



(11) **EP 1 454 327 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
30.06.2010 Bulletin 2010/26

(51) Int Cl.:
G21F 1/10 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **02804603.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/004255

(22) Date de dépôt: **10.12.2002**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/050822 (19.06.2003 Gazette 2003/25)

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

WERKSTOFF AUF BASIS VON VINYLESTERHARZ ZUR NEUTRONENABSCHIRMUNG UND ZUR AUFRECHTERHALTUNG DER UNTERKRITIKALITÄT

MATERIAL FOR NEUTRON SHIELDING AND FOR MAINTAINING SUB-CRITICALITY BASED ON VINYLESTER RESIN

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 108 622 EP-A- 0 372 758
EP-A- 0 628 968 WO-A-95/28440
DE-A- 19 955 192 GB-A- 1 049 890**

(30) Priorité: **12.12.2001 FR 0116036**

(43) Date de publication de la demande:
08.09.2004 Bulletin 2004/37

(73) Titulaire: **TN International
78182 Montigny Le Bretonneux (FR)**

(72) Inventeur: **VALIERE, Martine
F-92800 Puteaux (FR)**

(74) Mandataire: **Poulin, Gérard et al
Brevaux
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198435
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A18, AN 1984-216233 XP002201760 & JP 59
126296 A (MITSUI PETROCHEM IND CO LTD), 20
juillet 1984 (1984-07-20)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198043
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A93, AN 1980-76219C XP002201761 & JP 55
119099 A (MITSUI ENG & SHIPBUILDING CO), 12
septembre 1980 (1980-09-12) cité dans la
demande**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 454 327 B1

Description**Domaine technique**

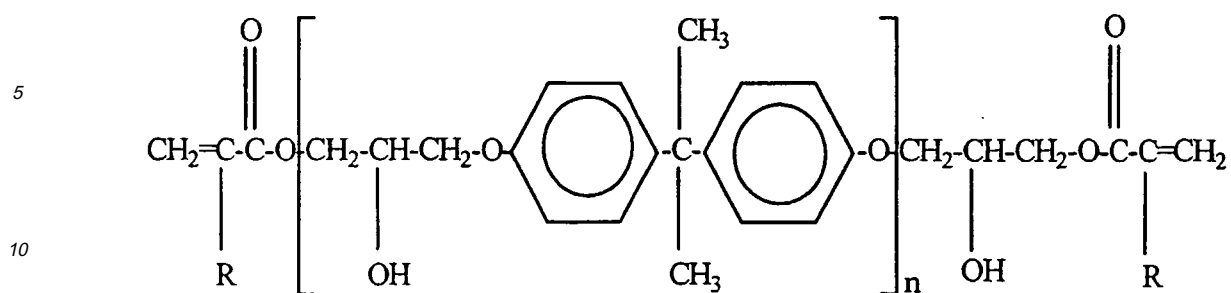
- 5 **[0001]** La présente invention a pour objet un matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité. De tels matériaux sont utiles dans l'énergie nucléaire pour protéger les opérateurs des rayonnements neutroniques émis par des produits radioactifs et pour éviter l'emballement de la réaction en chaîne de formation des neutrons, plus particulièrement lorsque ces produits contiennent des matières fissiles.
- 10 **[0002]** 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.
- [0003]** 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.
- [0004]** 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.
- 15 **[0005]** De plus, il est nécessaire que ces matériaux présentent une autoextinguibilité.

Etat de la technique antérieure

- 20 **[0006]** 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.
- 25 **[0007]** 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.
- 30 **[0008]** 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 $6,1 \cdot 10^{22}$ 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.
- [0009]** Ces matériaux à base de résine polyester insaturé ont l'inconvénient de présenter une résistance au vieillissement thermique médiocre.
- 35 **[0010]** Il a, par ailleurs, été décrit, dans EP-A-0 108 622 [4], un matériau écran neutronique constitué d'une résine synthétique qui comprend un polymère essentiellement formé d'un monomère vinylique du type méthacrylate de méthyle, et un ou plusieurs composés de lanthanides choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les sels d'acide organique et/ou d'acide inorganique et les complexes de lanthanides.

