(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
19 juin 2003 (19.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/050822 A2

(51) Classification internationale des brevets[7] : G21F 1/10

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/04255

(22) Date de dépôt international :
10 décembre 2002 (10.12.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/16036 12 décembre 2001 (12.12.2001) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **COGEMA LOGISTICS** [FR/FR]; 1, rue des Hérons, F-78182 Montigny le Bretonneux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **VALIERE, Martine** [FR/FR]; 54, rue Charles Lorilleux, F-92800 Puteaux (FR).

(74) Mandataire : **LENOIR, Sophie**; c/o Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 03/050822 A2

(54) Title: MATERIAL FOR NEUTRON SHIELDING AND FOR MAINTAINING SUB-CRITICALITY BASED ON VINYLESTER RESIN

(54) Titre : MATERIAU DE BLINDAGE NEUTRONIQUE ET DE MAINTIEN DE LA SOUS-CRITICITE A BASE DE RESINE VINYLESTER

(57) Abstract: The invention concerns a composite material for neutron shielding and maintaining sub-criticality comprising a matrix based on vinylester resin and an inorganic filler capable of slowing down and absorbing the neutrons. The vinylester resin can be an epoxy methacrylate resin and the inorganic filler may comprise a zinc borate and an alumina hydrate or magnesium hydroxide.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau composite de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité comprenant une matrice à base de résine vinylester et une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons. La résine vinylester peut être une résine époxyméthacrylate et la charge inorganique peut comprendre un borate de zinc et un hydrate d'alumine ou de l'hydroxyde de magnésium.

MATERIAU DE BLINDAGE NEUTRONIQUE ET DE MAINTIEN DE LA SOUS-CRITICITE A BASE DE RESINE VINYLESTER

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention a pour objet un matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité. De tels matériaux sont utiles dans l'énergie nucléaire pour protéger les opérateurs des rayonnements neutroniques émis par des produits radioactifs et pour éviter l'emballement de la réaction en chaîne de formation des neutrons, plus particulièrement lorsque ces produits contiennent des matières fissiles.

Ils sont utilisables en particulier comme écran neutronique dans des emballages de transport et/ou de stockage de produits radioactifs, par exemple d'assemblages de combustibles nucléaires.

Pour le blindage neutronique, il est nécessaire de ralentir les neutrons et donc d'utiliser des matériaux fortement hydrogénés en y ajoutant un composé au bore pour assurer la capture des neutrons.

Pour le maintien de la sous-criticité, il est nécessaire d'avoir une forte teneur en absorbeur de neutrons tel que le bore, pour éviter l'emballement de la réaction en chaîne de formation des neutrons.

De plus, il est nécessaire que ces matériaux présentent une autoextinguibilité.

Etat de la technique antérieure

Des matériaux de blindage neutronique obtenus à partir d'un mélange d'un matériau inorganique de haute

densité et d'une résine thermodurcissable ont été décrits dans EP-A-0 628 968 [1]. Dans ce document, la résine thermodurcissable peut être une résine polyester insaturée et les charges inorganiques peuvent être des métaux lourds ou des composés de ceux-ci.

Le document GB-A-1 049 890 [2] décrit des articles moulés ou des revêtements absorbant les neutrons comprenant au moins 0,3% en poids de bore obtenus à partir d'un mélange copolymérisable d'un polyester insaturé et d'un monomère insaturé dans lequel soit le composant acide du polyester est dérivé en partie d'acide borique, soit le monomère polymérisable est en partie un ester d'acide borique.

Le document JP-A-55 119099 [3] décrit des matériaux de protection contre les neutrons également à base de résine polyester insaturé. Un tel matériau a une densité en atomes d'hydrogène de $6,1.10^{22}$ atomes d'hydrogène par cm^3, mais il ne comporte pas d'absorbeur de neutrons. Aussi, il ne permet pas d'assurer le maintien de la sous-criticité d'un emballage de transport de combustible nucléaire.

Ces matériaux à base de résine polyester insaturé ont l'inconvénient de présenter une résistance au vieillissement thermique médiocre.

Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour objet un matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité qui présente une résistance à la corrosion meilleure que celle des matériaux à base de polyester insaturé.

Selon l'invention, le matériau composite de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité comprend une matrice à base de résine vinylester et une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.

Selon l'invention, la résine vinylester peut être de différents types. En général, on utilise des résines obtenues par addition d'un acide carboxylique sur une résine époxyde.

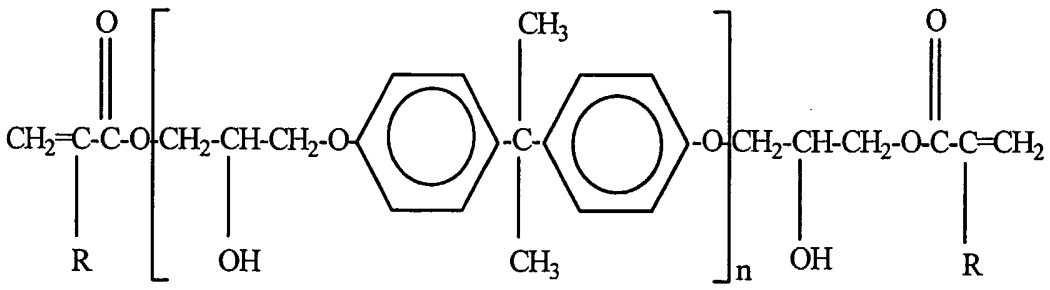
Les résines époxydes utilisées ont un motif macromoléculaire de deux types possibles :

- bisphénol A, et
- novolaque.

