라이드 유도체를 건식 분쇄하여 입자상 폴리삭카라이드 유도체를 제조하는 방법에서, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이는, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어함으로써, 제어된다. 유리하게는, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이는 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 제1 수분 함량에 의해 제1 값으로 조절되고, 제2 수분 함량에 의해 제2 값으로 조절된다.

특허청구의 범위

청구항 1

습윤 폴리삭카라이드 유도체를 건식 분쇄하여 입자상 폴리삭카라이드 유도체를 제조하는 방법으로서, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이(median length)가, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어함으로써 제어되는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이가, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어하고 조절함으로써 제어되고 조절되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이가, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 제1 수분 함량에 의해 제1 값으로 조절되고, 제2 수분 함량에 의해 제2 값으로 조절되는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 건식 분쇄가 회전 건식 분쇄 장치에서 수행되고, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이가, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어하는 것 이외에, 상기 건식 분쇄 장치의 원주 속도를 제어함으로써 제어되는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서,

- a) 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 적어도 3개의 샘플들을 건식 분쇄하고(각각의 샘플들은 건식 분쇄 전과 상이한 수분 함량을 갖는다), 상기 샘플들 각각의 건식 분쇄 후 상기 입자의 중간 길이를 측정하는 단계,
- b) 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이 및 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량 사이의 상관관계를 측정하는 단계, 및
- c1) 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 건식 분쇄 후의 상기 입자의 목적하는 중간 길이에 맞게 조정하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 6

습윤 폴리삭카라이드 유도체를 건식 분쇄하여 입자상 폴리삭카라이드 유도체를 제조하는 방법으로서,

건식 분쇄 전의 상기 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량이, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이를 측정하여 결정되는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

- a) 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 적어도 3개의 샘플들을 건식 분쇄하고(각각의 샘플들은 건식 분쇄 전과 상이한 수분 함량을 갖는다), 상기 샘플들 각각의 건식 분쇄 후의 입자의 중간 길이를 측정하는 단계, 및
- b) 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이 및 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량 사이의 상관관계를 측정하는 단계, 및
- c2) 단계 b)로부터 수득한 상관관계를 습윤 폴리삭카라이드 유도체에 적용하여, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이를 측정하여 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 결정하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이 및 건식 분쇄 전의 상기

수분 함량 사이의 상기 측정된 상관관계가 연속 건식 분쇄 공정에서 인프로세스 제어(in-process control)로서 사용되고,

여기서, 건식 분쇄된 입자의 중간 길이를 측정하고, 이를 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 설정하고 임의로 조정하는데 사용하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 인프로세스 제어가 온라인으로 수행되는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량의 측정 또는 제어가, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 벌크 밀도를 제어하기 위해 사용되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리삭카라이드 유도체가, 액체 중 폴리삭카라이드 유도체의 현탁액으로부터 폴리삭카라이드 유도체를 분리하여 수득되고, 후속적으로 건식 분쇄 장치에서 건식 분쇄되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 건조 폴리삭카라이드 유도체 및 액체가 컴파운더(compounder)에서 혼합되고, 이에 따라 수득된 습윤 폴리삭카라이드 유도체가 후속적으로 건식 분쇄 장치에서 건식 분쇄되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리삭카라이드 유도체가, 상기 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 총중량을 기준으로 하여, 건식 분쇄 전 수분 함량이 30 내지 98%이고, 건식 분쇄 후 상기 수분 함량이 1 내지 20%로 감소되는, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 입자의 중간 길이가 고속 영상 분석으로 측정되는, 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리삭카라이드 유도체, 특히 셀룰로스 유도체의 건식 분쇄 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리삭카라이드 유도체는 통상적으로 잘 부스러지거나(friable) 덩어리진(lumpy) 형태인 반응기 생성물로서 제조되거나, 코튼 울(cotton wool)과 유사할 수 있다. 반응기 생성물은 통상적으로 세척하여 정제된다. 이러한 형태에서, 습윤 폴리삭카라이드 유도체는 여전히 원료 물질에 의해 측정되는 잔류 구조를 유지한다. 따라서, 예를 들면, 셀룰로스 에테르는 여전히 초기 셀룰로스의 섬유 구조를 나타낼 수 있다. 이들 폴리삭카라이드 유도체는 일반적으로 예를 들면, 유기 및/또는 수성 매질에서 용해성인 생성물로서 사용하기에 부적합하다. 따라서, 원칙적으로 사실상 모든 폴리삭카라이드 유도체가 사용하기에 적합하게 되도록 분쇄되고 건조되어야 한다.

[0003] 셀룰로스 유도체는 산업적으로 중요한 폴리삭카라이드 유도체로 평가된다. 이들의 제조, 특성 및 적용은, 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, (1986), Volume A5, pages 461-488, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim or in "Methoden der organischen Chemie" (methods of organic chemistry), 4th Edition (1987), Volume E20, Makromolekulare Stoffe, Part Volume 3, pages 2048-2076,

Georg Thieme Verlag, Stuttgart]에 기술되어 있다.

[0004] EP-B 제0 370 447호(미국 특허 제4,979,681호에 대응함)에는 습윤 셀룰로스 에테르를 파괴하지 않고 분쇄하고(non-destructive grinding) 동시에 건조하는 방법이 기재되어 있고, 여기서, 초기 수분 함량 20 내지 70중량%를 갖는 셀룰로스 에테르를 운반 기체로 수송하고 동시에 충격 및 마찰에 의해 분쇄 에너지로 분쇄하고, 잔여 수분 함량 1 내지 10중량%로 건조시킨다.

