



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월20일

(11) 등록번호 10-1570948

(24) 등록일자 2015년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G21F 9/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7020867

(22) 출원일자(국제) 2012년12월28일

심사청구일자 2014년07월24일

(85) 번역문제출일자 2014년07월24일

(65) 공개번호 10-2014-0106743

(43) 공개일자 2014년09월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/084061

(87) 국제공개번호 WO 2013/100125

국제공개일자 2013년07월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-288508 2011년12월28일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

EP01081717 A1*

JP2014006111 A

JP2013185941 A

US05763734 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다이니치 세이카 고교 가부시카가이사

일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고

우키마 고세이 가부시카가이사

일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고

(72) 발명자

하나다 가즈유키

일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치 세이카 고교 가부시카가이사 내

우루노 마나부

일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치 세이카 고교 가부시카가이사 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강일우

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 윤연숙

(54) 발명의 명칭 방사성 세슘의 제거방법, 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물, 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법, 및 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물

(57) 요약

간단하고 또한 저비용으로, 전력 등의 에너지를 필요로 하지 않으며, 게다가, 제거한 방사성 세슘을 정작시키고, 더욱 안정적으로 고정화시킬 수 있으며, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화도 가능한, 신규한 방사성 세슘의 제거 기술을 제공한다. 방사성 폐액 및/또는 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 세슘을, 친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 제거방법으로서, 상기 친수성 수지가, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 또한, 상기 친수성 수지 조성물이, 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 이루어지는 방사성 세슘의 제거방법.

(72) 발명자

기무라 가즈야

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7
반 6고 다이니치 세이카 고교 가부시키키가이샤 내

다카하시 겐이치

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7
반 6고 다이니치 세이카 고교 가부시키키가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2012-011351 2012년01월23일 일본(JP)

JP-P-2012-055124 2012년03월12일 일본(JP)

JP-P-2012-068630 2012년03월26일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

방사성 폐액 중, 방사성 고형물 중, 또는 방사성 폐액 및 방사성 고형물 중의 방사성 세습을, 친수성 수지 및 페로시아나화(ferrocyanide) 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 방사성 세습의 제거방법으로서,

상기 친수성 수지 조성물은, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올, 친수성 폴리아민, 또는 친수성 폴리올 및 친수성 폴리아민 둘 다를 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 친수성 수지를 포함하고, 또한,

상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 세습의 제거방법.

청구항 2

방사성 폐액 중, 방사성 고형물 중, 또는 방사성 폐액 및 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 세습을, 친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 방사성 세습의 제거방법으로서,

상기 친수성 수지가, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄, 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄 둘 다에 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하고, 또한,

상기 친수성 수지 조성물이, 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 방사성 세습의 제거방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로서 형성된 수지인 방사성 세습의 제거방법.

청구항 4

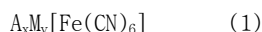
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 친수성 세그먼트가, 폴리에틸렌 옥사이드 세그먼트인 방사성 세습의 제거방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 페로시아나화 금속 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타낼 수 있는 화합물의 어느 하나인 방사성 세습의 제거방법.



[식 중에서, A는 K, Na 및 NH₄로부터 선택된 어느 하나이며, M은 Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로부터 선택된 어느 하나이며, 또한, x, y는, 식 $x + ny = 4$ (x는 0 내지 3의 수이다)를 만족하고, n은 M의 가수(價數: valence number)를 나타낸다.]

청구항 6

액중(液中), 고형물 중, 또는 액중 및 고형물 중의 방사성 세습을 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지

조성물로서,

친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하고,

상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올, 친수성 폴리아민, 또는 친수성 폴리올 및 친수성 폴리아민 둘 다를 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의, 물 및 온수에 대해 불용해성인 수지이며, 또한,

상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 7

액중, 고형물 중, 또는 액중 및 고형물 중의 방사성 세슘을 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서,

친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하고,

상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로서 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트와, 폴리실록산 세그먼트를 갖는 수지이고, 물 및 온수에 대해 불용해성인 수지이며, 또한,

상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 8

액중, 고형물 중, 또는 액중 및 고형물 중의 방사성 세슘을 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서,

친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하고,

상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올, 친수성 폴리아민, 또는 친수성 폴리올 및 친수성 폴리아민 둘 다와, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄, 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄 둘 다에 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이며, 또한,

상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 9

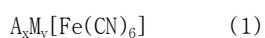
제 6 항 내지 제 8 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 친수성 수지의 친수성 세그먼트가, 폴리에틸렌 옥사이드 세그먼트인 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 10

제 6 항 내지 제 8 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 페로시안화 금속 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타낼 수 있는 화합물인 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.



[식 중에서, A는 K, Na 및 NH₄로부터 선택된 어느 하나이며, M은 Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로부터 선택된 어느 하나이며, 또한, x, y는, 식 $x + ny = 4$ (x는 0 내지 3의 수이다)를 만족하고, n은 M의 가수를 나타낸다.]

청구항 11

방사성 폐액 중, 방사성 고형물 중, 또는 방사성 폐액 및 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께, 친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법으로서,

상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올, 친수성 폴리아민, 또는 친수성 폴리올 및 친수성 폴리아민 둘 다와, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한 구조 중의 주쇄, 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄 둘 다에 제 3 급 아미노기를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하고, 또한,

상기 친수성 수지 조성물이, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민을 원료의 일부로서 형성된 수지인 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법.

청구항 13

방사성 폐액 중, 방사성 고형물 중, 또는 방사성 폐액 및 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께, 친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법으로서,

상기 친수성 수지가, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한 구조 중의 주쇄, 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄 둘 다에 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하고, 또한,

상기 친수성 수지 조성물이, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로서 형성된 수지인 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법.

청구항 15

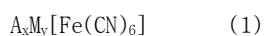
제 11 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 친수성 세그먼트가, 폴리에틸렌 옥사이드 세그먼트인 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법.

청구항 16

제 11 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 페로시아나화 금속 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타낼 수 있는 화합물인 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법.



[식 중에서, A는 K, Na 및 NH₄로부터 선택된 어느 하나이며, M은 Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로부터 선택된 어느 하나이며, 또한, x, y는, 식 $x + ny = 4$ (x는 0 내지 3의 수이다)를 만족하고, n은 M의 가수를 나타낸다.]

청구항 17

액중, 고형물 중, 또는 액중 및 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서,

친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하고,

상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민을 원료의 일부로서 형성된, 친수성 세그먼트와, 분자쇄 중에 제 3 급 아미노기를 갖는 수지이고, 물 및 온수에 대해 불용해성인 수지이며, 또한,

상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 18

액중, 고형물 중, 또는 액중 및 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서,

친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하고,

상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올, 친수성 폴리아민, 또는 친수성 폴리올 및 친수성 폴리아민 둘 다와, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄, 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄 둘 다에 제 3 급 아미노기를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이며, 또한,

상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 19

액중, 고형물 중, 또는 액중 및 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서,

친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하고,

상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로서 형성된, 친수성 세그먼트와, 분자쇄 중에 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는 수지이고, 물 및 온수에 대해 불용해성인 수지이며, 또한,

상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 20

액중, 고형물 중, 또는 액중 및 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서,

친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하고,

상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올, 친수성 폴리아민, 또는 친수성 폴리올 및 친수성 폴리아민 둘 다와, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 동일 분자 내에 갖는 화합물과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄, 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄 둘 다에 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이며, 또한,

상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어

있는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 21

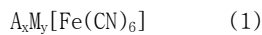
제 17 항 내지 제 20 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 친수성 수지의 친수성 세그먼트가, 폴리에틸렌 옥사이드 세그먼트인 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.

청구항 22

제 17 항 내지 제 20 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 페로시아화 금속 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타낼 수 있는 화합물인 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물.



[식 중에서, A는 K, Na 및 NH₄로부터 선택된 어느 하나이며, M은 Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로부터 선택된 어느 하나이며, 또한, x, y는, 식 $x + ny = 4$ (x는 0 내지 3의 수이다)를 만족하고, n은 M의 가수를 나타낸다.]

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 원자력 발전 플랜트나 사용 종료 핵연료 시설로부터 발생하는 액중(液中) 및/또는 고형물 중에 존재하는 방사성 세슘의 제거방법, 및 상기 방법에 적합한 방사성 세슘을 고정화시키는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 원자력 발전 플랜트나 사용 종료 핵연료 시설로부터 발생하는 액중 및/또는 고형물 중에 존재하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께 제거 처리할 수 있는 방법, 및 상기 방법에 적합한 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정화시키는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

현재, 널리 보급되어 있는 원자로 발전 플랜트에 있어서는, 원자로에서의 핵분열에 의해서 상당한 양의 방사성 부산물의 생성을 수반한다. 이들 방사성 물질의 주된 것은, 방사성 요오드, 방사성 세슘, 방사성 스트론튬, 방사성 세륨 등의 극히 위험한 방사성 동위 원소를 포함하는 핵분열 생성물 및 활성 원소이다. 이들 중에서도, 방사성 요오드는 184℃에서 기체가 되기 때문에, 핵연료의 검사나 교환 시에, 또한, 핵연료 취급시의 사고나 원자로 폭주 사고 등의 뜻하지 않은 사유에 의해, 매우 방출되기 쉽다는 위험성을 안고 있다. 그 대상이 되는 방사성 요오드로서는, 긴 반감기의 요오드 129(반감기: 1.57×10^7 년), 짧은 반감기의 요오드 131(반감기: 8.05일)이 주된 것이다. 여기서, 방사성을 나타내지 않는 보통의 요오드는, 인체에 필수적인 미량 원소이며, 인후(咽喉) 가까이의 갑상선에 모이고, 성장 호르몬의 성분이 된다. 이 때문에, 사람이 호흡이나 물·음식을 통해 방사성 요오드를 섭취하면, 보통의 요오드와 동일하게 갑상선에 모아지고, 내부 방사능 피폭을 증대시키기 때문에, 특히 엄격한 방출 방사능량의 저감 대책이 실시되어야 한다.

[0003]

또한, 방사성 세슘은, 용점이 28.4℃로 상온 부근에서 액상(液狀)을 나타내는 금속의 하나이며, 방사성 요오드와 동일하게 매우 방출되기 쉬운 것이다. 그 대상이 되는 방사성 세슘은, 비교적 짧은 반감기의 세슘 134(반감기: 2년), 긴 반감기의 세슘 137(반감기: 30년)이 주된 것이다. 그 중에서도 특히 세슘 137은, 반감기가 길 뿐만 아니라, 높은 에너지의 방사선을 방출하고, 또한, 알칼리 금속이기 때문에, 물에 대한 용해성이 크다는 성질을 갖고 있다. 또한, 방사성 세슘은, 호흡이나 피부로부터도 인체에 흡수되기 쉽고, 거의 전신에 균일하게 분산되기 때문에, 방출되었을 경우의 사람에게 심각한 건강상의 피해를 주게 된다.

[0004]

이 때문에, 세계에서 가동중인 원자로로부터 예기치 않은 사유에 기인하여 우발적으로 방사성 세슘이 방출되었을 경우에는, 원자로에서 일하는 노동자나 인근 주민에 대한 방사능 오염뿐만 아니라, 공기에 의해 운반되는 방사성 세슘에 의해 오염된 식품이나 물을 통하여, 인간이나 동물에게, 보다 광범위한 방사능 오염을 초래할 것이 우려된다. 이 점에 대한 위험성은, 체르노빌 원자력 발전소의 사고에 의해 분명하게 실증이 완료되었다.

- [0005] 이러한 사태에 대하여, 원자로에서 생성된 방사성 요오드의 처리 방법으로서, 세정 처리 방식, 섬유 형상의 활성탄 등을 이용한 고체 흡착제 충전에 의한 물리·화학적 처리 방식(특허문헌 1, 2 참조), 이온 교환제에 의한 처리(특허문헌 3 참조) 등이 검토되고 있다.
- [0006] 그러나, 전술한 어떠한 방법도 하기에 기술한 바와 같은 과제가 있으므로, 이들 과제가 해결된 방사성 요오드의 제거방법의 개발이 요망되고 있다. 우선, 세정 처리 방식으로 실용화되어 있는 것으로서는 알칼리 세정법 등이 있지만, 액체 흡착제에 의한 세정 처리 방식으로 처리하고, 이것을 액체 그대로 장기간 저장하기 위해서는, 양적으로도, 또한 안전상에서도 문제가 많다. 또한, 고체 흡착제 충전에 의한 물리·화학적 처리 방식으로는, 포착된 요오드는, 다른 가스와의 교환의 가능성에 항상 노출되어 있고, 또한 온도가 상승하면 용이하게 흡착물을 방출한다는 단점이 있다. 또한, 이온 교환제에 의한 처리 방식으로는, 이온 교환제의 내열 온도는 100℃ 정도까 지이며, 이보다 고온에서는 충분한 성능을 발휘할 수 없다는 과제가 있다.
- [0007] 한편, 원자로에서의 핵분열에 의해서 생성한 방사성 세슘을 제거 처리하는 방법으로서, 무기 이온 교환체나 선택성 이온 교환 수지에 의한 흡착법, 중금속과 가용성 페로시아나이드(ferrocyanides) 또는 페로시아나이드 염의 병용에 의한 공침법, 세슘 침전 시약에 의한 화학 처리법 등이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 4 참조).
- [0008] 그렇지만, 전술한 처리 방법은 모두, 순환 펌프나 정화조, 또한 각 흡착제를 내장한 충전조 등의 대대적인 설비를 필요로 하고, 여기에 더하여 그것들을 가동시키기 위한 엄청난 에너지를 필요로 한다. 또한, 2011년 3월 11일에 발생한 일본의 후쿠시마 제1원자력발전소의 사고와 같이, 전원이 끊어진 것 같은 경우에는 이들의 설비를 가동할 수 없게 되므로, 이 경우에는 특히 방사성 세슘에 의한 오염의 위험도가 증대한다. 그리고, 전원이 끊어진 경우에는 특히, 원자로의 폭주 사고에 의해 주변 지역에 확산된 방사성 세슘에 대해서는 그의 제거가 극히 곤란한 상황에 처하게 되므로, 방사능 오염이 확대될 수도 있는 상황으로 되는 것이 우려된다. 따라서, 전원이 끊어진 것 같은 사태가 발생하는 경우에도 대응가능한 방사성 세슘의 제거 기술을 한시라도 빨리 개발하는 것이 바람직하고, 개발되는 경우 극히 유익하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본공고특허공보 소62-44239호
(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2008-116280호
(특허문헌 0003) 일본공개특허공보 2005-37133호
(특허문헌 0004) 일본공개특허공보 평04-118596호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 제1의 본 발명과 제2의 본 발명의 목적은, 종래 기술의 문제점을 해결하고, 간단하면서도 저비용으로, 또한 전력 등의 에너지를 필요로 하지 않으며, 게다가, 제거된 방사성 세슘을 고체 내부에 흡수(take in)되어 안정적으로 고정화시킬 수 있고, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화도 가능한, 신규한 방사성 세슘의 제거 기술을 제공하는 것이다. 또한, 제1의 본 발명과 제2의 본 발명의 목적은, 전술한 기술에 유용한, 방사성 세슘을 고정화시킬 수 있는 기능을 갖고, 간편하게 제거 처리하는 것을 실현 가능하게 할 수 있는 신규한 친수성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0011] 또한, 제2의 본 발명의 목적은, 전술한 기술에 특히 유용한, 방사성 세슘을 고정화시킬 수 있는 기능을 갖는 것에 더하여, 처리시에, 수지 필름이나 시트 등의 형태로 이용하는 경우에, 그 내수성이나 표면의 블로킹 저항 성능(스티킹(sticking) 저항성)이 향상된, 보다 실용성이 우수한 신규한 친수성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0012] 또한, 제3의 본 발명과 제4의 본 발명의 목적은, 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께 처리할 수 있는 유효한 제거 기술을 제공하는 것에 있어서, 종래 기술의 문제점을 해결하고, 간단 또한 저비용으로, 또한 전력 등의 에너지를 필요로 하지 않으며, 게다가, 제거된 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 고체 내부에 흡수하여 안정적인

로 고정화시킬 수 있고, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화도 가능한, 신규한 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거 기술을 제공하는 것이다. 또한, 제3의 본 발명과 제4의 본 발명의 목적은, 전술한 기술을 실시할 때에 유용한, 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정화시킬 수 있는 기능을 갖고, 이들의 방사성 물질을 함께 제거 처리하는 것이 가능한 신규한 친수성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

[0013]

또한, 제4의 본 발명의 목적은, 전술한 기술에 특히 유용한, 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 고정화시킬 수 있는 기능을 갖는 것에 더하여, 처리시에, 수지 필름이나 시트 등의 형태로 이용하는 경우에, 그 내수성이나 표면의 블로킹 저항 성능(스티킹 저항성)이 향상된, 보다 실용성이 우수한 신규한 친수성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014]

상기 목적은, 이하의 제1, 제2, 제3 혹은 제4의 본 발명에 의해서 달성된다. 즉, 제1의 본 발명으로서, 방사성 폐액 및/또는 방사성 고형물 중의 방사성 세슘을, 친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 방사성 세슘의 제거방법으로서, 상기 친수성 수지 조성물은, 친수성 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 친수성 수지를 포함하고, 또한, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘의 제거방법을 제공한다.