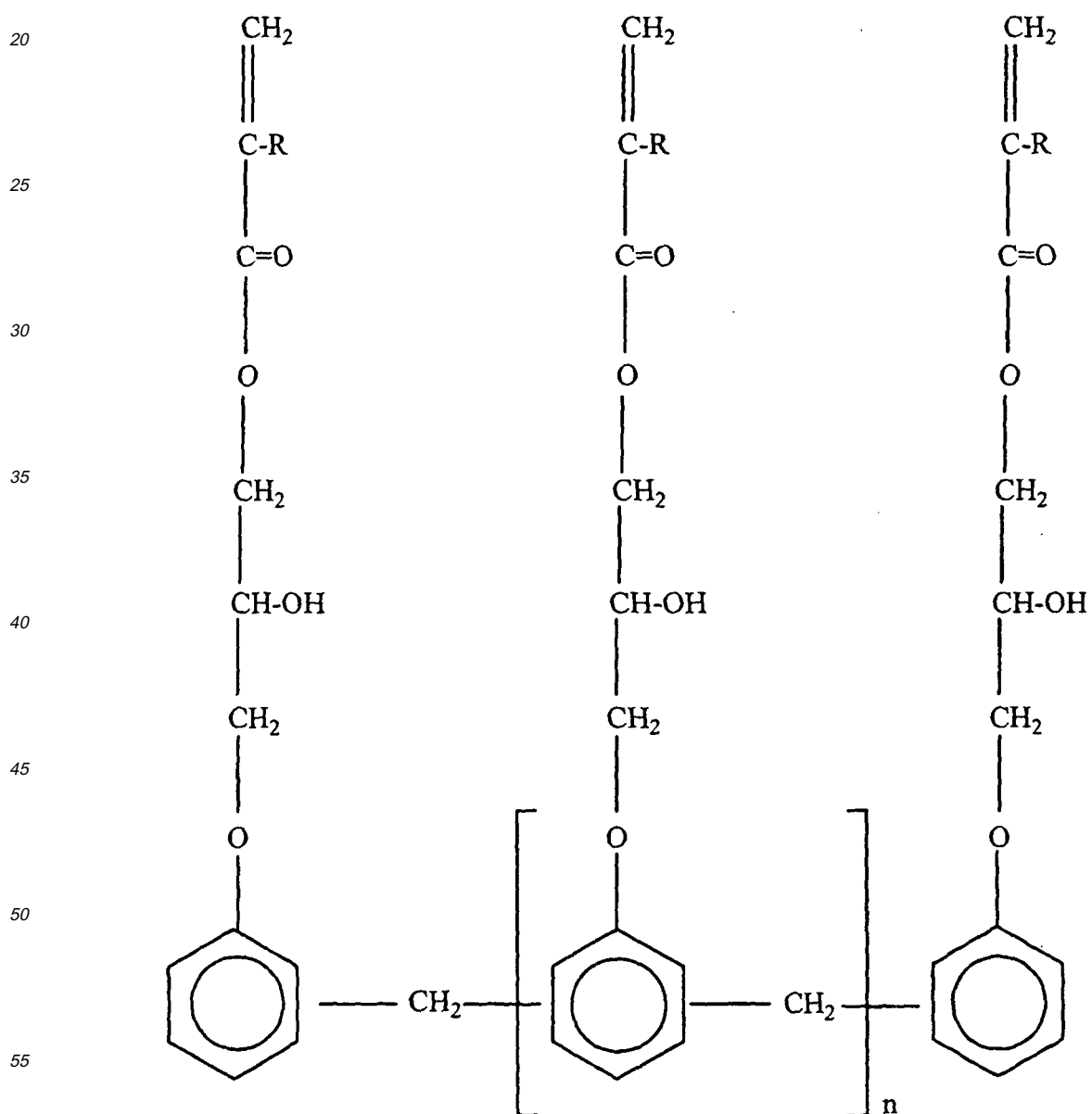
Exposé de l'invention

- 40 **[0011]** 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.
- [0012]** 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.
- 45 **[0013]** 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.
- [0014]** Les résines époxydes utilisées ont un motif macromoléculaire de deux types possibles :
- bisphénol A, et
 - novolaque.
- 50 **[0015]** L'acide carboxylique peut être en particulier l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. De préférence, on utilise l'acide méthacrylique.
- [0016]** Ainsi, la résine vinylester est choisie dans le groupe constitué des résines époxyacrylates, des résines époxy-méthacrylates, des résines de type bisphénol A, des résines de type novolaque et des résines à base de bisphénol A halogénées.
- 55 **[0017]** Les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates de type bisphénol A peuvent répondre à la formule :



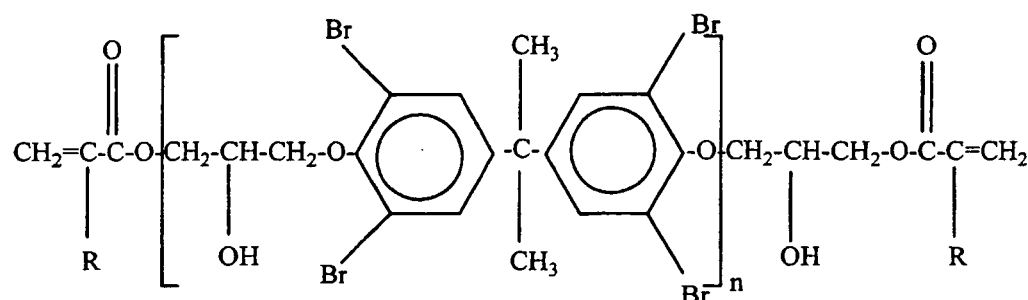
15 dans laquelle R représente H ou CH₃.