[0005] WO 제96/00748호는 0.0075mm^2 내지 1mm^2 ($7.5 \times 10^{-9} \text{m}^2$ 내지 $1 \times 10^{-6} \text{m}^2$)의 횡단면적을 갖는 오리피스를 통해 수화된 셀룰로스 에테르를 압출하고 이에 따른 상기 압출물을 절단하여 목적하는 길이로 제조하는 것을 포함하는 셀룰로스 에테르를 분쇄하는 방법을 기재한다.

[0006] 이들 선행 기술 공정은 주로 프리드라이어(predryer) 또는 예비 취화 또는 예비 압축을 사용하는 다-단계이다. 추가로, 모든 공정에서, 거대분자 상의 화학적 및/또는 열적 작용은, 특히 고점도의 고치화된 생성물의 가공 동안, 항상 높고, 이에 따라, 분쇄 공정 동안 거대분자는 이들 쇄의 길이가 감소되는 의미에서 분해되고, 이것은 초기에 사용된 생성물과 비교하여 점도의 다소 광범위한 붕괴(breakdown)에 의해 특히 분명해진다. 또한, 예비 취화 또는 예비 건조 단계로 처리된 생성물의 표면은 각질화(keratinised)된다.

[0007] EP-A 제0 954 536호(미국 특허 제6,320,043호에 대응함)는, a) 폴리삭카라이드 유도체를 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 35 내지 99중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 80중량%의 적합한 양의 용매(물 등)에 침지하거나 용해시키고, 이에 따라, 상기 폴리삭카라이드 출발 물질로부터 야기된 기본 구조, 예를 들면, 섬유 구조가 대체로 제거되는 단계, 후속적으로, b) 상기 폴리삭카라이드 출발 물질을 건조기-분쇄기에서 고체 상태로 전환시키고, 여기서, 침지(soaking)하거나 용해한 폴리삭카라이드 유도체에 포함된 용매를 과열 증기에 의해 증기상으로 전환시키는 단계, 이어서, c) 임의로, 후속적인 건조 단계에서, 선행 기술 유닛에서 요구되는 수분 함량으로 건조시키는 단계를 포함하는, 방법을 기재한다. 이러한 방법으로 제조된 상기 폴리삭카라이드 유도체는 높은 벌크 밀도 및 우수한 유동 특성을 갖는다. 따라서, 제조된 입자는 5 미만 및 1 이상의 형상 계수(shape factor)를 갖는데, 대부분(> 50중량%)이 2 이하의 형상 계수를 갖고, 생성물 중 미세 분진의 비율이 낮다. 형상 계수는(완벽한 타원체) 바디의 가장 작은 직경에 대한 가장 큰 직경의 비를 의미한다.

[0008] EP-A 제1 127 895호(US6509461에 대응함)는, a) 20 내지 50중량%의 셀룰로스 유도체 및 50 내지 80중량%의 물을 포함하는 공급 조성물을 형성하는 단계(여기서, 상기 셀룰로스 유도체는 상기 공급 조성물 중에서 팽윤되거나 용해된다) 및 b) 고 회전 속도 충격 밀에서 상기 공급 조성물을 열 교환 기체 및 캐리어 기체와 접촉시키는 단계에 의한 입자상 수용성 셀룰로스 유도체의 제조방법을 기재한다. EP-A 제1 127 895호는 상기 입자상 셀룰로스 유도체 생성물의 벌크 밀도가 공급 조성물에 존재하는 물의 양에 의해 조절될 수 있다는 것을 교시한다.

[0009] 그러나, 셀룰로스 유도체의 제조 및 세척 후 수득되는 습윤 셀룰로스 유도체의 함수량은 통상적으로 일정하지 않다. 연속 공정에서, 함수량은 통상적으로, 특히 함수량이 60%를 넘는 경우, 온라인으로 측정하기 어렵다. 따라서, 건식 분쇄 장치에 대한 공급 조성물에서의 함수량을 측정하여 입자상 셀룰로스 유도체의 벌크 밀도를 조절하는 것은 불편하다. 마이크로파 또는 근적외선(Near Infrared; NIR)에 의한 함수량의 측정값은 과립 습윤 물질의 경우에 공지되어 있다. 그러나, 이러한 과정은 주로 과립 물질에 유용하지만, 높은 수분 함량의 습윤 폴리삭카라이드 유도체는 종종 페이스트 또는 거대 덩어리(lump)의 형태를 갖는다. 또한, NIR 측정값은 광범위한 보정(calibration)을 요구한다.

[0010] 본 발명의 하나의 목적은 건식 분쇄 후의 폴리삭카라이드 유도체 입자의 하나 이상의 중요한 치수(dimensions)를 제어할 수 있게 하려는 것이다. 최적의 입자 치수는 폴리삭카라이드 유도체의 최종-용도에 좌우된다. 본 발명의 바람직한 목적은 건식 분쇄 후의 폴리삭카라이드 입자의 벌크 밀도에 영향을 줄 수 있게 하려는 것이다.

발명의 내용

[0011] 발명의 요약

[0012] 본 발명의 하나의 양태는 습윤 폴리삭카라이드 유도체를 건식 분쇄하여 입자상 폴리삭카라이드 유도체를 제조하는 방법이고, 여기서, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이(median length)는, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어함으로써, 제어된다.

[0013] 본 발명의 또다른 양태는 습윤 폴리삭카라이드 유도체를 건식 분쇄하여 입자상 폴리삭카라이드 유도체를 제조하는 방법이고, 여기서, 건식 분쇄 전의 상기 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량은 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이를 측정함으로써 결정된다.

