

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
 C08B 11/20

(45) 공고일자 2005년05월12일
 (11) 등록번호 10-0488832
 (24) 등록일자 2005년05월02일

(21) 출원번호	10-1999-7006532	(65) 공개번호	10-2000-0070301
(22) 출원일자	1999년07월20일	(43) 공개일자	2000년11월25일
번역문 제출일자	1999년07월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/000080	(87) 국제공개번호	WO 1998/31710
국제출원일자	1998년01월08일	국제공개일자	1998년07월23일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 캐나다, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 가나, 감비아, 기니 비사우, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온,

AP ARIPO특허 : 캐나다, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 19701876.9 1997년01월21일 독일(DE)
 19754064.3 1997년12월05일 독일(DE)

(73) 특허권자 볼프발스로데에이지
 독일연방공화국29699발스로데

(72) 발명자 베버, 군터
 독일 데-29683팔링보스텔암항라

레테커, 테트마르
 독일 데-29664발스로데스토름스트라쎄19

클린크지크, 베른트
 독일 데-51429베르기쉬글라트바흐오베르볼바흐10

힌데리, 쥐르겐
 독일 데-51381레버쿠젠암벤텔54

울피크, 벤노
 독일 데-51379레버쿠젠알트쉬타트스트라쎄82

(74) 대리인 주성민

김영

심사관 : 조경주

(54) 미립자 폴리사카라이드 유도체의 제조 방법

요약

본 발명은 열응집점을 가지는 분말 폴리사카라이드 유도체, 특히 셀룰로오스 유도체를 제조하기 위한 새롭고, 특히 경제적인 방법에 관한 것이다. 이 방법은 폴리사카라이드 유도체를 용매 또는 용매 혼합물로 적시거나 이에 용해시키는 단계, 적시거나 용해시킨 폴리사카라이드 유도체를 가열 및(또는) 기계적 액체 분리로 분쇄/분쇄하는 단계, 및 선택적으로 건조 단계를 포함한다.

색인어

폴리사카라이드 유도체, 셀룰로오스 유도체, 열응집점, 분쇄, 미분말

명세서

본 발명은 열응집점을 갖는 미분 폴리사카라이드 유도체, 특히 셀룰로오스 유도체를 제조하는 새롭고, 특히 경제적인 방법에 관한 것이다.

반응 후, 및 적절할 경우, 반응시 형성된 이차 생성물의 정제 후, 폴리사카라이드 유도체들은 가루가 되기 쉽거나 덩어리일 수 있거나 솜과 유사한 형태이다. 이 형태의 폴리사카라이드 유도체들은 여전히 원료에 의해 결정된 구조를 지닌다. 따라서, 셀룰로오스 에테르는 여전히 초기 셀룰로오스의 섬유성 구조를 나타낸다. 따라서, 이들 폴리사카라이드 유도체들은 예컨대 유기 및(또는) 수성 매질에서 용해성인 제품으로 사용하기에 부적합하다.

또한 다양한 활용 분야를 위해 특정 입경 분포, 벌크 밀도, 건조도 및 점도를 이를 필요가 있다.

원칙적으로 이상적인 모든 폴리사카라이드 유도체들은 사용에 적합하도록 제조되기 위해 압축되고, 연마되고 건조되어야 한다.

셀룰로오스는 산업적으로 중요한 폴리사카라이드 유도체에 속한다. 이들의 제법, 특성 및 용도는 예컨대 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, (1986), Volume A5, pages 461-488, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Methoden der organischen Chemie, 4th Edition (1987), Volume E20, Makromolekulare Stoffe, Part Volume 3, pages 2048-2076, Georg Thieme Verlag, Stuttgart]에 기재되어 있다.

독일 특허 제952 264호는 뉴뉴한 섬유성 메틸 셀룰로오스를 용해도가 높은 분말로 전환시키는 삼단계 공정을 개시하고 있다. 물을 50 내지 70 중량% 함유하는 이 공정의 생성물은 먼저 모두 균질화되어 플라스틱 조성물을 형성하고 냉각된 스크류 프레스를 사용하여 10°C 내지 20°C로 냉각시킨 다음 해며 밀을 사용하여 생성물을 연마하고 강제 기류 건조기에서 건조시켰다.

유럽 특허 공개 제0 049 815호 (미국 특허 제4 415 124호의 대응 특허)는 미세 섬유 또는 양털 구조의 생성물을 먼저 바삭바삭하고 압축된 형태로 모두 전환시키고, 이렇게 처리한 재료를 90% 이상이 0.125 mm 미만인 입경 분포를 얻을 때까지 분쇄하는 것으로 이루어지는 셀룰로오스 에테르 또는 셀룰로오스로부터 미분말을 제조하는 2단계 공정을 기재하고 있다. 진동 밀 또는 볼 밀, 바람직하게는 이들의 냉각된 형태, 또는 펠렛 밀이 태화 단계에서 사용되고, 제트 밀, 핀 밀 또는 충격 디스크 밀이 연마 단계에서 사용된다.

독일 특허 공개 제30 32 778호는 상이한 프로필의 케이스를 가진 순환식 회전체에 의해 생성된 젖은 셀룰로오스 에테르에 절단, 충격 또는 전단 작용을 가하고, 동시에 선택적으로 물을 가하여 분쇄된 셀룰로오스 에테르를 펠렛화시킨 다음, 얻은 펠렛을 건조시키는, 젖은 셀룰로오스 에테르를 연속적으로 균질화하는 2단계 공정을 개시한다.

