

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5214841号
(P5214841)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.	F 1				
G 2 1 F	9/28	(2006.01)	G 2 1 F	9/28	5 2 5 A
C 1 1 D	1/75	(2006.01)	G 2 1 F	9/28	5 2 5 B
C 1 1 D	1/92	(2006.01)	C 1 1 D	1/75	
C 1 1 D	3/02	(2006.01)	C 1 1 D	1/92	
C 1 1 D	3/10	(2006.01)	C 1 1 D	3/02	

請求項の数 16 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-520725 (P2004-520725)	(73) 特許権者	502124444
(86) (22) 出願日	平成15年7月4日(2003.7.4)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2005-537462 (P2005-537462A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公表日	平成17年12月8日(2005.12.8)		フランス国 エフー75015 パリ、
(86) 国際出願番号	PCT/FR2003/002078		パテイマン 「ル ポナン デー」、
(87) 国際公開番号	W02004/008463		リュ ルブラン 25
(87) 国際公開日	平成16年1月22日(2004.1.22)	(73) 特許権者	591015050
審査請求日	平成18年6月22日(2006.6.22)		アレヴァ・エンセ
審判番号	不服2010-14732 (P2010-14732/J1)		フランス・75009・パリ・リュ・ラ・
審判請求日	平成22年7月2日(2010.7.2)		ファイエット・33
(31) 優先権主張番号	0208537	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成14年7月8日(2002.7.8)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面汚染除去のための組成物、気泡および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面の放射性汚染除去の方法における、
溶液の1リットルあたりに、

0.2~2重量%の1種の起泡性有機界面活性剤または複数の起泡性界面活性剤の混合物、
0.1~1.5重量%の、擬塑性型のレオロジー挙動を示す有機増粘剤であるゲル化剤および

0.2~7モルの放射性汚染除去用の1種の無機の酸またはシュウ酸または無機の塩基あるいは放射性汚染除去用の複数の無機の酸の、または1種のもしくは複数の無機の酸とシュウ酸との、または複数の塩基の混合物
を含む水溶液を用いて調製されるゲル化気泡の使用。

【請求項 2】

該界面活性剤が、起泡性非イオン界面活性剤である、請求項1に記載の使用。

【請求項 3】

該界面活性剤が、アルキルポリグルコシド類またはアルキルポリエーテルグルコシド類から選ばれる起泡性非イオン界面活性剤である、請求項1に記載の使用。

【請求項 4】

該界面活性剤が、両性界面活性剤である、請求項1に記載の使用。

【請求項 5】

該界面活性剤が、スルホベタイン類、アルキルアミドプロピルヒドロキシスルホベタイ

ン類、またはアミノキサイド類から選ばれる両性界面活性剤である、請求項1に記載の使用。

【請求項6】

前記酸が、塩酸、硝酸、硫酸、およびリン酸からなる群から選ばれるか、またはこの群からの酸の混合物である、請求項1に記載の使用。

【請求項7】

前記酸が、0.3~7モルの量である、請求項1に記載の使用。

【請求項8】

前記酸が、1~4モルの量である、請求項1に記載の使用。

【請求項9】

前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび炭酸ナトリウムからなる群から選ばれるか、またはこの群からの塩基の混合物である、請求項1に記載の使用。

10

【請求項10】

前記塩基が、2モルより少ない量である、請求項1に記載の使用。

【請求項11】

前記塩基が、0.5~1.5モルの量である、請求項1に記載の使用。

【請求項12】

前記ゲル化剤が、水溶性ポリマー、親水性コロイドおよびヘテロ多糖類からなる群、またはセルロース誘導体からなる群から選ばれる、請求項1に記載の使用。

【請求項13】

前記ゲル化剤が、トリサッカライド分枝鎖を含むポリグルコシドポリマー類から選ばれるヘテロ多糖類からなる群、およびカルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、または唯一のモノマーとしてグルコースを含む多糖類から選択される、請求項1に記載の使用。

20

【請求項14】

前記ゲル化剤が、キサンタンガムである、請求項1に記載の使用。

【請求項15】

汚染除去すべき表面を、ゲル化気泡と1~10時間接触させる、請求項1に記載の使用。

【請求項16】

汚染除去すべき表面をゲル化気泡と接触させる段階の後に、すすぎ用溶液を使用して前記表面をすすぐ段階をさらに含む、請求項15に記載の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、汚染除去の組成物、溶液および気泡である。本発明の組成物および溶液は、表面の汚染除去に使用され得る、酸性または塩基性のゲル化水性気泡を得ることを可能にする。