[0014] 놀랍게도, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량 및 건식 분쇄 후의 폴리삭카라이드 유도체 입자의 중간 길이 사이의 상관관계, 통상적으로, 선형 상관관계가 있는 것으로 밝혀졌다. 놀랍게도 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량이 높을 수록 건식 분쇄 후의 폴리삭카라이드 유도체 입자의 중간 길이가 보다 낮은 것으로 밝혀졌다(이의 역도 성립). 이러한 발견은 주어진 적용을 위한 최적의 입자 길이를 갖는 폴리삭카라이드 유도체의 제조를 가능하게 할 뿐만 아니라, 건식 분쇄 공정에 필요한 에너지를 최적화한다. EP-A 제0 954 536호에 기재된 바와 같이, 폴리삭카라이드 유도체에서 기본 구조, 예를 들면, 섬유 구조는 적절한 양의 용매, 바람직하게는 물에 폴리삭카라이드 유도체를 침지(soaking)하거나 용해하여 주로 제거할 수 있다. 그러나, 다량의 물의 첨가는 물의 후속적 증발을 위한 다량의 에너지를 필요로 한다. 본 발명은 목적하는 중간 길이의 폴리삭카라이드 유도체 입자를 수득하기 위해 건식 분쇄 전에 요구되는 최소의 수분 함량을 측정할 수 있다. 또한, 건식 분쇄 후의 폴리삭카라이드 유도체 입자의 중간 길이를 측정하는 것은 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 간접적으로 측정하고, 목적하는 경우, 이를 조정하기 위해 효율적으로 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 발명의 상세한 설명

[0016] 본 발명은 습윤 폴리삭카라이드 유도체를 건식 분쇄하여 입자상 폴리삭카라이드 유도체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 건식 분쇄는 일반적으로 하나의 단위 조작, 통상적으로 충격 밀 또는 에어-스웨프트 충격 밀(air swept impact mill)을 사용하는 하나의 공정 단계에서 동시에 건조하고 분쇄하는 것으로 당해 기술분야에 기술되어 있다. 건조는 통상적으로 고온 가스 및 기계적 에너지를 결합하여 수행된다. 고온 공기는 가장 통상적으로 사용되지만, 또한 고온 질소 가스를 사용할 수 있다. 고온 가스 및 습윤 생성물 스트림은 일반적으로 개별적인 입구를 통해 밀로 공급되는데, 통상적으로 고온 가스는 기부로부터 공급되고 습윤 생성물은 밀에 연결된 공급 스크류 시스템을 통해 측면 입구에서 공급된다.

[0017] 이러한 방법에 사용되는, 폴리삭카라이드 유도체, 바람직하게는 셀룰로스 유도체는 일반적으로 용매, 바람직하게는 물 중에 용해성이거나 적어도 침지가능하다. 바람직한 폴리삭카라이드 유도체는 폴리삭카라이드 에테르 및 폴리삭카라이드 에스테르이고, 보다 바람직하게는 셀룰로스 에테르 및 셀룰로스 에스테르이고, 가장 바람직하게는 수용성 셀룰로스 에테르이다. 이들은 하나 이상의 치환체, 바람직하게는 다음의 유형의 치환체를 가질 수 있다: 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 메틸, 에틸, 프로필, 디하이드록시프로필, 카복시메틸, 설포에틸, 소수성 장쇄 분지 및 비분지 알킬 그룹, 소수성 장쇄 분지 및 비분지 알킬 아릴 그룹 또는 아릴 알킬 그룹, 양이온성 그룹, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 락테이트, 니트레이트 또는 설페이트; 이들 중 일부 그룹, 예를 들면, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 디하이드록시프로필 및 락테이트는 그래프트 형성을 가능하게 한다. 본 발명에 따른 폴리삭카라이드의 치환체는 이들 그룹에 제한되지 않는다. 통상적인 폴리삭카라이드 유도체는 구아 유도체, 전분 유도체, 키틴 또는 키토산 유도체, 바람직하게는 셀룰로스 유도체이지만, 본 발명에 따른 폴리삭카라이드 유도체는 이들에 제한되지 않는다.

[0018] 셀룰로스 유도체의 예는 하이드록시에틸 셀룰로스(HEC), 하이드록시프로필 셀룰로스(HPC), 에틸 하이드록시에틸 셀룰로스(EHEC), 카복시메틸 셀룰로스, 카복시메틸 하이드록시에틸 셀룰로스(CMHEC), 하이드록시프로필 하이드록시에틸 셀룰로스(HPHEC), 메틸 셀룰로스(MC), 메틸 하이드록시프로필 셀룰로스(MHPC), 메틸 하이드록시에틸 셀룰로스(MHEC), 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 하이드록시프로필 메틸셀룰로스 아세테이트 석시네이트(HPMC-AS), 소수성으로 개질된 하이드록시에틸 셀룰로스(hmHEC), 소수성으로 개질된 하이드록시프로필 셀룰로스(hmHPC), 소수성으로 개질된 에틸 하이드록시에틸 셀룰로스(hmEHEC), 소수성으로 개질된 카복시메틸 하이드록시에틸 셀룰로스(hmCMHEC), 소수성으로 개질된 하이드록시프로필 하이드록시에틸 셀룰로스(hmHPHEC), 소수성으로 개질된 메틸 셀룰로스(hmMC), 소수성으로 개질된 메틸 하이드록시프로필 셀룰로스(hmMHPC), 소수성으로 개질된 메틸 하이드록시에틸 셀룰로스(hmMHEC), 소수성으로 개질된 카복시메틸 메틸 셀룰로스(hmCMMC), 설포에틸 셀룰로스(SEC), 하이드록시에틸 설포에틸 셀룰로스(HESEC), 하이드록시프로필 설포에틸 셀룰로스(HPSEC), 메틸 하이드록시에틸 설포에틸셀룰로스(MHESEC), 메틸 하이드록시프로필 설포에틸 셀룰로스(MHPSEC), 하이드록시에틸 하이드록시프로필 설포에틸 셀룰로스(HEHPSEC), 카복시메틸 설포에틸 셀룰로스(CMSEC), 소수성으로 개질된 설포에틸 셀룰로스(hmSEC), 소수성으로 개질된 하이드록시에틸 설포에틸 셀룰로스(hmHESEC), 소수성으로 개질된 하이드록시프로필

설포에틸 셀룰로스(hmHPSEC) 또는 소수성으로 개질된 하이드록시에틸 하이드록시프로필 설포에틸 셀룰로스(hmHEHPSEC)이다. 특히 바람직한 셀룰로스 유도체는 물에서 열 응집점(thermal flocculation point)을 갖는 셀룰로스 에테르, 예를 들면, 메틸 셀룰로스, 메틸 하이드록시에틸 셀룰로스, 메틸 하이드록시프로필 셀룰로스 및 하이드록시프로필 셀룰로스이다.