[0015]

제2의 본 발명으로서, 방사성 폐액 및/또는 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 세슘을, 친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 방사성 세슘의 제거방법으로서, 상기 친수성 수지가, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하고, 또한, 상기 친수성 수지 조성물이, 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘의 제거방법을 제공한다.

[0016]

제1의 본 발명에서는, 다른 실시 형태로서, 액중 및/또는 고형물 중의 방사성 세슘을 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서, 친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하고, 상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민을 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의, 물 및 온수에 대해 불용해성인 수지이며, 또한, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물을 제공한다.

[0017]

제2의 본 발명에서는, 다른 실시 형태로서, 액중 및/또는 고형물 중의 방사성 세슘을 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서, 친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하고, 상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로서 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트 및 폴리실록산 세그먼트를 갖는 수지이고, 물 및 온수에 대해 불용해성인 수지이며, 또한, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물을 제공한다.

[0018]

제2의 본 발명에서는, 다른 실시 형태로서, 액중 및/또는 고형물 중의 방사성 세슘을 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서, 친수성 수지 및 페로시안화 금속 화합물을 포함하고, 상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이며, 또한, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시안화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물을 제공한다.

[0019]

전술한 방사성 세슘의 제거방법 또는 친수성 수지 조성물에 관한 제1 혹은 제2의 본 발명의 바람직한 형태로서는, 상기 친수성 세그먼트가, 폴리에틸렌 옥사이드 세그먼트인 것; 상기 페로시안화 금속 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타낼 수 있는 화합물인 것을 들 수 있다.

- [0020] $A_xM_y[Fe(CN)_6]$ (1)
- [0021] [식 중에서, A는 K, Na 및 NH_4 로부터 선택된 어느 하나이며, M은 Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로부터 선택된 어느 하나이며, 또한, x, y는, 식 $x + ny = 4$ (x는 0 내지 3의 수이다)를 만족하고, n은 M의 가수(價數; valence number)를 나타낸다.]
- [0022] 제3의 본 발명으로서, 방사성 폐액 및/또는 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께, 친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법으로서, 상기 친수성 수지가, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 제 3 급 아미노기를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하고, 또한, 상기 친수성 수지 조성물이, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법을 제공한다.
- [0023] 전술한 제3의 본 발명의 바람직한 형태로서는, 상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리에올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민을 원료의 일부로서 형성된 수지인 것을 들 수 있다.
- [0024] 제4의 본 발명으로서, 방사성 폐액 및/또는 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께, 친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하여 제거 처리하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법으로서, 상기 친수성 수지가, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하고, 또한, 상기 친수성 수지 조성물이, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법을 제공한다.
- [0025] 전술한 제4의 본 발명의 바람직한 형태로서는, 상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리에올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로서 형성된 수지인 것을 들 수 있다.
- [0026] 제3의 본 발명에서는, 다른 실시 형태로서, 액중 및/또는 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서, 친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하고, 상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리에올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민을 원료의 일부로서 형성된, 친수성 세그먼트와, 분자쇄 중에 제 3 급 아미노기를 갖는 수지이고, 물 및 온수에 대해 불용해성인 수지이며, 또한, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물을 제공한다.
- [0027] 제3의 본 발명에서는, 다른 실시 형태로서, 액중 및/또는 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서, 친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하고, 상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리에올 및/또는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 제 3 급 아미노기를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이며, 또한, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제거용의 친수성 수지 조성물을 제공한다.
- [0028] 제4의 본 발명에서는, 다른 실시 형태로서, 액중 및/또는 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 모두 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서, 친수성 수지 및 페로시아나화 금속 화합물을 포함하고, 상기 친수성 수지가, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리에올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로서 형성된, 친수성 세그먼트와, 분자쇄 중에 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는 수지이고, 물 및 온수에 대해 불용해성인 수지이며, 또한, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아나화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘 제

거용의 친수성 수지 조성물을 제공한다.

[0029] 제4의 본 발명에서는, 다른 실시 형태로서, 액중 및/또는 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세습을 모두 고정할 수 있는 기능을 나타내는 친수성 수지 조성물로서, 친수성 수지 및 페로시아화 금속 화합물을 포함하고, 상기 친수성 수지가, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 동일 분자 내에 갖는 화합물과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이며, 또한, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여, 적어도, 페로시아화 금속 화합물이 1 내지 200질량부의 비율로 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방사성 요오드 및 방사성 세습 제거용의 친수성 수지 조성물을 제공한다.

[0030] 전술한 방사성 세습의 제거방법 또는 친수성 수지 조성물에 관한 제3 혹은 제4의 본 발명의 바람직한 형태로서는, 상기 친수성 세그먼트가, 폴리에틸렌 옥사이드 세그먼트인 것; 상기 페로시아화 금속 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타낼 수 있는 화합물인 것을 들 수 있다.

[0031] $A_xM_y[Fe(CN)_6]$ (1)

[0032] [식 중에서, A는 K, Na 및 NH_4 로부터 선택된 어느 하나이며, M은 Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로부터 선택된 어느 하나이며, 또한, x, y는, 식 $x + ny = 4$ (x는 0 내지 3의 수이다)를 만족하고, n은 M의 가수를 나타낸다.]

발명의 효과

[0033] 제1의 본 발명 또는 제2의 본 발명에 의하면, 액중 또는 고형물 중에 존재하고 있는 방사성 세습을, 간편하고 또한 저비용으로 처리할 수 있고, 또한 전력 등의 에너지원을 필요로 하지 않으며, 게다가, 제거한 방사성 세습을 고체 내부에 흡수하여 안정적으로 고정화시킬 수 있고, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화를 달성할 수도 있는, 신규한 방사성 세습의 제거 기술이 제공된다.

[0034] 제1의 본 발명에 의하면, 방사성 세습을 고정화시킬 수 있는 기능을 갖고, 이것을 제거 처리하는 것을 실현 가능하게 할 수 있고, 그 주성분이 수지 조성물인 것으로부터, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화도 가능한 신규한 친수성 수지 조성물이 제공된다. 상기 현저한 효과는, 그의 구조 중에, 친수성 세그먼트를 갖는 친수성 수지에, 감청(紺靑; Prussian blue)으로 대표되는 페로시아화 금속 화합물을 분산시켜서 이루어지는 친수성 수지 조성물을 이용하는 극히 간편한 방법으로 달성된다. 상기 친수성 수지는, 예를 들면, 유기 폴리이소시아네이트와 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민(이하, 이들을 「친수성 성분」이라고도 칭한다)을 반응시키는 것으로 얻어지는데, 보다 구체적으로는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지 등을 들 수 있다.

[0035] 특히 제2의 본 발명에 의하면, 방사성 세습을 고정화시킬 수 있는 기능을 갖고, 게다가, 제거 처리시에 필름 형태 등의 형태로 이용하는 경우에, 그 내수성이나 표면의 블로킹 저항 성능(스티킹 저항성)의 향상을 실현시킨, 실용성이 높은 친수성 수지 조성물이 제공되고, 이에 의해서 방사성 세습의 제거 처리를 보다 양호한 상태로 실현 가능한 것으로 할 수 있다. 또한, 그 주성분이 수지 조성물인 것으로부터, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화도 가능하게 된다. 제2의 본 발명에 있어서의 이들의 현저한 효과는, 그의 구조 중에, 친수성 세그먼트와, 주쇄 및/또는 측쇄에 폴리실록산 세그먼트를 갖는 친수성 수지와 함께, 감청으로 대표되는 페로시아화 금속 화합물을 분산시켜서 이루어지는 친수성 수지 조성물을 이용하는 극히 간편한 방법으로 달성된다. 상기 친수성 수지는, 예를 들면, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시키는 것으로 얻어지는데, 보다 구체적으로는, 상기 구조를 갖는 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지 등을 들 수 있다.

[0036] 제3의 본 발명 또는 제4의 본 발명에 의하면, 액중 또는 고형물 중에 존재하고 있는 방사성 요오드 및 방사성 세습을, 간편하고 또한 저비용으로, 또한 전력 등의 에너지원을 필요로 하지 않으며, 제거된 방사성 요오드 및 방사성 세습을 고체 내부에 흡수하여 정착시키고, 더욱 안정적으로 고정화시킬 수 있으며, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화도 가능하고, 게다가 방사성 요오드 및 방사성 세습을 함께 제거 처리할 수 있는 신규한 기술이 제공된다. 본 발명에 의하면, 방사성 요오드 및 방사성 세습의 어느 것에 대해서도 고정화시킬 수 있는

기능을 갖고, 이들을 함께 제거 처리하는 것을 실현 가능하게 할 수 있고, 그 주성분이 수지 조성물인 것으로부터, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화도 가능하게 되는 신규한 친수성 수지 조성물이 제공된다.

[0037]

제3의 본 발명에 있어서의 현저한 효과는, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어지는 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지 등의 친수성 수지에, 감청을 분산시켜서 얻어지는 친수성 수지 조성물을 이용하는 극히 간편한 방법으로 달성된다.

[0038]

특히 제4의 본 발명에 의하면, 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 고정화시킬 수 있는 기능을 갖고, 게다가, 제거 처리시에 필름 형태 등의 형태로 이용하는 경우에, 그 내수성이나 표면의 블로킹 저항 성능(스티킹 저항성)의 향상을 실현시킨, 실용성이 높은 친수성 수지 조성물이 제공되고, 이에 의해서 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거 처리를 보다 양호한 상태로 실현 가능한 것으로 할 수 있다. 제4의 본 발명에 있어서의 현저한 효과는, 상기 친수성 수지가 그의 구조 중에 친수성 세그먼트를 갖고 분자쇄 중에 적어도 1개의 제 3 급 아미노기 및 폴리실록산 세그먼트를 갖는 친수성 수지에 의해서 달성되며, 보다 구체적으로 제4의 본 발명에서의 현저한 효과는 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 동일 분자 내에 갖는 화합물과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지 등의 친수성 수지에, 페로시아나화 금속 화합물을 분산시켜서 얻어진 친수성 수지 조성물을 이용하는 극히 간편한 방법으로 달성된다.

도면의 간단한 설명

[0039]

도 1은 수용액 중의 세슘 농도와, 실시예 1-1 내지 1-3의 친수성 수지 조성물을 포함하는 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 2는 수용액 중의 세슘 농도와, 실시예 2-1 내지 2-3의 친수성 수지 조성물을 포함하는 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 3은 수용액 중의 세슘 농도와, 비교예 1a, 2a의 비친수성 수지 조성물을 포함하는 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 4는 수용액 중의 요오드 농도와, 실시예 3-1 내지 3-3의 친수성 수지 조성물로 제조된 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 5는 수용액 중의 세슘 농도와, 실시예 3-1 내지 3-3의 친수성 수지 조성물로 제조된 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 6은 수용액 중의 요오드 농도와, 실시예 4-1 내지 4-3의 친수성 수지 조성물로 제조된 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 7은 수용액 중의 세슘 농도와, 실시예 4-1 내지 4-3의 친수성 수지 조성물로 제조된 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 8은 수용액 중의 요오드 농도와, 비교예 1b 내지 2b의 비친수성 수지 조성물로 제조된 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 9는 수용액 중의 세슘 농도와, 비교예 1b 내지 2b의 비친수성 수지 조성물로 제조된 필름의 침지 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040]

이어서 바람직한 실시 형태를 예로서, 제1 내지 제4의 각 본 발명에 대해서 더 상세하게 설명한다.

[0041]

제1의 본 발명 및 제2의 본 발명은, 방사성 세슘의 제거방법에 관한 것으로, 그 주된 특징은, 특정의 구조를 갖는 친수성 수지에, 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물을 분산시켜서 이루어지는 방사성 세슘을 고정화시킬 수 있는 친수성 수지 조성물을 이용한 것이다.

[0042]

또한, 제3의 본 발명 및 제4의 본 발명은, 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법에 관한 것으로, 그 주된 특징은, 특정의 구조를 갖는 친수성 수지에, 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물을 분산시켜서 이루어지

는 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 어느 것에 대해서도 고정화시킬 수 있는 친수성 수지 조성물을 이용한 것이다.

[0043] 여기서, 본 발명에 있어서의 「친수성 수지」란, 그 분자 중에 친수성기를 갖고 있지만, 물 또는 온수 등에 대해 불용해성인 수지를 의미하고 있고, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리아크릴산, 셀룰로오스 유도체 등의 수용성 수지와는 명확하게 구별되는 것이다.

[0044] 제1 내지 제4의 본 발명을 특징짓는 각 친수성 수지 조성물은, 각각, 특성의 구조를 갖는 친수성 수지 및 감청(Prussian blue)으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물을 포함하며, 어떠한 친수성 수지 조성물을 이용하는 경우에도, 방사성 폐액 또는 방사성 고형물 중으로부터 방사성 세슘의 제거를 양호하게 행할 수 있다. 이들의 친수성 수지 조성물을 이용하는 것으로, 방사성 세슘의 제거가 가능하게 되는 이유에 대해서, 본 발명자들은 하기와 같이 생각하고 있다. 우선, 제1 내지 제4의 본 발명에서 사용하는 친수성 수지는, 모두 그의 구조 중에 친수성 세그먼트를 갖기 때문에, 어떠한 수지도, 이 친수성 세그먼트의 존재에 의해 우수한 흡수성을 나타낸다. 이 때문에, 처리 대상인 이온화한 방사성 세슘이 수지 중에 신속하게 흡수되고 생각된다. 그리고, 제1 내지 제4의 본 발명의 제거방법에서는, 모두, 이러한 기능을 나타내는 친수성 수지 중에, 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물이 분산되어 이루어지는 친수성 수지 조성물을 이용하고 있는데, 후술하는 바와 같이, 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물로는 세슘 이온이 선택적으로 흡착하여, 그 제거에 이용할 수 있는 것이 알려져 있다. 본 발명을 특징짓는 친수성 수지 조성물은, 모두, 상기한, 처리 대상인 이온화한 방사성 세슘을 신속하게 넣는 것이 가능한 친수성 수지와, 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물이 병존하고 있기 때문에, 분산시킨 페로시아나화 금속 화합물에, 방사성 세슘이, 보다 신속하게 또한 효율적으로 정착되고, 상기 수지에 의해서 고정화되는 결과, 제1 내지 제4의 본 발명에 의해서, 효율이 좋은 방사성 세슘의 제거가 가능할 수 있었던 것으로 여겨진다. 또한, 친수성 수지에, 그의 구조가 제1, 제2의 발명에서 사용하는 수지와는 다른 수지를 이용하는 제3, 제4의 본 발명에 의하면, 전술한 방사성 세슘 뿐만 아니라, 방사성 요오드와 방사성 세슘을 함께 제거 처리하는 것이 가능하게 되는데, 이 점의 이유에 대해서는 후술한다.

[0045] [페로시아나화 금속 화합물]

[0046] 여기서, 제1 내지 제4의 본 발명에서, 각각 사용하는 페로시아나화 금속 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타낼 수 있는 화합물이다. 이들 중에는 '감청'으로 지칭되는 것으로, 색재로서 널리 사용되고 있는 것이 있는데, 모두 본 발명에 적합하게 사용할 수 있다.

[0047] $A_xM_y[Fe(CN)_6]$ (1)

[0048] [식 중에서, A는 K, Na 및 NH_4 로부터 선택된 어느 하나이며, M은 Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로부터 선택된 어느 하나이며, 또한, x, y는, 식 $x + ny = 4$ (x는 0 내지 3의 수이다)를 만족하고, n은 M의 가수를 나타낸다.]

[0049] 상기 페로시아나화 금속 화합물의 보다 구체적으로는, '감청'으로 지칭되는 하기 일반식 (A), (B)로 나타낼 수 있는 화합물 등을 들 수 있는데, 이들은 오래전부터 제조된 안료로, 그 색 이름(color name)으로는, 프러시안 블루(Prussian blue), 밀로리 블루(Milori blue), 베를린 블루(Berlin blue) 등의 다수의 관용명이 있다.

[0050] $MFe[Fe(CN)_6]$ (A) [단, M = NH_4 , K 또는 Fe]

[0051] $MK_2[Fe(CN)_6]$ (B) [단, M = Ni 또는 Co]

[0052] 전술한 감청을 방사성 세슘 제거에 사용할 수 있는 것은 이미 공지이며, 실제로, 체르노빌 원자력 발전소의 사고시에 사용되고 있다. 감청의 방사성 세슘 제거의 메카니즘에 대해서는, 아직 완전하게는 해명되어 있지 않지만, 이하에 설명하는 「이온 교환」과 「흡착」이라고 하는 2개의 생각이 주장되고 있다.

[0053] 「이온 교환」은, 감청의 일종인 암모늄 감청과 세슘 이온이 접촉하면, 상기 감청 중의 양이온과 세슘 이온이 이온 교환에 의해 치환되고, 방사성 세슘이 고정되어 제거하는 것을 뜻한다. 한편, 「흡착」은, 감청의 결정이 갖는 약 0.5nm 간격의 세공(pore)에, 세슘 이온이 선택적으로 흡착되고, 그 결과, 세슘 이온이 제거되는 것을 의미한다. 현시점에서는 어느 쪽이 바른지 명확하지는 않지만, 어쨌든, 감청에 의한 세슘의 제거 효과는 실증되어 있다. 제1 내지 제4의 본 발명에서는, 위에서 설명한 친수성 세그먼트를 갖는 친수성 수지와, 상기 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물을 분산하여 포함하는 친수성 수지 조성물을 이용하는 것으로, 방사성 세슘을, 보다 효율 좋게, 간편하게 경제적으로 제거 처리할 수 있는 기술의 제공을 가능하게 하고 있다. 이하, 제1 내지 제4의 본 발명을 각각 구성하는 친수성 수지에 대해서, 상세하게 설명한다.