【0002】

本発明は、例えばグリースによって、照射性無機質の被着物によって、高度に付着している酸化物層によって、または材料の本体の中において、汚染された金属表面の汚染除去における応用がある。

40

【0003】

それは、例えば、使用される化学反応剤および液体排出液に関して経済性が求められている、複雑な設計の、または近づきにくい大規模の原子炉設備の放射能の汚染除去に非常に特別で大きな利益がある。核分裂生成物を含む使用済み核燃料の、例えば20~100m³の大規模タンクの内部や再処理設備の汚染除去は、それらの媒体が高度に照射性ものであるため、困難である。特に、タンクの底、すなわち、7.5mの深さで、その線量率は、40GyHに達することがある。この照射レベルは、実質的にはタンクの既設の取付け物の改変を不可能にする。さらに、槽の中の多くの冷却コイルの存在は、汚染除去処理を行なうための装置の導入を許さない。最後に、汚染された流体は、非常に高価な追加の設備なしにその

50

気泡をリサイクルすることを目指して槽から抜き出すことができない。それゆえに流体の既設の移送手段および吐出管が使用されなければならない。

【背景技術】

【0004】

これまで、表面処理、特に表面の清浄化、脱脂および/または放射性汚染除去のために意図された数多くの組成物および気泡が開発されて来た。不幸にも、それらはすべて、寿命が非常に短く、コントロールが難しいという同じ欠点を有している。これは、従来技術の気泡が、数分内にすぐに流出し、寿命(与えられた容量の気泡が液体への完全に変換するのに必要な時間として定義される)が、一般的に1~10分の範囲内にあるからである。

【0005】

これは、多くの場合、処理の有効性を確実にするために、処理されるべき表面に繰り返し気泡を適用することが必要であることを意味する。それゆえに、清浄化排出液の量および処理の困難性は、増加される。

【0006】

さらに、気泡の短い寿命の結果として気泡の表面との接触時間は限定されるので、多くの場合に使用される清浄化および処理剤は、非常に減少された時間の間に高度に活性であるように選択されなければならない。それゆえに、製品の高濃度、またはもっと腐食性の製品のみが、使用され得る。このため、処理可能な表面のタイプが限定され、汚染量が増加し、表面のすすぎが更に困難となり、処理費用が増加することになる。

【特許文献1】フランス公開特許第2817170号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、従来技術の組成物の欠点の克服、すなわち、特に気泡の寿命を延長・制御し、排出液の量を減少させ、腐食性のより低い洗浄剤を使用し、これらの薬剤の濃度を下げて使用し、処理の困難性、汚染量および費用を減少させることを可能にする起泡性組成物の真の必要性が存在する。

【0008】

本発明の目的は、特に従来技術の欠点を有しない気泡を生成することを可能にする起泡性水溶液を調製することを意図した組成物を提供することによって従来技術の数多くの問題を解決することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の組成物は、起泡性有機界面活性剤または起泡性有機界面活性剤の混合物、ゲル化剤および、任意に汚染除去剤を含む。

【0010】

したがって、本発明の組成物から生成された気泡は、ゲル化剤を含む。これは、意外にも、この気泡の寿命が、従来技術の気泡と比較して非常に長くなり、このように調製された気泡は、従来技術の気泡と比較して著しく改良された、表面に、特に垂直面でさえ、数時間接触したまま留まる能力を有していて、それゆえに、静的に、またはスプレー方式で、該表面の汚染を除去するために提供することを可能にするからである。この予期されない結果は、適切な場合には、例えば洗浄剤、脱脂剤または汚染除去剤などの汚染除去剤の濃度を減少させながら、表面処理の有効性を高め、排出液の発生量を減少させる。さらに、本発明の気泡の処理表面との接触が延長されるために、従来技術より腐食性の低い、活性な汚染除去剤を使用することができる。

【0011】

有利には、本発明の組成物は、水溶液のリットル当たり、0.2~2重量%の起泡性有機界面活性剤または起泡性界面活性剤の混合物、0.1~1.5重量%のゲル化剤および、任意に0.2~7モルの汚染除去剤を含む水溶液である。

【0012】

10

20

30

40

50

この溶液は、例えば周囲の温度で、本発明の組成物の界面活性剤または該界面活性剤混合物、ゲル化剤および、もし使用される場合は、汚染除去剤を、例えば水などの水溶液に単純に攪拌しながら加えることによって、非常に容易に調製し得る。