[0019] 폴리삭카라이드 유도체, 바람직하게는 폴리삭카라이드 에테르 및 폴리삭카라이드 에스테르의 제조는 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 통상적으로 제조 공정은, 폴리삭카라이드, 예를 들면, 셀룰로스를, 예를 들면, 알칼리 금속 수산화물로 처리하여 활성화시키고, 이에 따라 처리된 폴리삭카라이드를 유도체화제, 예를 들면, 에테르화제 또는 에스테르화제와 반응시키고, 폴리삭카라이드 유도체를 세척하여 부산물을 제거함을 포함한다. 세척 단계 후, 상기 폴리삭카라이드 유도체는 일반적으로, 상기 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 총중량을 기준으로 하여, 30 내지 60%, 통상적으로 45 내지 55%의 수분 함량을 갖는다. 바람직한 세척액은 폴리삭카라이드 유도체의 특정한 유형에 의존할 수 있지만, 바람직한 세척액은 일반적으로 물, 프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 염수이다. 보다 바람직한 세척액은 일반적으로 물 또는 염수이다. 임의로, 폴리삭카라이드 유도체는 수분 제거를 위해 폴리삭카라이드 유도체에 용매를 첨가하기 전에 건조시키지만, 이 과정은 덜 바람직하다. 바람직하게는, 제조, 세척 및 임의의 냉각 후 직접적으로 수득되는 폴리삭카라이드 유도체는 본 발명을 위한 출발 물질로서 사용된다. 셀룰로스 유도체는 일반적으로 20 내지 120°C, 바람직하게는 65 내지 95°C의 온도에서 세척된다. 용매-습윤, 바람직하게는 물-습윤 필터 케이크는 폴리삭카라이드 유도체를 세척하고 세척액으로부터 분리한 후 수득된다. 습윤 폴리삭카라이드 유도체는 보통 습윤 과립, 습윤 덩어리(lump) 및/또는 습윤 페이스트의 형태로 수득된다.

[0020] 본 발명의 하나의 양태에 따라서, 폴리삭카라이드 유도체는 액체(예를 들면, 물) 중 폴리삭카라이드 유도체의 현탁액으로부터 폴리삭카라이드 유도체를 분리하여 수득되고, 후속적으로 건식 분쇄 장치에서 건식 분쇄된다. 액체 중 입자의 현탁액은 상기한 바와 같이 폴리삭카라이드 유도체를 제조하고 세척하는 것으로부터 발생할 수 있다. 폴리삭카라이드 유도체의 현탁액으로부터의 분리는 공지된 방법, 예를 들면, 원심분리로 수행될 수 있다.

[0021] 본 발명의 또다른 양태에 따라서, 건조 폴리삭카라이드 유도체 및 액체(예를 들면, 물)는 컴파운더(compounder)에서 혼합될 수 있고, 이에 따라 수득된 습윤 폴리삭카라이드 유도체가 후속적으로 본 발명의 방법에 따라 건식 분쇄 장치에서 건식 분쇄된다. 컴파운더는 바람직하게는 철저하고 강한 혼합을 허용한다. 유용한 컴파운더는, 예를 들면, 과립화기, 혼련기, 압출기, 프레스, 또는 롤러 밀이고, 여기서, 상기 폴리삭카라이드 유도체 및 액체의 혼합물은 전단력 및 컴파운딩(compounding), 예를 들면, 트윈-스크류 컴파운더를 적용하여 균질화된다. 공동-회전 뿐만 아니라 반대-회전(counter-rotating) 기계가 적합하다. 트윈-스크류 컴파운더의 경우에서와 같이 서로 완전히 연관되고 상호 스트리핑(stripping) 작용을 수행하는 2개의 수평으로 배열된 교반기 블레이드를 갖는 소위 분리된 트로프 혼련기(trough kneader)가 특히 적합하다. 적합한 단일-축, 연속 혼련기는, 다중-부분, 가열 가능하고 냉각 가능한 혼합 실린더 및 일방으로 장착된 블레이드 혼합기(제조원: Lipp, Germany)로 이루어진 모듈 구조의 고성능 혼합기인 소위 Reflector[®] 컴파운더를 포함한다. 또한 소위 핀드(pinned) 실린더 압출기 또는 스틱트콘버트(Stiftconvert[®]) 압출기(제조원: Berstorff, Germany)가 적합하다. 하우징에 도입된 핀은 혼련된 물질이 축과 함께 회전하는 것을 방지하기 위한 지대주(abutment)로서 역할을 한다. 수평 어셈블리로 소위 이중-블레이드 시그마 교반기(double-blade sigma stirrers)(제조원: Fima, Germany)를 갖는 혼련기 혼합기가 특히 적합하다. 블레이드는 상이한 속도로 작동하고, 이들의 회전 방향은 반대일 수 있다. 수직으로 배열된 혼합기 축을 갖는 교반 용기가 또한 적합하고, 적합한 경우, 유동 배플(flow baffles)이 용기 벽에 장착되어 혼련된 덩어리가 교반기 축과 함께 회전하는 것을 방지하고, 이러한 방식으로, 집중적인 혼합 작용을 혼련된 물질에 제공한다(제조원: Bayer AG). 또한 유성(planetary) 교반기 및 인라인 균질화기를 갖는 이중벽 혼합 용기가 적합하다.