L'acide carboxylique peut être en particulier l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. De préférence, on utilise l'acide méthacrylique.

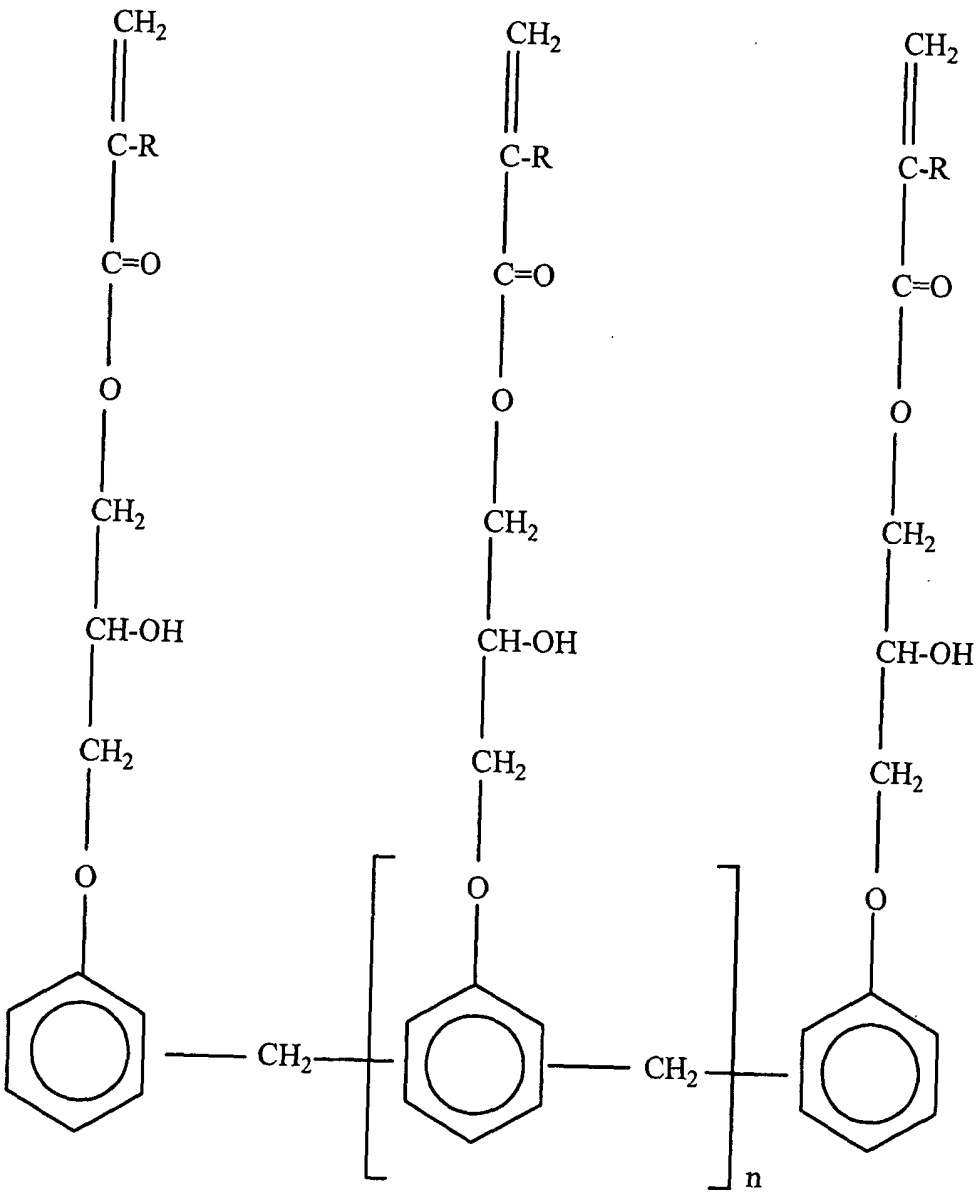
Ainsi, la résine vinylester est de préférence choisie dans le groupe constitué des résines époxyacrylates, des résines époxyméthacrylates, des résines de type bisphénol A, des résines de type novolaque et des résines à base de bisphénol A halogénées.