【0013】

本発明によれば、ゲル化剤は、生分解性のものが好ましい。それは、有利には擬塑性型レオロジー挙動を示す有機増粘剤である。本発明によれば、ゲル化剤は、例えば水溶性ポリマー、親水性コロイドおよびヘテロ多糖類、例えばRhodia販売のRhodopol 23(商標)のようなキサントガムなどのトリサッカライド分枝鎖を含むポリグルコシドポリマー類から選択される群から選択することができる。それはまた、例えばカルボキシメチルセルロースのようなセルロース誘導體からなる群、または例えばAlban Muller International販売のAmigel(商標)のような、唯一のモノマーとしてグルコースを含む多糖類で選択することもできる。

10

【0014】

本発明によれば、界面活性剤は、例えばアルキルポリグルコシドまたはアルキルポリエーテルグルコシド類から選ばれた起泡性非イオン活性剤であってもよい。これらの活性剤は、天然グルコースの誘導體であり、生分解性であるという利点を有している。特に例示の手法によって記述すれば、Seppic販売の“Oramix CG-110”(商標)またはAMI販売の“Glucopon 215”(商標)である。

【0015】

本発明によれば、界面活性剤は、例えばスルホベタイン類、例えばSeppic販売のAmony 675 SB(商標)のようなアルキルアミドプロピルヒドロキシルスルホベタイン類、または例えばAkzo Nobel販売のAromox MCD-W(商標)もしくはココジメチルアミンオキサイドのようなアミンオキサイド類から選ばれた両性界面活性剤であってもよい。

20

【0016】

本発明の組成物は、例えば前記の各類から選ばれた単一の界面活性剤または界面活性剤の混合物を含むことができる。

【0017】

本発明の組成物は、主として表面の汚染除去のための気泡を生成することを可能にする組成物として提供される。もちろん、本発明はまた、それが界面活性剤およびゲル化剤を含んでいる限り、その使用が何であろうとも、気泡を生成することを可能にするいかなる組成物をもカバーする。

30

【0018】

例えば、本発明の組成物はまた、直前の2成分のみを含み、すすぎ用気泡の調製を意図した組成物、あるいは更に表面処理剤を含み、表面処理用気泡の調製を意図した組成物でもよい。該表面処理剤は、例えば酸化防止剤、防腐剤および同様なものであってもよい。

【0019】

汚染除去剤は、それが存在する場合、意図される組成物の用途によって選択される。該組成物が、汚染除去用気泡の生成を意図する場合は、活性剤は、例えば酸または酸の混合物、塩基または塩基の混合物、例えば H_2O_2 のような酸化剤、還元剤、殺菌剤および同様のものなど、特に汚染除去されるべき汚染および表面の性質への働きで選択される。当業者は、自己の要求に応じて汚染除去剤の選択の方法を知っているであろう。

40

【0020】

本発明によれば、活性な汚染除去剤は、例えば無機の、有利には塩酸、硝酸、硫酸、リン酸またはシュウ酸からなる群から選ばれる酸または酸の混合物であってもよい。本発明によれば、酸は、有利には0.2~7モル、好ましくは0.3~7モル、さらに好ましくは1~4モルの濃度で存在する。もちろん、これらの濃度範囲は、 H^+ イオンの濃度に関係する。さらに、それらは、1リットルの起泡性溶液の調製のために与えられる。したがって、それらは、本組成物から調製された起泡性溶液の1リットル中のmol/lで濃度を表す。

【0021】

本発明によれば、活性な汚染除去剤は、有利には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、

50

炭酸ナトリウム、および同様のものから選ばれた、例えば無機の塩基または塩基の混合物であってもよい。本発明によれば、塩基は、有利には $2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ より低い、好ましくは0.5から $1.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲の濃度で存在する。もちろん、これらの濃度は、 OH^- イオンの濃度に関係する。さらに、それらは、1リットルの起泡性溶液の調製のために与えられる。したがって、それらは、本組成物から調製された起泡性溶液の1リットル中の mol/l で濃度を表す。

【0022】

したがって、本発明に従って選ばれる前記の組成物に応じて、酸性またはアルカリ性の気泡は、例えば表面に付着していない汚染物質の除去のための、照射性放射性被着物に対する溶解性、または表面に固着された汚染物質に対する表面の腐食抑制性質を示すことができる。

10

【0023】

有利には、本発明の組成物は、0.3rpm(Brookfield LVT、module x)で100~50000cPの粘度を有している。これは、この粘度が、気泡の寿命を延長し、また気泡を生成するためにノズルを使用してまたは多孔性の充填材を通してこの溶液をスプレーする可能性を可能にするからである。

【0024】

気泡は、従来技術の気泡の生成システム:機械的な攪拌、スパージング、ビーズスタティックミキサー(bead static mixer)または気液混合を提供する他の装置、例えばFR-A-2817170に記載されている装置またはスプレーノズルを使用する装置、および同様のものによって、この起泡性溶液から生成することができる。