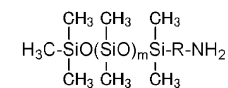
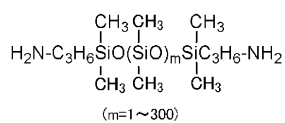
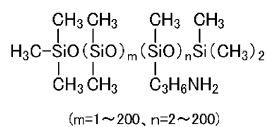
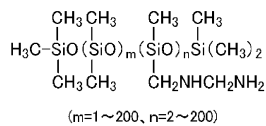
- [0054] [친수성 수지]
- [0055] (제1의 친수성 수지)
- [0056] 제1의 본 발명을 특징짓는 친수성 수지(이하, 제1의 친수성 수지로 칭한다)는, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트를 갖는 것을 특징으로 한다. 즉, 제1의 친수성 수지는, 그의 구조 중에, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트를 갖는 것이면 좋다. 구체적으로는, 친수성 세그먼트를 갖는 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지 등의 친수성 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이다. 이들의 수지 중에 있어서의 친수성 세그먼트는, 친수성 수지의 합성시에,쇄 연장제를 사용하지 않는 경우에는, 각각 랜덤으로, 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 우레탄 우레아 결합 등으로 결합되어 있다. 또한, 친수성 수지의 합성시에,쇄 연장제를 사용하는 경우에는, 상기 결합과 함께, 이들 결합의 사이에쇄 연장제의 잔기(residue)인 단쇄가 존재한 구조가 된다.
- [0057] 또한, 제1의 본 발명에 있어서의 방사성 세슘의 제거방법에 이용할 수 있는, 제1의 친수성 수지 조성물(이하, 제1의 친수성 수지 조성물로 칭한다)은, 상기 제1의 친수성 수지를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 친수성 수지는, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트를 갖는 것을 특징으로 하고, 전술한 바와 같이 물 및 온수에 대해 불용해성을 나타내는 것이다. 구체적으로는, 친수성 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지 등을 들 수 있고, 이들로부터 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있다.
- [0058] 전술한 바와 같은 친수성 세그먼트를 갖는 제1의 친수성 수지는, 예를 들면, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민을 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진다. 이하, 제1의 친수성 수지의 합성에 이용하는 화합물에 대하여 설명한다.
- [0059] 제1의 친수성 수지의 합성에 이용되는 친수성 성분으로서, 예를 들면, 말단에, 수산기, 아미노기, 카르복실기 등의 친수성기를 갖는, 중량평균분자량(GPC로 측정한 표준 폴리스티렌 환산치)이 400 내지 8,000의 범위의 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 말단이 수산기로, 친수성을 갖는 폴리올인, 예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜/폴리테트라메틸렌 글리콜 공중합 폴리올, 폴리에틸렌 글리콜/폴리프로필렌 글리콜 공중합 폴리올, 폴리에틸렌 글리콜 아디페이트 폴리올, 폴리에틸렌 글리콜 석시네이트 폴리올, 폴리에틸렌 글리콜/폴리ε-락톤 공중합 폴리올, 폴리에틸렌 글리콜/폴리발레로락톤 공중합 폴리올 등을 들 수 있다.
- [0060] 또한, 말단이 아미노기로, 친수성을 갖는 폴리아민인, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드 디아민, 폴리에틸렌 옥사이드 프로필렌 옥사이드 디아민, 폴리에틸렌 옥사이드 트리아민, 폴리에틸렌 옥사이드 프로필렌 옥사이드 트리아민 등을 들 수 있다. 그 외의 친수성 성분으로서, 카르복실기나 비닐기를 갖는 에틸렌 옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.
- [0061] 제1의 친수성 수지에 내수성을 부여하기 위해서, 상기 친수성 성분과 함께, 친수쇄를 갖지 않는 다른 폴리올, 폴리아민, 폴리카르복실산 등을 병용하는 것도 가능하다.
- [0062] 제1의 친수성 수지의 합성에 이용되는 유기 폴리이소시아네이트로는, 종래의 폴리우레탄 수지의 합성에 있어서의 공지의 것을 모두 사용할 수 있고, 특별히 제한되지 않는다. 바람직한 것으로서는, 예를 들면, 4, 4'-디페닐 메탄 디이소시아네이트(이하, MDI로 줄여서 기재), 디시클로 헥실 메탄 4, 4'-디이소시아네이트(이하, 수소첨가 MDI로 줄여서 기재), 이소포론 디이소시아네이트, 1,3-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 2, 4-톨릴렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트 등, 혹은, 이들 유기 폴리이소시아네이트와, 저분자량의 폴리올이나 폴리아민을 말단 이소시아네이트가 되도록 반응시켜서 얻어지는 폴리우레탄 프리폴리머 등도 사용할 수 있다.
- [0063] 또한, 제1의 친수성 수지를 합성할 때에 필요에 따라 사용되는쇄 연장제로는, 예를 들면, 저분자 디올이나 디아민 등의 종래 공지의쇄 연장제를 모두 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 디올, 1,4-부탄 디올, 1,5-펜탄 디올, 에틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민 등을 들 수 있다.
- [0064] 이상과 같은 원료 성분을 반응시켜서 얻어지는, 친수성 세그먼트를 분자쇄 중에 갖는 제1의 친수성 수지는, 중량평균분자량(GPC로 측정한 표준 폴리스티렌 환산치, 이하, 동일)이, 3,000 내지 800,000의 범위의 것이 바람직하다. 더 바람직한 중량평균분자량은, 5,000 내지 500,000의 범위이다.

- [0065] 제1의 본 발명의 방사성 세슘의 제거방법에 이용할 수 있는 특히 적합한 제1의 친수성 수지에 있어서의 친수성 세그먼트의 함유량은, 20 내지 80질량%의 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 30 내지 70질량%의 범위이다. 친수성 세그먼트의 함유량이 20질량% 미만의 수지를 이용하는 경우에는, 흡수 성능이 떨어지고, 방사성 세슘의 제거성이 저하하는 경향이 있으므로 바람직하지 않다. 한편, 80질량%를 초과하는 수지를 이용하는 경우에는, 내수성이 떨어지게 되므로 바람직하지 않다.
- [0066] (제2의 친수성 수지)
- [0067] 제2의 본 발명을 특징짓는 친수성 수지(이하, 제2의 친수성 수지로 칭한다)는, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 폴리실록산 세그먼트를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이다. 이들의 세그먼트는, 제2의 친수성 수지의 합성시에 쇄 연장제를 사용하지 않는 경우에는, 각각 랜덤으로 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 우레탄 우레아 결합 등으로 결합되어 있다. 친수성 수지의 합성시에 쇄 연장제를 사용하는 경우에는, 상기 결합과 함께, 이들 결합의 사이에 쇄 연장제의 잔기인 단쇄가 존재하는 것이 된다.
- [0068] 제2의 친수성 수지는, 전술한 제1의 친수성 수지와 동일하게, 그의 구조 중에 친수성 세그먼트를 갖는데, 이것에 더하여, 그의 구조 중에 폴리실록산 세그먼트도 갖는 것을 필요로 한다. 이와 같이 구성하는 것으로, 보다 유익한 효과가 얻어지고, 전술한 제2의 본 발명의 소기의 목적을 달성하는 것이 가능하게 된다. 여기서, 수지 분자 중에 도입되는 폴리실록산 세그먼트는, 본래, 소수성(발수성)이지만, 특정 범위의 양의 폴리실록산 세그먼트를 구조 중에 도입시킨 경우, 그 수지는 「환경 응답성」이 있는 것으로 되는 것이 알려져 있다(고분자 논문집, 제48권[제4호], 227(1991)). 상기 논문에서 말하는 수지에 「환경 응답성」이 있다는 것은, 건조한 상태에서는, 수지 표면은 완전하게 폴리실록산 세그먼트로 덮이지만, 수지를 수중에 침지한 경우에는, 폴리실록산 세그먼트가 수지 중에 매몰되어 버리는 현상이다.
- [0069] 제2의 본 발명에서는, 사용하는 수지의 구조 중에 폴리실록산 세그먼트를 도입하는 것으로, 수지에 나타나는 이 「환경 응답성」의 현상을 방사성 세슘의 제거 처리에 이용하고, 상기 처리를 보다 유효한 것으로 한다. 본 발명에서 이용하는 제2의 친수성 수지는, 앞에 기술한 제1의 친수성 수지와 동일하게, 그의 구조 중에 존재하는 친수성 세그먼트에 의해 우수한 흡수성을 나타내고, 이온화한 방사성 세슘을 신속하게 넣을 수 있고, 그 제거 처리에 유효한 것이다. 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 사용하는 친수성 수지의 구조상의 특징이 이 점만인 경우에는, 그 실용화에 있어서, 하기 문제가 있었다. 즉, 방사성 세슘의 제거 처리시에는, 예를 들면, 사용하는 수지 조성물을 필름 형태로 하거나 기재에 도포하여 시트 형태 등의 형태로 하여 이용하고, 이들을, 방사성 세슘을 함유하는 폐액에 침지시키거나 방사성 세슘을 함유하는 고형물의 덩개로 하는 등의 것이 필요하게 된다. 이러한 경우에는 사용하는 수지 필름 등에, 전술한 방사성 세슘의 제거 처리에 대한 내구성이 요구된다. 그러나, 앞에 기술한 제1의 친수성 수지와 같은 구조의 수지를 이용하는 경우에는, 그 사용 상태에 따라서는 내구성이 충분하다고는 말하기 어렵다. 본 발명자들은, 이 문제에 대해서 예의 검토한 결과, 사용하는 친수성 수지의 분자 중(구조 중)에, 폴리실록산 세그먼트를 더 도입하는 것으로, 그 내수성이나 표면의 블로킹 저항 성능(스티킹 저항성)을 향상시킬 수 있는 것을 발견하였다. 즉, 수지의 구조를 제2의 친수성 수지와 같이 하는 것으로, 전술한 바와 같은 사용 형태로 한 경우라도, 수지 필름 등이 충분한 내수 기능 등을 나타내고, 보다 유효한 방사성 세슘의 제거 처리를 행할 수 있는 수지 구성을 달성시키고 있다.
- [0070] 제2의 본 발명에서는, 전술한 우수한 기능을 나타내는 제2의 친수성 수지와 함께, 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물이 분산되어 있는 제2의 친수성 수지 조성물을, 방사성 세슘의 제거 처리에 이용하고 있기 때문에, 앞에 기술한 이유로, 이 분산하고 있는 감청 등에 의해, 보다 신속하고 또한 효율적으로 방사성 세슘이 정착되고, 고정화된 것으로 생각된다.
- [0071] 이어서 전술한 우수한 성능을 실현할 수 있는 제2의 친수성 수지를 형성하기 위한 원료에 대하여 설명한다. 제2의 친수성 수지의 바람직한 것은, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진, 그의 구조 중에, 친수성 세그먼트와, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 폴리실록산 세그먼트를 갖는 것이다. 구체적으로는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이다. 이와 같이, 제2의 친수성 수지는, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로 하여 얻어지는데, 이 때에 이용하는, 제2의 친수성 수지 분자 중에 폴리실록산 세그먼트를 도입하기 위해서 사용 가능한 구체

적인 폴리실록산 화합물로는, 예를 들면, 분자 중에 1개 또는 2개 이상의 반응성 기, 예를 들면, 아미노기, 에폭시기, 수산기, 메르캅토기, 카르복실기 등을 갖는 폴리실록산 화합물을 들 수 있다. 상기과 같은 반응성 기를 갖는 폴리실록산 화합물의 바람직한 예로는, 예를 들면, 하기와 같은 화합물을 들 수 있다.

[0072]

아미노 변성 폴리실록산 화합물

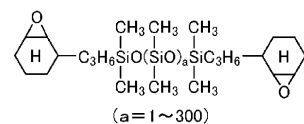
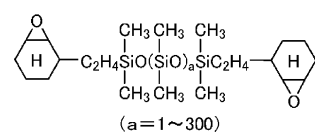
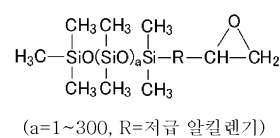
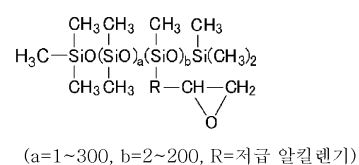
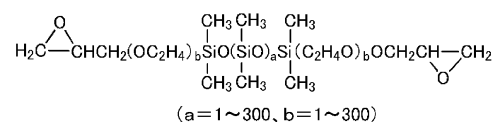
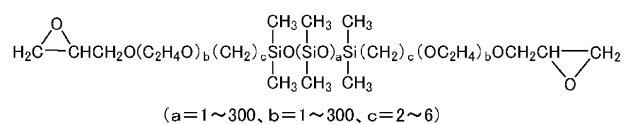
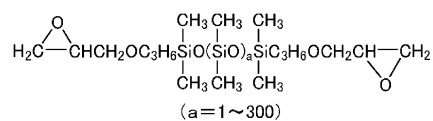


(m=1~300, R=저급 알킬렌기)

[0073]

[0074]

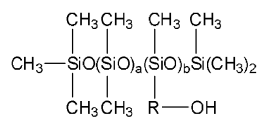
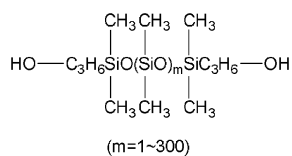
에폭시 변성 폴리실록산 화합물



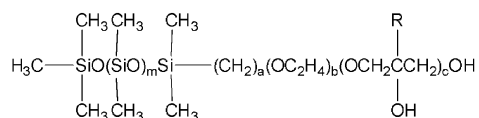
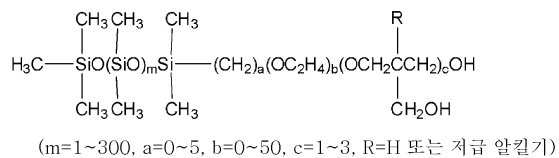
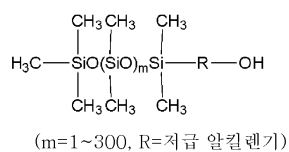
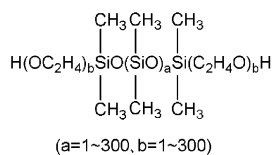
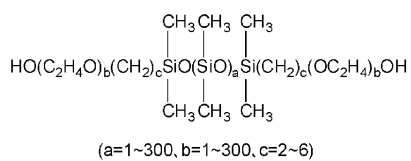
[0075]

[0076]

알콜 변성 폴리실록산 화합물



(a=1~300, b=2~200, R=저급 알킬렌기)

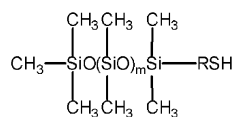
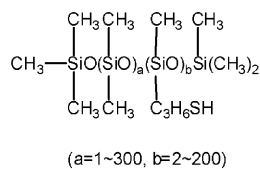


(m=1~300, a=0~5, b=0~50, c=1~3, R=H 또는 저급 알킬기)

[0077]

[0078]

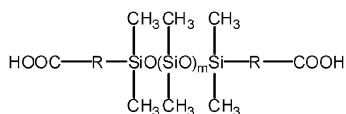
메르캅토 변성 폴리실록산 화합물



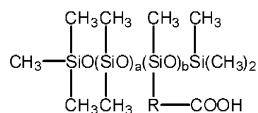
(m=1~300, R=저급 알킬렌기)

[0079]

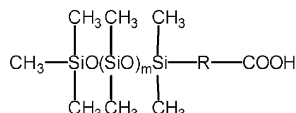
[0080] 카르복실 변성 폴리실록산 화합물



($m=1\sim300$, R=저급 알킬렌기)



($a=1\sim300$, $b=2\sim200$, R=저급 알킬렌기)



($m=1\sim300$, R=저급 알킬렌기)

[0081]

[0082]

이상과 같은 활성 수소 함유기를 갖는 폴리실록산 화합물 중에서는, 특히, 폴리실록산 폴리올 및 폴리실록산 폴리아민이 유용하다. 또한, 열거한 화합물은, 모두 제2의 본 발명에 있어서 사용하는 바람직한 화합물로서, 본 발명은 이들 예시의 화합물로 한정되는 것은 아니다. 따라서, 상술의 예시의 화합물뿐만 아니라, 그 외, 현재 시판되고 있고, 시장으로부터 용이하게 입수할 수 있는 화합물은, 모두 제2의 본 발명에 있어서 사용할 수 있다.