유럽 특허 공보 제0 370 447호는 젖은 셀룰로오스 에테르를 비파괴성 연마하는 동시에 건조시키는 방법을 기재하고 있으며, 여기서 초기 수분 함량이 20 내지 70 중량%인 셀룰로오스 에테르는 운반 가스에 의해 운반되고 이와 동시에 충격 및 마찰에 의해 분쇄되고, 연마 에너지에 의해 1 내지 10 중량%의 잔류 수분 함량으로 건조된다.

유럽 특허 공보 제0 384 046호는 점도가 100 Pa·s (유벨로데 (Ubbelodhe) 튜브를 사용하여 20°C에서 2% 수용액으로 측정)를 넘는 셀룰로오스 에테르를 고속 공기-배출식 회전 충격 밀에서 0.4 내지 0.035 mm의 입경으로 분쇄하는 것을 포함하는 셀룰로오스 에테르 입자의 제조 방법을 기재하고 있다.

일본 특허 공개 제79 74855호는 용해성 셀룰로오스 유도체 용액을 스프레이 건조시켜 분쇄된 용해성 셀룰로오스 유도체를 제조하는 방법을 기재하고 있다.

국제 특허 공보 제96/0074호 (유럽 특허 제0 767 811호에 대응)는 단면적이 0.0075 mm^2 내지 1 mm^2 ($7.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ 내지 $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$)인 오리피스를 통해 수화된 셀룰로오스 에테르를 압출하는 것을 포함하는 셀룰로오스 에테르 분쇄 공정 및 이에 따라 생성된 압출물을 원하는 길이로 절단하는 공정을 기재하고 있다.

유럽 특허 제0 201 895호는 섬유성 CMC를 물로 처리하고 비섬유성 CMC를 CMC를 용해시키지 않는 액체를 가하여 회수하는 것을 특징으로 하는 비섬유성 CMC를 대량으로 제조하는 방법을 기재하고 있다. 공지된 종래 기술의 방법들은 대부분이 예비건조기 또는 예비 태화 또는 예비 압축의 단계이다. 더욱이, 모든 공정에서, 특히 점성이 아주 높고 고도로 치환된 제품의 가공시 거대 분자에 대한 화학적 및(또는) 열적 작용은 일정하게 아주 높아서 연마 공정에서 거대 분자는 그들의 사슬 길이가 줄어드는 식으로 파쇄되고, 특히 이는 최초에 사용된 제품에 비해 점도가 다소 낮아짐으로써 증명된다. 더욱이, 예비 태화 또는 예비 건조 단계에 의해 처리된 제품의 표면은 케라틴화된다. 또한, 모든 공정에 공통적으로 예비 건조, 예비 태화 또는 예비 압축한 후의 폴리사카라이드 유도체 연마에는 많은 에너지가 소모된다.

따라서, 본 발명의 목적은

- 특정 연마를 이룰 수 있고,
- 제품의 케라틴화가 일어나지 않고,
- 제품의 벌크 밀도가 증가하고,
- 출발 제품과 비교하여 원치않는 점도 저하가 일어나지 않거나 단지 최소한으로 발생하고,
- 자유로운 유동성 제품이 생성되고,
- 생성물 중의 분진 함량이 낮고,
- 압축, 건조 및 연마에 소모되는 에너지량이 감소하고,
- 필수적으로 유입되어야 하는 에너지를 부분적으로 회수한 다음 재사용할 수 있는

방법을 계발하는 것이다.

이 목적은

a) 폴리사카라이드 유도체를 총 중량을 기준으로 바람직하게는 35 내지 99 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 80 중량%의 적당한 양의 용매 또는 혼합 용매에 적시거나 용해시키 폴리사카라이드 출발 물질로부터 생성되는 일차 구조를 대부분 제거하고, 이어서

b) 적셨거나 용해된 폴리사카라이드 유도체에 함유된 용매 또는 혼합 용매를 동일하거나 상이한 용매 또는 혼합 용매의 과열된 증기를 이용하여 증기상으로 전환시키는 한편, 이와 상승적으로 용해되었거나 적셔진 폴리사카라이드 유도체를 상전 이에 의해 고체로 전환시키며, 이들 과정에서 폴리사카라이드 유도체의 형태 변화는 외력(증기 밀 건조)을 가한 결과로서 일어나는 방식으로 건조기-분쇄기에서 고체 상태로 전환시키거나, 폴리사카라이드 유도체를 용해시키지 않는 주변 매질에 분산시킴으로써 이산된 입자들을 생성시키고, 그에 이어 분쇄, 여과 및 건조 단계에서 이들 입자를 원하는 입경과 특성을 가진 미분 고체 입자로 가공한 다음,

c) 임의 선택적으로 뒤이은 건조 단계에서 종래 기술 유닛에서 필요로 하는 수분 함량으로 건조시키는 것

으로 이루어지는 공정에 의해 이룰 수 있다.