20

【0025】

生成された気泡は、静的に作用することができ、それは、一般的に1~10時間の長い寿命を有していて、ゲル化剤による流出時間のコントロールの結果として、表面への作用時間をコントロールすることを可能にする。

【0026】

本発明はまた、汚染除去されるべき表面を本発明の組成物、すなわち本発明による起泡性溶液から調製された気泡と接触させる段階を含む、表面の汚染除去の方法にも関する。

【0027】

本発明は、一般的に例えばガラス、プラスチック、金属等のいかなるタイプの表面、それは広いこともあるし、そして必ずしも水平である必要はなく、傾斜していてもよく、垂直のことさえあるが、その表面の処理、特に汚染除去に関する。それは、例えばタンク、換気導管、貯蔵プール、グローブボックス、水蒸気発生器、パイプ、床、および同様のものの汚染除去に使用することができる。

30

【0028】

汚染除去の気泡は、使用され得る既存の工業的プラントの定期保全の状況下においても、そのようなプラントの解体の状況下においても使用することができる。これらのプラントは、一般的に例えば核プラントまたは化学工業プラントであってもよい。

【0029】

気泡は、その壁を汚染除去すべき例えばタンク、容器またはパイプを満たすこと、汚染除去すべき表面にスプレーすること、その表面を汚染除去すべきプラント内で気泡を循環させることなどの従来の各方法により、処理すべき表面と接触させることができる。

40

【0030】

例えば、気泡は、ポンプおよびノズルの手段によってスプレーするための従来の方法で汚染除去されるべき表面と接触させることができる。スプレーに関しては、例えば水平の噴流で、ジェットノズルの周りに、汚染除去されるべき表面の全面に気泡の噴流を分散させることができる。本発明の組成物の粘度を回復するための短い時間は、気泡がスプレーされた表面に十分に長い時間、スプレーされた気泡を付着させる。

【0031】

例えば、タンクを汚染除去するためには、本発明の方法は、その表面が気泡と接触する

50

ように単にタンクを本発明の気泡で充満することからなる。その後、気泡は、その重力の流出の効果のもとに自然に“静的に”分解する。「静的」という用語は、循環またはスプレーからなる、気泡の動的な適用と対照的である。気泡は、必ずしもそれを充満することなしに、タンクの表面にのみ適用することができる。

【0032】

結果として、本発明のもう一つの主題は、プラントの内部に単に充満させることによって気泡を単に導入し、例えば20～50の温度で、一般的には1～10時間で、汚染除去を保証するに十分な時間、空間内部でこの気泡を「静的」に維持し、次いで、最終的に空にするだけで排出液を除去することを含むプラントの汚染除去の方法である。

【0033】

表面の汚染除去処理は、連続的に適用された同一の気泡または異なった性質の気泡を数回適用することからなる。これらの処理のそれぞれは、汚染除去されるべき空間を充満するか、または表面の全面に気泡をスプレーし、その気泡をそれが流れ出す間の数時間静的に保持し、そして単に内容物排出によって流れ出す液体を除去することを含むことができる。しかしながら、発明者は、従来技術の気泡よりも本発明の気泡のより長い寿命の結果として、減少された適用回数、実際は単一の適用でも従来技術の気泡では数回の適用が必要である表面でも効果的な処理を得るに十分であることに気付いた。

【0034】

接触操作の時間は、本質的に汚染除去の性質、気泡の組成および性質、および表面の性質に左右されるだろう。一般的に、15分間～10時間の範囲であってもよい接触操作の時間は、効果的な処理のために十分である。この時間は、本発明でなされる応用における要求に応じて調整されるだろう。

【0035】

本発明は、気泡の寿命、そしてそれゆえに気泡の壁への付着時間が、ゲル化剤の添加によって増加され、調整され、その流出を遅くする事実のために、効果的な処理、特に効果的な汚染除去を保証する。さらに、垂直な表面または屋根でさえ、本発明の気泡は、ゲル化剤の存在の結果として、従来技術の気泡より、良く接着し、さらにはこれらの表面上の処理または汚染除去の効果を増加させる。

【0036】

本発明の気泡の寿命の最後に得られる排出液は、移送によって容易に排出され、排出液を汚染除去するために、従来の方法によって処理することができる。それはまた、気泡を再構成するため、例えば文献FR-A-2817170に開示された方法で再生することもできる。

