

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶	(45) 공고일자	1999년 11월 01일	
D01F 13/02	(11) 등록번호	10-0227631	
D01F 2/00	(24) 등록일자	1999년 08월 04일	
(21) 출원번호	10-1994-0701541	(65) 공개번호	특1994-0703463
(22) 출원일자	1994년 05월 07일	(43) 공개일자	1994년 10월 26일
번역문제출일자	1994년 05월 07일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB 92/02233	(87) 국제공개번호	W0 93/11287
(86) 국제출원일자	1992년 12월 01일	(87) 국제공개일자	1993년 06월 10일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 OA OAPI특허 : 코트디부와르 국내특허 : 기네 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 미국		
(30) 우선권주장	9125594.3 1991년 12월 02일 영국(GB)		
(73) 특허권자	커어타울드스 퍼블릭리미티드 컴퍼니 마카엘 드루몬드 스미스 영국 런던 떠블유 1에이 2비비 죠오지 스트리트 50		
(72) 발명자	레이티 페터 라파엘		
(74) 대리인	영국 커벤트리시 부이 612 지이 케레슬레이 워터리레인2 백문구		

심사관 : 민동식

(54) 재생 셀룰로우스 제품 제조방법

요약

재생 셀룰로우스의 제조에 사용된 N-메틸모르폴린 N-옥사이드같은 아민 N-옥사이드의 수용액은 강염기성 음이온 교환수지를 통과시켜 정제할 수 있음. 수지는(1) 염산이나 황산같은 무기 강산의 수용액 및(2) 수산화 소듐 수용액으로 처리하므로서 재생됨.

영세서

[발명의 명칭]

재생 셀룰로우스 제품 제조방법

[종래기술]

본 발명은 재생 셀룰로우스 섬유나 필름의 제조에 사용된 방사용, 특히 제3급 아민 N-옥사이드 수용액을 정제하는 방법에 관한 것이다.

셀룰로우스는 제3급 아민 N-옥사이드(이하 아민 옥사이드라함)에 용해시켜 방사액을 만들 수 있다. 이러한 아민 옥사이드의 예로는 디메틸벤질아민 N-옥사이드, 디메틸에타놀아민 N-옥사이드, 디메틸사이클로헥실아민 N-옥사이드 및 N-메틸모르폴린 N-옥사이드(NMMO)가 있다. 이와같이 생성된 방사액은 금형을 통하여 수성 방사용속으로 압출하면 금형의 형태에 따라 섬유 또는 필름형태의 재생 셀룰로우스 제품이 생성된다. 이러한 공정은 미국특허 제3447933호, 미국특허 제3508941호 및 미국 특허 제4246221호에 기재되어 있다.

사용된 방사용은 그 속에 함유된 아민 옥사이드를 회수하고 재사용하기 위하여 정제하고 농축할 수 있다. 만약 방사용을 정제하지 않고 회수된 아민옥사이드와 셀룰로우스 용액을 재사용하면 가용성 유색 불순물이 시스템내에 축적되면서 재생 셀룰로우스 용액이 변색되게 된다. 따라서 제조된 재생 셀룰로우스 제품은 변색되고 그 결과 제품의 품질이 나빠지게 된다. 통상적인 셀룰로우스 원료로서의 목재 펄프는 낮은 농도의 비 셀룰로우스계 유색 불순물을 포함하고 있다. 그리고 유색 불순물은 아민 옥사이드중의 셀룰로우스 용액을 고온 하에서 처리하는 중에 유기화합물의 분해에 의하여 생성될 수도 있다.

울만스 엔사이클로페디아 어브 인더스트리얼 케미스트리, 15판 A14권(부이시에이취 퍼블리셔스, 1989), 393페이지의 '이온 익스체인저'란 항목에는 이온 교환수지를 사용하여 설탕 농축액을 탈색하는 방법이 기재되어 있다. 이때 사용하는 바람직한 수지는 제4급 암모늄그룹 $-\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 를 포함하는 염화물형태로 사용되는 강염기성 수지로서, 이들은 거대 기공 수지로 알려진 고다공성 형태의 수지이다.

미국특허 제4193817호에는 용융된 갈색 설탕을 염화물 형태의 강염기성 음이온 교환 수지위로 통과시켜

보틀러스 액상 갈색 설탕을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 사용된 수지는 예를들면 3.5중량%의 HCl을 포함하는 염산 수용액으로 처리하고, 이어서 10% NaCl과 1% NaOH를 포함하는 염화소듐과 수산화소듐의 수용액으로 처리하므로서 재생될 수 있다.