[0083]

전술한 바와 같이, 친수성 세그먼트를 갖는 제2의 친수성 수지의 합성에는, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 친수성 성분으로서 적합한 것으로는, 수산기, 아미노기, 카르복실기 등을 갖는 중량평균분자량이 400 내지 8,000의 범위의 친수성을 갖는 화합물이 바람직하다. 그 바람직한 구체적인 예에 대해서는, 제1의 친수성 수지에 있어서 먼저 설명한 것과 동일하므로, 설명을 생략한다. 또한, 제2의 친수성 수지의 합성시에는, 그 외, 제1의 친수성 수지에 대해 설명한 유기 폴리이소시아네이트나쇄 연장제를 사용할 수 있다.

[0084]

제2의 친수성 수지에 내수성을 부여하기 때문에, 제1의 친수성 수지의 경우와 동일하게, 상기 친수성 성분과 함께, 친수쇄를 갖지 않는 다른 폴리올, 폴리아민, 폴리카르복실산 등을 병용하는 것도 가능하다.

[0085]

이상의 원료 성분을 이용하여 얻어지는, 친수성 세그먼트 및 폴리실록산 세그먼트를 분자쇄 중에 갖는 제2의 친수성 수지는, 중량평균분자량(GPC로 측정한 표준 폴리스티렌 환산)은, 3,000 내지 800,000의 범위가 바람직하다. 더 바람직한 중량평균분자량은 5,000 내지 500,000의 범위이다.

[0086]

제2의 본 발명에 있어서 사용하는데 특히 적합한 제2의 친수성 수지 중의 폴리실록산 세그먼트의 함유량은, 0.1 내지 12질량%의 범위, 특히 0.5 내지 10질량%의 범위가 바람직하다. 폴리실록산 세그먼트의 함유량이 0.1질량% 미만에서는, 본 발명의 목적인 내수성이나 표면의 블로킹 저항성의 발현이 불충분하게 되고, 한편, 12질량%를 초과하면 폴리실록산 세그먼트에 의한 발수성이 강해지고, 흡수 성능을 저하시킴으로 바람직하지 않다.

[0087]

또한, 제2의 본 발명에서 사용하는데 특히 적합한 제2의 친수성 수지의 친수성 세그먼트의 함유량은, 20 내지 80질량%의 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 30 내지 70질량%의 범위이다. 친수성 세그먼트의 함유량이 20질량% 미만에서는, 흡수 성능이 저하한다. 한편, 80질량%를 초과하면 내수성이 떨어지게 되므로 바람직하지 않다.

[0088]

이하에, 제3 또는 제4의 본 발명에 각각 이용하는 각 친수성 수지에 대해 설명하지만, 제3 또는 제4의 본 발명에 있어서는, 전술한 제1 또는 제2의 본 발명과 달리, 방사성 폐액 및/또는 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 세습 뿐만이 아니라, 방사성 요오드 및 방사성 세습을 함께 제거할 수 있다.

[0089]

(제3의 친수성 수지)

[0090]

제3의 본 발명을 특징짓는 친수성 수지(이하, 제3의 친수성 수지로 칭한다)는, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트와, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 것을 특징으로 한다. 제3의 친수성 수지는, 그의 구조 중에, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트와, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 것이면

좋다. 이들의 세그먼트는, 상기 친수성 수지의 합성시에 쇠 연장제를 사용하지 않는 경우에는, 각각 랜덤으로, 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 우레탄 우레아 결합 등으로 결합되어 있다. 상기 친수성 수지의 합성시에 쇠 연장제를 사용하는 경우에는, 상기 결합과 함께, 이들 결합의 사이에 쇠 연장제의 잔기인 단쇄가 존재하는 것이 된다.

[0091] 제3의 본 발명에 있어서의 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법에 이용할 수 있는, 제3의 친수성 수지 조성물(이하, 제3의 친수성 수지 조성물로 칭한다)은, 상기 제3의 친수성 수지와, 감청으로 대표되는 페로시아노화 금속 화합물을 포함하는데, 상기 조성물을 이용하는 것으로, 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께 제거 처리하는 것이 가능해진다. 이러한 처리가 가능하게 된 이유에 대해서, 본 발명자들은 하기와 같이 여겨진다. 우선, 제3의 친수성 수지는, 그의 구조 중의 친수성 세그먼트에 의해 우수한 흡수성을 나타내는데, 이 점에 대해서는 방사성 세슘의 제거를 목적으로 한 제1 혹은 제2의 본 발명을 구성하고 있는 친수성 수지와 동일하고, 이것에 의해서 방사성 세슘의 제거에 대해서 동일한 효과가 얻어진다.

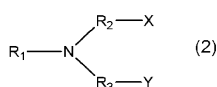
[0092] 제3의 친수성 수지는, 그의 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 제 3 급 아미노기가 더 도입되어 있고, 이것에 의해서, 이온화한 방사성 요오드와의 사이에 이온 결합이 형성되고, 그 결과, 상기 방사성 세슘의 제거에 대한 효과에 더하여, 제3의 친수성 수지 중에 방사성 요오드가 정착된 것으로 생각된다. 그러나, 수분의 존재하에서는 상기과 같은 이온성 결합은 해리하기 쉬운 것으로부터, 일정 시간 경과하면 다시 방사성 요오드는 수지로부터 방출되는 것으로 생각되고, 본 발명자들은, 수지 중에 있어서의 방사성 요오드의 정착 상태를 고정화시킨 상태로 제거하는 것은 어려운 것으로 예상하고 있었다. 그렇지만, 본 발명자들의 검토의 결과, 실제로는, 이온 결합한 방사성 요오드는 장시간 지나도 수지 중에 정착된 그대로인 것을 알 수 있었다. 그 이유는 확실하지 않지만, 본 발명자들은, 하기와 같이 생각한다. 즉, 본 발명에 있어서 이용하는 제3의 친수성 수지에서는, 그 분자 내에 소수성 부분도 존재하고 있고, 상기 수지 중의 제 3 급 아미노기와 방사성 요오드의 사이에 이온 결합이 형성된 후, 이 소수성 부분이, 친수성 부분(친수 세그먼트) 및 상기 이온 결합 부분의 주위를 둘러싸기 때문인 것으로 추측된다. 이러한 이유로부터, 본 발명에서는, 특유의 구조를 갖는 제3의 친수성 수지를 포함하는 제3의 친수성 수지 조성물을 이용하는 것으로, 방사성 요오드가 수지에 고정화될 수 있고, 그 제거를 가능해진 것으로 생각된다.

[0093] 또한, 먼저 제1, 제2의 발명의 설명에서 상세하게 기술한 바와 같이, 친수성 세그먼트를 갖는 친수성 수지와, 감청으로 대표되는 페로시아노화 금속 화합물을 포함하는 제3의 친수성 수지 조성물을 이용하는 것으로, 진술한 방사성 요오드의 제거에 더하여, 방사성 세슘의 제거 처리도 가능하게 하고, 이것에 의해서, 방사성 요오드와 방사성 세슘을 함께 제거 처리하는 것을 달성하였다.

[0094] 제3의 친수성 수지 조성물은, 제3의 친수성 수지를 포함하는데, 상기 친수성 수지는, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트와, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 것을 특징으로 한다. 구체적으로는, 예를 들면, 친수성 세그먼트를 갖고, 또한, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에 제 3 급 아미노기를 갖는, 친수성 폴리우레탄 수지, 친수성 폴리우레아 수지, 및 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 들 수 있다.

[0095] 이러한 것은, 유기 폴리이소시아네이트와, 친수성 성분인 고분자량의 친수성 폴리올 및/또는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어진다. 즉, 제3의 친수성 수지의 구조 중에, 친수성 세그먼트와 제 3 급 아미노기를 도입하기 위해서 사용하는 화합물로는, 분자 중에 적어도 1개의 활성 수소 함유기(반응성 기)를 갖고, 또한, 그 분자쇄 중에 제 3 급 아미노기를 갖는 것을 들 수 있다. 적어도 1개의 활성 수소 함유기를 갖는 화합물로는, 예를 들면, 아미노기, 에폭시기, 수산기, 메르캅토기, 산 할로겐화물기, 카르복실 에스테르기, 산 무수물기 등의 반응성 기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

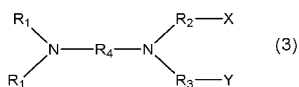
[0096] 상기과 같은 반응성 기를 갖는 제 3 급 아미노기 함유 화합물의 바람직한 예로는, 예를 들면, 하기 일반식(2) 내지 (4)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.



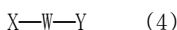
[0097]

[0098] [식(2) 중의, R₁은 탄소수 20 이하의 알킬기, 지환족기(脂環族基), 또는 방향족기(할로젠, 알킬기로 치환되어 있어도 좋다)이며, R₂ 및 R₃은 각각, -O-, -CO-, -COO-, -NHCO-, -S-, -SO-, -SO₂- 등으로 연결되어 있어도 좋

은 저급 알킬렌기이며, X 및 Y는 -OH, -COOH, -NH₂, -NHR₁(R₁은 위에서 정의된 것과 동일하다), -SH 등의 반응성 기이며, X 및 Y는 동일해도 좋고 달라도 좋다. 또한, X 및 Y는 상기 반응성 기로 유도할 수 있는 에폭시기, 알콕시기, 산 할로젠화물기, 산 무수물기, 또는 카르복실 에스테르기라도 좋다.]



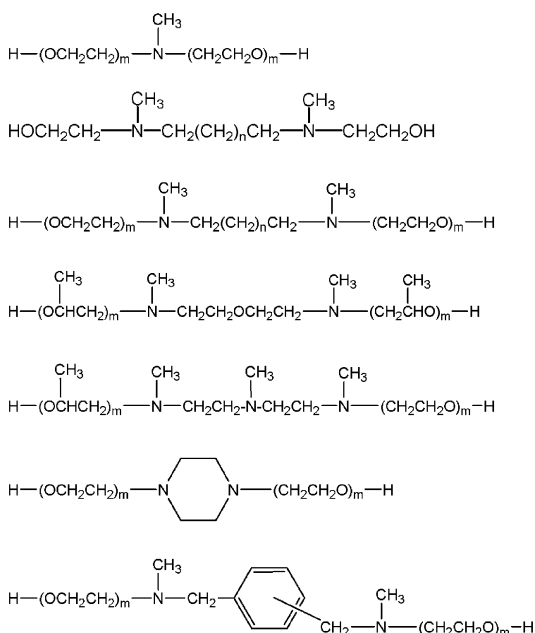
[식(3) 중의, R₁, R₂, R₃, X 및 Y는 상기 식(2)에서 정의된 것과 동일하지만, 단, 2개의 R₁끼리는 링 형상 구조를 형성하는 것이라도 좋다. R₄는 -(CH₂)_n-, (n은 0 내지 20의 정수)이다.]



(식(4) 중의, X 및 Y는 상기 식(2)에서 정의된 것과 동일하고, W는, 질소 함유 복소환, 질소와 산소 함유 복소환, 또는 질소와 유황 함유 복소환을 나타낸다.)

상기 일반식(2), (3) 및 (4)로 나타내지는 화합물의 구체적인 예로는, 이하의 것을 들 수 있다. 예를 들면, N,N-디하이드록시 에틸-메틸 아민, N,N-디하이드록시 에틸-에틸 아민, N,N-디하이드록시 에틸-이소프로필 아민, N,N-디하이드록시 에틸-n-부틸 아민, N,N-디하이드록시 에틸-t-부틸 아민, 메틸 이미노비스프로필 아민, N,N-디하이드록시 에틸 아닐린, N,N-디하이드록시 에틸-m-톨루이딘, N,N-디하이드록시 에틸-p-톨루이딘, N,N-디하이드록시 에틸-m-클로로아닐린, N,N-디하이드록시 에틸 벤질 아민, N,N-디메틸-N',N'-디하이드록시 에틸-1,3-디아미노 프로판, N,N-디에틸-N',N'-디하이드록시 에틸-1,3-디아미노 프로판, N-하이드록시 에틸-피페라진, N,N-디하이드록시 에틸-피페라진, N-하이드록시 에톡시 에틸-피페라진, 1,4-비스아미노 프로필-피페라진, N-아미노 프로필-피페라진, 디피콜린산, 2,3-디아미노피리딘, 2,5-디아미노피리딘, 2,6-디아미노-4-메틸 피리딘, 2,6-디하이드록시 피리딘, 2,6-피리딘-디메탄올, 2-(4-피리딜)-4,6-디하이드록시 피리미딘, 2,6-디아미노트리아진, 2,5-디아미노트리아졸, 2,5-디아미노옥사졸 등을 들 수 있다.

또한, 이들의 제 3 급 아미노 화합물의 에틸렌 옥사이드 부가물이나 프로필렌 옥사이드 부가물 등도 본 발명에 사용할 수 있다. 그 부가물로는, 예를 들면, 하기 구조식으로 나타내지는 화합물을 들 수 있다. 또한, 하기 식 중의 m은 1 내지 60의 정수를, n은 1 내지 6의 정수를 나타낸다.



제3의 친수성 수지의 합성에 이용되는 유기 폴리이소시아네이트로는, 제1의 친수성 수지의 설명에 있어서 먼저 설명한 유기 폴리이소시아네이트를 사용할 수 있다.

또한, 전술한 유기 폴리이소시아네이트와 함께, 본 발명을 특징짓는 친수성 수지의 합성에 이용되는 친수성 성분으로는, 수산기, 아미노기, 카르복실기 등을 갖는 중량평균분자량이 400 내지 8,000의 범위의 친수성을 갖는 화합물이 바람직하다. 그 바람직한 구체적인 예에 대해서는, 제1의 친수성 수지에 있어서 위에서 설명한 것과

동일한 것이므로, 설명을 생략한다.

- [0108] 제3의 친수성 수지에 내수성을 부여하기 때문에, 제1의 친수성 수지의 경우와 동일하게, 상기 친수성 성분과 함께, 친수 성을 갖지 않는 다른 폴리올, 폴리아민, 폴리카르복실산 등을 병용하는 것도 가능하다. 또한, 제3의 친수성 수지의 합성 시에, 필요에 따라 사용되는 쇠 연장제로는, 제1의 친수성 수지에 있어서 전술한 쇠 연장제를 사용할 수 있다.
- [0109] 이상의 원료 성분을 이용하여 얻어지는 친수성 세그먼트와, 제 3 급 아미노기를 분자쇄 중에 갖는 제3의 친수성 수지는, 중량평균분자량(GPC로 측정한 표준 폴리스티렌 환산)은, 3,000 내지 800,000의 범위의 것이 바람직하다. 더 바람직한 중량평균분자량은, 5,000 내지 500,000의 범위이다.
- [0110] 제3의 본 발명의 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법으로 사용한 경우에, 특히 적합한 제3의 친수성 수지로는, 수지 중의 제 3 급 아미노기의 함유량이 0.1 내지 50eq(당량)/kg인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5 내지 20eq/kg이다. 제 3 급 아미노기의 함유량이 0.1eq/kg미만, 즉 분자량 10,000당 1개 이하에서는, 제3의 본 발명의 소기의 목적인 방사성 요오드의 제거성의 발현이 불충분하게 되고, 한편, 제 3 급 아미노기의 함유량이 50eq/kg이상, 즉 분자량 10,000당 500개 이상에서는, 수지 중의 친수성 부분의 감소에 의한 소수성이 강해지고, 흡수 성능이 떨어지게 되므로 바람직하지 않다.
- [0111] 또한, 제3의 본 발명에 사용하는 경우, 특히 적합한 제3의 친수성 수지의 친수성 세그먼트의 함유량은, 20 내지 80질량%의 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 30 내지 70질량%의 범위이다. 친수성 세그먼트의 함유량이 20질량% 미만에서는, 흡수 성능이 떨어지고 방사성 요오드의 제거성이 저하하므로 바람직하지 않다. 한편, 80질량%를 초과하면, 내수성이 떨어지게 되므로 바람직하지 않다.
- [0112] 이하에, 제4의 본 발명에 이용하는 친수성 수지에 대하여 설명한다. 제4의 본 발명에 있어서도, 전술한 제3의 본 발명과 동일하게, 감청으로 대표되는 페로시안화 금속 화합물과 함께, 특유의 구조를 갖는 친수성 수지를 이용하는 것으로, 방사성 폐액 및/또는 방사성 고형물 중에 존재하는 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께 제거할 수 있다. 또한, 제4의 본 발명에 이용하는 친수성 수지는, 먼저 설명한 제2의 친수성 수지와 동일하게, 수지가 충분한 내수 기능을 나타내고, 이것을 이용한 것으로, 제3의 본 발명에 비교하여, 그 실용성이 더 향상된 것이 된다.
- [0113] (제4의 친수성 수지)
- [0114] 제4의 본 발명을 특징짓는 친수성 수지(이하, 제4의 친수성 수지로 칭한다)는, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트와, 구조 중의 주쇄 및/또는 측쇄에, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는 것을 특징으로 한다. 즉, 제4의 친수성 수지는, 그의 구조 중에, 친수성 성분을 구성 단위로 하는 친수성 세그먼트와, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는 것이면 좋다. 이들의 세그먼트는, 제4의 친수성 수지의 합성시에 쇠 연장제를 사용하지 않는 경우에는, 각각 랜덤으로, 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 우레탄 우레아 결합 등으로 결합되어 있다. 제4의 친수성 수지의 합성시에 쇠 연장제를 사용하는 경우에는, 상기 결합과 함께, 이들 결합의 사이에 쇠 연장제의 잔기인 단쇄가 존재하는 것이 된다.
- [0115] 제4의 본 발명에 있어서의 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법에 이용할 수 있는, 제4의 친수성 수지 조성물(이하, 제4의 친수성 수지 조성물로 칭한다)은, 그의 구조 중에, 제3의 친수성 수지와 동일하게, 친수성 세그먼트와 제 3 급 아미노기를 갖는 제4의 친수성 수지와, 감청으로 대표되는 페로시안화 금속 화합물을 포함해서 이루어진다. 이 때문에, 상기 제4의 친수성 수지 조성물을 이용하는 것으로, 제3의 친수성 수지를 포함하는 제3의 친수성 수지 조성물을 이용하는 경우와 동일하게, 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 함께 제거 처리하는 것이 가능하게 된다. 그 상세한 이유에 대해서는, 먼저 설명한 제3의 친수성 수지 조성물의 경우와 동일하기 때문에, 설명을 생략한다.
- [0116] 제4의 친수성 수지는, 상기에 더하여, 그의 구조 중에 폴리실록산 세그먼트를 가질 것을 요구한다. 여기서, 제2의 친수성 수지에 관한 설명에서 한 바와 같이, 수지 분자 중에 도입되는 폴리실록산 세그먼트는, 본래, 소수성(발수성)이지만, 특정 범위의 양의 폴리실록산 세그먼트를 구조 중에 도입시킨 경우, 그 수지는 「환경 응답성」이 있는 것으로 되는 것이 알려져 있다(고분자 논문집, 제48권[제4호], 227(1991)).
- [0117] 제4의 본 발명은, 폴리실록산 세그먼트를 도입하는 것으로 수지에 나타나는 이 「환경 응답성」의 현상을, 방사성 요오드의 제거 처리에 이용한 것이다. 앞에 기술한 바와 같이, 본 발명에서 이용하는 친수성 수지 중에 도입되는 제 3 급 아미노기와, 처리 대상의 방사성 요오드의 사이에 이온 결합이 형성되면, 상기 수지는 친수도가 더 증가하고, 이것에 의해서, 반대로 하기 문제가 생길 우려가 있다. 즉, 제4의 본 발명의 방사성 요오드 및 방