[0018] Les résines vinylesters de type novolaque peuvent répondre à la formule :



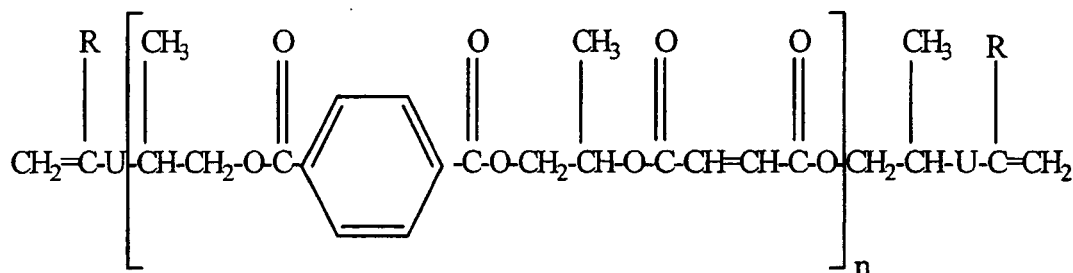
dans laquelle R représente H ou CH₃.

[0019] On peut aussi utiliser selon l'invention des résines vinylisters à base de bisphénol A halogénées répondant par exemple à la formule :



dans laquelle R est tel que défini ci-dessus.

[0020] On peut encore utiliser dans l'invention des résines vinylisters non-époxy, obtenues à partir de polyester isophthalique et d'uréthane, répondant par exemple à la formule :



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

[0021] Grâce au choix de ces résines vinylisters, le matériau composite de l'invention présente les avantages suivants.

[0022] La concentration atomique en hydrogène des résines vinylisters étant plus élevée que celle des polyesters insaturés, on obtient un meilleur ralentissement des neutrons.

[0023] 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.

[0024] Le matériau est facile à réaliser car la résine vinyvester peut être coulée directement dans le moule qui constituera l'emballage de transport ou de stockage de produits radioactifs.

[0025] La perte de masse des matériaux de blindage réalisées avec ces résines vinylisters est faible à température élevée.

[0026] Dans le matériau de l'invention, les résines vinylisters ont été transformées en un matériau thermdurci 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.

[0027] 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.

[0028] Selon l'invention, cette charge inorganique peut comprendre en particulier au moins un composé inorganique de bore et au moins un composé inorganique hydrogéné.

[0029] Les composés de bore susceptibles d'être utilisés appartiennent au groupe comprenant l'acide borique H₃BO₃, la colémanite Ca₂O₁₄B₆H₁₀, les borates de zinc Zn₂O_{14,5}H₇B₆, Zn₄O₈B₂H₂ et Zn₂O₁₁B₆, le carbure de bore B₄C, le nitrure de bore BN et l'oxyde de bore B₂O₃.

[0030] De préférence, le matériau composite de l'invention comprend au moins un composé de bore choisi parmi le borate de zinc Zn₂O_{14,5}H₇B₆ et le carbure de bore B₄C.

[0031] Les composés inorganiques hydrogénés susceptibles d'être utilisés appartiennent de préférence au groupe des hydrates d'alumine et de l'hydroxyde de magnésium.

[0032] Le matériau de l'invention peut comprendre de plus du poly(acétate de vinyle) pour conférer au matériau un

caractère anti-retrait.

[0033] Ce matériau peut encore comprendre en outre une charge organique hydrogénée telle que la mélamine, pour améliorer ses propriétés d'autoextinguibilité.

[0034] 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 .

[0035] Dans le matériau de l'invention, les quantités des différents constituants sont également choisies afin d'obtenir des caractéristiques de densité, d'autoextinguibilité et de conductivité thermique convenant à l'utilisation dans un emballage de transport et/ou stockage de matières radioactives.

[0036] 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 $170^{\circ}C$.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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 therm durcissable, c'est-à-dire y compris le diluant vinylique, par exemple le styrène.

[0042] De préférence, selon l'invention, le matériau présente une densité égale ou supérieure à 1,6, par exemple de 1,65 à 1,9.