Les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates de type bisphénol A peuvent répondre à la formule :



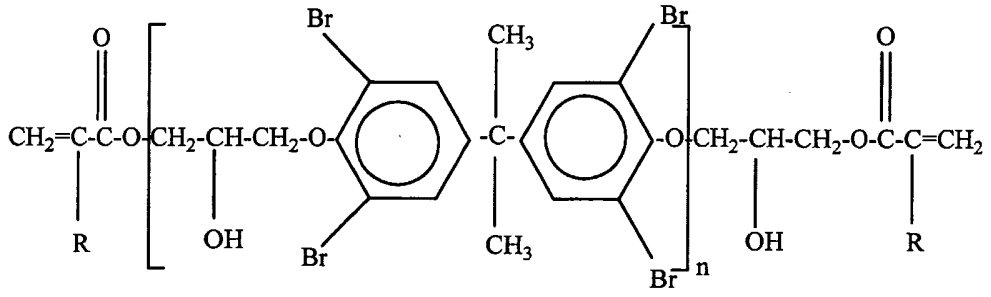
dans laquelle R représente H ou CH_3.

Les résines vinylesters de type novolaque peuvent répondre à la formule :



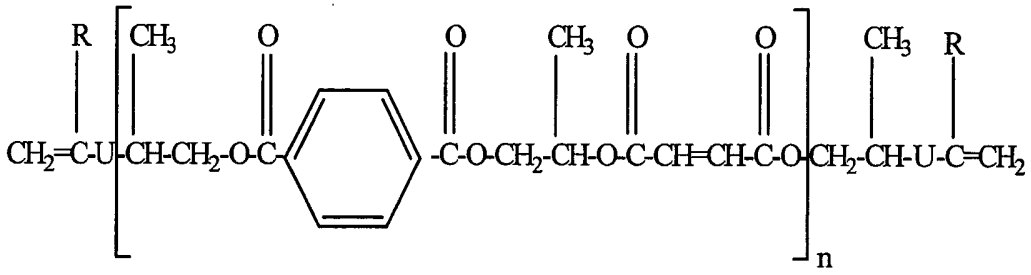
dans laquelle R représente H ou CH_3.

On peut aussi utiliser selon l'invention des résines vinylesters à base de bisphénol A halogénées répondant par exemple à la formule :



dans laquelle R est tel que défini ci-dessus.

On peut encore utiliser dans l'invention des résines vinylesters non-époxy, obtenues à partir de polyester isophtalique et d'uréthanne, répondant par exemple à la formule :



dans laquelle R est tel que défini ci-dessus et U représente un groupe uréthanne.

Grâce au choix de ces résines vinylesters, le matériau composite de l'invention présente les avantages suivants.

La concentration atomique en hydrogène des résines vinylesters étant plus élevée que celle des polyesters insaturés, on obtient un meilleur ralentissement des neutrons.

Ces résines présentent une excellente stabilité thermique et une très bonne résistance à la corrosion, ce qui est avantageux pour des matériaux de blindage neutronique ou de maintien de la sous-criticité qui ont des températures d'utilisation souvent élevées.

Le matériau est facile à réaliser car la résine vinylester peut être coulée directement dans le moule qui constituera l'emballage de transport ou de stockage de produits radioactifs.

La perte de masse des matériaux de blindage réalisées avec ces résines vinylesters est faible à température élevée.

Dans le matériau de l'invention, les résines vinylesters ont été transformées en un matériau thermodurci par réaction avec un monomère copolymérisable tel que le styrène et les dérivés de styrène comme le méthylstyrène et le divinylbenzène, le vinyltoluène, le méthacrylate de méthyle et les dérivés allyliques comme le phtalate de diallyle.

Selon l'invention, le matériau comprend aussi une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons, par exemple des métaux, des composés de métaux, du bore, des composés de bore.

Selon l'invention, cette charge inorganique peut comprendre en particulier au moins un composé inorganique de bore et au moins un composé inorganique hydrogéné.

Les composés de bore susceptibles d'être utilisés appartiennent au groupe comprenant l'acide borique H_3BO_3, la colémanite $Ca_2O_{14}B_6H_{10}$, les borates de zinc

$Zn_2O_{14,5}H_7B_6$, $Zn_4O_8B_2H_2$ et $Zn_2O_{11}B_6$, le carbure de bore B_4C, le nitrure de bore BN et l'oxyde de bore B_2O_3.

De préférence, le matériau composite de l'invention comprend au moins un composé de bore choisi parmi le borate de zinc $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ et le carbure de bore B_4C.

Les composés inorganiques hydrogénés susceptibles d'être utilisés appartiennent de préférence au groupe des hydrates d'alumine et de l'hydroxyde de magnésium.

Le matériau de l'invention peut comprendre de plus du poly(acétate de vinyle) pour conférer au matériau un caractère anti-retrait.

Ce matériau peut encore comprendre en outre une charge organique hydrogénée telle que la mélamine, pour améliorer ses propriétés d'autoextinguibilité.

Selon l'invention, on choisit de préférence le composé inorganique de bore et le composé inorganique hydrogéné et leurs quantités de façon à obtenir une concentration en bore du matériau de 8.10^{20} à 15.10^{21} atomes de bore par cm^3 et une concentration en hydrogène de 4.10^{22} à 6.10^{22} atomes par cm^3.