[0022] 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어하는 것은 필수적이다. 건식 분쇄 전의 수분 함량은, 상기 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 총중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상, 가장 바람직하게는 55% 이상이다. 건식 분쇄 전의 수분 함량은, 상기 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 총중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 98% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하, 가장 바람직하게는 70% 이하이다. 건식 분쇄 전의 최적의 수분 함량은 건식 분쇄 후의 상기 입자의 목적하는 중간 길이에 맞게 조정된다. 수분 함량은 ASTM 방법 D-2363-79(1989에 재승인됨)에 의해 측정될 수 있지만, 바람직하게는 건식 분쇄 후의 상기 입자상 폴리삭카라이드 유도체의 중간 길이를 측정하고, 상기한 바와 같이 건식 분쇄 후의 상기

입자의 중간 길이 및 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량 사이의 상관관계를 측정하여 간접적으로 측정된다.

- [0023] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이는, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 a) 제어하고 b) 변형하거나 조절함으로써, a) 제어되고 b) 변형되거나 조절된다.
- [0024] 본 발명의 또다른 바람직한 양태에 따라, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이는 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 제1 수분 함량에 의해 제1 값으로 조절되고, 제2 수분 함량에 의해 제2 값으로 조절된다.
- [0025] 본 발명의 하나의 양태에서, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이는, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어함으로써, 제어된다.
- [0026] 본 발명의 또다른 양태에서, 건식 분쇄 전의 상기 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량은, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이를 측정함으로써, 결정된다.
- [0027] 건식 분쇄 전의 제공된 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 측정하고/하거나 제어하는 바람직한 방법, 특히 건식 분쇄 후의 제공된 폴리삭카라이드 유도체의 목적하는 중간 길이를 성취하기 위해 최적 수분 함량을 측정하고 규제하는 방법은,
- [0028] a) 습윤 폴리삭카라이드 유도체의 적어도 3개의 샘플, 바람직하게는 적어도 4개의 샘플, 보다 바람직하게는 적어도 8개의 샘플들을 건식 분쇄하고(각각의 샘플들은 건식 분쇄 전의 수분 함량과 상이하다), 상기 샘플들 각각의 건식 분쇄 후의 입자의 중간 길이를 측정하는 단계,
- [0029] b) 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이 및 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량 사이의 상관관계를 측정하는 단계, 및
- [0030] c1) 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 건식 분쇄 후의 상기 입자의 목적하는 중간 길이에 맞게 조정하는 단계, 또는
- [0031] c2) 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이를 측정하여 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 결정하기 위해, 습윤 폴리삭카라이드 유도체에 단계 b)에서 수득한 상관관계를 적용하는 단계를 포함한다.
- [0032] 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량의 측정 또는 제어는, 유리하게는 건식 분쇄 후의 상기 입자의 벌크 밀도를 제어하기 위해 사용된다.
- [0033] 바람직하게는 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이 및 건식 분쇄 전의 수분 함량 사이의 상기 측정된 상관관계는 연속 건식 분쇄 공정에서 인프로세스 제어(in-process control)로서 사용되고, 여기서, 건식 분쇄된 입자의 중간 길이를 측정하고, 이를 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 설정하고 임의로 조정하기 위해 사용한다. 가장 바람직하게는, 상기 인프로세스 제어는 온라인으로 수행된다.
- [0034] 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체에 대한 최적의 수분 함량을 건식 분쇄 후의 상기 입자의 목적하는 중간 길이에 맞게 조정하는 것은 건식 분쇄 후의 입자 크기의 제어를 개선시킬 뿐만 아니라, 건식 분쇄 단계에 요구되는 에너지를 최적화한다. 후속의 건식 분쇄 공정에서 증발시킬 필요가 있는 비경제적인 과잉-용량의 물 또는 바람직하지 않은 성능의 생성물을 야기할 수 있는 하위-용량의 물은 본 발명의 방법에 의해 방지될 수 있다. 또한, 상기 입자의 중간 길이는, 건식 분쇄 장치 또는 공정의 파라미터, 예를 들면, 원주 속도, 밀을 통과하는 공기 또는 기체 유동(m^3/h)을 변경하지 않고, 제어되고 임의로 조절되거나 변형될 수 있다. 중간 입자 길이의 변화가 바람직한 경우, 또는 중간 입자 길이가 목적하는 생성물 사양을 만족시키지 않아서 조절되어야 하는 경우, 이러한 변화는, 건식 분쇄 공정을 중단하지 않고 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어하여, 성취될 수 있다. 이는 본 발명의 방법을 매우 효율적으로 만든다.
- [0035] 목적하는 경우, 특정한 방법에서, 건식 분쇄는 회전 건식 분쇄 장치에서 수행되고, 건식 분쇄 후의 상기 입자의 중간 길이는, 건식 분쇄 전의 상기 폴리삭카라이드 유도체의 수분 함량을 제어하는 것 이외에, 상기 건식 분쇄 장치의 원주 속도를 제어하고 임의로 변형하거나 조절하여, 제어되고 임의로 변형되거나 조절될 수 있다. 건식 분쇄 장치의 원주 속도는 바람직하게는 35 내지 140m/s, 보다 바람직하게는 45 내지 120m/s, 가장 바람직하게는 55 내지 115m/s의 범위로 제어되고 임의로 변형되거나 조절된다.
- [0036] 건식 분쇄 후 상기 폴리삭카라이드 유도체는 바람직하게는 적어도 $50\mu m$, 보다 바람직하게는 적어도 $60\mu m$, 가장 바람직하게는 적어도 $70\mu m$ 의 중간 입자 길이를 갖는다. 상기 폴리삭카라이드 유도체는 바람직하게는 $2000\mu m$ 이

