



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0047228  
 (43) 공개일자 2010년05월07일

(51) Int. Cl.

A23K 1/16 (2006.01) A61K 31/195 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7001310

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년07월21일  
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년01월20일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/005958

(87) 국제공개번호 WO 2009/012960  
 국제공개일자 2009년01월29일

(30) 우선권주장

10 2007 034 102.6 2007년07월21일 독일(DE)

(71) 출원인

알즈켐 트로스트버그 게엠베하

독일 트로스트버그 83308 닉터-알베트-프랑크-스트라쎄 32

(72) 발명자

빈클러 슈테판

독일 83352 알텐마르크트 피하우젠 1

뮐러 룰랜드

독일 83376 트루홀라힝 사퍼무스베그 1

에를 수잔네

독일 83342 페터스키르헨 트로스트베르거 쉬트라쎄 8

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 내마모성 및 자유유동성을 갖는 글리코시아민-함유 몰딩 및 그의 제조방법

### (57) 요 약

본 발명은 내마모성, 자유유동성 글리코시아민-함유 몰딩, 특히, 펠릿 및 압출성형물(extrudate), 및 그들의 제조방법에 관한 것이다. 몰딩의 벌크 밀도는 350 내지 850 kg/m<sup>3</sup>이고, 그들의 입자 크기 범위는 32 내지 2750 μm이고, 그들의 글리코시아민 함량은 총 중량 대비 55 내지 99.9 중량%이고, 그들은 특히 사료 첨가제로 적합하다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

350 내지 850 kg/m<sup>3</sup>의 벌크 밀도, 32 내지 2750 μm의 입자(grain) 크기 스펙트럼 및 총 중량 대비 55 내지 99.9 중량%의 글리코시아민 함량을 갖는 내마모성 및 자유유동성 글리코시아민-함유 몰딩(abrasion-resistant and free-flowing glycoccyamine-containing molding).

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 몰딩은 0.05 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1.5 중량%의 양으로 유기 결합제 또는 무기 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 몰딩.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 카르복시프로필셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 미정질(microcrystalline) 셀룰로오스, 에틸메틸셀룰로오스, 및 기타 셀룰로오스 유도체, 전분, 히드록시프로필 전분, 원형(native) 전분, 호화(pregelatinized) 전분 또는 변성 전분, 당, 당 시럽, 텍스트린, 젤라틴, 프로필 비닐알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 잔탄, 글리신, 글리코시아민 염, 겸 아라빅, 염화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 글리세롤 및 선택적으로 이들의 혼합물이 결합제로 이용되는 것을 특징으로 하는 몰딩.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰딩은 32 μm 내지 1000 μm의 입자 크기를 가지며, 바람직하게는 상기 입자의 10 중량% 미만은 100 μm 미만이고 상기 입자의 10 중량% 미만은 850 μm 보다 큰 것을 특징으로 하는 몰딩.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰딩은 85 내지 99 중량%, 바람직하게는 95 내지 98.5 중량%의 글리코시아민 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 몰딩.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰딩은 400 내지 800 kg/m<sup>3</sup>, 바람직하게는 450 내지 750 kg/m<sup>3</sup>의 벌크 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 몰딩.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰딩은 탄수화물, 지방, 아미노산, 단백질, 비타민, 미네랄, 미량 원소, 및 이들의 유도체 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 다른 영양 활성 물질(nutritonally active substance)을 40 중량% 이하로 포함하는 것을 특징으로 하는 몰딩.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰딩은 3점(score)의 자유 유동성, 바람직하게는 2점 또는 1점의 자유유동성을 갖는 것을 특징으로 하는 몰딩.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰딩은 12 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 및 특히 바람직하게는 4 중량% 미만의 내마모성을 갖는 것을 특징으로 하는 몰딩.

### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰딩은 유동 개선제(flow enhancer)로서, 친수성 또는 소수성 규산, 또는 규산염-기반 첨가제, 또는 지방산 또는 그의 염 또는 이들의 혼합물을 0.01 중량% 내지 5 중량%의

양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 몰딩.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 청구된 내마모성 및 자유유동성 글리코시아민-함유 몰딩을 제조하는 방법으로서, 상기 몰딩은 글리코시아민 조성물 및 물의 혼합 과립화(mixed granulation) 및 결과적으로 수득된 과립의 후속 건조에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 고압력 혼합기(intensive mixer), 수직 조립기(vertical granulator), 분무 조립기(spray granulator), 환층 조립기(ring layer granulator) 및 플라우쉐어 혼합기(ploughshare mixer)를 조립기로 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 청구된 내마모성 및 자유유동성 글리코시아민-함유 몰딩을 제조하는 방법으로서, 상기 몰딩은 글리코시아민 조성물과 물의 성형 압출(shaping extrusion) 및 결과적으로 수득된 압출성형 물의 후속 건조에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 단축-스크류 압출기(single-screw extruder), 이축-스크류 압출기(twin-screw extruder), 링-다이 프레스(ring-die press) 및 연삭기(grinder)가 압출기로 이용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제조 공정으로부터 분리되고 15 중량% 내지 25 중량%의 잔류 수분을 갖는 축축한(water-moist) 글리코시아민이 이용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 혼합물은 40 내지 93 중량%의 글리코시아민, 7 내지 60 중량%의 물, 0 내지 15 중량%의 결합제 및 0 내지 40 중량%의 또 다른 영양 활성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제11항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 글리코시아민은  $95 \mu\text{m}$  미만, 바람직하게는  $25 \mu\text{m}$  미만, 및 특히 바람직하게는  $15 \mu\text{m}$  미만의 중위(median) 입자 크기 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

제11항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 글리코시아민의 40 중량% 이상이 무정형인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 결과적으로 수득된 글리코시아민-함유 몰딩은 선택적으로 진공하여,  $50$  내지  $130^\circ\text{C}$ 에서 건조되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 20

제11항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 글리코시아민은 염기의 첨가에 의해 수성 용매 중의 글리신 및 시아나미드로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 21

사료 첨가제로 사용되는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 청구된 내마모성 및 자유유동성 글리코시아민-함유 몰딩의 용도.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 자유유동성(free-flowing) 및 내마모성을 갖는 글리코시아민-함유 물딩 및 또한 그들의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 글리코시아민(glycocyamine)은 인간을 포함한 척추동물의 신체 내에서 크레아틴의 생합성에서 중요한 역할을 하는 내생 물질이다. 크레아틴은 식이를 통해 섭취될 수 있고, 또한 내생적으로 형성될 수 있으며, 신체 내에서 아데노신 트리포스페이트(ATP) 외에, 에너지가 풍부한 포스포크레아틴으로서, 근육의 중요한 에너지 비축물(energy-reserve)이다. 근육의 휴식 상태(resting state)에서, ATP는 포스페이트 기를 크레아틴에 전달할 수 있고, 포스포크레아틴이 형성되고, ATP와 직접적인 평형 상태를 이룬다. 근육 운동(muscle work) 동안, ATP 비축량을 가능한 한 빠르게 보충하는 것이 매우 중요하다. 최대 근육 부하(maximum muscle loading)의 최초 수초 동안, 포스포크레아틴이 이용될 수 있다. 포스토크레아틴은 효소인 크레아틴 키나아제를 통해 매우 빠른 반응으로 아데노신 디포스페이트에 포스페이트기를 전달하여, ATP를 재형성할 수 있다. 이는 또한 로만 반응(Lohmann reaction)으로 불린다.

[0003] 크레아틴 일수화물에 의한 보충의 유용한 효과가 수년 동안, 인간에서, 특히, 스포츠 영양 분야 및 의학 분야에서 알려져 있었다. 식품 보충(food supplementation)의 유용한 효과가 또한 동물에서 확인되었고, 따라서 크레아틴 일수화물은 사료 첨가제로서의 사용 및 동물 영양에서 식육 및 골분 대용품으로서의 사용이 권장되었다. EU에서 2000년부터 사료 중 동물 단백질의 사용 금지 이후, 번식 동물(breeding animal) 및 식육용 가축을 위한 다수의 사료가 순수한 채식 사료로 변화되었고, 상기 금지에 포함되지 않은 어분도 실질적으로 회피되었다. 순수한 채식 사료로의 변경은 효율(performance)의 손실을 초래했고, 7년이 지난 후에도 순수한 채식 사료는 동물 단백질을 포함하는 사료들보다 열등하다. 이 열등에 대한 하나의 이유는 크레아틴의 부족이다. 선행 연구들은 사료에 첨가된 크레아틴 일수화물이 순수한 채식 사료가 공급되는 경우 성장 효율(growing performance)을 개선 시킬 수 있다는 것을 보여주었다[Wallimann, T.; Pfirter, H.P.: Use of Creatine as a Feed Additive. EP1051914].