방사성 세슘의 제거방법에서는, 후술하는 바와 같이, 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 고정하여 제거 처리하기 위해서, 예를 들면, 필름 형태 등의 형태로 제4의 친수성 수지를 이용하는 것이 바람직하지만, 이 경우에, 처리하는 방사성 요오드의 양이 다량이면, 수지에 요구되는 내수성에 지장을 초래할 우려가 있다. 이에 비하여, 제4의 본 발명에서는, 사용하는 친수성 수지의 분자 중(구조 중)에, 폴리실록산 세그먼트를 더 도입하는 것에 의해서, 전술한 바와 같은 경우라도, 사용하는 수지가 충분한 내수 기능을 나타내고, 처리가 유효하게 행해지는 수지 구성을 실현시키고 있다. 즉, 제4의 친수성 수지는, 그의 구조 중에 도입한, 친수성 세그먼트에 의한 흡수 성능, 제 3 급 아미노기에 의한 방사성 요오드에 대한 정착 성능에 더하여, 폴리실록산 세그먼트를 도입하는 것에 의해, 상기 수지의 내수성이나 표면의 블로킹 저항 성능(스티킹 저항성)을 실현한 것으로, 방사성 요오드의 제거 처리에 이용하는 경우, 보다 유용한 것이 된다.

[0118] 또한, 제4의 본 발명에서는, 먼저 설명한 제1 내지 제3의 발명에서 설명한 바와 같이, 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물을 포함하는 제4의 친수성 수지 조성물을 이용하는 것으로, 전술한 방사성 요오드의 제거에 더하여, 방사성 세슘의 제거 처리도 가능하게 하고, 이것에 의해서, 방사성 요오드와 방사성 세슘을 함께 처리하는 것을 달성하였다.

[0119] 이어서 전술한 성능을 실현한 제4의 친수성 수지를 형성하기 위한 원료에 대하여 설명한다. 제4의 친수성 수지는, 그의 구조 중에, 친수성 세그먼트와, 제 3 급 아미노기와, 폴리실록산 세그먼트를 갖는 것을 특징으로 한다. 그 때문에, 상기 친수성 수지를 얻기 위해서는, 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리올 또는 적어도 1개의 제 3 급 아미노기를 갖는 폴리아민과, 적어도 1개의 활성 수소 함유기 및 폴리실록산 세그먼트를 동일 분자 내에 갖는 화합물을 원료의 일부로 하는 것이 바람직하다. 제4의 친수성 수지 중에 제 3 급 아미노기를 도입하기 위한 화합물로는, 하기 예시하는 제 3 급 아미노기 함유 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 즉, 분자 중에 적어도 1개의 활성 수소 함유기(이하, 반응성 기로 기재하는 경우가 있다)로서, 예를 들면, 아미노기, 에폭시기, 수산기, 메르캅토기, 산 할로젠화물기, 카르복실 에스테르기, 산 무수물기 등을 갖고, 또한 분자쇄 중에 제 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 이용한다. 상기와 같은 반응성 기를 갖는 제 3 급 아미노기 함유 화합물의 구체적인 것의 바람직한 예로는, 제3의 친수성 수지에 있어서 설명한 것과 동일하므로, 설명을 생략한다.

[0120] 또한, 제4의 친수성 수지는, 그의 구조 중에 폴리실록산 세그먼트를 갖는 것을 특징으로 한다. 제4의 친수성 수지 분자 중에 폴리실록산 세그먼트를 도입하기 위해서 사용 가능한 폴리실록산 화합물로는, 예를 들면, 분자 중에 1개 또는 2개 이상의 반응성 기, 예를 들면, 아미노기, 에폭시기, 수산기, 메르캅토기, 카르복실기 등을 갖는 화합물을 들 수 있다. 상기와 같은 반응성 기를 갖는 폴리실록산 화합물의 바람직한 예로는, 제2의 친수성 수지에 대해 설명한 것과 동일하므로, 설명을 생략한다.

[0121] 이상의 원료 성분을 이용하여 얻어지는 친수성 세그먼트와, 제 3 급 아미노기와, 폴리실록산 세그먼트를 분자쇄 중에 갖는 제4의 친수성 수지는, 그 중량평균분자량(GPC로 측정된 표준 폴리스티렌 환산)이 3,000 내지 800,000의 범위의 것이 바람직하다. 더 바람직한 중량평균분자량은 5,000 내지 500,000의 범위이다.

[0122] 제4의 본 발명의 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법으로 사용하는데 특히 적합한 제4의 친수성 수지 중의 제 3 급 아미노기의 함유량은, 0.1 내지 50eq(당량)/kg의 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5 내지 20eq/kg이다. 제 3 급 아미노기의 함유량이 0.1eq/kg미만, 즉 분자량 10,000당 1개 미만에서는, 제4의 본 발명의 소기의 목적인 방사성 요오드의 제거성의 발현이 불충분하게 되고, 한편, 제 3 급 아미노기의 함유량이 50eq/kg을 초과하여, 즉 분자량 10,000당 500개를 초과하는 경우에는, 수지 중의 친수성 부분의 감소에 의한 소수성이 강해지고, 흡수 성능이 떨어지게 되므로 바람직하지 않다.

[0123] 또한, 제4의 본 발명의 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 제거방법으로 사용하는 경우에, 특히 적합한 제4의 친수성 수지로는, 수지 중의 폴리실록산 세그먼트의 함유량은, 0.1 내지 12질량%의 범위이며, 특히 0.5 내지 10질량%의 범위가 바람직하다. 폴리실록산 세그먼트의 함유량이 0.1질량% 미만에서는, 본 발명의 목적인 내수성이나 표면의 블로킹 저항성의 발현이 불충분하게 되고, 한편, 12질량%를 초과하면, 폴리실록산 세그먼트에 의한 발수성이 강해지고, 흡수 성능을 저하시켜서 방사성 요오드의 흡착성을 저해하므로 바람직하지 않다.

[0124] 또한, 제4의 본 발명에 사용하는 경우, 특히 적합한 제4의 친수성 수지의 친수성 세그먼트의 함유량은, 20 내지 80질량%의 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 30 내지 70질량%의 범위이다. 친수성 세그먼트의 함유량이 20질량% 미만에서는, 흡수 성능이 떨어지고 방사성 요오드의 제거성이 저하한다. 한편, 80질량%를 초과하면, 내수성이 떨어지게 되어 바람직하지 않다.

[0125] [친수성 수지 조성물의 제조 방법]

- [0126] 제1 혹은 제2의 본 발명에 있어서의 방사성 세습의 제거방법, 및, 제3 혹은 제4의 본 발명의 방사성 요오드 및 방사성 세습의 제거방법에 적합한 친수성 수지 조성물은, 전술한 제1 내지 제4의 어느 하나의 친수성 수지에, 감청으로 대표되는 페로시아화 금속 화합물(이하, 감청을 예로 들어서 설명한다)을 분산시키는 것에 의해 얻어진다. 구체적으로는, 전술한 바와 같은 제1 내지 제4의 어느 하나의 친수성 수지에, 감청과 분산 용매를 넣고, 소정의 분산기(分散機)에 의해서 분산 조작을 행하는 것으로 제조할 수 있다. 상기 분산에 사용하는 분산기로는, 통상 안료 분산에 이용하는 분산기이면 문제 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 페인트 컨디셔너(레드 데빌(RED DEVIL)사제), 볼 밀, 펄 밀(이상, 에히리히(EIRICH)사제), 샌드 밀, 비스코 밀, 아트리토 밀, 바스켓 밀, 습식 체트 밀(이상, 지너스(GENUS)사제) 등이 있는데, 분산성과 경제성에 비추어서 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 미디어로는, 글래스 비즈, 지르코니아 비즈, 알루미늄 비즈, 자성 비즈, 스테인리스 비즈 등을 이용할 수 있다.
- [0127] 제1 내지 제4의 어느 발명에 있어서도, 친수성 수지 조성물을 구성하는 친수성 수지와 감청과의 분산 비율은, 상기 친수성 수지 100질량부에 대하여 감청을 1 내지 200질량부의 비율로 배합한 것을 이용한다. 감청이 1질량부 미만에서는, 방사성 세습의 제거가 불충분하게 될 우려가 있고, 200질량부를 초과하면 조성물의 기계 물성이 약하게 됨과 함께, 내수성이 떨어지게 되고, 방사능 오염 수준에서 형상을 유지할 수 없게 될 우려가 있으므로 바람직하지 않다.
- [0128] 제1 혹은 제2의 본 발명의 방사성 세습의 제거방법, 제3 혹은 제4의 본 발명의 방사성 요오드 및 방사성 세습의 제거방법을 실시하기에 있어서는, 전술한 구성으로 이루어지는 제1 내지 제4의 어느 하나의 친수성 수지 조성물을 하기와 같은 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 친수성 수지 조성물의 용액을, 이형지(離型紙)나 이형 필름 등에, 건조 후의 두께가 5 내지 100 μm , 바람직하게는 10 내지 50 μm 가 되도록 도포하고, 건조 로에서 건조시키고 나서 얻어지는 필름 형태로 한 것을 들 수 있다. 이 경우에는, 사용시에 이형지·필름 등으로부터 박리하고, 방사성 세습의 제거 필름으로서 사용한다. 또한, 그 외, 각종 기재(基材)에, 먼저 설명한 원료로부터 얻어지는 수지 용액을 도포 또는 함침(含浸)하여 사용해도 좋다. 이 경우의 기재로는, 금속, 글래스, 목재, 섬유, 각종 플라스틱 등을 사용할 수 있다.
- [0129] 상기와 같이 하여 얻어진, 제1 혹은 제2의 친수성 수지 조성물제의 필름 또는 각종 기재에 도포한 시트를, 방사성 폐액이나, 방사성 고형물을 미리 물로 제염(除染)한 폐액 등에 침지하는 것에 의해, 이들의 액중에 존재하는 방사성 세습을 제거할 수 있다. 또한, 방사능으로 오염된 고형물 등에 대해서는, 제1 혹은 제2의 본 발명의 친수성 수지 조성물제의 필름이나 시트로 고형물 등을 덮는 것에 의해서, 방사성 세습의 확산을 막을 수 있다. 전술한 바와 같이, 특히, 제2의 친수성 수지 조성물 수지를 이용하는 경우에는, 필름 등의 내수성이나 표면의 블로킹 저항 성능(스티킹 저항성)을 실현할 수 있으므로, 방사성 요오드의 제거에, 보다 유용하다.
- [0130] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진, 제3 혹은 제4의 친수성 수지 조성물제의 필름 또는 각종 기재에 도포한 시트를, 방사성 폐액이나, 방사성 고형물을 미리 물로 제염한 폐액 등에 침지하는 것에 의해, 방사성 요오드 및 방사성 세습의 양쪽 모두를 선택적으로 제거할 수 있다. 또한, 방사능으로 오염된 고형물 등에 대해서는, 제3 혹은 제4의 친수성 수지 조성물제의 필름이나 시트로 덮는 것에 의해서, 방사성 요오드 및 방사성 세습의 확산을 막을 수 있다.
- [0131] 제1 혹은 제2의 친수성 수지 조성물제의 필름이나 시트는 물에는 녹지 않기 때문에, 제염 후에, 용이하게 그 폐액으로부터 꺼낼 수 있다. 이와 같이 하는 것으로, 방사성 세습을 제거하는데, 특별한 설비도 전력도 필요로 하지 않으며 간단하고 또한 저비용으로 제염할 수 있다. 또한, 흡수된 수분을 건조시키고, 제1의 친수성 수지 조성물제 필름의 경우에는 100 내지 170℃, 제2의 친수성 수지 조성물제 필름의 경우에는 120 내지 220℃로 가열하면, 수지가 연화하여 체적의 수축이 일어나므로, 방사성 폐기물의 용적 축소화의 효과도 기대할 수 있다.
- [0132] 또한, 제3 혹은 제4의 친수성 수지 조성물제의 필름이나 시트는 물에는 녹지 않기 때문에, 제염 후에, 용이하게 그 폐액으로부터 꺼낼 수 있다. 이와 같이 하는 것으로, 방사성 요오드 및 방사성 세습의 양쪽 모두를 제거하는데, 특별한 설비도 전력도 필요로 하지 않으며 간단하고 또한 저비용으로 제염할 수 있다. 또한, 흡수된 수분을 건조시키고, 100 내지 170℃로 가열하면, 수지가 연화하여 체적의 수축이 일어나므로, 방사성 폐기물의 용적 축소화의 효과도 기대할 수 있다.
- [0133] [실시예]
- [0134] 이어서 구체적인 제조예, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 각 예에 있어서의 「부」 및 「%」는 특별히 언급되지 않는 한 질량

기준이다.

[0135] [제1의 본 발명 및 제2의 본 발명에 관한 실시예 및 비교예]

[0136] [제조예 1-1](제1의 친수성 수지인 친수성 폴리우레탄 수지의 합성)

[0137] 교반기, 온도계, 가스 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응 용기를 질소 치환하고, 폴리에틸렌 글리콜(분자량 2,040) 150부, 1,4-부탄 디올 20부를, 150부의 메틸에틸 케톤(이하, MEK로 줄여서 기재)과 200부의 디메틸 포름아미드(이하, DMF로 줄여서 기재)와의 혼합 용제 중에 용해하고, 60℃에서 잘 교반하였다. 그리고, 교반하면서, 77부의 수소 첨가 MDI를 50부의 MEK에 용해한 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 7시간 반응시킨 후, 60부의 MEK를 가하고, 제1의 본 발명의 실시예에서 사용하는 친수성 수지 용액을 얻었다. 이 수지 용액은, 고형분 35%이며 280dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터 형성한 친수성 수지 필름은, 파단 강도 32.5MPa, 파단 신도(伸度)가 450%이며, 열연화 온도는 115℃, 중량평균분자량은 78,000이었다.

[0138] [제조예 1-2](제1의 친수성 수지인 친수성 폴리우레아 수지의 합성)

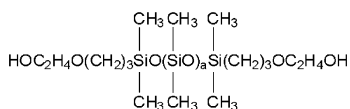
[0139] 제조예 1-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기에, 폴리에틸렌 옥사이드 디아민(헌츠만(HUNTSMAN)사제 「제파민 ED」(상품명); 분자량 2,000) 150부 및 1,4-디아미노 부탄 18부를, DMF 250부에 용해시켰다. 그리고, 내부 온도 20 내지 30℃에서 잘 교반하면서, 73부의 수소 첨가 MDI를 100부의 DMF에 용해한 용액을 서서히 적하하여 반응시켰다. 적하 종료후, 점차 내부 온도를 상승시키고, 50℃에 도달한 시점에서 6시간 더 반응시킨 후, 97부의 DMF를 가하고, 제1의 본 발명의 실시예에서 사용하는 친수성 수지 용액을 얻었다. 이 수지 용액은 고형분 35%이며, 210dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터 형성한 친수성 수지 필름은, 파단 강도가 18.3MPa, 파단 신도가 310%이며, 열연화 온도는 145℃, 중량평균분자량은 67,000이었다.