하, 보다 바람직하게는 600 μ m 이하, 가장 바람직하게는 350 μ m 이하의 중간 입자 길이를 갖는다. 입자의 길이는 LOP(Length of Particle)로서 지정된, 입자 윤곽(contour) 내에 입자의 맞은편 말단 사이의 가장 긴 직접 거리로서 정의된다. "직접(Direct)"은 고리(loop) 또는 가지(branch)가 없음을 의미한다. LOP는 바람직하게는 입자 크기 및 형태 분석을 결합한 고속 영상 분석 시스템으로 측정된다. 이러한 특정한 영상 분석 방법은 문헌 [참조: W. Witt, U. Kohler, J. List, Current Limits of Particle Size and Shape Analysis with High Speed Image Analysis, PARTEC 2007]에 기재되어 있다.

[0037] LOP(50,3)는 중간 길이이고, 하기와 같이 정의된다:

[0038] 모든 입자 크기 분포, 예를 들면, LOP는 개수(0), 길이(1), 면적(2) 또는 용적(3)의 분포로서 나타내고 응용될 수 있다. 바람직하게는, LOP의 용적 분포는 누적 분포 Q₃으로서 계산된다. 입자 길이 값 LOP 50,3 내의 용적 분포는 콤마 뒤의 숫자 3으로 지정된다. 중간 값을 반영하는 지정값 50은 입자 길이 분포의 50%가 제공된 값 (μ m)보다 적고 입자 길이 분포의 50%가 이 값보다 큰 것을 나타낸다. 50% LOP 값은 이미지 분석기 소프트웨어에 의해 계산된다. 고속 영상 분석 시스템은 동적 영상 분석(dynamic image analysis; DIA) 시스템 QICPIC™로서 시판된다[제조원: Sympatec GmbH, Clausthal Zellerfeld, Germany]. 상기 시스템은 입자의 형태를 분석하고 입자의 잠재적인 컬(potential curliness)을 고려한다. 다른 방법 보다 실제 입자 크기의 보다 정확한 측정을 제공한다. 동적 영상 분석(DIA) 시스템 QICPIC™는 문헌[참조: Witt, W., Kohler, U., List, J.: Direct Imaging of very fast Particles Opens the Application of Powerful (dry) Dispersion for Size and Shape Characterization, PARTEC 2004, Nuremberg, Germany]에 상세하게 기재되어 있다.

[0039] 건식 분쇄 후의 입자의 목적하는 중간 길이(LOP)에 대한 적합한 수분 함량을 측정 후, 적합한 수분 함량을 상기 폴리사카라이드 유도체의 실제 수분 함량과 비교한다. 상기 결과에 따라, 상기 폴리사카라이드 유도체를 변경시키지 않고 정치하거나 용매와 접촉시켜 상기 폴리사카라이드 유도체의 목적하는 수분 함량을 성취한다. 통상적으로 상기 폴리사카라이드 유도체를, 상기 폴리사카라이드 유도체를 용해시키거나 부분적으로 용해시키거나 침지시키는 용매와 접촉시킨다. 상기 폴리사카라이드 유도체를 일반적으로 0 내지 75℃, 바람직하게는 8 내지 75℃, 보다 바람직하게는 8 내지 60℃, 가장 바람직하게는 15 내지 40℃의 온도에서 용매와 접촉시킨다.

[0040] 상기 침지 또는 용해를 위한 적합한 용매는, 용매의 분자가 바람직하게는 헥세로 원자인 질소, 황 또는 산소를 포함하는 극성 그룹을 갖는 용매이다. 그러나, 탄화수소 및 할로젠화 탄화수소를 또한 사용할 수 있다. 바람직한 용매는 물, 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 또는 프로판올 또는 에스테르, 예를 들면, 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트이다. 특히 바람직한 용매는 물이다. 본 발명에 사용되는 "용매"는 또한 용매의 혼합물이 포함된다.

[0041] 보통 습윤 과립, 습윤 덩어리 및/또는 습윤 페이스트의 형태인 습윤 폴리사카라이드 유도체의 건식 분쇄는, 공지된 건식 분쇄 장치, 예를 들면, 가스-스웨프트 충격 밀(gas-swept impact mill), 바람직하게는 에어-스웨프트 충격 밀(air-swept impact mill)에서 수행될 수 있고, 여기서, 상기 폴리사카라이드 유도체에는 충격 및/또는 전단 응력이 적용된다. 적합한 밀은, 예를 들면, 해머 밀, 스크린-타입 밀, 핀 밀, 디스크 밀, 제트 밀, 또는 바람직하게는 분급(classifier) 밀이다. 용매의 과열 증기, 예를 들면, 과열 스팀, 또는 스팀/불활성 기체 혼합물 또는 스팀/공기 혼합물은 유럽 특허 출원 EP 제0 954 536 A1호 및 EP 제1 127 910 A1호에서 상세하게 기재한 바와 같이, 열-전달 기체 및 운반 기체로서 사용될 수 있다. 본 발명의 건식 분쇄 공정에서, 건식 분쇄 후의 상기 폴리사카라이드 유도체의 수분 함량은 통상적으로, 상기 습윤 폴리사카라이드 유도체의 총중량을 기준으로 하여, 1 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 10%, 보다 바람직하게는 1 내지 5%로 감소된다.

[0042] 본 발명은 추가로 다음 실시예로 설명되지만, 이로써 본 발명의 범위를 제한하려는 것으로 이해해서는 안된다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량 기준이다.