[0004] 명확하게 유용한 효과 외에, 크레아틴 일수화물은 또한 일부 단점을 갖는다. 수용액 중에서 이 화합물의 안정성은 크게 제한적이고, 경구 섭취 후에 크레아틴 일수화물은 낮은 생체이용률을 갖는다. 또한, 크레아틴 일수화물은 매우 비싼 물질이고 동물 성장 분야에서 달성된 효율 개선은 사실상 그 비용에 의해 상쇄된다. 따라서, 가장 최근에, 글리코시아민(glycocyamine)이 또한 식품 보충제 및 사료로서 이용되고 있고, 글리코시아민은 수용액 중에서 크레아틴에 비해 놀라운 안정성을 가지며 훨씬 더 높은 생체이용률을 갖는다[Gastner, T.; Krimmer, H.-P: Guanidinoacetic acid used as an animal food additive. EP1758463]. 글리코시아민은 체내에서 매우 효율적이고 신속하게 크레아틴으로 전환된다. 따라서, 글리코시아민은 동일한 효과를 위해 크레아틴보다 훨씬 더 적은 양으로 투여될 수 있다.

[0005] 문헌에, 글리코시아민의 제조를 위한 다양한 합성 방법이 이미 개시되었다. 빠르게는 1861년에, Strecker는 최초로 글리신과 시아나미드로부터 글리코시아민의 합성을 성공적으로 수행하였다[Strecker, M.; Jahresber. Fortschr. Chem. Verw., (1861), 530].

[0006] 유사하게, 1925년에 Fromm은 글리코시아민 염산염을 생성하는, 글리신 염산염과 소다음 시아나미드 및 염산의 반응을 개시하였다[Fromm, E.; Justus Liebigs Ann. Chem., 442, (1925), 130-149].

[0007] 시아나미드는 또한 두개의 특허에서 Vassel에 의해 글리코시아민의 제조를 위해 이용되었다. 시아나미드가 글리신과 반응하였고, 이때, pH는 수산화나트륨을 이용하여 9.4로 조정되었다[Vassel, B.; US2654779]. 또한, Vassel은 클로로아세트산과 암모니아의 이용을 제안하였다. 이 경우, 먼저 글리신 염산염이 형성되었다. 결과물인 용액은 뒤이어 수산화나트륨 용액을 이용하여 pH가 9보다 높게 조정되었고 뒤이어 시아나미드와 반응되었다[Vassel, B.; US2620354].

[0008] 1903년에 Wheeler 및 Merriam에 의해 글리신을 염기성 수용액 중의 S-메틸-이소티오우레아와 반응시키는 것에 의한 글리코시아민의 제조가 개시되었다. 이 경우, 수산화칼륨이 염기로 이용되었다[Wheeler, H.I.; Merriam, H.F.; Am. Chem. Journal, 29, (1903), 478-492]. 사용된 염기가 과량의 암모니아인 매우 유사한 방법이 1934

년에 Fischl에 의해 개시되었다[Fischl, S.; (1931), US1967400].

[0009] 공지된 방법에서, 글리코시아민은 일반적으로 상당한 분진(dust) 분획(입자 < 63  $\mu\text{m}$ )을 갖는 미세결정질(finely crystalline)의 백색 내지 연한 황색의 분말로 존재한다. 중위 입자 직경(median grain diameter)은 광범위하게 변할 수 있으며, 일반적으로 25 내지 150  $\mu\text{m}$ 이다. 공지된 합성으로부터 수득된 글리코시아민은 50 중량%보다 높은 분진 분획 및 6점(score 6)의 자유유동성(free-flowing property)을 가지며, 따라서, 사실상 사료의 산업적 생산을 위해 이용될 수 없다.

[0010] 분말, 과립 및 압출성형물(extrudate)의 자유유동성은 예를 들면, 상이한 배출구 직경(outlet diameter)을 갖는 테스트 칼때기를 통한 유동 거동(flow behavior)에 의해 결정될 수 있다(Feed Tech 9.10/2005, pages 23-26; 또한 본 발명의 실시예 섹션 참조). 이 경우, 자유유동성은 매우 우수한 유동 거동에 대한 1점부터 매우 열등한 유동 거동에 대한 6점까지의 점수로 평가된다. 산업용 사료의 생산을 위해, 사용되는 고형물은 3점 이상을 달성해야 한다.