[0140] [제조예 1-3](제1의 친수성 수지인 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지의 합성)

[0141] 제조예 1-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기에, 폴리에틸렌 옥사이드 디아민(헌츠만사제 「제파민 ED」(상품명); 분자량 2,000) 150부, 에틸렌 글리콜 15부를, DMF 250부에 용해시켰다. 그리고, 내부 온도 20 내지 30℃에서 잘 교반하면서, 83부의 수소 첨가 MDI를 100부의 MEK에 용해한 용액을, 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시킨 후, MEK 110부를 가하고, 제1의 본 발명의 실시예에서 사용하는 친수성 수지 용액을 얻었다. 이 수지 용액은, 고형분 35%이며, 250dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터 형성한 친수성 수지 필름은, 파단 강도가 14.7MPa, 파단 신도가 450%이며, 열연화 온도는 121℃, 중량평균분자량은 71,000이었다.

[0142] [제조예 2-1](제2의 친수성 수지인 폴리실록산 세그먼트를 갖는 친수성 폴리우레탄 수지의 합성)

[0143] 교반기, 온도계, 가스 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응 용기를 질소 치환하고, 상기 용기 내에서, 하기 구조의 폴리디메틸 실록산 폴리올(분자량 3,200) 8부, 폴리에틸렌 글리콜(분자량 2,040) 142부, 에틸렌 글리콜 8부를, 150부의 MEK와 140부의 DMF와의 혼합 용제에 용해시켰다. 그리고, 60℃에서 잘 교반하면서, 52부의 수소 첨가 MDI를 50부의 MEK에 용해한 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시킨 후, 50부의 MEK를 가하고, 제2의 본 발명에서 규정하는 구조를 갖는 친수성 폴리우레탄 수지 용액을 얻었다.



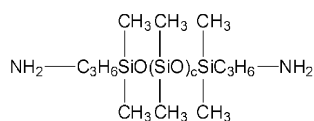
[0144] (a는 분자량이 3,200이 되는 정수)

[0145] 위에서 얻은 수지 용액은, 고형분 35%이며 410dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 용액으로부터 형성한 친수성 수지 필름은, 파단 강도 24.5MPa, 파단 신도가 450%이며, 열연화 온도는 105℃였다.

[0146] [제조예 2-2](제2의 친수성 수지인 폴리실록산 세그먼트를 갖는 친수성 폴리우레아 수지의 합성)

[0147] 제조예 2-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기 중에, 하기 구조의 폴리디메틸 실록산 디아민(분자량 3,880) 5부, 폴리에틸렌 옥사이드 디아민(「제파민 ED」(상품명), 헌츠만사제; 분자량 2,000) 145부, 프로필렌 디아민 8부를, 디메틸 포름아미드 180부에 용해시켰다. 그리고, 내부 온도를 10 내지 20℃에서 잘 교반하면서, 47부의 수소 첨가 MDI를 100부의 DMF에 용해한 용액을 서서히 적하하여 반응시켰다. 적하 종료후, 점차 내부 온도를 상승시키고, 50℃에 도달한 시점에서 6시간 더 반응시킨 후, 100부의 DMF를 가하고, 제2의 본 발명에서 규정하는

구조를 갖는 친수성 폴리우레아 수지 용액을 얻었다.



(c는 분자량이 3,880이 되는 정수)

위에서 얻은 수지 용액은, 고형분 35%이며, 250dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터 형성한 필름은, 파단 강도가 27.6MPa, 파단 신도가 310%이며, 열연화 온도는 145℃였다.

[제조예 2-3](제2의 친수성 수지인 폴리실록산 세그먼트를 갖는 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지의 합성)

제조예 2-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기 중에, 제조예 2-2에서 사용한 폴리디메틸 실록산 디아민(분자량 3,880) 5부, 폴리에틸렌 글리콜(분자량 2,040) 145부 및 1,3-부틸렌 글리콜 8부를, 74부의 톨루엔 및 197부의 MEK 혼합 용제에 용해시켰다. 그리고, 60℃에서 잘 교반하면서, 42부의 수소 첨가 MDI를 100부의 MEK에 용해시킨 것을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시키고, 제2의 본 발명에서 규정하는 구조를 갖는 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지 용액을 얻었다. 위에서 얻은 수지 용액은, 고형분 35%이며 200dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터 형성한 필름의 파단 강도는 14.7MPa, 파단 신도는 450%이며, 열연화 온도는 90℃였다.

[제조예 4a](제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 비교예에서 사용하는 비친수성 폴리우레탄 수지의 합성)

제조예 1-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기를 질소 치환하고, 평균 분자량 약 2,000의 폴리부틸렌 아디페이트 150부와 1,4-부탄 디올 15부를, 250부의 DMF중에 용해시켰다. 그리고, 60℃에서 잘 교반하면서, 62부의 수소 첨가 MDI를 100부의 MEK에 용해시킨 것을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시킨 후, MEK 71부를 가하고, 제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 비교예에서 사용하는 비친수성 수지 용액을 얻었다. 이 수지 용액은, 고형분 35%이며, 320dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 용액으로부터 얻어진 비친수성 수지 필름은, 파단 강도 45MPa이며 파단 신도 480%를 갖고, 열연화 온도는 110℃, 중량평균분자량은 82,000이었다.

[제조예 5a](제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 비교예에서 사용하는 비친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지의 합성)

제조예 1-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기를 질소 치환하고, 평균 분자량 약 2,000의 폴리부틸렌 아디페이트 150부, 헥사메틸렌 디아민 18부를, DMF 200부에 용해시켰다. 그리고, 내부 온도 20 내지 30℃에서 잘 교반하면서, 60부의 수소 첨가 MDI를 100부의 MEK에 용해한 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시킨 후, MEK 123부를 가하고, 제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 비교예에서 사용하는 비친수성 수지 용액을 얻었다. 이 수지 용액은, 고형분 35%이며, 250dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터 형성한 친수성 수지 필름은, 파단 강도가 14.7MPa, 파단 신도가 450%이며, 열연화 온도는 121℃, 중량평균 분자량은 68,000이었다.

표 1에, 전술한 각 제조예에서 얻어진 각각의 수지에 대해서, 특성, 중량평균분자량, 폴리실록산 세그먼트 함유량을 정리하여 나타내었다.

[표 1]

각 제조예에서 얻은 각 수지의 특성

	친수성/비친수성	중량평균분자량	폴리실록산 세그먼트 함유량 (%)
제조예1-1	친수성	78,000	함유하지 않음
제조예1-2	친수성	67,000	함유하지 않음
제조예1-3	친수성	71,000	함유하지 않음
제조예2-1	친수성	86,000	3.6
제조예2-2	친수성	71,000	2.3
제조예2-3	친수성	65,000	2.4
제조예4a	비친수성	82,000	함유하지 않음
제조예5a	비친수성	68,000	함유하지 않음

<실시예 1-1 내지 1-3, 실시예 2-1 내지 2-3, 비교예 1 내지 2>

[0161] 상기 제조예에서 얻은 각 수지 용액과 감청(밀로리 블루(색 이름); 다이니치세이카공업(大日精化工業)(주)제)을 표 2-1, 2-2에 나타난 각 배합(질량 기준으로 표시)으로 이용하여, 고밀도 알루미나 볼(3.5g/ml)을 사용하여 볼 밀로 24시간 분산 처리하였다. 그리고, 분산 후의 내용물을, 폴리에스테르 수지체의 100 그물 체(mash sieve)를 통해서 꺼내어, 각 수지 용액과 감청을 포함하는 액상의 각 수지 조성물을 얻었다. 표 2-1에는, 제1의 본 발명에 대한 실시예 및 비교예의 수지 조성물을 정리하여 나타내고, 표 2-2에는, 제2의 본 발명에 대한 실시예 및 비교예의 수지 조성물을 정리하여 나타내었다.

[0162] [표 2-1]

[0163] 제1의 본 발명에 대한 실시예 및 비교예의 수지 조성물의 조제[질량부]

	실시예 1-1	실시예 1-2	실시예 1-3	비교예 1a	비교예 2a
제조예1-1수지용액	100				
제조예1-2수지용액		100			
제조예1-3수지용액			100		
제조예4a수지용액				100	
제조예5a수지용액					100
감청	15	20	25	15	25
용제 (MEK/DMF=7/3)	85	100	115	85	115

[0164]

[0165] [표 2-2]

[0166] 제2의 본 발명에 대한 실시예 및 비교예의 수지 조성물의 조제[질량부]

	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	비교예 1a	비교예 2a
제조예2-1수지용액	100				
제조예2-2수지용액		100			
제조예2-3수지용액			100		
제조예4a수지용액				100	
제조예5a수지용액					100
감청	15	20	25	15	25
용제 (MEK/DMF=7/3)	85	100	115	85	115

[0167]

[0168] [제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 평가]

[0169] 위에서 얻은 제2의 본 발명에 의해서 제공되는 수지 조성물의 유용성을 조사하기 위하여, 제2의 본 발명의 실시예 및 비교예의 각 수지 조성물을 이용하여, 하기 시험을 행하였다. 표 2-2에 나타난 조성의 각 수지 조성물을 각각 이형지 상에 도포하고, 110℃에서 3분 가열 건조하여 용제를 휘발시키고, 약 20 μm의 두께의 수지 필름을 각각 형성하였다. 이와 같이 하여 얻은 제2의 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-3 및 비교예 1a, 2a의 각 수지 조성물로 형성한 각 수지 필름을 이용하고, 이하의 항목을 평가하였다.

[0170] <수지 필름의 블로킹 저항성(스티킹 저항성)>

[0171] 각 수지 조성물로 형성한 실시예 2-1 내지 2-3 및 비교예 1a, 2a의 각 수지 필름에 대해서, 각각 필름면끼리를 중첩하여 맞춘 후, 0.29MPa의 하중을 걸고, 40℃에서 1일 방치한, 그 후, 중첩한 필름끼리의 블로킹성을 눈으로 보아 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 그리고, 얻어진 결과를 표 3에 정리하여 나타내었다.

[0172] ○: 블로킹성 없음

[0173] △: 약간 블로킹성 있음

[0174] ×: 블로킹성 있음

[0175] <수지 필름의 내수성>

[0176] 실시예 2-1 내지 2-3 및 비교예 1a, 2a의 각 수지 조성물로 형성한 각 수지 필름을, 두께 20 μm, 세로 5cm×가로 1cm의 형상으로 자르고, 25℃의 수중에 12시간 침지하고, 침지 필름의 세로 방향의 팽창 계수를 측정하여, 내수성을 평가하였다. 또한, 팽창 계수(팽창률)는, 이하의 방법으로 산출하고, 팽창 계수가 200% 이하인 경우를 ○으로 하고, 200% 초과인 경우를 ×로 하여 내수성을 평가하였다. 얻어진 결과를 표 3에 정리하여 나타내었다.

[0177] 팽창 계수(%) = (시험 후의 세로의 길이/원래 세로의 길이)×100

[0178] [표 3]

[0179] 평가 결과(블로킹 저항성 및 내수성)

	블로킹 저항성	내수성 (팽창계수 (%))
실시예2-1	○	○ (141)
실시예2-2	○	○ (154)
실시예2-3	○	○ (163)
비교예1a	×	○ (105)
비교예2a	×	○ (103)

[0180]

[0181] <세습 제거에 대한 평가>

[0182] 위에서 얻은 제1의 본 발명 및 제2의 본 발명에 의해서 제공되는 각 수지 조성물에 대해서, 그 세습 제거 기능을 하기와 같이 하여 조사하였다. 제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 실시예 및 비교예의 각 수지 조성물을 이용하여, 각 수지 조성물을 각각 이형지 상에 도포하고, 110℃에서 3분 가열 건조하여 용제를 휘발시키고, 약 20 μm의 두께의 수지 필름을 각각 형성하였다. 이와 같이 하여 얻은 제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 실시예 및 비교예의 각 수지 필름을 이용하고, 하기 방법으로, 세습 이온의 제거에 대한 효과를 평가하였다.

[0183] (평가 시험용 세습 용액의 제작)

[0184] 평가 시험용의 세습 용액은, 이온 교환 처리한 순수에 염화 세습을, 세습 이온 농도가 100mg/L(100 ppm)이 되도록 용해하여 조정하였다. 또한, 세습 이온을 제거할 수 있으면, 당연히 방사성 세습을 제거할 수 있다.

[0185] (제1의 본 발명의 실시예 1-1의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0186] 실시예 1-1의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름 20g을, 먼저 평가 시험용으로 조제한 이온 농도 100 ppm의 세습 용액 100 ml 중에 침지하고(25℃), 경과 시간마다, 용액 중의 세습 이온 농도를 이온 크로마토그래프(토소주식회사(東ソー株式会社)제; IC2001)로 측정하였다. 표 4 중에 경과 시간마다의 용액 중에 있어서의 세습 이온의 제거율을 함께 기재하였다. 또한, 얻어진 경시 변화의 결과를, 도 1에 나타내었다.

[0187] (제1의 본 발명의 실시예 1-2, 1-3의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0188] 실시예 1-2 또는 실시예 1-3의 친수성 수지 조성물로 제조한 각 수지 필름 20g을 각각 이용한 것 외에는, 실시예 1-1과 동일하게 하여, 경과 시간마다 용액 중의 세습 이온 농도를 측정하였다. 얻어진 결과를 먼저 설명한 실시예 1-1의 경우와 동일하게 하여, 표 4와 도 1에 나타내었다.

[0189] [표 4]

[0190] 제1의 본 발명의 실시예 1-1 내지 1-3의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	실시예1-1		실시예1-2		실시예1-3	
	세습 이온 농도 (ppm)	세습 이온 제거율 (%)	세습 이온 농도 (ppm)	세습 이온 제거율 (%)	세습 이온 농도 (ppm)	세습 이온 제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-	100.0	-
1	62.5	34.8	41.8	58.2	35.3	64.7
5	30.1	69.9	17.5	82.5	10.8	89.2
15	21.5	78.5	11.6	88.4	6.8	93.2
24	16.8	83.2	7.3	92.7	5.2	94.8

[0191]

[0192] (제2의 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-3의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0193] 실시예 2-1 내지 2-3의 각 친수성 수지 조성물 필름 20g을, 각각 상기 세습 용액 100 ml 중에 침지시켜서(25℃), 경과 시간마다, 용액 중의 세습 이온 농도를 이온 크로마토그래프(토소주식회사제; IC2001)로 측정하였다. 그리고, 용액 중의 세습 이온의 제거율을 구하였다. 결과를 표 5와 도 2에 나타내었다.

[0194] [표 5]

[0195] 제2의 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-3의 수치 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	실시예2-1		실시예2-2		실시예2-3	
	세습 이온 농도 (ppm)	세습 이온 제거율 (%)	세습 이온 농도 (ppm)	세습 이온 제거율 (%)	세습 이온 농도 (ppm)	세습 이온 제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-	100.0	-
1	67.7	32.3	43.1	56.9	36.5	63.5
5	31.6	68.4	18.7	81.3	11.2	88.8
15	22.1	77.9	12.5	87.5	7.7	92.3
24	17.3	82.7	8.0	92.0	6.5	93.5

[0196]

[0197] (제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 비교예 1a, 2a의 수치 조성물에 대한 평가 결과)

[0198] 비교예 1a 또는 2a의 비친수성 수치 조성물로 제조한 각 수치 필름 20g을 각각 이용한 것 외에는, 실시예 1-1과 동일하게 하여, 경과 시간마다 용액 중의 세습 이온 농도를 측정하였다. 얻어진 결과를 먼저 설명한 실시예 1-1의 경우와 동일하게 하여, 표 6과 도 3에 나타내었다. 이들의 결과로부터 명백한 바와 같이, 제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 실시예에 있어서의 세습 이온의 제거 성능의 우수성이 확인되었다.

[0199]

[표 6]

[0200]

비교예 1a 내지 2a의 수치 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	비교예1a		비교예2a	
	세습 이온 농도 (ppm)	세습 이온 제거율 (%)	세습 이온 농도 (ppm)	세습 이온 제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	99.5	0.5	99.0	1.0
5	98.3	1.7	97.7	2.3
15	97.1	2.9	96.8	3.2
24	96.8	3.2	95.3	4.7

[0201]

[0202] [제3의 본 발명 및 제4의 본 발명에 관한 실시예 및 비교예]

[0203]

[제조예 3-1](제3의 친수성 수치인 제 3 급 아미노기 함유-친수성 폴리우레탄 수지의 합성)

[0204]

교반기, 온도계, 가스 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응 용기를 질소 치환하고, 폴리에틸렌 글리콜(분자량 2,040) 150부, N-메틸 디에탄올 아민 20부, 디에틸렌 글리콜 5부를, 200부의 MEK와 150부의 DMF와의 혼합 용제 중에 용해하고, 60℃에서 잘 교반하였다. 그리고, 교반하면서, 74부의 수소 첨가 MDI를 112부의 MEK에 용해한 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시키고, 제3의 본 발명에서 규정하는 친수성 수치 용액을 얻었다. 이 수치 용액은, 고형분 35%이며, 530dPa · s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 용액으로부터 형성한 친수성 수치 필름은, 파단 강도 24.5MPa, 파단 신도가 450%이며, 열연화 온도는 115℃였다.