Dans le matériau de l'invention, les quantités des différents constituants sont également choisies afin d'obtenir des caractéristiques de densité, d'auto-extinguibilité et de conductivité thermique convenant à l'utilisation dans un emballage de transport et/ou stockage de matières radioactives.

En particulier, il est nécessaire d'avoir une bonne tenue au vieillissement, à une température relativement élevée, car les produits mis dans l'emballage peuvent atteindre une température de 170°C.

Il est nécessaire également que le matériau présente une tenue au feu, ce qui suppose qu'il est auto-extinguible, c'est-à-dire que le feu s'arrête lorsque la flamme est supprimée ; il n'alimente donc pas le feu.

Selon l'invention, cette propriété d'autoextinguibilité est conférée en particulier par la présence des composés inorganiques hydrogénés et/ou borés, par exemple l'hydrate d'alumine ou le borate de zinc.

De même, il convient que le matériau présente une conductivité thermique faible mais suffisante pour évacuer la chaleur des éléments transportés tels que des éléments combustibles irradiés.

Enfin, comme on le verra plus loin, étant donné que ce matériau est obtenu par coulée d'un mélange des différents constituants et d'un diluant vinylique, il est important que les quantités des différents constituants soient telles que le mélange présente la propriété de pouvoir être coulé. Généralement, la viscosité du mélange ne doit pas dépasser 300 Poises.

A titre d'exemple d'une composition de matériau conforme à l'invention, on peut citer le matériau comprenant 25 à 40% en poids de résine vinylester thermodurcie, c'est-à-dire y compris le diluant vinylique, par exemple le styrène.

De préférence, selon l'invention, le matériau présente une densité égale ou supérieure à 1,6, par exemple de 1,65 à 1,9.

De préférence, les matériaux de l'invention peuvent supporter une température d'utilisation minimum de 160°C.

Le matériau de l'invention peut être préparé par durcissement d'un mélange des constituants dans la résine vinylester en solution dans un diluant vinylique.

Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de préparation du matériau composite décrit ci-dessus, qui comprend les étapes suivantes :

- préparer un mélange de la résine vinylester en solution dans un diluant vinylique avec la charge inorganique,
- ajouter au mélange un catalyseur et un accélérateur de durcissement,
- dégazer le mélange sous vide,
- couler le mélange obtenu dans un moule, et
- le laisser durcir dans le moule.

Le diluant vinylique peut être par exemple le styrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, le méthylstyrène, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle ou un dérivé allylique tel que le phtalate de diallyle. De préférence, on utilise le styrène qui permet à la fois de dissoudre la résine vinylester et d'assurer son durcissement par copolymérisation.

Les catalyseurs et accélérateurs de durcissement utilisés sont choisis parmi les composés utilisés habituellement pour le durcissement des résines vinylesters.

Les catalyseurs peuvent être en particulier des peroxydes organiques par exemple :

- des peroxydes dérivés de cétones comme le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde d'acétylacétone, le peroxyde de méthylisobutylcétone, le peroxyde de cyclohexanone et l'hydroperoxyde de cumène ;

- des peroxydes de diacyles, par exemple le peroxyde de benzoyle éventuellement en combinaison avec des amines tertiaires aromatiques telles que la diméthylaniline, la diéthylaniline et la diméthylparatoluidine ; et

- des peroxydes de dialkyles tels que le peroxyde de dicumyle et le peroxyde de ditertiobutyle.

Les accélérateurs utilisés le plus souvent sont les sels de cobalt divalents comme le naphténate ou l'octoate de cobalt, et les amines tertiaires aromatiques telles que la diméthylaniline, la diméthylparatoluidine et la diéthylaniline.

On peut encore ajouter au mélange un ou plusieurs additifs tels que des inhibiteurs de réticulation, des agents tensioactifs et des agents anti-retrait.

A titre d'exemples d'inhibiteurs utilisables, on peut citer l'acétylacétone et le tertiobutylcatéchol.

Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on procède de la manière suivante :

La résine vinylester (prépolymère + diluant vinylique) est mélangée à température ambiante à le ou les accélérateurs et aux différentes charges inorganiques, par exemple hydrogénées et borées. Le pourcentage de charges peut aller de 60 à 75%. Ces charges peuvent également jouer un rôle antifeu. L'ensemble est malaxé de manière à obtenir un mélange

parfaitement homogène. Le catalyseur est ajouté en dernier. Le mélange homogène est ensuite dégazé sous vide (inférieur à 0,01 MPa). La viscosité du mélange ne doit pas excéder 300 Poises (il faut que le mélange soit coulable).

Après dégazage, le mélange est coulé dans le moule souhaité où il est réticulé pour former un matériau thermodurcissable insoluble. Le mécanisme de la réaction est radicalaire, et la réaction est fortement exothermique. Le temps de durcissement peut varier selon les conditions de coulée (température, taux de catalyseur, d'accélérateur et d'inhibiteur). Ainsi, le temps de gel peut être ajusté en faisant varier les pourcentages de catalyseur et d'accélérateurs. Le temps de gel varie de 20 min à 2 h.