[0043] 실시예 1

[0044] 메톡실 그룹의 치환도가 27.0 - 30%이고, 하이드록시프로폭실 그룹의 치환도가 4.0 -7.5%이고 20℃에서 2% 수용액에서 측정된 점도가 75,000mPa.s인 METHOCEL™ F75M 셀룰로스 에테르를 필터 케이크로서 기계적 세척 장치로부터 수집하였다. METHOCEL™ F75M 셀룰로스 에테르는 시판된다[제조원: The Dow Chemical Company]. 세척 장치로부터 필터 케이크를 샘플링하기 전에, 필터 케이크를 뜨거운 물로 세척하고, 이어서 시브-웜-원심분리기(sieve-worm-centrifuge)에서 탈수하였다. 습윤 필터 케이크는 건조 생성물 1kg당 1.0kg 물의 물 적재량에 상응하는 잔여 수분 함량 50% 및 21℃의 온도를 갖는다. 120kg/h의 필터 케이크를 공기 스웨프트 충격 밀

(Ultrarotor III, Altenburger Maschinen Jaeckering GmbH, Hamm, Germany)로 밀 공급 유닛(Altenburger Maschinen Jaeckering GmbH, Hamm, Germany)을 통해 공급하였다. 용기 교반기의 기저 블레이드는 필터 케이크를 용기의 기저에 장착된 단일 아구르 축(single augur screw)으로 압축하였다. 습윤 생성물은 제1 및 제2 분쇄 스테이지 사이의 충격 밀의 측면으로 직접적으로 다공관을 통해 강제로 통과시켰다. 밀을 7개의 분쇄 스테이지로 장치하고, 원주 속도 105m/s로 작동시켰다. 기저의 3개의 분쇄 스테이지를 표준 분쇄 바로 장치하였다. 터보-바를 상부 4개의 분쇄 스테이지로 장착하였다. 12개의 블레이드를 갖는 공-회전 핑거 시프터 휠(co-rotating finger sifter wheel)을 7번째 분쇄 스테이지의 상부에 장착하였다. 밀 재킷의 내부는 표준 알텐버거 파형(Altenburger corrugated) 고정 분쇄 플레이트를 갖는다.

[0045] 온도가 약 170°C인 고온 공기 스트림을 밀의 기저 공기 입구로 4000m³/h로 공급하였다. 이는 최종 생성물 수분 수준을 5% 미만으로 성취하게 한다. 분쇄되고 건조된 생성물을 공기로부터 분리하였다. 건조된 물질의 너무 큰 입자는 메쉬 크기가 160µm인 회전 체를 사용하여 생성물로부터 제거하였다. 유리 유동 생성물은 267µm의 중간 입자 길이 LOP 50,3을 갖도록 생성되었고, 이는 입자의 길이의 50%가 267µm 보다 작고 입자의 길이의 50%가 267µm 보다 크다는 것을 의미한다. 입자의 길이(LOP로 언급됨), 및 중간 입자 길이(용적 분포를 기준으로 계산되고, LOP 50,3으로 언급됨)는 영상 분석기로 측정된다(고속 영상 분석기 센서 QICPICTM, 제조원: Sympatec, Germany; 4mm의 내부 직경을 갖는 건조 분산기 RODOS/L 및 건조 공급기 VIBRI/L 및 소프트웨어 WTNDX5, Vers. 5.3.0 및 M7 렌즈를 가짐). 입자의 길이(LOP)는 입자 윤곽 내에 입자의 맞은편 말단 사이의 가장 긴 직접 거리로 정의된다.

[0046] 실시예 2 내지 4

[0047] 실시예 1과 동일한 METHOCELTM F75M 셀룰로스 에테르를 필터 케이크로서 기계적 세척 장치로부터 수집하였다. 세척 장치로부터 필터 케이크를 샘플링하기 전에, 필터 케이크를 뜨거운 물로 세척하고, 이어서 실시예 1에서와 같이 시브-웜-원심분리기에서 탈수하였다. 이어서, 습윤 필터 케이크를 초퍼를 갖는 시판되는 연속 재킷 쟁기 날 과립화기로 이동시켰다. 온도 약 4°C의 물을 과립화기로 필터 케이크 상에 분무하였다. 표 1에 나타난 정도로 수분 함량을 증가시키고, 온도를 감소시켰다. 이어서, 수득된 습윤 과립을 실시예 1과 동일한 공기 스웨프트 충격 밀로 공급하였다. 고온 공기 스트림 온도를 조절하여 최종 생성물을 5중량% 미만의 수분 수준으로 건조시켰다. 건조된 물질의 너무 큰 입자를 실시예 1에서처럼 생성물로부터 제거하였다. 중간 입자 길이 LOP 50,3은 실시예 1에서와 같이 측정된다.

표 1

실시예	건식 분쇄전 수분 (%)	LOP 50,3 (µm) 건식 분쇄 후	생성물 온도 (°C)
1	50	267	21
2	60	180	12
3	62	196	15
4	72	116	11

[0048] 표 1은 중간 입자 길이 LOP 50,3이 다음 식에 따라 수분 수준과 상관관계가 있음을 나타낸다: $LOP_{50,3} = 599.94 - 6.7022 * [수분(\%)]$

[0050] (상기 식에서, R²는 0.9694이고, 수분에 대해 음의 기울기를 갖는다. 즉, 수분 수준을 증가시키는 경우 입자 길이는 감소한다)

[0051] 실시예 5 내지 10

[0052] 시판되는 연속 컴파운더는 건조 METHOCELTM K100M 셀룰로스 에테르[제조원: The Dow Chemical Company]에 물을 첨가하여 사용하였다. 컴파운더 재킷에 -8 내지 13°C의 유체를 공급하였다.