놀랍게도, 본 발명자들은 이 방법에 의해 제조된 폴리사카라이드 유도체들이 높은 벌크 밀도를 가지면서 양호한 유동성을 가진다는 것을 발견하였다. 이에 따라 생성된 입자들의 형상계수 (여기서 형상계수란 형체 (이상적으로 타원체)의 최대 직경 대 최소 직경의 비를 의미함)는 5 미만 내지 1 이상이고, 대부분 (> 50 중량%)의 형상계수는 2 이하이고 제품 중의 분진 함량이 낮다. 출발 제품과 비교하여 원치않는 점도 저하가 전혀 없거나 단지 최소로 발생한다. 또한, 증기 밀 건조의 총 에너지 요구량이 종래 방법에 비해 감소되었고, 열전달 가스가 용매 또는 혼합 용매의 과열된 증기로 구성되기에 연마에 사용되고 열에너지로 전환된 에너지를 열전달 가스로 회수하여 이용하거나 다른 형태의 에너지로 유리하게 전환시킬 수 있다.

본 발명은 열응집점을 가지는 분말 폴리사카라이드 유도체, 특히 셀룰로오스 유도체를 제조하며, 용매 또는 혼합 용매에 폴리사카라이드 유도체를 적시거나 용해시키고, 적시거나 용해시킨 폴리사카라이드 유도체를 열 및(또는) 기계적 액체 분리에 의해 분할/분쇄하는 단계와 선택적으로 건조 단계를 포함하는 새롭고, 특히 경제적인 방법에 관한 것이다.

본 발명에서 사용된 폴리사카라이드 유도체들은 용매 또는 혼합 용매에 용해되거나 적어도 젓을 수 있는 것이다. 이들은 히드록시에틸, 히드록시프로필, 히드록시부틸, 메틸, 에틸, 프로필, 디히드록시프로필, 카르복시메틸, 술포에틸, 소수성 장쇄 분지 및 비분지 알킬기, 소수성 장쇄 분지 및 비분지 알킬아릴기 또는 아릴 알킬기, 양이온기, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 락테이트, 니트레이트, 술페이트 등의 치환기 1종 이상을 가질 수 있고, 이들 기들 중 히드록시에틸, 히

드록시프로필, 히드록시부틸, 디히드록시프로필, 락테이트와 같은 일부 기들은 그래프트를 형성할 수 있으며, 폴리사카라이드의 치환기가 이를로 제한되는 것은 아니다. 통상의 폴리사카라이드 유도체들로는 구아르 유도체들, 전분 유도체들, 키틴이나 키토산 유도체들, 바람직하게는 셀룰로오스 유도체들이나, 이를로 제한하는 것은 아니다.

셀룰로오스 유도체들의 예로는 히드록시에틸 셀룰로오스 (HEC), 히드록시프로필 셀룰로오스 (HPC), 에틸 히드록시 셀룰로오스 (EHEC), 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 (CMHEC), 히드록시프로필 히드록시에틸 셀룰로오스 (HPHEC), 메틸 셀룰로오스 (MC), 메틸 히드록시프로필 셀룰로오스 (MHPC), 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 (MHEC), 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC), 소수성으로 개질된 히드록시에틸 셀룰로오스 (hmHEC), 소수성으로 개질된 히드록시프로필 셀룰로오스 (hmHPC), 소수성으로 개질된 히드록시에틸 셀룰로오스 (hmEHEC), 소수성으로 개질된 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 (hmCMHEC), 소수성으로 개질된 히드록시프로필 히드록시에틸 셀룰로오스 (hmHPHEC), 소수성으로 개질된 메틸 셀룰로오스 (hmMC), 소수성으로 개질된 메틸 히드록시프로필 셀룰로오스 (hmMHPC), 소수성으로 개질된 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 (hmMHEC), 소수성으로 개질된 카르복시메틸 메틸 셀룰로오스 (hmCMMC), 술포에틸 셀룰로오스 (SEC), 히드록시에틸 술포에틸 셀룰로오스 (HESEC), 히드록시프로필 술포에틸 셀룰로오스 (HPSEC), 메틸 히드록시에틸 술포에틸 셀룰로오스 (MHESEC), 메틸 히드록시프로필 술포에틸 셀룰로오스 (MHPSEC), 히드록시에틸 히드록시프로필 술포에틸 셀룰로오스 (HEPSEC), 카르복시메틸 술포에틸 셀룰로오스 (CMSEC), 소수성으로 개질된 술포에틸 셀룰로오스 (hmSEC), 소수성으로 개질된 히드록시에틸 술포에틸 셀룰로오스 (hmHESEC), 소수성으로 개질된 히드록시프로필 술포에틸 셀룰로오스 (hmHPSEC), 소수성으로 개질된 히드록시에틸 히드록시프로필 술포에틸 셀룰로오스 (hmHEPSEC) 등이 있다.

특히 바람직한 셀룰로오스 유도체로는 예컨대 메틸 셀룰로오스, 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스, 메틸 히드록시프로필 셀룰로오스 및 히드록시프로필 셀룰로오스 등과 같이 물에서 열응집점을 갖는 셀룰로오스 에테르이다.

적시거나 용해시키기에 적합한 용매는 바람직하게는 분자가 질소, 황 및 산소 등의 이종 원자를 함유하는 극성기를 가지는 용매이다. 그러나, 탄화수소 및 할로겐화 탄화수소가 사용될 수도 있다. 용매는 물, 알콜(예, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올) 및 에스테르(예, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트)가 바람직하다. 특히 바람직한 용매는 물이다. 본 발명에서는 혼합 용매를 사용할 수도 있다.