Selon l'invention, le moule utilisé pour le durcissement de la résine peut être constitué directement par l'emballage de transport et/ou de stockage de produits radioactifs. A titre d'exemple, l'emballage peut comporter des logements périphériques dans lesquels est coulé le mélange.

L'invention a encore pour objet un emballage de transport et/ou de stockage de produits radioactifs comportant un écran formé du matériau composite décrit ci-dessus.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, d'exemples de réalisation donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé.

Brève description du dessin

La figure 1 représente les pertes de masse (en %) à 160 et 170°C de deux matériaux conformes à l'invention en fonction du temps (en jours).

Exposé détaillé des modes de réalisation

Les exemples qui suivent illustrent la fabrication de matériaux composites de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, chargés en borate de zinc et hydrate d'alumine ou hydroxyde de magnésium en utilisant comme résine vinylester, la résine commercialisée par Dow Chemical sous la dénomination Dérakane Momentum 470-300.

Exemple 1

On prépare un mélange polymérisable à partir de la résine vinylester Dérakane Momentum 470-300, de styrène, de borate de zinc $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ et d'hydroxyde de magnésium en utilisant les proportions données dans le tableau 1 annexé.

On ajoute au mélange les constituants suivants :

- 1% en poids, par rapport à la masse de résine + styrène, de l'accélérateur 55028 commercialisé par Akzo, et
- 2% en poids, par rapport à la masse de résine + styrène, du catalyseur Butanox M50 (peroxyde de méthyléthyl cétone) commercialisé par Akzo.

On réalise ensuite un dégazage sous vide du mélange pendant 3 min puis on coule le mélange dans un moule constitué par un compartiment d'emballage de transport ou de stockage de combustibles nucléaires.

Le temps de gel est de 22 min à 20°C.

On obtient ainsi un matériau composite ayant les propriétés suivantes :

- densité : 1,697
- teneur en hydrogène : 4,72% en poids, soit $4,78.10^{22}$ atomes/cm^3,
- teneur en bore : 0,97% en poids, soit $9,17.10^{20}$ atomes/cm^3.

Le matériau obtenu présente des propriétés thermiques satisfaisantes.

La mesure du coefficient de dilatation thermique α mesurée par TMA 40 (METTLER) avec une montée en température de 10°C/min donne pour le matériau :

- α : $35.10^{-6}.K^{-1}$ entre 20 et 140°C, et
- α : $97.10^{-6}.K^{-1}$ au-delà de 140°C.

La chaleur spécifique Cp est mesurée par analyse enthalpique différentielle (DSC 30, METTLER), avec une vitesse de montée en température de 10°C/min, sur une plage de température allant de 30 à 200°C.

Les valeurs de Cp sont comprises entre 1,19 $J.g^{-1}.°C^{-1}$ et 1,89 $J.g^{-1}.°C^{-1}$ pour des températures comprises entre 40°C et 180°C.

On effectue également des mesures de conductivité thermique pour des températures allant de 25°C à 180°C. Les valeurs sont comprises entre 0,75 et 0,91 $W.m^{-1}K^{-1}$.

On détermine aussi les propriétés mécaniques du matériau en réalisant des essais de compression à 23°C, sur des éprouvettes de 10 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur, avec un dynamomètre Adamel Lhomargy DY26 et

une vitesse d'essai de 1 mm/min. Les résultats obtenus sont les suivantes :

- module en compression : 4166 ± 100 MPa,
- contrainte de rupture : 155,3 ± 0,8 MPa,
- écrasement à la rupture : 7 ± 0,2%.

Étant donné la forte teneur en hydrogène du matériau de l'exemple 1, celui-ci est particulièrement intéressant pour une application en radioprotection.

Exemple 2

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 en utilisant les constituants et les proportions donnés dans le tableau 1.

Le mélange comprend de plus :

- 0,9% en poids, par rapport à la masse de résine, de l'accélérateur NL 49P commercialisé par Akzo, et
- 1,5% en poids, par rapport à la masse de résine, du catalyseur Butanox M50 commercialisé par Akzo.

On réalise le durcissement à la température ambiante et on obtient après 25 minutes, un matériau présentant les caractéristiques suivantes :

- densité : 1,79,
- teneur en hydrogène : 4,80% en poids, soit $5,14.10^{22}$ at/cm^3,
- teneur en B : 0,89% en poids, soit $8,92.10^{20}$ at/cm^3.

Le matériau obtenu présente des propriétés thermiques satisfaisantes.

La mesure du coefficient de dilatation α mesurée par DSC(METTLER) avec une montée en température de 10°C/min donne pour le matériau :

- α : 37.10^{-6} K^{-1} entre 20 et 130°C, et

- α : 109.10^{-6} K^{-1} au-delà de 130°C.

La chaleur spécifique Cp est mesurée par analyse enthalpique différentielle (DSC30, METTLER), avec une vitesse de montée en température de 10°C/min, sur une plage de températures allant de 40°C à 180°C. Les valeurs de Cp sont comprises entre 1,07 et 1,65 $J.g^{-1}.°C^{-1}$.