00-A-254199호에는 합성섬유 및 플라스틱 공업에서 종합체의 재생중에 생성되는 N-메틸모르풀린 N-옥사이드의 수용액을 정제하는 방법이 기재되어 있다. 전술한 아민옥사이드 용액은 두 개의 분리된 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 음이온-교환수지가 배치된 칼럼을 연속적으로 통과하도록 되었다. 제1 단계에 사용된 수지는 아미노그룹 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 를 갖고 있는 약음이온 교환수지이고 제2 단계에 사용된 수지는 제4급 암모늄 그룹 $-\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$ 을 갖고있는 강 음이온교환수지이다.

정제할 용액은 처음에 암갈색이었으나 제1 단계처리를 거친 후에는 담갈색 또는 황색으로되고 제2 단계 처리를 거친후에는 담황색 또는 무색으로 된다. 사용된 수지는 3% 수산화소듐으로 처리하여 활성화시킨 다음, 3% 수산화소듐과 10% 염화소듐을 함유하는 수용액으로 처리하여 재생한다.

유럽특허 제427701호에는 N-메틸모르풀린 N-옥사이드 수용액, 특히 셀룰로우스 물질의 제조 중에 얻어지는 방사율을 음이온 교환수지위로 통과시켜 정제하는 방법이 기재되어 있다. 수지는 필수적으로 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})]\text{X}^-$ 그룹(식중 X⁻는 유기 또는 무기산의 음이온임)을 포함한다.

정제할 용액은 폴리하이드릭 폐놀류의 유색 분해생성물과 이들의 철 착화화물을 포함한다. 정제된 용액은 철의 농도가 대단히 감소되었다. 사용된 수지는 산 수용액으로 처리하여 재생시키는바, 산으로는 휘발성 유기산, 특히 탄산, 개미산 또는 초산이 사용된다. 이 경우 잔류하는 산은 중류하여 회수하고 폐기물 찌거기는 소각처리한다. 그러나 전술한 유기산들은 음이온 교환수지를 재생시키기 위하여 사용되는 무기 물질, 예를들면 염수나 가성 소오다 보다 가격이 비싼 문제점이 있다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은(a) 셀룰로우스를 제3급 아민 N-옥사이드에 용해시켜 용액을 만드는 공정; (b) 재생 셀룰로우스가 침전되도록 전기한 용액을 수성욕과 접촉시켜 사용된 욕을 얻는 공정 및 (c) 사용된 욕을 수산화물 형태의 강염기성 음이온 교환수지로 처리하여 정제하는 공정을 포함하는 방법에서, 수지를 (1) 강 무기산 수용액 및 (2) 수산화 소듐수용액으로 연속처리하여 재생시킴을 특징으로하는 재생 셀룰로우스 제품 제조 방법으로 구성 된다.

재생 셀룰로우스 제품은, 예를 들면 섬유, 필름 또는 튜우브 형태로 된 것일수 있다. 이러한 제품들은 셀룰로우스를 제3급 아민 N-옥사이드에 용해시킨 용액을 적당한 금형을 통하여 섬유업계에서 방사율이라 부르고 튜브 제조업계에서는 필름 성형욕이라 부르는 수성욕속으로 압출하여 제조할 수 있다.

강염기성 음이온 교환수지는 타잎1 수지로 알려진 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$ 그룹을 포함하는 제4급 암모늄 수지이다. 그러나 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+\text{X}^-$ 그룹을 함유하는 타잎2 수지도 사용할 수 있다. 전기한 수지들은 X⁻가 염소이온(Cl⁻)인 경우 염화물 형태라 부른다. 본 발명에 의한 수지 재생공정을 거친 후에는 X⁻이온이 수산기이온(OH⁻)으로 치환되어 수산화물 형태로 된다. 수지는 거대 기공형 수지가 바람직하다. 적당한 수지의 예로는 울만스 엔사이클로페디아 451페이지의 표에 기재된 '강염기성 음이온 수지-거대기공형' 이란 제목으로 기재된 수지들이 있는바, 예를들면 엠버라이트 아이알에이-900(엠버라이트는 툼 앤드 하스 캄파니의 상표임)과 르와티트 엠피-500(르와티트는 바이에르 아게사의 상표임)이 있다.