[0205]

[제조예 3-2](제3의 친수성 수치인 제 3 급 아미노기 함유-친수성 폴리우레아 수지의 합성)

[0206]

제조예 3-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기에, 폴리에틸렌 옥사이드 디아민(현즈만사제 「제파민 ED」(상품명); 분자량 2,000) 150부, 메틸 이미노비스 프로필 아민 30부 및 1,4-디아미노 부탄 4부를, DMF 200부에 용해하고, 내부 온도 20 내지 30℃에서 잘 교반하였다. 그리고, 교반하면서, 83부의 수소 첨가 MDI를 100부의 DMF에 용해한 용액을 서서히 적하하여, 반응시켰다. 적하 종료후, 점차 내부 온도를 상승시키고, 50℃에 도달한 시점에서 6시간 더 반응시킨 후, 195부의 DMF를 가하고, 제3의 본 발명에서 규정하는 친수성 수치 용액을 얻었다. 이 수치 용액은, 고형분 35%이며, 230dPa · s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수치 용액으로부터 형성한 친수성 수치 필름은, 파단 강도가 27.6MPa, 파단 신도가 310%이며, 열연화 온도는 145℃였다.

[0207]

[제조예 3-3](제3의 친수성 수치인 제 3 급 아미노기 함유-친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지의 합성)

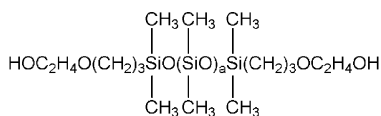
[0208]

제조예 3-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기에, 폴리에틸렌 옥사이드 디아민(현즈만사제 「제파민 ED」(상품명); 분자량 2,000) 150부, N,N-디메틸-N',N'-디하이드록시 에틸-1,3-디아미노 프로판 30부 및 트리에틸렌 글리콜 6부를, DMF 140부에 용해시켰다. 그리고, 내부 온도 20 내지 30℃에서 잘 교반하면서, 70부의 수소 첨가 MDI를 200부의 MEK에 용해한 용액을, 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시킨 후, MEK 135부를 가하고, 제3의 본 발명에서 규정한 친수성 수치 용액을 얻었다. 이 수치 용액은, 고형분 35%이며, 280dPa · s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수치 용액으로부터 형성한 친수성 수치 필름은, 파단 강도가 14.7MPa,

파단 신도가 450%이며, 열연화 온도는 107℃였다.

[0209] [제조예 4-1](제4의 친수성 수지인 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는 친수성 폴리우레탄 수지의 합성)

[0210] 교반기, 온도계, 가스 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응 용기를 질소 치환하고, 상기 용기 내에서, 하기 구조의 폴리디메틸 실록산 폴리올(분자량 3,200) 8부, 폴리에틸렌 글리콜(분자량 2,040) 142부, N-메틸 디에탄올 아민 20부 및 디에틸렌 글리콜 5부를, 100부의 MEK와 200부의 DMF와의 혼합 용제에 용해시켰다. 그리고, 60℃에서 잘 교반하면서, 73부의 수소 첨가 MDI를 100부의 MEK에 용해한 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시킨 후, 60부의 MEK를 가하고, 제4의 본 발명에서 규정하는 구조를 갖는 친수성 폴리우레탄 수지 용액을 얻었다.

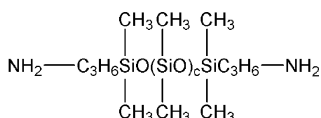


[0211] (a는 분자량이 3,200이 되는 정수)

[0212] 위에서 얻은 수지 용액은, 고형분 35%이며 330dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 용액으로부터 형성한 친수성 수지 필름은, 파단 강도 20.5MPa, 파단 신도가 400%이며, 열연화 온도는 103℃였다.

[0213] [제조예 4-2](제4의 친수성 수지인 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는 친수성 폴리우레아 수지의 합성)

[0214] 제조예 4-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기 중에, 하기 구조의 폴리디메틸 실록산 디아민(분자량 3,880) 5부, 폴리에틸렌 옥사이드 디아민(「제파민 ED」(상품명), 헨즈만사제; 분자량 2,000) 145부, 메틸 이미노비스프로필 아민 25부 및 1,4-디아미노 부탄 5부를, DMF 250부에 용해하고, 내부 온도를 20 내지 30℃에서 잘 교반하였다. 그리고, 교반하면서, 75부의 수소 첨가 MDI를 100부의 DMF에 용해한 용액을 서서히 적하하여 반응시켰다. 적하 종료후, 점차 내부 온도를 상승시키고, 50℃에 도달한 시점에서 6시간 더 반응시킨 후, 124부의 DMF를 가하고, 제4의 본 발명에서 규정하는 구조의 친수성 폴리우레아 수지 용액을 얻었다.

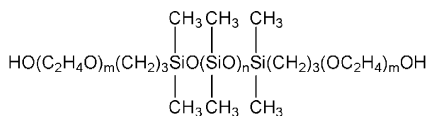


[0215] (c는 분자량이 3,880이 되는 정수)

[0216] 위에서 얻은 수지 용액은, 고형분 35%이며, 315dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터 형성한 친수성 수지 필름은, 파단 강도가 31.3MPa, 파단 신도가 370%이며, 열연화 온도는 147℃였다.

[0217] [제조예 4-3](제4의 친수성 수지인 제 3 급 아미노기와 폴리실록산 세그먼트를 갖는 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지의 합성)

[0218] 제조예 4-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기 중에, 하기 구조의 에틸렌 옥사이드 부가형 폴리디메틸 실록산(분자량 4,500) 5부, 폴리에틸렌 옥사이드 디아민(「제파민 ED」(상품명), 헨즈만사제; 분자량 2,000) 145부, 및 N,N-디메틸-N',N'-디하이드록시 에틸-1,3-디아미노 프로판 30부 및 1,4-디아미노 부탄 5부를, MEK 150부와 150부의 DMF와의 혼합 용제 중에 용해하고, 내부 온도를 20 내지 30℃에서 잘 교반하였다. 그리고, 교반하면서, 72부의 수소 첨가 MDI를 100부의 MEK에 용해한 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료후 80℃에서 6시간 반응시키고, 반응 종료후, MEK 75부를 가하고, 제4의 본 발명에서 규정하는 구조를 갖는 친수성 폴리우레탄 폴리우레아 수지 용액을 얻었다.



[0219] (m,n은 분자량이 4,500이 되는 정수)

[0220] 위에서 얻은 수지 용액은, 고형분 35%이며, 390dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터

터 형성한 친수성 수지 필름은, 파단 강도가 22.7MPa, 파단 신도가 450%이며, 열연화 온도는 127℃였다.

[0221] [제조예 4b](제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 비교예에서 사용하는 제 3 급 아미노기도 폴리실록산 세그먼트도 함유하지 않는 비친수성 폴리우레탄 수지의 합성)

[0222] 제조예 3-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기를 질소 치환하고, 평균 분자량 약 2,000의 폴리부틸렌 아디페이트 150부와 1,4-부탄 디올 15부를, 250부의 DMF중에 용해시켰다. 그리고, 60℃에서 잘 교반하면서, 62부의 수소 첨가 MDI를 171부의 DMF에 용해시킨 것을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시키고, 비교예에서 사용하는 수지 용액을 얻었다. 이 수지 용액은, 고형분 35%이며, 3.2MPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 이 수지 용액으로부터 얻어진 비친수성 수지 필름은, 파단 강도 45MPa, 파단 신도 480%를 갖고, 열연화 온도는 110℃였다.

[0223] [제조예 5b](제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 비교예에서 사용하는 제 3 급 아미노기 함유-비친수성 폴리우레탄 수지의 합성)

[0224] 제조예 3-1에서 사용한 것과 동일한 반응 용기를 질소 치환하고, 평균 분자량 약 2,000의 폴리부틸렌 아디페이트 150부, N-메틸 디에탄올 아민 20부, 디에틸렌 글리콜 5부를, 200부의 MEK와 150부의 DMF와의 혼합 용제 중에 용해시켰다. 그리고, 60℃에서 잘 교반하면서, 74부의 수소 첨가 MDI를 112부의 MEK에 용해한 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료후, 80℃에서 6시간 반응시켜서 비교예에서 이용하는 수지 용액을 얻었다. 이 수지 용액은, 고형분 35%이며, 510dPa·s(25℃)의 점도를 갖고 있었다. 또한, 이 수지 용액으로부터 형성한 비친수성 수지 필름은, 파단 강도 23.5MPa, 파단 신도가 470%이며, 열연화 온도는 110℃였다.

[0225] 표 7-1에, 전술한 제조예 3-1 내지 3-3에서 얻어진 제3의 본 발명의 실시예에서 사용하는 각 수지와, 제조예 4b, 5b에서 얻어진 제3의 본 발명의 비교예에서 사용하는 각 수지에 대해서, 그 특성을 정리하여 나타내었다. 구체적으로는, 특성으로서, 친수성의 평가, 그 중량평균분자량, 및 분자량 1,000 당의 제 3 급 아미노기의 함유량(당량)을 나타내었다.

[0226] [표 7-1]

[0227] 제3의 본 발명에 관한 각 제조예에서 얻은 각 수지의 특성

	친수성/비친수성	중량평균분자량	제3급 아미노기 당량 (eq/kg)
제조예3-1	친수성	87,000	0.67
제조예3-2	친수성	63,000	0.76
제조예3-3	친수성	69,000	1.23
제조예4b	비친수성	72,000	함유하지 않음
제조예5b	비친수성	84,000	0.68

[0228] 표 7-2에, 전술한 제조예 4-1 내지 4-3에서 얻어진 제4의 본 발명의 실시예에서 사용하는 각 수지와, 제조예 4b, 5b에서 얻어진 제4의 본 발명의 비교예에서 사용하는 각 수지에 대해서, 그 특성을 정리하여 나타내었다. 구체적으로는, 친수성의 평가, 그 중량평균분자량, 및 분자량 1,000 당의 제 3 급 아미노기의 함유량(당량)을 나타내었다.

[0230] [표 7-2]

[0231] 제4의 본 발명에 관한 각 제조예에서 얻은 각 수지의 특성

	친수성/비친수성	중량평균분자량	제3급 아미노기 당량 (eq/kg)	폴리실록산 세그먼트 함유량 (%)
제조예4-1	친수성	75,000	0.66	3.2
제조예4-2	친수성	71,000	0.75	2.0
제조예4-3	친수성	77,000	1.22	1.2
제조예4b	비친수성	72,000	함유하지 않음	함유하지 않음
제조예5b	비친수성	84,000	0.68	함유하지 않음

[0232] <제3의 본 발명의 실시예 3-1 내지 3-3, 비교예 1b 내지 2b>

[0234] 전술한 제조예 3-1 내지 3-3, 4b, 5b에서 얻은 각 수지 용액과, 감청(밀로리 블루(색 이름); 다이니치세이카공업(주)제)을, 표 8-1에 나타난 각 배합으로, 고밀도 알루미나 볼(3.5g/ml)을 사용하여 볼 밀로 24시간 분산하였다. 그리고, 분산 후의 내용물을, 폴리에스테르 수지제의 100 그물 체를 통해서 꺼내고, 수지 용액과 감청을 포

합하는 액상의 각 수지 조성물을 얻었다.

[표 8-1]

제3의 본 발명에 대한 실시예 및 비교예의 수지 조성물의 조제[질량부]

	실시예 3-1	실시예 3-2	실시예 3-3	비교예 1b	비교예 2b
제조예3-1수지용액	100				
제조예3-2수지용액		100			
제조예3-3수지용액			100		
제조예4b수지용액				100	
제조예5b수지용액					100
감청	15	20	25	15	25
용제 (MEK/DMF=7/3)	85	100	115	85	115

<제4의 본 발명의 실시예 4-1 내지 4-3, 비교예 1b 내지 2b>

전술한 제조예 4-1 내지 4-3, 4b, 5b에서 얻은 각 수지 용액과 감청(밀로리 블루(색 이름); 다이니치세이카공업(주)제)을, 8-2에 나타난 각 배합으로, 고밀도 알루미늄 불(3.5g/ml)을 사용하여 불 밀로 24시간 분산하였다. 그리고, 분산 후의 내용물을, 폴리에스테르 수지제의 100 그물 체를 통해서 꺼내고, 수지 용액과 감청을 포함하는 액상의 각 수지 조성물을 얻었다.

[표 8-2]

제4의 본 발명에 대한 실시예 및 비교예의 수지 조성물의 조제[질량부]

	실시예 4-1	실시예 4-2	실시예 4-3	비교예 1b	비교예 2b
제조예4-1수지용액	100				
제조예4-2수지용액		100			
제조예4-3수지용액			100		
제조예4b수지용액				100	
제조예5b수지용액					100
감청	15	20	25	15	25
용제 (MEK/DMF=7/3)	85	100	115	85	115

[제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 평가]

위에서 얻은 제4의 본 발명에 의해서 제공되는 수지 조성물의 유용성을 조사하기 위하여, 제4의 본 발명의 실시예 및 비교예의 각 수지 조성물을 이용하여, 하기 시험을 행하였다. 표 8-2에 나타난 조성의 각 수지 조성물을 각각 이형지 상에 도포하고, 110℃에서 3분 가열 건조하여 용제를 휘발시키고, 약 20 μ m의 두께의 수지 필름을 각각 형성하였다. 이와 같이 하여 얻은 제4의 본 발명의 실시예 4-1 내지 4-3 및 비교예 1b, 2b의 각 수지 조성물로 형성한 각 수지 필름을 이용하여 이하의 항목을 평가하였다.

<블로킹 저항성(스티킹 저항성)>

각 수지 조성물로 형성한 실시예 4-1 내지 4-3 및 비교예 1b, 2b의 각 수지 필름에 대해서, 각각 필름면끼리를 중첩하여 맞춘 후, 0.29MPa의 하중을 걸고, 40℃에서 1일 방치한, 그 후, 중첩한 필름끼리의 블로킹성을 눈으로 보아 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 그리고, 얻어진 결과를 표 9에 정리하여 나타내었다.

○: 블로킹성 없음

△: 약간 블로킹성 있음

×: 블로킹성 있음

<내수성>

실시예 4-1 내지 4-3 및 비교예 1b, 2b의 각 수지 조성물로 형성한 각 수지 필름을, 두께 20 μ m, 세로 5cm×가로 1cm의 형상으로 자르고, 25℃의 수중에 12시간 침지하고, 침지 시험 후에 있어서의 필름의 세로의 길이를 측정하고, 침지 필름의 세로 방향의 팽창 계수(%)를 측정하고, 하기 식을 이용하여 산출하였다. 그리고, 얻어진 팽창 계수가 200% 이하의 필름을 ○으로 평가하고, 200%를 초과하는 필름을 ×로 하여 내수성을 평가하였다. 결

과를 표 9에 나타내었다.

팽창 계수(%) = (시험 후의 세로의 길이/시험 전의 세로의 길이)×100

[표 9]

평가 결과(블로킹 저항성 및 내수성)

	블로킹 저항성	내수성 (팽창계수 (%))
실시예4-1	○	○ (131)
실시예4-2	○	○ (140)
실시예4-3	○	○ (153)
비교예1b	×	○ (105)
비교예2b	△	○ (103)

<요오드 이온 및 세슘 이온 제거에 대한 효과>

위에서 얻은 제3의 본 발명 및 제4의 본 발명에 의해서 제공되는 각 수지 조성물에 대해서, 그 요오드 이온 및 세슘 이온의 제거 기능을 하기와 같이 하여 조사하였다. 제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 실시예 및 비교예의 각 수지 조성물을 이용하여, 각 수지 조성물을 각각 이형지 상에 도포하고, 110℃에서 3분 가열 건조하여 용제를 휘발시키고, 약 20 μm의 두께의 수지 필름을 각각 형성하였다. 이와 같이 하여 얻은 제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 실시예 및 비교예의 각 수지 필름을 이용하고, 하기 방법으로, 요오드 이온 및 세슘 이온의 제거에 대한 효과를 평가하였다.

(평가 시험용의 요오드 용액 및 세슘 용액의 제작)

평가 시험용의 요오드 용액은, 이온 교환 처리한 순수에 요오드화 칼륨을, 요오드 이온 농도가 200mg/L(200 ppm)가 되도록 용해하여 조제하였다. 또한, 평가 시험용의 세슘 용액은, 이온 교환 처리한 순수에 염화 세슘을, 세슘 이온 농도가 200mg/L(200 ppm)가 되도록 용해하여 조제하였다. 또한, 요오드 이온 및 세슘 이온을 제거할 수 있으면, 당연히, 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 제거할 수 있다.