On effectue également des mesures de conductivité thermique pour des températures comprises entre 20°C et 170°C. Sur cette gamme de températures, la valeur de la conductivité thermique de la résine est voisine de 0,8 W/m.K.

On détermine également les propriétés mécaniques du matériau en réalisant des essais de compression à 23°C. On peut ainsi déterminer le module de compression du matériau qui est de 4299 ± 276 MPa.

Étant donné la teneur en hydrogène, le matériau de l'exemple 2 est particulièrement adapté à une application en radioproptection.

On réalise également des essais de vieillissement thermique des matériaux des exemples 1 et 2 à 160°C et du matériau de l'exemple 1 à 170°C.

Les essais de vieillissement sur 6 mois consistent à placer des échantillons du matériau de dimensions 35 x 25 x 95 mm dans une étuve à 160°C et à 170°C et à suivre la perte de masse de ces échantillons au cours du temps. Les courbes d'évolution de la perte de masse des matériaux (en %) en fonction du temps (en jours) sont représentées sur la figure 1.

On a également effectué des essais de comportement au feu des matériaux des exemples 1 et 2.

Chaque essai de feu d'une demi-heure à 800°C a été réalisé sur deux blocs de 240 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur des matériaux des exemples 1 et 2. Pour les premiers blocs, la flamme était directement en contact avec le matériau alors que les deuxièmes blocs étaient protégés par une tôle d'acier de 1 mm d'épaisseur.

Dans les deux cas, et pour les deux matériaux l'auto-extinguibilité est immédiate après enlèvement du chalumeau.

Exemple 3

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer un matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité à partir du mélange suivant :

- résine vinylester
  Dérakane Momentum 470-300 : 32% en poids
- borate de zinc : 13% en poids
- carbure de bore B_4C : 15% en poids
- hydrate d'alumine : 40% en poids

Le mélange comprend de plus :

- 0,9% en poids, par rapport à la masse de résine, de l'accélérateur NL49P, et

- 1,5% en poids, par rapport à la masse de résine du catalyseur Butanox M50.

On réalise le durcissement à température ambiante, et on obtient après 25 min un matériau présentant les caractéristiques suivantes :

- densité : 1,8
- teneur en hydrogène : 4,03% en poids, soit $4,34.10^{22}$ at/cm^3, et
- teneur en bore : 13,68% en poids, soit $1,37.10^{22}$ at/cm^3.

Étant donné sa forte teneur en bore, le matériau de l'exemple 3 présente une excellente efficacité en maintien de la sous-criticité.

Ainsi, le matériau de l'invention possède des propriétés très intéressantes pour le blindage neutronique et le maintien de la sous-criticité lors du transport d'assemblages de combustibles nucléaires.

REFERENCES CITEES

[1] EP-A-0 628 968

[2] GB-A-1 049 890

[3] JP-A-55 119099

Tableau 1

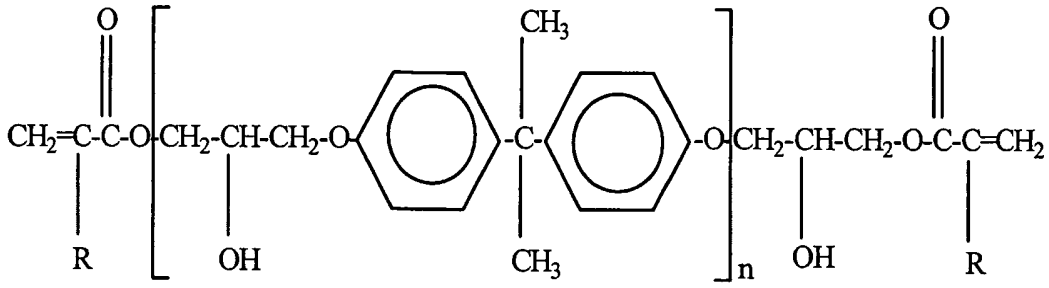
Constituants	Exemple 1 (% en poids)	Exemple 2 (% en poids)	Exemple 3 (% en poids)
Résine vinylester Dérakane Momentum 470-300	32	32	32
Styrène ajouté	5		
Borate de zinc $Zn_2O_{14,5}B_6H_7$	6,5	6	13
Carbure de bore B_4C			15
Hydroxyde de magnésium	56,5		
Hydrate d'alumine		62	40
Temps de gel	22 min	25 min	25 min

REVENDICATIONS

1. Matériau composite de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité comprenant une matrice à base de résine vinylester et une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.