【0037】

本発明の方法は、さらに汚染除去される表面を気泡と接触させる段階の後に、すすぎ用気泡または溶液を使用してその表面をすすぐ段階を含むことができる。すすぎ用気泡または液状物は、汚染除去の気泡の性質および/またはすすがれるべき表面の性質に応じた適当な気泡または溶液であってもよい。それは、単に従来のすすぎ用気泡、または本発明によるすすぎ用気泡、すなわち単に界面活性剤およびゲル化剤および、任意に前に使用された酸性または塩基性の汚染除去剤を中和することを可能にする従来の緩衝化合物、または表面の処理のための化合物を含むすすぎ用気泡であってもよい。それは、水溶液、例えば水であってもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

本発明による「ゲル化される気泡」によるそのような処理は、既存の処理に比較して多くの利益を有している。

【0039】

最初に、気泡処理の従来と同様の利益が当てはまり、すなわち特に生成する排出液の容量を減少させる。これは、気泡が、液体中の空気の気泡の分散から構成され、標準温度および圧力条件下で次の関係(1)によって定義される、その膨張率「F」によって特徴づけることができるからである。

10

20

30

40

50

【0040】

$$F=(V_{\text{gas}}+V_{\text{liquid}})/V_{\text{liquid}}=V_{\text{form}}/V_{\text{liquid}}$$

【0041】

(式中、Vは、示されているように液体、ガス、気泡の容量を表す。)

【0042】

本発明の組成物から調製された汚染除去の気泡は、有利には10~15の位の膨張率を有する。したがって、それらは、例えば10m³より少ない液体で、100m³もの多い容量の汚染除去を可能にする。

【0043】

特に放射性のプラントの表面へのゲル化される気泡のスプレーによる汚染除去の場合のもう一つの利益は、本発明のゲル化される気泡は、その長い寿命の結果として、従来技術のスプレー気泡または水溶液が、処理される表面との短い接触時間による限定された効果のために、多量の放射性排出液を生成したのに対し、より少ない量の放射性排出液を生成することである。

10

【0044】

本発明のもう一つの利益は、本発明の気泡の自然流出に続いて、汚染された排出液が回収され、表面は非常に少量の水、すなわち約1リットル/m²ですすがれるに違いないという事実にある。したがって、その後は、処理すべき排出液の発生量が減少する。これは、汚染処理の全操作から見て簡略化につながり、かつ汚染量の減少をもたらす。

【0045】

本発明の他の特徴および利益は、補足の図を参照して、次の実施例(それは、もちろん例示の手法によって与えられたものであって、それらに限定されるものではないが)を読んで、より明白になるであろう。

20

【実施例】

【0046】

(実施例1)

従来技術の気泡

それぞれ、Oramix(商標)8g/lとAmoyl(商標)3g/lとの2種の界面活性剤の参考混合物からなる5種の起泡性溶液から調製された気泡の流出および効果の特性が研究された。

【0047】

参考処方と称された1種の処方(参考気泡を生成させる)は、汚染除去剤を含んでいない。

30

【0048】

その他の4種の処方は、汚染除去剤の性質が異なっている。

第1の処方:1mol.l⁻¹の濃度での炭酸ナトリウム

第2の処方:0.05mol.l⁻¹の濃度でのフッ化水素酸と2mol.l⁻¹の濃度での硝酸との混合物

第3の処方:0.6mol.l⁻¹の濃度でのシュウ酸と0.5mol.l⁻¹の濃度での硝酸との混合物

第4の処方:1mol.l⁻¹の濃度での過酸化水素と3mol.l⁻¹の濃度での硝酸との混合物

【0049】

20~50 で曇点は観察されなかった。

40

【0050】

その後、これらの起泡性溶液は、ガラス曲管静的発生器(glass bend static generator)(Ql=起泡性溶液の流速、Qg=空気の流速、F=(Qg+Ql)/Ql)を使用してコントロールされた膨張率の気泡を生成するために使用された。

【0051】

図1に図示された装置(1)によって工業的な実体に近似する条件下での各気泡の流出速度をプロットするために実験計画が展開された。この図において、以下の参照は、装置(1)の下記の構成要素を示す。:

(3):起泡性溶液を調製するための容器; (5):起泡性溶液; (7):機械的攪拌器; (9):ポンプ; (11):圧縮空気供給システム; (13):流速コントローラー; (15):気泡生成器; (17):パイ

50

プ; (19):気泡受け入れ容器; (21):気泡; (23):手動バルブ および (25):排出液体回収用タンク

【0052】

5種の処方それぞれが、膨張率が10より大きい気泡を生成したので、優れた起泡性を有していた。

【0053】

図2に示されるように、速度論的研究から汚染除去剤なしの参考気泡との比較において汚染除去剤の存在は、流出速度を変更させないかまたは非常に僅かしか変更させないことが明らかである。