폴리사카라이드 출발 물질로부터 생성되는 일차 구조는 적시거나 용해시키는 공정에 의해 제거된다. 따라서 셀룰로오스 에테르 중의 예컨대 섬유 구조는 거의 완전히 상실되고, 물론 여기서 유도화가 적당한 폴리사카라이드 유도체 부분만이 적셔지거나 용해될 것이다. 이에 따라 얻은 젖었거나 용해된 폴리사카라이드 유도체들은 고체 함량을 기준으로 섬유성 상태의 셀룰로오스 유도체 중 초기 상태의 용해성이거나 적실수 있는 재료를 25 내지 50 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 특히 바람직하게는 5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 1 중량% 미만으로 함유한다.

또한 이 방법은 폴리사카라이드를 용해시키는 물질을 그렇지 않은 것에 가하거나 폴리사카라이드 유도체를 용해시키지 않는 물질을 예컨대 온도 변화시키든지 하여 용해시키는 물질로 전환시켜서 수행되는 적시고(거나) 용해시키는 공정을 포함한다. 용매의 양과 폴리사카라이드 유도체에 따라, 생성되는 젖었거나 용해된 폴리사카라이드 유도체들은 심지어 가압 상태에서도 유동할 수 없는 경질 조성물에 압력을 가하지 않아도 자유롭게 유동하는 액체에 속한다.

용매 또는 혼합 용매의 비율은 일차 구조를 제거하기에 충분한 흡수도 또는 용해도를 얻을 수 있도록 선택된다. 바람직한 공정에서, 이는 총 중량을 기준으로 용매 또는 혼합 용매가 35 내지 99 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 80 중량%인 비율이다.

본 방법의 하나의 양태에서, 젖은 상태나 용액 상태로 된 열응집점을 가지는 폴리사카라이드 유도체들, 바람직하게는 물에서 열응집점을 가지는 셀룰로오스 에테르, 특히 바람직하게는 메틸 셀룰로오스, 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스, 메틸 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스를 용매로 적시거나, 바람직하게는 물로 적신 여과 케이크의 냉각, 선택적으로 추가 용매, 바람직하게는 물로 냉각시켜, 응집점 미만으로 온도를 변화시켜 일차 구조, 예컨대 섬유성 구조가 대부분 상실되게 한다.

그 다음, 젖었거나 용해된 폴리사카라이드 유도체가 건조기-분쇄기에서 적셨거나 용해시킨 폴리사카라이드 유도체에 함유된 용매 또는 혼합 용매를 동일하거나 상이한 용매 또는 혼합 용매의 과열된 증기를 이용하여 증기상으로 전환시키는 한편 이와 상승적으로, 용해되거나 젖은 폴리사카라이드 유도체를 상전이에 의해 고체로 전환시키며, 이들 과정에서 폴리사카라이드 형태로의 변화는 외력(증기 밀 건조)을 가한 결과로 일어나는 식으로 고체 상태로 전환된다.

폴리사카라이드 유도체를 건조기-분쇄기로 유입하는 것은 유입하고자 하는 물질의 컨시스턴시에 따라 종래의 주입 기구를 이용하여 행할 수 있다. 본 발명에 따라서, 주입하고자 하는 스프링드를 개별 스프링드로 미리 나누고, 경우에 따라서 횡방향으로 더 절단할 수도 있으며, 개별 스프링드는 횡단면이 1 mm^2 보다 크다. 압출된 스프링드는 스크류 컨베이어에 의해 분쇄 대역으로 직접 주입될 수 있다. 충진된 재료를 패싱 스크린에 통과시켜 개별 스프링드로 성형하는 것이 더욱 유리하다. 이들은 공기를 이용하여 건조기-분쇄기로 운반될 수 있다. 유사한 방법에서, 천공된 디스크 부착부가 있는 단축 또는 쌍축 스크류형 기계를 사용할 수 있다. 천공된 디스크에 이어, 연속 스프링드가 경우에 따라 커팅 도구에 의해 보다 작은 단위로 절단될 수 있다.

본 방법의 변형에서, 증기 밀 건조는 폴리사카라이드 유도체가 충격 및(또는) 전단 압력을 받게 되는 가스 또는 공기-배출식 밀에서 수행된다. 적합한 밀로는 예컨대 해머 밀, 스크린형 밀, 펀 밀, 디스크 밀, 제트 밀, 바람직하게는 분급 밀이 있다. 용매 또는 혼합 용매의 과열된 증기(과열된 수증기)가 증기 밀 건조에서 열전달 가스와 운반 가스로 사용되고 여기서 사용된 용매 또는 혼합 용매는 젖었거나 용해된 폴리사카라이드 유도체에 함유된 용매 또는 혼합 용매와 같거나 다를 수 있다. 과열된 수증기를 사용하는 것이 바람직하다. 용해되었거나 젖은 폴리사카라이드 유도체는 회전하는 분쇄기구와 고정되었거나 역회전하는 분쇄기구의 사이에서 반복된 충격 및(또는) 전단력 및(또는) 여러 입자들의 충격에 의해 분쇄된다. 동시에, 고체에 함유된 용매 또는 혼합 용매는 증발된다. 이에 필요한 열에너지는 용매 또는 혼합 용매의 과열된 증기에 의해 단지 부분적으로 유입된다. 마찰에 의해 열로 전환된 밀 드라이브의 전기적 에너지는 동시에 건조 공정에 제공된다. 미분된 고체 입자는 건조기-분쇄기와 직렬로 배열된 분리기에서 가스류로부터 분리된다. 분류기는 사이클론과 같은 원심 분리