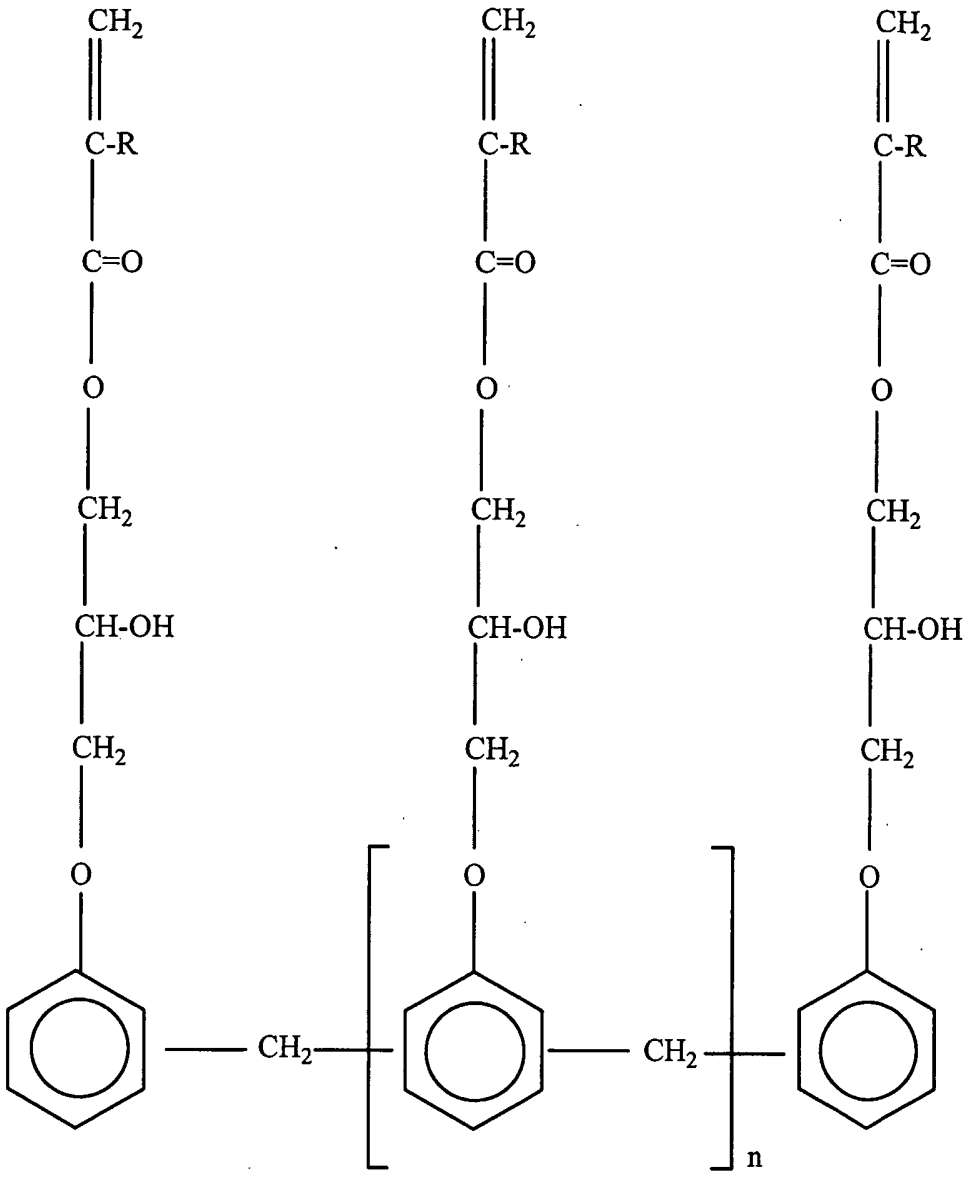
2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel la résine vinylester est choisie dans le groupe constitué par les résines époxyacrylates, les résines époxyméthacrylates, les résines de type bisphénol A, les résines de type novolaque, les résines à base de bisphénol A halogénées, et les résines obtenues à partir de polyester isophtalique et d'uréthane.

3. Matériau selon la revendication 2, dans lequel la résine vinylester est une résine époxyméthacrylate de type bisphénol A répondant à la formule :



dans laquelle R représente H ou CH_3.

4. Matériau selon la revendication 2, dans lequel la résine vinylester est une résine novolaque de formule :



dans laquelle R représente H ou CH_3.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la charge inorganique comprend au moins un composé inorganique de bore et au moins un composé inorganique hydrogéné.

6. Matériau selon la revendication 5, dans lequel le composé inorganique de bore est choisi dans le groupe constitué par l'acide borique H_3BO_3, les borates de zinc $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$, $Zn_4O_8B_2H_2$ et $Zn_2O_{11}B_6$, la colémanite $Ca_2O_{14}B_6H_{10}$, le carbure de bore B_4C, le nitrure de bore BN et l'oxyde borique B_2O_3.

7. Matériau selon la revendication 5, comprenant au moins un composé de bore choisi dans le groupe constitué par le borate de zinc $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ et le carbure de bore B_4C.

8. Matériau selon la revendication 5, dans lequel le composé inorganique hydrogéné est choisi dans le groupe constitué par les hydrates d'alumine et l'hydroxyde de magnésium.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel les quantités de composé inorganique hydrogéné et de composé inorganique de bore sont telles que la concentration en bore du matériau soit de 8.10^{20} à 15.10^{21} atomes par cm^3 et que la concentration en hydrogène soit de 4.10^{22} à 6.10^{22} atomes par cm^3.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant 25 à 40 % en poids de résine vinylester.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, qui présente une densité égale ou supérieure à 1,6, de préférence de 1,65 à 1,9.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, qui peut supporter une température d'utilisation minimum de 160°C.