【0054】

調製された処方の全てにわたって、液体の半分以上が8分未満で流出し、各処方の寿命は、短いままである(15~25分)。

【0055】

(実施例2)

本発明の気泡

図3に示されるように、実施例1の種々の発泡溶液の処方へ、本発明の意味の中でゲル化剤として使用されるキサンタンガムの少量、すなわち0.1重量%または1g/lを添加することが、全ての気泡を安定化する。

【0056】

キサンタンガム1g/lの添加は、各起泡性処方の流出をかなり遅らせ、そして気泡の寿命を増大する効果を有している。

【0057】

研究された種々の気泡について、気泡中に存在する液体の半分が排出するために必要な時間 $t_{1/2}$ 、気泡中に存在する液体の全てが排出するために必要な時間、すなわち寿命 t_1 が、次の表1に照合されている。

【0058】

【表1】

表1: 種々の気泡処方についての寿命 t_1 および時間 $t_{1/2}$

寿命 t および半減期 $t_{1/2}$ (分および秒)	キサンタンガムなし		キサンタンガム1g/l	
	$t_{1/2}$	t_1	$t_{1/2}$	t_1
硝酸+過酸化水素の 気泡	4' 30"	15'	18'	50'
硝酸+フッ化水素酸の 気泡	4' 30"	15'	24'	60'
硝酸+シュウ酸の気泡	6'	20'	36'	80'
炭酸ナトリウムでの アルカリ性気泡	7' 30"	25'	90'	>120'

【0059】

キサンタンガムの1g/lの量に関して、過酸化水素およびフッ化水素酸を含む2つの酸性処方については、時間 $t_{1/2}$ が約20分である。シュウ酸を含む気泡は、時間 $t_{1/2}$ が40分に近く、酸性の気泡の中で最も安定である。最後に、アルカリ性気泡は、半分の液体を回収するのに1.5時間近くを必要とするゆえに、非常にゆっくりと排出する。

【0060】

これらの結果は、0.1重量%または1g/lという少量のキサンタンガムの添加が、実施例1の全ての処方を安定化することを示している。

【0061】

10

20

30

40

50

これは、少量のキサンタンガムの単なる添加から、50～120分の寿命が観察され得るゆえに、処方安定化に関する非常に実質的な利益が得られるからである。

【0062】

ゲル化剤の量と気泡の寿命との間の関係を証明するために、これまで試験が行われてきた。

【0063】

図5は、流出の遅延(気泡の安定性)へのキサンタンガムの量の影響を例示するグラフである。

【0064】

液体を流出しない限り、気泡は安定である。気泡は、キサンタンガム1g/lに関して20分、キサンタンガム2g/lに関して60分、キサンタンガム3g/lに関して120分流出しない。このグラフで、ゲル化剤なしの起泡性溶液は、すぐに($t=0$ 分)排出することもまた明らかである。

【0065】

(実施例3)

本発明の気泡による表面の処理

実施例2の気泡の有効性を、表面の汚染除去に対してさらに試験した。

【0066】

これは、本発明の起泡性溶液で調製された気泡が、例えば、壁に付着している本当の照射性被着物を模倣した、不溶性物質の再構成被着物を溶解できることを実証することをその目的とするからである。

【0067】

接着性被着物で被覆されたステンレススチール板が、図4に図示された装置(II)中のプレキシガラス製の30リットルのカラム中に吊るされた。この図において、下記の参照は、装置(II)の下記の構成要素を示す。:

(40):プレキシガラスカラム; (42):吊るされたスチール板; (44):バルブ; (46):ガラスベース床気泡生成器; (48):圧縮空気を導入するシステム; (50):生成された気泡をカラム(40)に移送するパイプ; (52):排出する液体を回収するためのパイプ; (54):バルブ; (56):ポンプ; (58):パルセーションダンパ(pulsation damper); (60):フィルター; (62):引き出しパイプ; (64):発泡溶液の調製用反応器; (66):起泡性溶液; (68):機械的攪拌器; (70):温度計; (72):水供給パイプ; (74):化合物と共に発泡溶液を供給するためのパイプ; (76):発泡溶液を気泡発生器(46)へ供給するパイプ; (78):アルコール貯蔵器; (80):アルコール計量ポンプ; (82):気泡を回収するためのパイプ

【0068】

溶解されるべき被着物で被覆された2枚の板(42)が、カラムの中心に慎重に置かれる。サンプルが完全に浸されるまでカラムが満たされ、2枚のプレートのそれぞれの最上端が、気泡中の深さ10cmに来たときに発生が停止される。気泡のこのレベルは、気泡の20リットルに相当し、気泡の上端部の効果を定量化するために意図的に限定される。