염산과 같은 무기 강산의 단독처리에 의한 수지의 재생은 바람직하지 못하다. 비록 전술한 바와 같이 제조되는 염화물 형태의 음이온 교환수지는 사용된 욕을 탈색시킬 수는 있지만 사용된 욕이 수지를 통과할 때 염화수소와 염화물 염이 생성된다. 이러한 염소화합물들은 공장설비에 사용된 스테인레스스틸을 포함하는 금속을 부식시킬 위험이 있다. 특히 산과 염소이온이 함께 존재하면 전술한 위험이 증가된다. 또한 수산화소듐 단독처리에 의한 수지의 재생은 수지를 방사율을 탈색할 수 있는 수산화물 형태로 전환시킨다. 그러나 이 처리 방법에 의하면 수지에 묻어있는 착색 물질만이 수지로부터 제거된다. 따라서 수회의 재생 사이클을 거친 후에는 사용된 욕으로부터 유색물질을 제거하는 수지의 성능이 기대치 이하의 낮은 수준으로 감소된다.

본 발명에 의한 2단계 재생방법은 전술한 어떠한 1단계 재생방법보다도 월등히 우수한 효과를 나타낸다. 본 발명에 따르면 상당한 양의 유색물질이 염산 처리중에 제거되고 수산화소듐 처리 후의 재생된 수지는 사용된 욕에 남아 있는 나머지 부분을 탈색시키는데 크게 작용한다.

본 발명에 의한 제1 단계 재생에 사용된 무기 강산은 염산이 좋지만 황산도 사용할 수 있다. 무기 강산은 광산이라 부를수 있다. 염산과 황산은 25°C의 물에 0이하의 고유 pKa를 갖는 무기 강산이다. 산 용액은 1-10중량%, 특히 2-7중량%의 산을 포함할 수 있다. 그리고 이러한 산 용액은 산 외에 강산의 염, 예를들면 염화소듐을 포함할 수도 있다. 이러한 용액으로 수지를 처리하면 수지가 염화물 형태로 전환된다.

본 발명에 의한 제2 단계 재생에 사용된 용액은 1-10중량%, 특히 2-6중량%의 수산화소듐을 포함할 수 있다. 이러한 용액으로 수지를 처리하면 수지가 수산화물 형태로 전환된다.

무기 강산과 수산화 소듐은 두 처리단계에서 화학량론적으로 동량을 사용하거나 또는 수산화소듐을 무기 강산보다 약간 많게 사용하는 것이 좋다. 즉, 사용된 욕의 산성 불순물이 정제단계에서 수지에 축적되고 처리단계에서 수지로부터 제거되므로 강산 1 당량에 대하여 수산화소듐 1.0-1.1몰을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서 처리단계에서 나오는 배출물은 환경공해를 유발하지 아니하는 염화소듐이나 황산소듐같은 소듐염의 중성 용액이다. 음이온 교환수지는 정제하고자 하는 사용된 욕이 통과하는 칼럼내에 총상으

로 포함된다. 수지는 정제된 육이 고품질 상태일 때 재생시키는 것이 좋다. 즉, 수지가 그 성능이 소진되거나 불순물로 포화되기 전에 수지를 재생시키는 것이 좋다. 만약, 재생이 너무 오래 지연되면 정제된 육의 품질이 나빠지고 수지의 재생이 불완전하게 되는 경우가 있다. 수지의 상태는 정제된 육의 전기전도도를 측정하여 검사할 수 있다. 즉, 수지의 성능이 거의 다 소진되면 전기전도도가 상승된다. 또한 수지의 상태는 정제된 육의 비색법에 의하여 검사할 수도 있다. 이러한 측정은 자동 제어방법으로 실시할 수 있는바, 전기 전도도 또는 색도가 예정치 이상으로 올라갔을 때는 칼럼을 공정라인으로부터 분리하여 수지를 재생시킨다.

일반적으로 두 개 또는 그 이상의 칼럼을 평행하게 설치하고 하나 또는 그 이상의 칼럼으로 사용된 육을 통과시켜 정제하는바, 나머지 칼럼들은 사용된 수지를 재생 처리할 때 공정라인에 투입하기 위하여 예비로 준비한다.

완전한 재생 사이클은 각 단계에서의 물 세척을 포함한다. 이러한 물세척에 사용되는 물은 광물질 함량이 적은 연수가 바람직한데, 이러한 물은 순수물, 즉 틸염수일수 있다. 무기 강산 용액과 수산화소듐 용액 처리는 두 용액을 사용된 육이 흐르는 방향과 동일한 방향으로 흘려보내는 공류세척으로 행하여진다. 일반적으로는 공류 세척방법이 사용되지만 경우에 따라서는 세척수를 반대방향으로 흘려보내므로서 수지층이 슬러리화되면서 재형성되어 수지층에 고체 덩어리가 형성되지 않도록 할 수도 있다. 대표적인 정제순서는 다음과 같다.