(제3의 본 발명의 실시예 3-1의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

실시예 3-1의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름 20g을, 먼저 평가 시험용으로 조제한 요오드 용액 50 ml와 세슘 용액 50 ml의 혼합 용액 중에 침지하고(25℃), 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도를 이온 크로마토그래프(토소주식회사제; IC2001)로 측정하였다. 측정 결과를 표 10에 나타냈는데, 표 10에 나타난 바와 같이, 경과 시간마다, 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도가 함께 감소하는 것이 확인되었다. 표 10 중에 경과 시간마다의 용액 중의 이들의 이온 제거율을 함께 기재하였다. 또한, 그 결과를, 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[표 10]

제3의 본 발명의 실시예 3-1의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	요오드 이온		세슘 이온	
	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	55.3	44.7	60.2	39.8
5	25.1	74.9	27.6	72.4
15	15.3	84.7	19.2	80.8
24	11.1	88.9	15.1	84.9

(제3의 본 발명의 실시예 3-2의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

실시예 3-2의 친수성 수지 조성물로 제조한 수지 필름 20g을 이용한 것 외에는, 실시예 3-1의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름을 이용한 것과 동일하게 하고, 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도를 측정하였다. 얻어진 결과를, 먼저 설명한 실시예 3-1의 경우와 동일하게, 표 11과 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[표 11]

[0268] 제3의 본 발명의 실시예 3-2의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	요오드 이온		세슘 이온	
	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	51.5	48.5	51.2	48.8
5	20.7	79.3	20.8	79.2
15	11.7	88.3	13.3	86.7
24	9.4	90.6	10.8	89.2

[0269]
[0270] (제3의 본 발명의 실시예 3-3의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0271] 실시예 3-3의 친수성 수지 조성물로 제조한 수지 필름 20g을 이용한 것 외에는, 실시예 3-1의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름을 이용한 것과 동일하게 하고, 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도를 측정하였다. 얻어진 결과를, 먼저 설명한 실시예 3-1의 경우와 동일하게, 표 12와 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0272] [표 12]

[0273] 제3의 본 발명의 실시예 3-3의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	요오드 이온		세슘 이온	
	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	48.3	51.7	40.2	59.8
5	17.8	82.2	12.3	87.7
15	9.7	90.3	8.1	91.9
24	6.8	93.2	7.8	92.2

[0274]
[0275] (제4의 본 발명의 실시예 4-1의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0276] 실시예 4-1의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름 20g을, 먼저 평가 시험용으로 조제한 요오드 용액 50 ml와 세슘 용액 50 ml의 혼합 용액 중에 침지하고(25℃), 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도를 이온 크로마토그래프(토소주식회사제; IC2001)로 측정하였다. 결과를 표 13에 나타냈는데, 표 13에 나타낸 바와 같이, 경과 시간마다, 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도가 함께 감소하는 것을 확인하였다. 표 13 중에, 경과 시간마다의 용액 중의 이들의 이온 제거율을 함께 기재하였다. 또한, 그 결과로도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0277] [표 13]

[0278] 제4의 본 발명의 실시예 4-1의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	요오드 이온		세슘 이온	
	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	68.5	31.5	62.7	37.3
5	38.1	61.9	30.1	69.9
15	23.2	76.8	21.8	78.2
24	19.8	80.2	16.8	83.2

[0279]
[0280] (제4의 본 발명의 실시예 4-2의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0281] 실시예 4-2의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름 20g을 이용한 것 외에는, 실시예 4-1의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름을 이용한 것과 동일하게 하여, 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도를 측정하였다. 얻어진 결과는, 먼저 설명한 실시예 1의 경우와 동일하게, 표 14와 도 6 및 도 7에 나타내었다. 그 결과, 실시예 4-2의 친수성 수지 조성물을 이용하는 경우에도, 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도가 함께 감소하는 것을 확인하였다.

[0282] [표 14]

[0283] 제4의 본 발명의 실시예 4-2의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	요오드 이온		세슘 이온	
	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	60.0	40.0	53.1	46.9
5	30.5	69.5	21.9	78.1
15	16.3	83.7	15.2	84.8
24	14.8	85.2	11.8	88.2

[0284]

[0285] (제4의 본 발명의 실시예 4-3의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0286] 실시예 4-3의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름 20g을 이용한 것 외에는, 실시예 4-1의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름을 이용한 것과 동일하게 하여, 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도를 측정하였다. 얻어진 결과는, 먼저 설명한 실시예 1의 경우와 동일하게, 표 15와 도 6 및 도 7에 나타내었다. 그 결과, 실시예 4-3의 친수성 수지 조성물을 이용하는 경우에도, 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도가 함께 감소하는 것을 확인하였다.

[0287] [표 15]

[0288] 제4의 본 발명의 실시예 4-3의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	요오드 이온		세슘 이온	
	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	52.7	47.3	41.9	58.1
5	22.5	77.5	13.1	86.9
15	12.8	87.2	9.0	91.0
24	10.3	89.7	7.2	92.8

[0289]

[0290] (제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 비교예 1b의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0291] 비교예 1b의 비친수성 수지 조성물로 제조한 수지 필름 20g을 이용한 것 외에는, 실시예의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름을 이용한 것과 동일하게 하고, 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도를 측정하였다. 얻어진 결과를, 먼저 설명한 실시예의 경우와 동일하게, 표 16과 도 8 및 도 9에 나타내었다. 이들의 결과로부터 명백한 바와 같이, 제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 실시예에 있어서의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온의 제거 성능의 우수성이 확인되었다.

[0292] [표 16]

[0293] 비교예 1b의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	요오드 이온		세슘 이온	
	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	98.2	1.8	99.1	0.9
5	98.5	1.5	98.7	1.3
15	97.6	2.4	98.5	1.5
24	97.1	2.9	98.4	1.6

[0294]

[0295] (제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 비교예 2b의 수지 조성물에 대한 평가 결과)

[0296] 비교예 2b의 비친수성 수지 조성물로 제조한 수지 필름 20g을 이용한 것 외에는, 실시예의 친수성 수지 조성물을 이용하여 제조한 수지 필름을 이용한 것과 동일하게 하고, 경과 시간마다 용액 중의 요오드 이온 농도 및 세슘 이온 농도를 측정하였다. 얻어진 결과를, 먼저 설명한 실시예의 경우와 동일하게, 표 17과 도 8 및 도 9에 나타내었다. 이들의 결과로부터 명백한 바와 같이, 제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 실시예에 있어서의 요오

트 이온 농도 및 세슘 이온의 제거 성능의 우위성이 확인되었다.

[표 17]

비교예 2b의 수지 조성물 필름을 이용하는 경우의 평가 결과

침지 시간 (Hr)	요오드 이온		세슘 이온	
	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)	액중의 농도 (ppm)	제거율 (%)
0	100.0	-	100.0	-
1	97.1	2.9	98.9	1.1
5	95.3	4.7	98.1	1.9
15	94.7	5.3	97.8	2.2
24	93.8	6.2	97.1	2.9

산업상의 이용가능성

제1의 본 발명 및 제2의 본 발명의 활용예로는, 액 및/또는 고형물 중의 방사성 세슘을, 간단하고 또한 저비용으로 처리할 수 있고, 또한 전력 등의 에너지원을 필요로 하지 않으며 제거 처리할 수 있기 때문에, 이 새로운 방사성 세슘의 제거방법을 실시하는 것으로, 최근, 문제가 되고 있는 액중 또는 고형물 중에 존재하고 있는 방사성 물질을, 간편하게, 경제적으로 제거하는 것이 가능하게 되므로, 그 이용이 기대된다.

특히, 제1의 본 발명의 기술에서는, 친수성 세그먼트를 갖는 제1의 친수성 수지와, 감청으로 대표되는 페로시아나화 금속 화합물을 포함하는 제1의 친수성 수지 조성물에, 제거한 방사성 세슘을 신속하게 흡수하여 안정적으로 고정화시킬 수 있고, 또한, 그 주성분이 수지 조성물인 것으로부터, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화하는 것도 가능하므로, 방사성 물질의 제거 처리 후에 생기는 방사성 폐기물이 대량이 된다는 문제도 경감할 수 있어서, 그 실용 가치는 극히 높고, 그 이용이 기대된다.

또한, 제2의 본 발명에서는, 전술한 제1의 본 발명에 의해서 얻어지는 효과에 더하여, 친수성 세그먼트를 갖는 제2의 친수성 수지의 구조 중에, 폴리실록산 세그먼트를 도입하는 것으로, 상기 폴리실록산 세그먼트의 존재에 의해 초래되는 내수성이나 표면의 블로킹 저항성(스티킹 저항성)을 실현하는 것이 가능해지므로, 이 점으로부터도 그 이용이 기대된다.

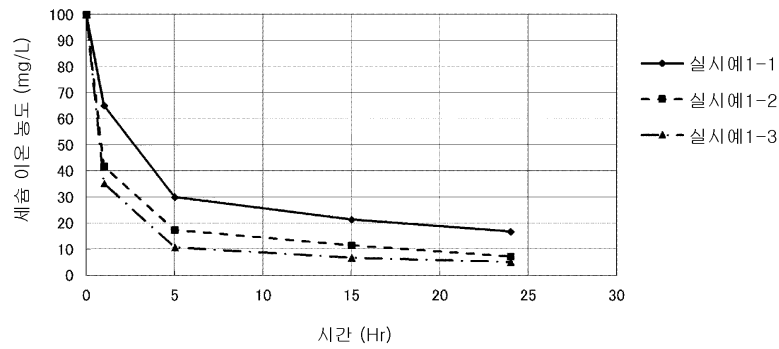
제3의 본 발명 및 제4의 본 발명의 활용예로는, 방사성 폐액 및/또는 방사성 고형물 중의 방사성 요오드 및 방사성 세슘을, 간단하고 또한 저비용으로, 또한 전력 등의 에너지원을 필요로 하지 않으면서 제거할 수 있기 때문에, 이 새로운 방사성 요오드 및 방사성 세슘의 동시 제거방법을 실시하는 것으로, 최근, 문제가 되고 있는 폐액 중 또는 고형물 중에 혼재하고 있는 방사성 물질을, 간편하게, 경제적으로 제거하는 것이 가능하게 되므로, 그 실용 가치는 극히 높다.

특히, 제3의 본 발명의 기술에서는, 특유의 구조를 갖는 제3의 친수성 수지와 감청을 포함하는 제3의 친수성 수지 조성물에, 제거한 방사성 요오드 및 방사성 세슘을 흡수하여 안정적으로 고정화시킬 수 있고, 또한, 그 주성분이 수지 조성물인 것으로부터, 필요에 따라 방사성 폐기물의 용적 축소화하는 것도 가능하므로, 방사성 물질의 제거 처리 후에 생기는 대량의 방사성 폐기물에 있어서의 문제도 경감할 수 있어서, 그 이용이 기대된다.

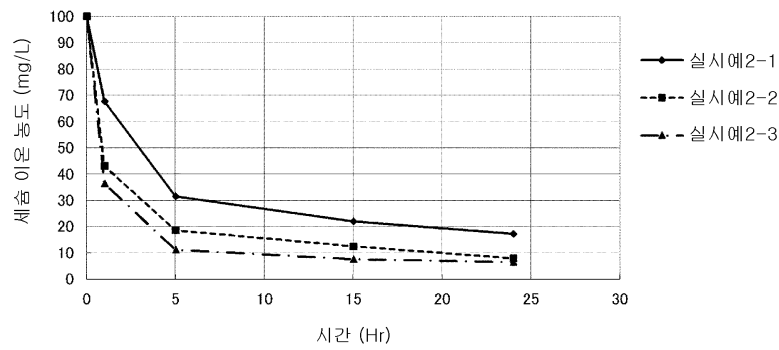
또한, 제4의 본 발명에서는, 전술한 제3의 본 발명에 의해서 얻어지는 효과에 더하여, 그의 구조 중에, 친수성 세그먼트와 방사성 요오드와 이온 결합하는 제 3 급 아미노기에 더하여, 폴리실록산 세그먼트를 더 도입한 제4의 친수성 수지를 포함하는 제4의 친수성 수지 조성물을 사용하는 것으로, 상기 폴리실록산 세그먼트의 존재에 의해 초래되는 내수성이나 수지 표면의 블로킹 저항성(스티킹 저항성)을 실현하고, 필름 등을 사용하여 제거 처리를 행하는 경우의 실용성을 높일 수 있으므로, 방사성 물질의 제거 처리 후에 생기는 방사성 폐기물에 있어서의 문제도 경감할 수 있어서, 그 이용이 기대된다.

도면

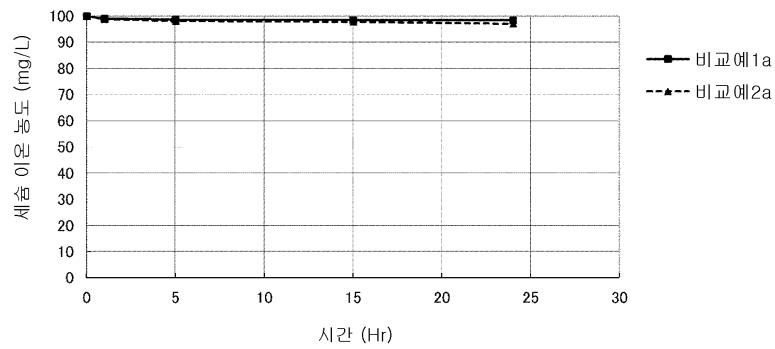
도면1



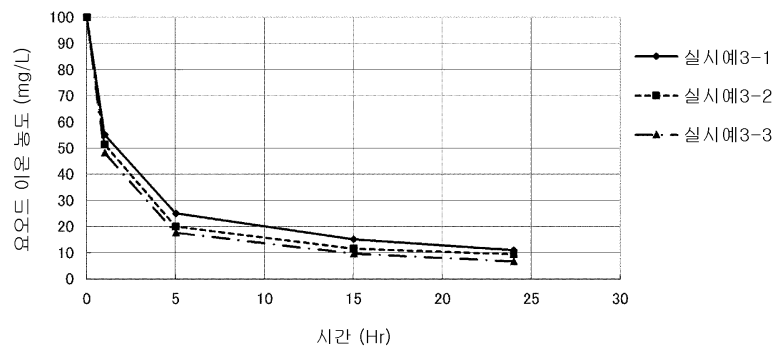
도면2



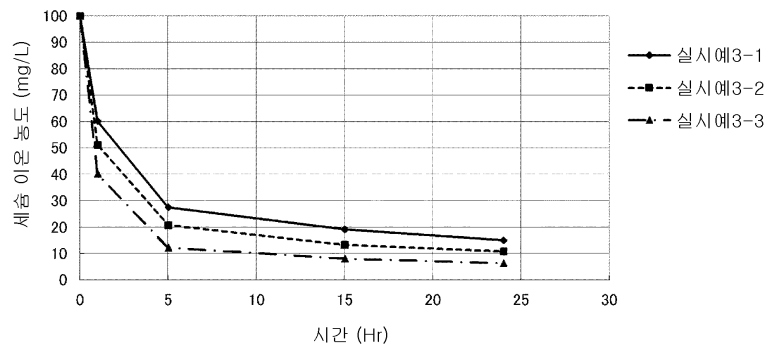
도면3



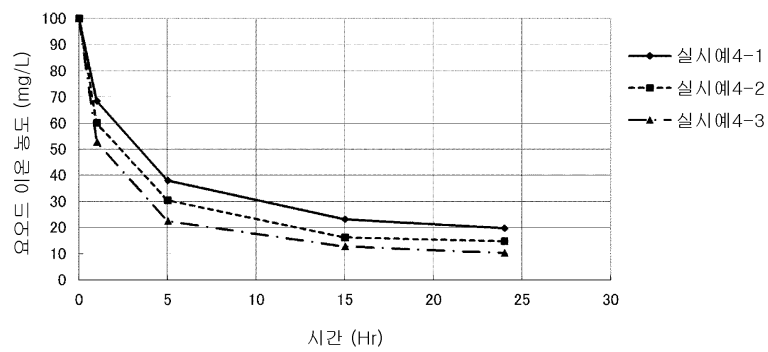
도면4



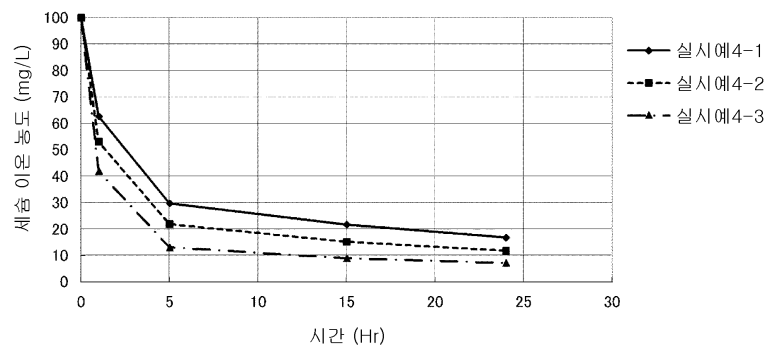
도면5



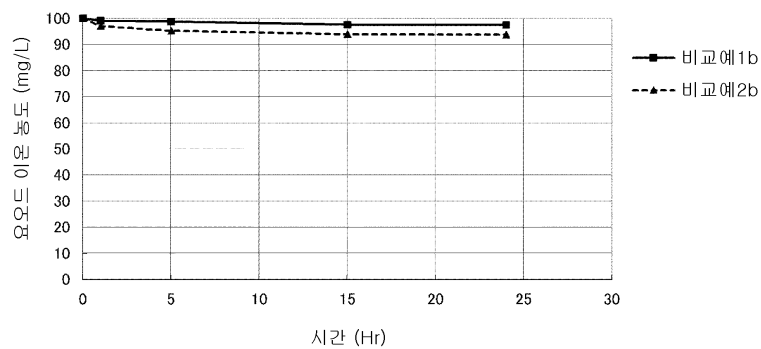
도면6



도면7



도면8



도면9