[0011] 사료 과립 및 압출성형물의 내마모성(abrasion resistance)의 경우, 현재까지 일정한 테스트 프로토콜이 정립되지 않았다. 실제로 재현가능하고 의미있는 것으로 입증된 방법은 정해진 기간 동안 정해진 대기압 미만의 압력(subatmospheric pressure)에서 에어 제트 시브(air jet sieve)에서의 마모(입자 < 63  $\mu\text{m}$ )이다. 특히, 7200 파스칼의 대기압 미만 압력에서 3분 후 및 15분 후 마모의 차이의 측정이 확립되었다. 우수한 과립에서, 이 값은 5 중량% 미만이다. 상기 방법은 실시예 섹션에서 보다 상세하게 설명될 것이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 특히 사료로의 내포를 위해 적합한 자유유동성 및 내마모성을 가지며, 따라서, 저-분진성(low dust)인 생성물 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적은 본 발명에 따라 350 내지 850 kg/m<sup>3</sup>의 벌크 밀도, 32 내지 2750  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기 스펙트럼 및 총 중량 대비 55 내지 99.9 중량%의 글리코시아민 함량을 갖는 내마모성 및 자유유동성 글리코시아민-함유 몰딩(abrasion-resistant and free-flowing glycoccyamine-containing molding)을 제공하는 것에 의해 달성된다.

[0014] 본 발명에 따른 글리코시아민-함유 몰딩의 제공으로, 상기 목적이 완전히 충족되었고, 즉, 우수한 취급성(handling quality)에 의해 차별화된, 사료 산업을 위한 자유유동성, 내마모성 및 저-분진성(low-dust)을 갖는 생성물을 제공하는 것에 의해 충족된 것으로 확인되었다.

[0015] 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 이들은 400 내지 800 kg/m<sup>3</sup>의 벌크 밀도, 특히 450 내지 750 kg/m<sup>3</sup>의 벌크 밀도를 갖는 과립 및 압출성형물이다. 또한, 청구된 몰딩의 입자 크기 스펙트럼은 32 내지 1000  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 입자의 10 중량% 미만이 100  $\mu\text{m}$  미만이며, 입자의 10 중량% 미만은 850  $\mu\text{m}$ 보다 크다. 상기 몰딩은 바람직하게는 85 중량% 내지 99 중량%, 특히, 95 중량% 내지 98.5 중량%의 글리코시아민 함량을 갖는다.

[0016] 바람직한 구체예에서, 상기 몰딩은 0.05 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1.5 중량%의 양으로 유기 결합제 또는 무기 결합제를 포함하고, 이는 본 발명에 따른 생성물의 사료 첨가제로서의 용도를 위해 적합하다. 바람직하게는, 몰딩의 제조를 위해 이용되는 결합제는 글리신 또는 글리코시아민의 염과 같은 글리코시아민의 제조 과정으로부터의 부산물 또는 출발 물질이고, 따라서, 이들은 생성물을 정제하기 위해 미리 분리되지 않아도 된다. 이는 소량의 이 물질들이 사용된 글리코시아민에 용해된 형태로 부착되는 경우 특히 유리한 것으로 확인되었고, 이는 또한 물에 용해된 글리코시아민 자체일 수 있다.

[0017] 특히 바람직한 것은 예를 들면, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 카르복시프로필셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 미정질(microcrystalline) 셀룰로오스, 에틸메틸셀룰로오스, 및 기타 셀룰로오스 유도체, 전분, 히드록시프로필 전분, 원형(native) 전분, 호화(pregelatinized) 전분 또는 변성 전분, 당, 당 시럽, 텍스트린, 젤라틴, 프로필 비닐알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 잔탄, 글리코시아민 염, 겉 아라빅, 염화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 및 글리세롤 및 이들의 혼합물과 같은 다른 결합제의 첨가이다.

[0018] 몰딩의 자유유동성을 개선하기 위해, 상기 몰딩이 유동 개선제(flow enhancer), 특히, 친수성 및/또는 소수성

규산 및 규산염-기반 첨가제 및/또는 지방산 및/또는 그의 염, 예를 들면, 스테아르산 또는 팔미트산 및 이들의 나트륨염, 칼륨염 및 칼슘염을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 유동 개선제 및 결합제는 건조 제형의 글리코시아민에 혼탁액 또는 용액으로서 성형(shaping) 전에 첨가되며, 0.01 중량% 내지 5 중량%의 양이 적합한 것으로 입증되었다.