1. 칼럼을 공정 라인으로부터 분리한다.
2. 칼럼으로부터 남아있는 육을 제거한다.
3. 칼럼을 물로 세척한다.
4. 무기 강산 수용액으로 처리한다.
5. 칼럼을 물로 세척한다.
6. 수산화소듐 수용액으로 처리한다.
7. 칼럼을 물로 세척한다.
8. 칼럼을 공정 라인에 설치한다.

물로 세척할 때는 2-10상(bed)용량의 물을 사용하는 것이 보통이다. 상 용량은 물이 빠지고 건조되지 아니한 수지 상을 완전히 적시는데 필요한 액체의 양이다. 일반적으로 각개 처리 용액은 1 또는 그 이상의 상 용량으로 사용된다. 즉, 1.0-5.0, 특히 1.5-3.0상 용량이 바람직하다. 경우에 따라서는 소량의 처리용액이 수지층을 통과하도록 하거나 또는 뒤이은 물 세척에 의하여 강제적으로 수지층을 통과하도록 할 수도 있다.

재생 셀룰로우스 제품 제조공장에 설치된 칼럼에 대한 실험에 의하여 세척수와 처리용액의 적정량을 결정하고 만족할만한 재생 효과를 얻을 수 있는 최소량의 세척수와 처리용액을 사용하는 것이 바람직하다. 전술한 3번 세척 단계의 첫 번째 세척수는 아민을 많이 함유하고 있으므로 2번 단계의 유출액과 함께 재순환 시킬수도 있다. 3번 단계와 4번 단계 사이에 반대 방향 물 세척, 즉 역류 물 세척을 실시할 수도 있다.

본 발명의 방법은 수지를 재생시키기 위한 매 재생 사이클마다 사용하는 것이 좋다. 그러나 본 발명의 방법은 두 재생 사이클중의 한 재생 사이클에 이용하거나 또는 네 재생 사이클 중의 한 재생 사이클에 사용하여도 만족할 만한 결과가 얻어진다. 중간 재생은 수산화소듐 수용액으로 처리하는 통상적인 방법에 의하여 행하여진다. 즉 전술한 재생 사이클에서 4단계와 5단계는 생략할수도 있다.

일반적으로 새로운 수지는 수회의 정제 및 재생 과정을 거친 수지보다 우수한 유색 불순물 제거 능력을 갖고 있다. 수지가 본 발명의 방법에 의하여 재생되면 수회의 재생과정을 거친 후에도 새로운 수지보다는 약간 낮지만 안정된 유색 물질 제거능력을 나타낸다. 본 발명에 의하면 수백 회의 재생과정을 거쳐도 그 성능이 현저히 떨어지지 않고 약간만 떨어진다. 따라서 수지는 2년 또는 그 이상의 사용 수명을 갖게 된다.

정제는 사용된 육을 재사용하기 위하여 농축하기 전에 실시하는 것이 좋다.

사용된 육은 일반적으로 5-40중량 %, 특히 13-35중량 %의 아민육사이드를 함유하고 있다. 아민육사이드 N-메틸모르폴린 N-육사이드가 바람직하다.

또한, 사용된 육은 아민육사이드를 회수하기 전에 금속 양이온을 제거하는 것이 필요하다. 금속 양이온의 제거는 사용된 육을 양이온 교환수지, 예를들면 셀론네이티드 수지 상을 통과시키므로서 달성된다. 또한 필요에 따라서는 사용된 육을 키레이트 양이온 교환수지, 예를들면 이미노-디아세테이트 수지로 통과시키는 것이 유리할 때도 있다. 사용된 육은 일반적으로 소듐 같은 1가 양이온과 칼슘, 철, 망간 및 동과 같은 다가 양이온을 포함하고 있다. 이러한 금속 양이온들은 재생 셀룰로우스 제품의 제조에 사용된 원료 물질, 예를들면 목재 펄프에서 나올수도 있고 공장 시설물 원자재에서 나올수도 있다. 따라서 이러한 금속 이온들을 제거하기 위하여는 사용된 육을 음이온 교환수지로 통과시키기 전 또는 후에 양이온 교환수지를 통과시키는 것이 바람직하다. 음이온 교환수지는 양이온 교환수지보다 다량의 유색 불순물을 제거한다. 따라서 바람직한 시설물에서는 더 이상의 오염이 않되도록 양이온 교환수지를 사용하는 것이 좋다. 통상의 물처리 시스템에서는 물을 처음에 양이온 교환수지로 통과시킨 다음, 이어서 음이온 교환수지로 통과시키는 것이 보통이다.