기 또는 여과 분리기일 수 있다. 밀의 구성에 따라, 공기 분류는 이미 내부에서 일어날 수 있다. 존재할 수 있는 조립자 성분은 원심력이 운반 가스의 인력에 비해 월등하기 때문에 미세한 물질과 분리된다. 미세한 물질은 운반 가스와 함께 최종 생성물로서 분쇄실에서 배출된다. 조립자는 내부 또는 외부 재순환 시스템으로 분쇄 대역으로 되돌려진다. 별도로 또는 부가적으로, 공기 또는 바람직하게는 스크리닝에 의한 또 다른 분류 단계를 직렬로 배열하는 것이 유용할 수 있다. 여기서 분리된 굵은 입자들은 경우에 따라서 밀로 되돌려지거나 주입 물질과 혼합될 수 있다.

본 방법의 바람직한 양태에서, 과열된 증기는 재순환되고 과잉한 과열 증기는 증기 지류로서 밖으로 빠진다. 폴리사카라이드 유도체에 함유된 용매 또는 혼합 용매의 증기화에 의해 생성되고 열 순실에 의해 냉각된 증기를 재가열하는 열교환기는 건조기-분쇄기의 앞에 배열된다. 증기 밀 건조에 필요한 용매 또는 혼합 용매의 증기 온도는 선택된 생성물 처리량 및(또는) 폴리사카라이드 유도체 중의 용매 또는 혼합 용매의 양에 따라, 이슬점 이하로 떨어지지 않도록 선택된다.

증기 밀 건조에서 용매 또는 혼합 용매의 사용은 건조기-분쇄기 내의 대기 중 산소가 낮게 한다.

경우에 따라서 고온 가스 여과 후에, 증기 스트림 또는 방출된 증기 지류는 열회수에 의해 재응축될 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 또 다른 변형으로, 열응집점을 가진 셀룰로오스 에테르 용액은 응집점을 넘는 고온의 주변 매질, 바람직하게는 물에 분산되어, 이산된 입자를 생성하고, 이는 뒤이은 분쇄, 여과 및 건조 단계에서 미분 고체 입자로 가공될 수 있다. 필요한 최종 입경은 분할/분쇄 시스템 및 분산 공정에 의해 혼탁액에서 이뤄진다. 생성물은 혼탁액을 분리 제거하여 회수되고, 이 분리는 직접 가열건조 또는 액체의 기계적 분리와 가열건조의 조합에 의해 수행된다.

본 발명에 따른 방법의 또 다른 변형으로, 열응집점을 가지는 셀룰로오스 에테르 용액은 응집점을 넘는 고온의 주변 매질, 바람직하게는 물에 분산된다. 이 용액은 응집점을 넘는 온도의 진한 염 용액에서 소적의 형태로 분산되고 침전된다. 주변 매질의 높은 염 농도로 인해, 셀룰로오스 에테르를 함유하는 소적은 삼투작용의 결과로 농축된다. 응집점을 넘는 온도에서 수화의 여과 및 세척 단계를 거친 후, 염 농도가 낮은 셀룰로오스 에테르를 얻었다. 응집점을 넘는 고온의 주변 매질, 바람직하게는 물에 재분산시킨 후, 필요한 최종 입경은 분할/분쇄 시스템에 의해 이뤄진다. 생성물은 혼탁액을 분리 제거하여 회수되고, 이 분리는 직접 가열건조 또는 액체의 기계적 분리 및 가열건조의 조합에 의해 수행된다.

미분된 고체 입자는 종래 기술의 건조 기구에서 필요로 하는 수분함량으로 건조될 수 있고, 경우에 따라 스크리닝 및(또는) 공기에 의한 분류의 전이나 후에 행할 수 있다. 건조는 환류 건조기, 바람직하게는 공기 건조기, 고리 건조기 또는 유사한 유닛을 사용하여 적절히 수행된다.

최종 생성물의 특성을 개질시키기 위한 개질제, 첨가제 및(또는) 활성 성분은 공정 중 하나 이상의 단계들, 즉 용매 또는 혼합 용매 중의 폴리사카라이드 유도체 용액을 적시거나 용해시키는 단계, 적셨거나 용해된 폴리사카라이드 유도체를 분할/분쇄하는 단계 및 액체를 열 및(또는) 기계적으로 분리하는 단계, 및 미분된 폴리사카라이드 유도체를 건조시키는 단계의 전, 중 또는 후에 선택적으로 첨가될 수 있다.

개질제란 폴리사카라이드 유도체에 화학적 작용을 하는 물질을 의미한다. 통상의 개질제로는 예컨대 과산화수소, 오존, 히포할라이트, 과붕산염 및 과탄산염과 같은 산화제, 및 예컨대 글리옥살 또는 글루타르 디알데히드 등의 디알데히드, 다가에폭시드, 다가 이소시아네이트, 유기산, 무기산, 유기 및 무기 염과 같은 가교결합제가 있으며, 이들로 제한하는 것은 아니다.