[0019] 본 발명은 또한 선택적으로, 탄수화물, 지방, 아미노산, 단백질, 비타민, 미네랄, 미량 원소(trace element), 및 이들의 유도체 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 또 다른 영양 활성 물질(nutritionally active substance)을 40 중량% 이하, 특히, 1 내지 10 중량%로 포함할 수 있는 글리코시아민-함유 몰딩을 제공한다. 바람직한 영양 활성 물질은 특히, 필수 아미노산인 라이신, 쓰레오닌, 메티오닌 및 트립토판, 및 또한 비타민 A, 비타민 D3, 비타민 E, 니코틴산, 니코틴아미드,  $\beta$ -카로틴, 어분 및 카세인인 것으로 간주된다.

[0020] 본 발명에 따른 글리코시아민-함유 몰딩은 바람직하게는 3점의 자유유동성, 특히 바람직하게는 2점 또는 1점의 자유유동성을 가지며, 또한 12 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 및 특히 바람직하게는 4 중량% 미만의 내마모성을 갖는다.

[0021] 본 발명은 또한 글리코시아민-함유 몰딩을 제조하는 방법으로서, 상기 몰딩은 성형(shaping), 특히, 글리코시아민 조성물과 물의 혼합 과립화(mixed granulation) 또는 성형 압출(shaping extrusion) 및 뒤이은 건조에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 연속적으로 또는 회분식 공정(batch process)로 수행될 수 있다.

[0022] 압출기, 특히, 단축-스크류 압출기(single-screw extruder), 이축-스크류 압출기(twin-screw extruder), 링-다이 프레스(ring-die press) 및 연삭기(grinder)가 성형을 위해 특히 적합한 것으로 입증되었다. 이 경우 이용된 고형물은 일반적으로 80 바(bar) 이하의 압력 및 20 내지 120°C의 온도에서 압출 다이(extrusion die)를 통해 압출된다. 압출성형물의 크기는 기계적 슬라이싱(mechanical slicing)에 의해 결정될 수 있거나 또는 압출성형물의 분해가 가공 파라미터의 적합한 선택에 의해 일어난다. 이 수단에 의해, 32 내지 2750  $\mu\text{m}$ , 특히, 32 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 압출성형물이 생성될 수 있다.

[0023] 또한, 조립기(granulator), 특히, 고압력 혼합기(intensive mixer), 수직 조립기(vertical granulator), 분무 조립기(spray granulator), 환층 조립기(ring layer granulator) 및 플라우쉐어 혼합기(ploughshare mixer)가 성형을 위해 적합한 것으로 입증되었다. 이 경우, 사용되는 고형물은 높은 전단력에 노출되고, 조립기의 종류, 크기 및 용량에 따라, 300 내지 2500 rpm(revolutions per minute)의 속도가 적합한 것으로 입증되었다. 과립화는 20 내지 120°C의 온도에서 수행될 수 있고, 이때, 전술된 방법은 32 내지 2750  $\mu\text{m}$ , 특히, 32 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 과립을 생성한다.

[0024] 유리하게는, 상기 몰딩을 제조하기 위해 이용되는 글리코시아민은 수성 용매, 특히, 물 중의 글리신과 시아나미드로부터 염기의 첨가에 의해 제조된다. 이 종류의 방법이 예를 들면, 미국특허 제2,654,779호 및 미국특허 제2,620,354호에 개시된다. 바람직한 구체예에서, 제조 공정으로부터 직접적으로 수득된 축축한(water-moist) 글리코시아민이 과립화 및 압출을 위해 이용되고, 상기 글리코시아민에 용해된 글리코시아민 및/또는 출발 물질 또는 제조 공정으로부터의 부산물이 여전히 부착되어 있다. 사용된 물질의 중량 대비 15 내지 25 중량%의 잔류 수분(residual moisture)이 이 경우 특히 유리한 것으로 입증되었다. 전반적으로, 성형을 위해 이용된 혼합물은 40 내지 93 중량%의 글리코시아민, 7 내지 60 중량%의 물, 0 내지 15 중량%의 결합제 및 0 내지 40 중량%의 또 다른 영양 활성 물질을 포함할 수 있다.