또한 사용된 육으로부터 부유 고형물을 제거하기 위하여는 사용된 육을 음이온 교환수지로 통과시키기 전에 여과하는 것이 필요한데, 이 경우 여과는 거친 여과로도 충분하다.

이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다.

[실시예]

셀룰로우스는 NMMO에 용해시켰고, 재생 셀룰로우스 필라멘트를 만들기 위하여 미국 특허 제4261943호에 기재된 방법에 따라 수성 방사율속으로 방사하였다. 사용된 방사율은 이 실시예에 사용하였다.

수성 아민옥사이드 용액의 유색 불순물 농도는 종류수를 대조용으로하는 10mm 경로를 사용하는 450nm에서 분광측정법으로 측정하였다. 측정결과는 1중량 %의 아민옥사이드를 포함하는 용액의 광학농도(AOOD)의 형태로 표현하였다.

[실시예 1]

공기 건조 이온교환수지 1.0g을 NMMO 20중량 %를 포함하고 AOOD 0.06을 갖고 있는 사용된 방사율 100ml 속에 투입하였다.

이 양은 수지의 이온교환사이트를 포화시킬수 있는 충분한 양보다 많은 양이다. 1시간 후 아민옥사이드의 색을 측정하고 다음의 결과를 얻었다.

코드	수지형태	AOOD감소율(%)
XAD-2	비이온성 수지	5
XAD-4	비이온성 수지	5
IRA-93	약 염기성 음이온성 수지	7
IRA-400	강 염기성 음이온성 수지, 젤형	5
IRA-401S	강 염기성 음이온성 수지, 젤형	9
IRA-900	강 염기성 음이온성 수지, 거대 기공형	10
IRA-958	강 염기성 음이온성 수지, 거대 기공형	6.5

사용된 모든 수지들은 룸 앤드 하스 캠퍼니에서 공급되는 앤버라이트 수지이다.

[실시예 2]

앰버라이트 아이알에이-900 5g을 25ml 뷔레트에 넣고 실시예1에서 사용한 방사율을 통과시켜 유색 불순물로 포화시킨다. 수지총을 10% NaOH 수용액 또는 10% HCl 수용액에 30분 동안 담근 다음 액체를 빨아내고 색채를 검사하였다. 침지 처리를 5회 반복하였다. NaOH 용액은 색을 약간만 제거하였다. 수지는 수산화물 형태로 재생되었으나 대부분의 유색 불순물들이 남아 있었다. 이와 반대로 HCl로 처리한 경우에는 저음의 HCl 용액은 진하게 착색되었으나 최종 HCl 용액은 약한 색을 나타내었다. 대부분의 착색 불순물이 제거되었다. 이 염화물 형태의 수지는 NaOH 수용액으로 처리하므로 수산화물 형태로 재생될 수 있었다.

[실시예 3]

앰버라이트 아이알에이-900 수지를 실시예 2의 방법에 따라 불순물로 포화시킨다. 수지상을 각종 농도의 염산 수용액에 10분간 침지하고 액체를 빨아낸 후 광학농도를 측정하여 다음의 결과를 얻었다.

<u>HCl%</u>	<u>광학농도</u>
0	0
1	0.40
2	0.45
5	0.46
10	0.65

[실시예 4]

앰버라이트 아이알에이-900 수지를 실시예 2의 방법에 따라 유색 불순물로 포화시킨다. 수지를 단일 상 용량의 3.6% HCl 수용액에 30분 동안 10번 침지하고 액체를 떨아낸다. 떨아낸 액체 시료 10개에 대하여 광학농도를 측정하였다. 측정결과는 10회 침지 모두에서 제거된 전체 착색량의 %로 표시하였다.

<u>제거된 색(%)</u>		
<u>HCl의 상용량</u>	<u>침지 당</u>	<u>누적치</u>
1	44	44
2	33	77
3	12	89
4	5	94
10	-	100

[실시예 5]

앰버라이트 에이알에이-900 수지를 250ml 뷔렛트에 넣어서 10ml 상을 만들고 NMMO 30중량 %를 포함하고 AOOD 0.06을 갖는 방사율을 수지 1g당 NMMO 3g이 통과할때까지 시간당 10 상 용량속도로 흘려보냈다. 용출물의 광학농도를 측정하고 용출물의 AOOD가 원래 값의 20%로 상승하는 점에 계산하였다. 수지는 (1) 3 상 용량의 3.6% HCl 수용액과, (2) 2 상 용량의 5% NaOH 수용액을 통과시켜 재생하였다.