첨가제란 폴리사카라이드 유도체에 화학적 영향을 끼치지 않는 물질을 의미한다. 통상의 첨가제로는 보존제, 분산제, 기포억제제, 비말동반제, 안료, 비이온계, 음미온계 및 양이온계 합성 및 천연 중합체, 유기 및 무기 염 등이 있으며, 이들로 제한하는 것은 아니다.

활성 성분이란 폴리사카라이드 유도체에 화학적 영향을 끼치지 않고 결합제로서 폴리사카라이드 유도체를 사용하는 물질을 의미한다. 통상의 활성 성분은 농약과 약품이 있으며, 이들로 제한하는 것은 아니다.

본 발명에서의 폴리사카라이드 유도체는 많은 용도에 사용될 수 있다. 이들은 물이나 다른 용매에 용해될 수 있는, 접착제, 염료, 건축재, 화장품, 식품용 중점제로서 사용된다. 이들은 예컨대 약품의 코팅 또는 결합제로 사용될 수 있다. 이들은 예컨대 혼탁액 중합에서 보호성 콜로이드로도 사용된다.

본 방법의 생성물은 출발 물질로부터 유래하는 일차 구조, 예컨대 섬유성 구조가 대부분 제거된 미분된 폴리사카라이드 유도체이다. 개별적인 고체 입자들의 형상 계수는 5 미만 내지 1 이상이고, 대부분 (> 50 중량%)의 형상 계수는 2 이하이다. 미분된 고체 입자의 100 중량%는 1 mm 스크린을 통과할 수 있고, 바람직하게는 100 중량%가 0.315 mm 스크린을 통과할 수 있고, 특히 바람직하게는 95 중량% 이상이 0.16 mm 스크린을 통과할 수 있고, 가장 바람직하게는 95 중량% 이상이 0.1 mm 스크린을 통과할 수 있으며 생성물의 10 중량% 미만이 0.01 mm 스크린을 통과할 수 있고 생성물의 10 중량% 이상이 0.03 mm 스크린에 걸린다. 응고 입자의 비율은 종래 기술의 생성물에 비해 낮다. 셀룰로오스 에테르의 경우, 생성물은 양호한 유동성과 둘은 벌크 밀도를 가지고, 벌크 밀도는 0.3 kg/l 이상, 바람직하게는 0.4 kg/l 이상이다. 용매 또는 혼합 용매에서 생성물의 분산 및 적심 성능은 본 발명에 따른 공정 조건에 따르고, 이는 종래 생성물의 수준 이상으로 증가하고 종래 생성물의 수준 미만으로 감소할 수 있다.

MC를 적시고 용해시킨 예

95°C에서 총중량을 기준으로 고체 함량이 50 중량%인 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 여과 케이크 (메톡시기 함량이 19.9 내지 30.5%이고 히드록시에톡시기 함량이 3.1 내지 14.8인 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스로 구성)를 교반 용기에서 온도가 역시 95°C인 물을 계속 교반하여 총중량을 기준으로 고체 함량 20 내지 30 중량%로 조정하였다. 이에 따라 얻은 혼탁액을 45°C로 냉각시켰다. 이로써 수성 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 겔 (이하 겔화된 또는 페이스트라고도 함)을 생성하였다.

별법으로, 고체 함량이 총중량을 기준으로 30 내지 50 중량%인 여과 케이크를 직접 생성하는 식으로, 고온수로 세척한 후 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스와 세척액을 분리하였다. 25°C로 냉각시켜 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스를 적시거나 용해시켰다.

이에 따라 생성된 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스를 미분체로 전환시켰다 (실시예 1 내지 3을 참조).

<실시예 1>

메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 페이스트 (메톡시기 함량이 19.9 내지 27.1%이고 히드록시에톡시기 함량이 3.1 내지 9.9%인 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스로 구성되고 2% 수용액의 점도가 20°C에서 15,000 mPa·s 및 2.55 l/s (Haake Rotovisko)임)를 상기 응집점을 넘는 온도에서 물을 담고 있는 가열된 이중 자켓 교반 용기 (50 l)에 넣었다. 젤화 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스를 분산시키고 회전자-고정자 시스템 (Cavimix 1032, Cavitron사제)을 이용하여 분쇄하였다. 이에 따라 생성된 혼탁액을 가열된 기어 펌프를 사용하여 가열된 폐쇄 순환 시스템에 통과시켰다 (약 100 l/h). 또 다른 가열된 기어 펌프가 이 폐쇄 순환 시스템으로부터 지류 (1 내지 5 l/h)를 조절하여 회수할 수 있게 하였다. 이 지류는 2액 노즐을 이용하는 분무탑 (직경 1 m)에서 분무화되었다. 입구에서 건조용 공기를 200°C로 예열시키고 출구 온도를 약 120°C로 하였다. 조합한 사이클론과 여과기를 이용하여 고체 물질을 가라앉혔다. 총중량을 기준으로 98 중량% 이상이 0.1 mm 스크린을 통과하고, 91 중량% 이상이 0.063 mm 스크린을 통과하는, 건조되고 자유롭게 유동하는 분말을 얻었다.