[0053] 메톡실 그룹의 치환도가 19-24%이고 하이드록시프로폭실 그룹의 치환도가 7-12%이고, 20°C에서 2% 수용액으로서 측정된 점도가 100,000mPa.s이고, 수분 수준이 4.6%인 METHOCELTM K100M 셀룰로스 에테르를 30kg/h의 공급속도

로 컴파운더에 연속으로 공급하였다. 온도가 약 25℃인 물을 36 내지 118kg/h의 속도로 컴파운더에 연속적으로 첨가하여 표 2에 나타낸 바와 같이 55 내지 81%의 수분 수준 및 25℃의 온도로 수득한다.

[0054] 습윤 생성물을 수송 벨트를 통해 밀 공급 유닛(제조원: Altenburger Maschinen Jaeckering GmbH, Hamm, Germany)으로 연속적으로 이동시켰다. 용기 교반기의 기저 블레이드는 페이스트를 용기의 기저에 장착된 단일 야구르 축으로 압축하였다. 습윤 생성물은 제1 및 제2 분쇄 스테이지 사이의 울트라로터(Ultrarotor) II "S" 충격 밀(제조원: Altenburger Maschinen Jaeckering GmbH, Hamm, Germany)의 측면으로 직접적으로 다공관을 통해 강제로 통과시켰다. 밀을 7개의 분쇄 스테이지로 장치하였다. 기저의 3개의 분쇄 스테이지를 표준 분쇄 바로 장치하였다. 터보-바를 상부 4개의 분쇄 스테이지로 장착하였다. 12개의 블레이드를 갖는 공-회전 핑거 시프터 휠을 7번째 분쇄 스테이지의 상부에 장착하였다. 밀 재킷의 내부는 표준 알텐버거 과형 고정 분쇄 플레이트를 갖는다.

[0055] 충격 밀의 회전자를 114m/s의 원주 속도에서 작동시켰다. 고온 가스 스트림, 즉, 질소를 1000m³/h로 밀의 기저 기체 입구로 공급하였다. 사이클론을 사용하여 건조된 생성물을 질소로부터 분리하였다. 최종 생성물의 수분은 3중량% 보다 적다. 중간 입자 길이(LOP 50,3으로 언급됨)는 실시예 1-4에서와 같이 측정된다.

[0056] 중간 입자 길이 LOP 50,3이 다음 식에 따라 수분 수준과 상관관계가 있음을 나타낸다: $LOP 50,3 = + 732.05 - 7.3891 * [수분(\%)]$

[0057] (상기 식에서, R²는 0.9792이고, 음의 기울기를 갖는다. 즉, LOP 50,3은 수분이 증가함에 따라 감소한다)

[0058] 본 발명에 사용된 벌크 밀도는 수집된 물질의 질량에 대한 겉보기 용적의 비로서 정의되고, 비다짐 벌크 밀도(untapped bulk density)로 언급되고, 또한 수집된 물질의 질량에 대한 다짐 용적의 비는 다짐 벌크 밀도(tapped bulk density)로서 언급된다. 이들 벌크 밀도를 측정하기 위한 유용한 과정은 문헌에 기재되어 있다 [참조: United States Pharmacopeia 24, Test 616 "Bulk Density and Tapped Density," United States Pharmacopeia Convention, Inc., Rockville, Maryland, 1999]. 생성된 셀룰로스 에테르 입자의 벌크 밀도는 오프라인으로 측정된다.

표 2

실시예	건식 분쇄 전 수분 (%)	건식 분쇄 전 온도 (°C)	LOP 50,3 (μm) 건식 분쇄 후	비다짐 벌크 밀도 (g/l)	다짐 벌크 밀도 (g/l)
5	55	26	321	115	188
6	59	25	297	178	286
7	64	25	272	222	337
8	70	25	209	287	401
9	76	25	158	324	460
10	81	25	144	397	532

[0059]

[0060] 표 2의 결과는 건식 분쇄 전의 입자상 폴리사카라이드 유도체의 수분 함량 및 LOP 50,3 및 건식 분쇄 후의 입자상 폴리사카라이드 유도체의 벌크 밀도 사이의 상관관계를 나타낸다. LOP 50,3의 측정은 온라인으로 수행될 수 있고, 건식 분쇄 전의 상기 폴리사카라이드 유도체의 수분 함량 및 건식 분쇄 후의 벌크 밀도를 간접적으로 측정하기 위한 신속한 인프로세스 제어이다. 이는 수분 함량을 건식 분쇄 후의 상기 입자의 목적하는 중간 길이 및 목적하는 벌크 밀도로 조정하도록 한다.

[0061] 비다짐 벌크 밀도는 다음 식에 따른 LOP 50,3에 대한 상관관계를 나타낸다: $비다짐 벌크 밀도 = + 569.09 - 1.351 * [LOP 50,3]$

[0062] (상기 식에서, R²는 0.952이고, 음의 기울기를 갖는다. 즉, 비다짐 벌크 밀도는 LOP 50,3이 증가함에 따라 감소한다)

[0063] 다짐 벌크 밀도는 다음 식에 따른 LOP 50,3에 대한 상관관계를 나타낸다: $다짐 벌크 밀도 = + 746.07 - 1.623 * [LOP 50,3]$

[0064] (상기 식에서, R²는 0.944이고, 음의 기울기를 갖는다)

- [0065] 비다짐 벌크 밀도는 다음 식에 따른 수분 함량에 대한 상관관계를 나타낸다: 비다짐 벌크 밀도 = $10.286 * [\text{수분}(\%)] - 440.33$
- [0066] (상기 식에서, R^2 는 0.9898이다)
- [0067] 다짐 벌크 밀도는 다음 식에 따른 수분 함량에 대한 상관관계를 나타낸다: 다짐 벌크 밀도 = $12.369 * [\text{수분}(\%)] - 467.39$
- [0068] (상기 식에서, R^2 는 0.9829이다)