[0025] 사용된 글리코시아민이 95  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 25  $\mu\text{m}$  미만, 및 특히 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$  미만의 중위(median) 입자 크기 직경을 갖는 경우, 과립화 및 압출을 위해 특히 유리한 것으로 입증되었다. 또한, 무정형 글리코시아민이 특히 적합한 것으로 입증되었다. 본 발명의 경우, 따라서, 사용된 물질의 40% 이상, 바람직하게는 90% 이상이 무정형인 것이 바람직한 것으로 간주된다. 과립화를 위해 특히 적합한 무정형 글리코시아민은 먼저, 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에게 공지된 제조 공정에서 적합한 공정 파라미터를 설정하고, 또한 결정질 물질을 분쇄(mill)하는 것에 의해 생성될 수 있다.

[0026] 안정한 건조 과립 또는 압출성형물을 수득하기 위해, 몰딩은 건조된다. 이 경우, 특히, 이동층 건조기(moving-bed drier) 및 유동층(fluidized-bed) 건조기가 축축한 몰딩의 기계적 파괴를 방지하기 위해 특히 적합한 것으로 입증되었다. 바람직하는 50 내지 130°C의 온도 및 선택적으로 진공이 이용된다.

[0027] 결과적으로 수득된 과립 및 압출성형물의 분진 함량은 Dr. Groschopp의 방법에 의해 측정된, 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만이다.

[0028] 매우 우수한 내마모성 및 유동성 때문에, 본 발명에 따른 글리코시아민-함유 물당은 사료 첨가제로서 매우 적합하다.

[0029] 하기의 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 예시하도록 의도된다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0030] 1. 내마모성 및 자유유동성을 결정하는 방법

[0031] 1.1 내마모성

[0032] 테스트 수단은 하기로 구성되었다:

[0033] - 에어 제트 시브(air jet sieve)

[0034] - 분석용 시브(analytical sieve) 63  $\mu\text{m}$

[0035] - 분석용 저울(analytical balance) (정확도 0.01 g)

[0036] - 산업용 진공 청소기

[0037] - 측량 접시(weighing dish)

[0038] 측정대상인 과립 또는 압출성형물 25g을 측량하고 에어 제트 시브 상에서 7200 파스칼의 대기압 미만 압력에서 3분 동안 체질하고 뒤이어 재측량하였다. 그 차이(=AWI)가 3분 후 내마모성에 해당했다. 뒤이어, 이 작업을 동일한 시료 및 동일한 설정 조건 하에서 12분의 체질 시간 동안 반복하고 시료를 재측량하였다. 최초의 중량(= AW2)과의 차이가 15분 후 내마모성에 해당했다.

$$R_x = \frac{(EW - AW_x) * 100}{EW}$$

[0039]  $R = \text{내마모성 } [\%]$

[0040]  $AW = \text{체질 후 중량 } [g]$

[0041]  $EW = \text{최초 중량 } [g]$

[0043] 3분차 값과 15분차 값 간의 차이가 내마모성의 척도이다. 이 값이 클수록, 마모되는 물질이 더 많이 생성된다.

### 1.2 자유유동성

[0045] 테스트 수단은 동일한 직경 및 경사각(angle of inclination)을 가지나, 상이한 배출구 직경(outlet diameter)(2.5 mm; 5 mm; 8 mm; 12 mm; 및 18 mm)을 갖는 5개의 테스트 깔때기로 구성되었다. 이를 위해, 측정될 고체를 테스트 깔때기에 충진하고 충진(charging) 동안 물질이 빠져나가지 않도록, 깔때기의 배출구는 하단에서 폐쇄시켰다. 다음 단계에서, 테스트 깔때기를 흔들지 않으면서, 상기 배출구를 완전히 개방하여 완전한 배출구 단면을 노출시켰다. 평가 파라미터는 상기 고체가 외부 작용 없이 자발적으로 흘러나오는 직경이었다. 이 테스트에서, 하기를 적용하였다:

[0046] - 고체가 2.5 mm 배출구를 통해 흘러나옴: 1 점

[0047] - 고체가 5 mm 배출구를 통해 흘러나옴: 2 점

[0048] - 고체가 8 mm 배출구를 통해 흘러나옴: 3 점

[0049] - 고체가 12 mm 배출구를 통해 흘러나옴: 4 점

[0050] - 고체가 18 mm 배출구를 통해 흘러나옴: 5 점

[0051] - 고체가 18 mm 배출구를 통해 흘러나오지 않음: 6 점

### 2. 과립 및 압출성형물의 제조

[0053] 2.1 75 리터 고압력 혼합기(Eirich)에, 20.8%의 수분 함량을 갖는 글리코시아민(KGA x50 값(중위 입자 크기 직

경) = 13.6  $\mu\text{m}$ ) 34kg을 실온에서 충진하고 1분 동안 균질화시켰다. 뒤이어, 269g의 전분을 약한 교반(slow stirring) 하에 첨가하였다. 그 후, 혼합기 내 내용물을 1500 rpm으로 교반하였고, 그동안 온도는 약 50°C까지 상승했다. 5분의 과립화 후에, 원하는 입자 크기 범위의 과립을 수득하였다. 결과적으로 수득된 글리코시아민 과립을 유동층 건조기에서 80°C의 생성물 온도까지 건조시키고 뒤이어 1.00 mm를 초과하는 거친 분획은 체질에 의해 제거하였다.

[0054] 2.2 수직 조립기에, 13%의 잔류 수분을 갖는 글리코시아민(KGA x50 粒 = 23.2  $\mu\text{m}$ ) 35 kg을 실온에서 충진하고 1분 동안 균질화시켰다. 뒤이어, 305g의 전분 및 2.60 kg의 물을 약한 교반 하에 첨가하였다. 그 후, 혼합기 내용물을 2000 rpm으로 교반하였고, 그동안 온도가 상승했다. 8분의 과립화 후에, 원하는 입자 크기 범위의 과립을 수득하였다. 결과적으로 수득된 과립을 진공 건조 캐비넷(vacuum drying cabinet)에서 80°C 및 50 mbar에서 건조시켰다.

[0055] 2.3 20.7%의 잔류 수분을 갖는 글리코시아민(KGA x50 粒 = 12.6  $\mu\text{m}$ ) 4.3 kg을 혼합기에 충진하고 34g의 전분을 약한 교반 하에 혼합하였다. 뒤이어, 상기 혼합물을 링-다이 압출기에 배치하고, 0.7 mm 구멍(borehole)를 갖는 다이를 통해 압출시켰다. 결과적으로 수득된 압출성형물을 유동상 건조기 상에서 50 °C의 생성물 온도까지 건조시켰다.

[0056] 2.4 75 리터 고압력 혼합기(Eirich)에, 9.4%의 잔류 수분을 갖는 글리코시아민(KGA x50 粒 = 63.8  $\mu\text{m}$ ) 34 kg을 실온에서 충진하고 1분 동안 균질화시켰다. 뒤이어, 308g의 전분 및 3.57 kg의 물을 약한 교반 하에 첨가하였다. 그 후, 혼합기 내용물을 1500 rpm으로 교반하였고, 그동안 온도는 약 50°C까지 상승했다. 6분의 과립화 후에, 0.94 kg의 물을 첨가하고 상기 혼합물을 6분간 더 과립화시켰다. 결과적으로 수득된 과립을 진공 건조 캐비넷에서 80°C 및 50 mbar에서 건조시켰다.

[0057] 표 1. 결과적으로 수득된 과립의 체질(sieving) 분석; 자유유동성; 내마모성 및 벌크 밀도

**표 1**

	실시예 2.1	실시예 2.2	실시예 2.3	실시예 2.4	
< 63 $\mu\text{m}$	1,3	4,4	1,4	8,6	
63 – 100 $\mu\text{m}$	2,8	0,4	0,8	12,6	
100 – 200 $\mu\text{m}$	7,8	10,8	0,6	30,1	
200 – 315 $\mu\text{m}$	17,2	9,5	0,8	22,3	
315 – 500 $\mu\text{m}$	47,5	14,5	2,3	24,7	
500 – 710 $\mu\text{m}$	19,0	30,5	89,8	1,6	
710 – 850 $\mu\text{m}$	3,3	21,5	3,6	0,0	
> 850 $\mu\text{m}$	1,2	8,4	0,7	0,0	
자유유동성[점수]	2	2	3	3	
분획 < 63 $\mu\text{m}$ [%]	1,3	4,4	1,4	8,6	
벌크 밀도 [g/L]	587	617	532	426	
63 $\mu\text{m}$ 미만 체적 [%]	3분 후 15분 후 3분차와 15분차 간의 차이	1,3 4,4 3,1	7,9 14,8 6,9	1,6 4,8 3,2	8,6 17,0 8,4

[0058]