<실시예 2>

2% 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 용액 (메톡시기 함량이 24.2 내지 30.5%이고 히드록시에톡시기 함량이 7.5 내지 14.8%인 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스로 구성되고 2% 수용액의 점도가 20°C에서 20,000 mPa·s 및 2.55 l/s (Haake Rotovisko)임)을 약 60°C에서 가열된 이중 자켓 교반 용기에서 제조하였다. 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 용액을 응집점 (95°C)을 넘는 온도에서 노즐 (직경 0.7 mm)을 통해 16% NaCl 용액에 적가하였다. 입경은 약 2 mm였다. 삼투 작용으로 인해, 입자들은 단지 약 20%의 메틸 셀룰로오스만을 함유하였다. 응집점을 넘는 온도의 압력 너체에서 혼탁액을 여과하였다. 여과 케이크를 95°C의 세척액으로 세척한 다음, 완속 교반기를 사용하여 슬러리로 만들고, 다시 여과하고 세척하고, 세척/여과 주기를 4회 더 반복한 후, 끝으로 흡인 여과하여 습기를 제거하였다. 응집점을 넘는 온도의 물을 사용하여 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 함량 약 10%로 재회석한 후, 회전자-고정자 시스템 (예, Kotthoff-Mischsirene)을 이용하여 시료를 가열된 회수기에서 분쇄하였다. 이 용액을 2액 노즐을 이용하는 분무탑 (직경 1 m)에서 분무화하였다. 입구에서 건조용 공기를 200°C로 예열시키고 출구 온도를 약 120°C로 하였다. 조합한 사이클론과 여과기를 이용하여 고체 물질을 가라앉혔다. 총중량을 기준으로 76 중량% 이상이 0.1 mm 스크린을 통과하고, 60 중량% 이상이 0.063 mm 스크린을 통과하는, 염 함량이 1% 미만이고 벌크 밀도가 약 340 g/l인 건조되고 자유롭게 유동하는 분말을 얻었다.

<실시예 3>

수직으로 배열된 구동축을 갖춘 공기 배출식 밀과 측면의 반대쪽 연마 표면을 향해 작동하는 각각 16개의 충격판을 가진 직경 0.51 m인 4개의 연마 표면으로 분쇄 장치를 구성하였다. 회전자의 주변 속도는 78 m/s였다. 대부분의 미분쇄 생성물이 침착하는 직경 0.8 m의 사이클론을 밀과 직렬로 배열하였다. 사이클론을 거친 후, 송풍기가 열교환기를 통해 연마 가스를 밀로 되돌려 넣었다. 과잉한 증기 성분은 밖으로 배출되고 벤츄리 세척기에 남았다.

총중량을 기준으로 고체 함량이 20%인 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 수성 페이스트 (메톡시기 함량이 24.2 내지 27.1%이고 히드록시에톡시기 함량이 7.5 내지 11.8%인 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스로 구성되고 2% 수용액의 점도가 20°C에서 12,000 mPa·s 및 2.55 l/s (Haake Rotovisko)임)를 상기 공정에 의해 시간당 50 kg의 처리량으로 분쇄 챔버에 주입하였다. 주입시, 과열 증기는 정압에서 180°C 내지 200°C였다. 분쇄 챔버의 출구에서 증기 온도는 120°C 내지 140°C였다. 순환된 가스량은 실온의 대기중에서 측정하였을 때, 2500 m³였다.

총중량을 기준으로 85 중량% 이상이 0.1 mm 스크린을 통과하고 57 중량% 이상이 0.063 mm 스크린을 통과하는 자유롭게 유동하는 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스를 얻었다.

청량부가 3 g이고 작동 시간이 3분인 실험실용 에어-제트 스크린을 이용하여 입경 분석을 행하였다. 잔류 수분 함량은 총 중량을 기준으로 4 중량%였다.

스크린 표면적이 0.28 m²이고 처리량이 10 kg/h인 에어-제트 스크린에서 스크리닝하여 최대 입경을 감소시켜, 총중량을 기준으로 미분된 고체 100 중량%가 0.08 mm 스크린을 통과하도록 하였다.

공정의 다양한 단계 (용해 및 적십 단계의 앞에 젤, 분말, 다양하게 스크린한 분말 분획물로서)에서 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스의 점도를 수용액에서 측정하여 공정에 의해 영향을 받지 않음을 발견하였다.

주입 물질의 처리량 50 kg/h, 증기 입구 온도 200°C 및 출구 온도 150°C에서 또 다른 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 페이스트 (메톡시기 함량이 21.4 내지 26.1%이고 히드록시에톡시기 함량이 5.9 내지 9.8%인 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스로 구성되고 2% 수용액의 점도가 20°C에서 28,000 mPa·s 및 2.55 l/s (Haake Rotovisko)임)는 총중량을 기준으로 84 중량% 이상이 0.1 mm 스크린을 통과하고 47 중량% 이상이 0.063 mm를 통과하는 생성물을 수득하였다. 생성물의 벌크 밀도는 0.47 kg/l였다.