13. Procédé de préparation d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, qui comprend les étapes suivantes :

- préparer un mélange de la résine vinylester en solution dans un diluant vinylique avec la charge inorganique,
- ajouter au mélange un catalyseur et un accélérateur de durcissement,
- dégazer le mélange sous vide,
- couler le mélange obtenu dans un moule, et
- le laisser durcir dans le moule.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le diluant vinylique est le styrène.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel le moule est un emballage de transport et/ou de stockage de produits radioactifs.

16. Emballage de transport et/ou de stockage de produits radioactifs comportant un écran en matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

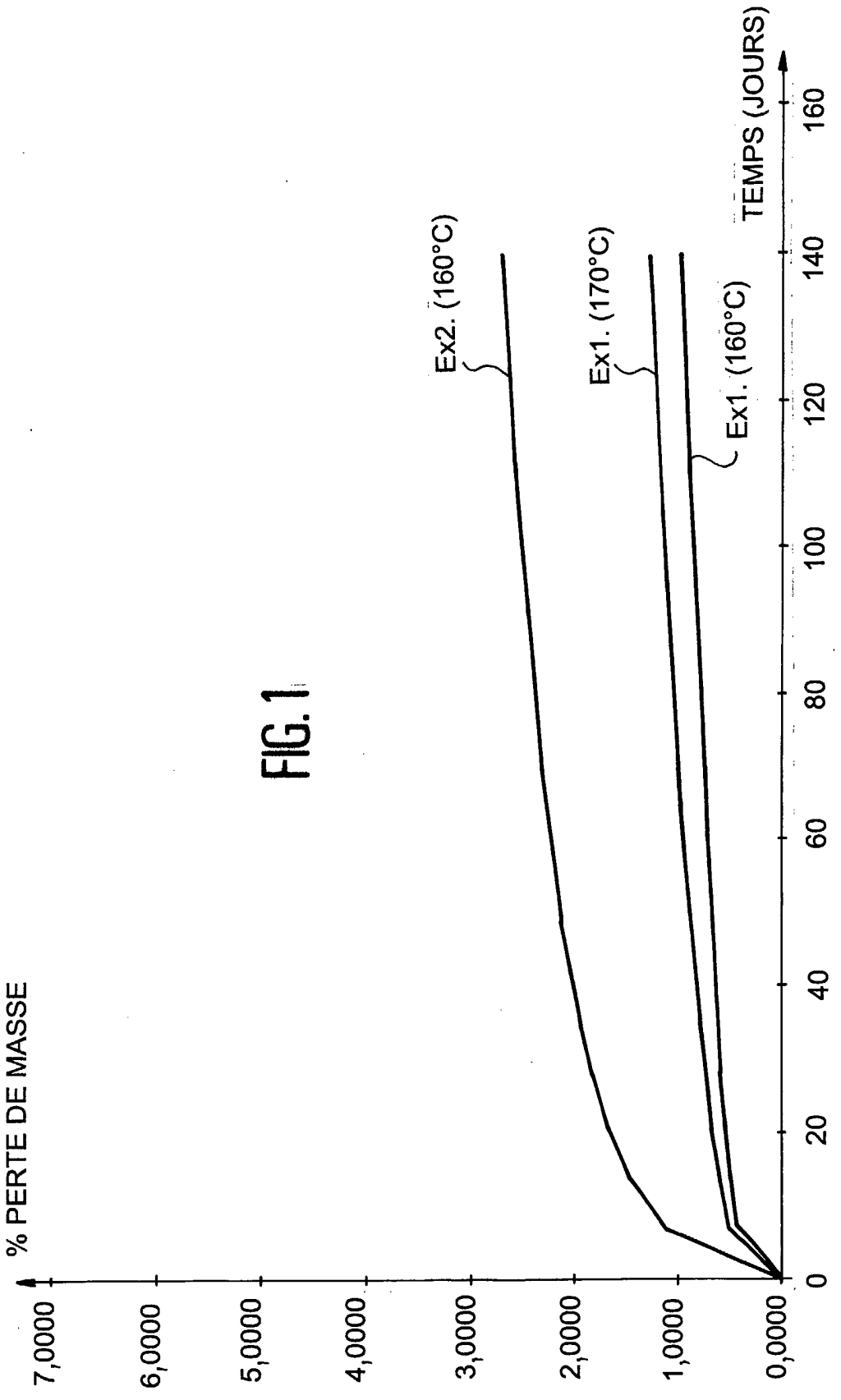

% PERTE DE MASSE
7,0000
6,0000
5,0000
4,0000
3,0000
2,0000
1,0000
0,0000
0
20
40
60
80
100
120
140
160
TEMPS (JOURS)
Ex2. (160°C)
Ex1. (170°C)
Ex1. (160°C)

FIG. 1