【0069】

プレートの僅かな浸漬は、気泡が重力排出作用の下で上部から完全に乾燥するので、不利である。気泡/被着物の接触時間がより短いと、効果的な溶解を供給するには不適當であること証明することができる。しかしながら、溶解が気泡の上部において顕著であることを証明すれば、気泡の中ではもっと顕著であるだろう。

【0070】

カラムが20リットルの気泡で満たされ、気泡を静的に作用させた時にストップウォッチが開始される。サンプルは、重量測定によって被着物の溶解を評価するために、与えられた時間後に引き上げられる。もし、2つのサンプルが配置された場合、例えば、一つは1時間浸漬後に、そして他のものは2時間後に引き上げることができる。

【0071】

これらの被着物溶解の実験を行うために、気泡は次の方法で連続的に得られる。3種の

10

20

30

40

50

反応剤、界面活性剤およびキサンタンガムを含む溶液4リットルが調製される。その溶液は、攪拌しながら20～50 に温度調整された反応器(64)中に入れられる。知られた比率のガス-液体混合物が、その後、ガラスビーズ床を通して生成される。:1時間当たり約12リットルの酸性溶液が、1時間当たり180リットルの空気のコントロールされたガス流と混合され、14の範囲内の既知の膨張率を有する比較的湿った気泡が生成される。

【0072】

試験は、例えば、Rhodopol23(商標)のキサンタンガム1.5g/lを含む炭酸塩含有起泡性処方について泡相で行われた。気泡の寿命は、その時2～3時間位であった。

【0073】

第1の被着物、25cm²の全面に厚さ0.5mm、すなわち1gを有するサンプル1がカラム中に置かれた。試験の目的は、炭酸塩含有気泡を静的に作用させ、気泡が一旦液状に戻ったならば、そのサンプルを回収することである。試験は、気泡の内部の温度を33 にすることを可能にするように起泡性溶液を50 に予熱することによって行われた。1時間後、気泡の温度は30 であり、2時間後、28 である。3時間後、温度は実験室(27)の温度であり、1M溶液から得られる炭酸塩含有気泡は、完全に流出した。

10

【0074】

気泡に浸した当初には見えなかったサンプルから、被着物が完全になくなったように見える。

【0075】

この非常に肯定的な定性的結果から、処理の最初の2時間にわたる溶解速度を定量化するために、約1.2mmの厚さを有する、より厚いMoZr被着物2個を導入することを正当と判断して行った。一つの被着物は、気泡との1時間の接触後に、他のものは2時間後に引き上げられる。その結果は、後記の表2にまとめている。

20

【0076】

2時間内に溶解された量、すなわち0.74gまたは0.71gは、実質的には最初の1時間に溶解された量、すなわち0.42gの2倍(2時間目の平均温度は、3 だけ低いので、僅かに少ない)であることが明らかである。

【0077】

気泡の平均気温30 では、気泡と接触した25cm²の被着物の溶解速度は、30 での液相中に得られた0.8g/hと比較して、0.4g/h、すなわち0.2mm/h位である。最初の2時間にわたって実質的に一定であるこの溶解速度は、液相の場合には、溶解が全表面にわたって均一で、均質であることを示している。それは、有利には30 で3時間中に0.5mmの照射性被着物を完全に溶解することを可能にする。

30

【0078】

この結果は、液相で炭酸ナトリウムでのすすぎ操作の代わりに、その後の汚染ガラスの形成という理由で欠点であるナトリウムの使用量を減少させることを可能にする、本発明による泡相でのすすぎ操作の使用を予見することを可能にする。

【0079】

【表 2】

表2: 炭酸ナトリウム(1M)を含む静的な気泡との接触でのMoZr被着物の重量減少

サンプル	気泡中での浸漬時間	温度	最初の被着物の重量 (25cm ²)(g)	浸漬時間中の重量減少(g)
2	1時間	33~30℃で 1時間	2.4	0.42
3	2時間	33~30℃で 1時間 30~28℃で 1時間	2.49	0.74
3	1時間追加 (48時間後)	36~30℃で 1時間	1.75	0.49
3	2時間追加	35~28℃で 2時間	1.26	0.71

10

【図面の簡単な説明】

20

【0080】

【図1】図1は、本発明の組成物の水溶液から気泡を生成し、得られた気泡の流出速度を測定するために発明者によって使用された装置を示した図である。

【図2】図2は、本発明の種々の組成物から得られた種々の気泡について回収された液体(g)のフラクシオン(F)を時間(t)(分)の関数として表現した流出速度を例示するグラフである。