비교하기 위해, 동일한 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스 페이스트를 질소 대기중에서 분쇄하고 건조시켰다. 약 100 m^3 의 질소를 분쇄 장치에 순환시켰다. 마찬가지로 동일한 조건하에서, 방출된 가스의 온도를 130°C 로 떨어뜨렸다. 총중량을 기준으로 단지 56 중량%만이 0.1 mm 스크린을 통과하고 단지 17 중량%만이 0.063 mm 스크린을 통과하는 생성물을 얻었다. 벌크 밀도는 0.43 kg/l 였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 셀룰로오스 유도체를 총중량을 기준으로 35 내지 99 중량%의 적당한 양의 용매 또는 혼합 용매에 적시거나 용해시켜 셀룰로오스 출발 물질에 기인하는 일차 구조를 대부분 제거하고, 이어서

b) 적셨거나 용해된 셀룰로오스 유도체에 함유된 용매 또는 혼합 용매를 동일하거나 상이한 용매 또는 혼합 용매의 과열된 증기를 이용하여 증기상으로 전환시키는 한편, 용해되었거나 적셔진 셀룰로오스 유도체를 상전이에 의해 고체로 전환시키며, 이들 과정에서 셀룰로오스 유도체의 형태 변화는 외력을 가한 결과로서 일어나는 방식으로 셀룰로오스 유도체를 건조기-분쇄기에서 고체 상태로 전환시킨 다음,

c) 뒤이은 건조 단계에서 1 내지 10 중량%의 수분 함량으로 건조시킬 수 있는 것

을 특징으로 하는 미분된 셀룰로오스 유도체의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 최종 생성물의 특성을 개질시키기 위한 개질제, 첨가제 및(또는) 활성 성분을 제1항에 따른 방법의 하나 이상의 부분 단계 전, 중 또는 후에 셀룰로오스 유도체와 배합하거나 이에 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 셀룰로오스 출발 물질에 기인하는 일차 구조의 광범위한 제거에 물이 사용되고 셀룰로오스 유도체의 증기 밀 건조에 열전달 가스로서 과열된 수증기가 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 셀룰로오스 유도체가 열응집점을 가지는 셀룰로오스 유도체이고, 셀룰로오스 출발 물질에 기인하는 이 셀룰로오스 유도체의 일차 구조가 용매로 젖은 여과 케이크를 응집점 미만의 온도로 냉각(여기서, 추가 용매를 이용할 수 있음)시킴으로써 대부분 제거되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5. 삭제

청구항 6.

제1항에 있어서, 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르 또는 셀룰로오스 에테르 에스테르인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 셀룰로오스 에테르가 메틸 셀룰로오스, 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스, 메틸 히드록시프로필 셀룰로오스 또는 히드록시프로필 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 공기- 또는 가스-배출식 밀에서 증기 밀 건조가 수행되고, 생성물이 추가로 충격 및 전단 압력에 노출되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 충격 및 전단 압력이 해며 밀, 스크린형 밀, 편 밀, 디스크 밀, 제트 밀 또는 분급 밀에 의해 가해지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 충격 및 전단 압력을 가하는 기구에서 증기 밀 건조로 얻은 생성물이 기류 분급되고, 조립자가 (a) 공급 재료와 혼합되고, (b) 추가 분쇄되고, (c) 입경이 더 조대한 최종 생성물에 가해지는 것 중 1 이상의 처리를 받는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 셀룰로오스 유도체 생성물이 추가로 스크리닝 및(또는) 기류에 의한 분급을 거치는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 얻어진 미분된 셀룰로오스 유도체 생성물의 형상 계수가 5 미만, 1 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 건조기가 직렬로 배열되어 있을 수 있는 증기 밀 건조 공정 도중에 용매 또는 혼합 용매의 증기 응축이 일어나지 않아 생성된 미분 고체 셀룰로오스 유도체의 부분적인 용액화가 방지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 물로 적신 셀룰로오스 에테르의 섬유상 고체 입자로 된 여과 케이크를 응집점 미만의 온도로 냉각시켜(여기서, 물을 이용할 수 있음), 1 중량% 내지 최대 용해도의 농도 범위내의 셀룰로오스 에테르 수용액을 생성시키고, 응집점을 넘는 고온의 주변 매질에 이 용액을 분산시켜 이산된 입자를 생성시키고, 이어서 분쇄 및 건조 단계에서 이들을 원하는 입경 및 특성을 가진 미분 고체 입자로 가공하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 적가 또는 분할/분쇄 시스템에 의해 셀룰로오스 에테르 수용액의 온도가 응집점 이상인 주변 매질에 분산되고 이러한 방식으로 생성된 소적이 온도가 혼탁액의 응집점을 초과하면 이산된 입자로 전환되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제14항 또는 제15항에 있어서, 1 중량% 내지 20 중량% 미만의 농도 범위인 셀룰로오스 에테르 수용액을 온도가 응집점보다 높은 최대 포화 농도의 염 용액에 분산시켜 살포암으로 인해 이 방식으로 생성된 소적이 부터 물이 추출되고, 응집점 초과시 이들 소적이 셀룰로오스 에테르 농도가 출발 용액에서보다 더 높은 이산된 입자들로 전환되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제14항에 있어서, 필요한 최종 입경이 분쇄 및(또는) 분할 조작 및 분산 공정에 의해 혼탁액 중에서 얻어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제14항에 있어서, 건조 최종 생성물이 혼탁 매질액체를 분리제거하여 얻어지고, 이 분리가 직접 가열건조 또는 액체의 기계적 분리와 가열건조의 조합에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

제14항에 있어서, 최종 생성물의 특성을 개질시키는데 필요한 개질제, 첨가제 및(또는) 활성 성분을 셀룰로오스 용액에 분체 단계 전에 혼합하거나 미분된 셀룰로오스 에테르 입자에 첨가하거나 양쪽 모두를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제