열악한 조건하에서의 수지를 시험하기 위하여 빠른 유속과 높은 배출도에서 시험하였다. 연속 시험 결과를 다음 표에 기재한다.

시험수	용출물의 AOOD=시료 AOOD의 20%로 될때의 수지 ml 당 통과한 NMMO의 g
1	2.20
2	1.70
4	1.45
10 및 그후	1.25

새로운 수지는 재생수지보다 더 효과가 있는 것으로 나타났다. 그러나 HCl 세척이 생략되었을 때는 칼람의 능력이 급속하게 0(영)으로 떨어졌다.

[실시예 6]

재생 셀룰로우스 섬유 제조용 시험공장에 사용된 방사옥을 정제하기 위한 이온교환칼럼을 설치하였다. 칼람에 100리터의 강 음이온교환수지 앰버라이트 아이알에이-900을 투입하여 750mm의 깊이의 수지 상을 형성하였다. 시험 공장은 200kg/일의 재생 셀룰로우스 섬유가 생산되도록 2년 이상에 걸쳐 단속적으로 가동시켰다. 사용된 방사옥은 약 800kg/일의 NMMO를 20-25% 수용액 상태로 포함한다. 방사옥의 AOOD는 칼람을 통과하기 전에 0.015-0.035였으나 칼람을 통과한 후에는 0.004-0.005였다. 정제된 옥의 AOOD는 1500kg의 NMMO가 칼람을 통과할 때까지 일정하게 유지되었으나 그 후에는 상승하여 수지를 재생할 필요가 있음을 보여주었다. 수지는 다음표에 따른 일련의 처리에 의하여 재생하였다.

액체	상용량	세척수 방향
없음(다흘렸음)	-	-
물	2	전방
물	3	후방
5% HCl	1.5	전방
물	4.5	전방
4% NaOH	3	전방
물	9	전방

최초의 일정 기간후에는 칼럼의 능력과 정제된 옥의 품질(AOOD로 나타남)이 일정하게 유지되었다. 처음의 수지 장입량이 전 기간동안 그대로 사용되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 셀룰로우스를 제3급 아민 N-옥사이드에 용해시켜 용액을 형성하는 공정; (B) 용액을 수성옥과 접촉시켜 재생 셀룰로우스를 형성하고 사용된 옥을 만드는 공정; 및 (c) 사용된 옥을 수산화물형태의 강 염기성 음이온교환수지로 처리하여 정제하는 공정을 포함하는 재생 셀룰로우스 제품 제조방법에서, 수지를 (1) 무기 강산 수용액과 (2) 수산화소듐 수용액으로 연속 처리하여 재생시킴을 특징으로 하는 재생 셀룰로우스 제품 제조방법.

청구항 2

제1항에서, 재생 셀룰로우스 제품이 섬유, 필름 또는 튜브임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에서, 아민 N-옥사이드가 N-메틸모르풀린 N-옥사이드임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에서, 사용된 욕이 5-40중량%의 아민옥사이드를 함유하고 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에서, 음이온교환수지가 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 그룹을 포함하는 제4급 암모늄 수지임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에서, 음이온 교환수지가 거대 기공형 수지임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에서, 무기 강산이 염산과 황산 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에서, 처리단계(1)에 사용된 용액이 1-10중량%의 산을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에서, 처리단계(2)에 사용된 용액이 1-10중량%의 수산화소듐을 포함하고 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에서, 처리단계(1)에 사용된 산의 각 당량에 대하여 수산화소듐 1.0-1.1몰이 처리단계(2)에서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에서, 처리단계(1) 및 (2)에 사용된 수용액이 1.0-5.0 상 용량으로 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에서, 수지가 재생 사이클 중에 처리단계(1) 이전, 처리단계(2)와 처리단계(3) 사이 및 처리단계(2) 이후에 물로 세척됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에서, 사용된 욕이 양이온 교환수지를 통과함을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에서, 사용된 욕이 1차로 양이온 교환수지를 통과한 다음, 2차로 양이온 교환수지를 통과함을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에서, 사용된 욕이 음이온 교환수지를 통과하기 전에 여과됨을 특징으로 하는 방법.