【図3】図3は、一方では本発明の種々の組成物から得られ、他方ではゲル化剤なしの組成物から得られた種々の気泡について、時間(t)(分単位)の関数としての排出量の体積(v)(ml単位)で表わした流出速度を例示するグラフである。

【図4】図4は、本発明の組成物から気泡を生成し、本発明によって表面の汚染除去のための方法を実施するために本発明者によって使用された装置を示した図である。

30

【図5】図5は、時間(t)(分)の関数として流出における遅延(気泡の安定性):流出される液体の高さ(H)(mm)へのキサントガム(Xant)(in g/l)の量の影響を例示するグラフである。この図において、記号表は、試験された種々の起泡性溶液を示し、Fは、得られた各気泡の膨張率を示す。

【 図 1 】

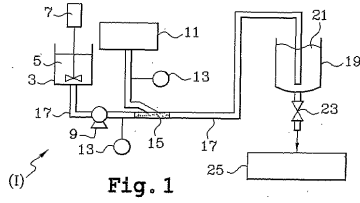


Fig. 1

【 図 2 】

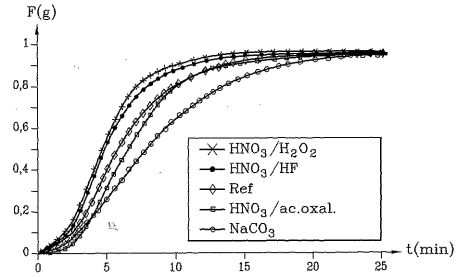


Fig. 2

【 図 4 】

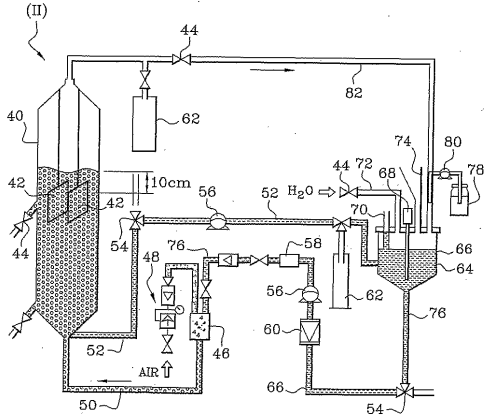


Fig. 4

【 図 3 】

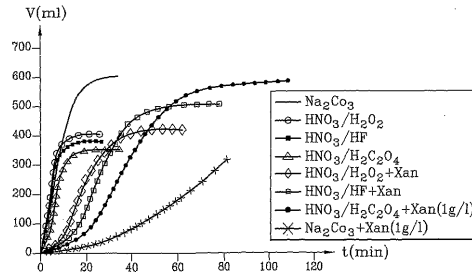


Fig. 3

【 図 5 】

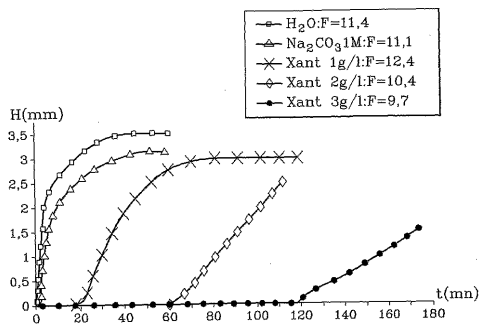


Fig. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 1 1 D	3/20	(2006.01)	C 1 1 D 3/10
C 1 1 D	17/00	(2006.01)	C 1 1 D 3/20
G 2 1 F	9/30	(2006.01)	C 1 1 D 17/00
			G 2 1 F 9/30 5 6 1 F

(74)代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 シルヴァン・フォール

フランス・F - 8 4 1 2 0 ・ペルトウワ・リュ・フランソワ・モレル・2 4

(72)発明者 ブリュノ・フルネル

フランス・F - 8 3 5 6 0 ・ヴィノン/ヴェルドン・シュマン・デ・プサン・(番地なし)

(72)発明者 ポール・フント

フランス・F - 0 4 1 0 0 ・マノスク・レ・ジャルダン・ドゥ・ラ・シャペル・5

合議体

審判長 北川 清伸

審判官 伊藤 昌哉

審判官 村田 尚英

(56)参考文献 特開平 7 - 1 1 3 0 9 9 (J P , A)

特開平 7 - 2 3 3 3 9 5 (J P , A)

特開平 6 - 2 3 0 1 8 2 (J P , A)

特開平 9 - 1 5 9 7 9 8 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 7 8 9 2 (J P , A)

特開平 7 - 1 8 8 6 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G21F9/00-9/36

C11D1/00-19/00