[0043] De préférence, les matériaux de l'invention peuvent supporter une température d'utilisation minimum de $160^{\circ}C$.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] Les catalyseurs et accélérateurs de durcissement utilisés sont choisis parmi les composés utilisés habituellement pour le durcissement des résines vinylesters.

[0048] 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 di-tert-butyle.

[0049] Les accélérateurs utilisés le plus souvent sont les sels de cobalt divalents comme le naphthénate ou l'octoate de cobalt, et les amines tertiaires aromatiques telles que la diméthylaniline, la diméthylparatoluidine et la diéthylaniline.

[0050] On peut encore ajouter au mélange un ou plusieurs additifs tels que des inhibiteurs de réticulation, des agents tensioactifs et des agents anti-retrait.

[0051] A titre d'exemples d'inhibiteurs utilisables, on peut citer l'acétylacétone et le tertibutylcatéchol.

[0052] 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).

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0056] 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

[0057] 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

[0058] 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

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] 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.

[0062] Le temps de gel est de 22 min à 20°C.

[0063] 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/cm³,
- teneur en bore : 0,97% en poids, soit $9,17.10^{20}$ atomes/cm³.

[0064] Le matériau obtenu présente des propriétés thermiques satisfaisantes.

[0065] 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.

EP 1 454 327 B1

[0066] La chaleur spécifique C_p est mesurée par analyse enthalpique différentielle (DSC 30, METTLER), avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sur une plage de température allant de 30 à 200°C .

[0067] Les valeurs de C_p sont comprises entre $1,19 \text{ J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$ et $1,89 \text{ J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$ pour des températures comprises entre 40°C et 180°C .

5 **[0068]** 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 $0,91 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

[0069] 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 $1 \text{ mm}/\text{min}$. Les résultats obtenus sont les suivantes :

- 10
- module en compression : $4166 \pm 100 \text{ MPa}$,
 - contrainte de rupture : $155,3 \pm 0,8 \text{ MPa}$,
 - écrasement à la rupture : $7 \pm 0,2\%$.
- 15 **[0070]** 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

20 **[0071]** On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 en utilisant les constituants et les proportions donnés dans le tableau 1.

[0072] Le mélange comprend de plus :

- 25
- $0,9\%$ 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.

[0073] On réalise le durcissement à la température ambiante et on obtient après 25 minutes, un matériau présentant les caractéristiques suivantes :

- 30
- densité : $1,79$,
 - teneur en hydrogène : $4,80\%$ en poids, soit $5,14.10^{22} \text{ at}/\text{cm}^3$,
 - teneur en B : $0,89\%$ en poids, soit $8,92.10^{20} \text{ at}/\text{cm}^3$.

[0074] Le matériau obtenu présente des propriétés thermiques satisfaisantes.

35 **[0075]** La mesure du coefficient de dilatation α mesurée par DSC(METTLER) avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ donne pour le matériau :

- α : $37.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 20 et 130°C , et
- α : $109.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ au-delà de 130°C .

40 **[0076]** La chaleur spécifique C_p est mesurée par analyse enthalpique différentielle (DSC30, METTLER), avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sur une plage de températures allant de 40°C à 180°C . Les valeurs de C_p sont comprises entre $1,07$ et $1,65 \text{ J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$.

45 **[0077]** 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 $0,8 \text{ W}/\text{m.K}$.

[0078] 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 $4299 \pm 276 \text{ MPa}$.

[0079] Étant donné la teneur en hydrogène, le matériau de l'exemple 2 est particulièrement adapté à une application en radioprotection.

50 **[0080]** 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 .

[0081] Les essais de vieillissement sur 6 mois consistent à placer des échantillons du matériau de dimensions $35 \times 25 \times 95 \text{ mm}$ 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.

55 **[0082]** On a également effectué des essais de comportement au feu des matériaux des exemples 1 et 2.

[0083] 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

EP 1 454 327 B1

avec le matériau alors que les deuxièmes blocs étaient protégés par une tôle d'acier de 1 mm d'épaisseur.

[0084] Dans les deux cas, et pour les deux matériaux l'auto-extinguibilité est immédiate après enlèvement du chalu-
meau.

5 Exemple 3

[0085] 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 :

- 10 - 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

15 **[0086]** 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.

20 **[0087]** 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 $4,34 \cdot 10^{22}$ at/cm³, et
- 25 - teneur en bore : 13,68% en poids, soit $1,37 \cdot 10^{22}$ at/cm³.

[0088] Étant donné sa forte teneur en bore, le matériau de l'exemple 3 présente une excellente efficacité en maintien de la sous-criticité.

30 **[0089]** 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

35 **[0090]**

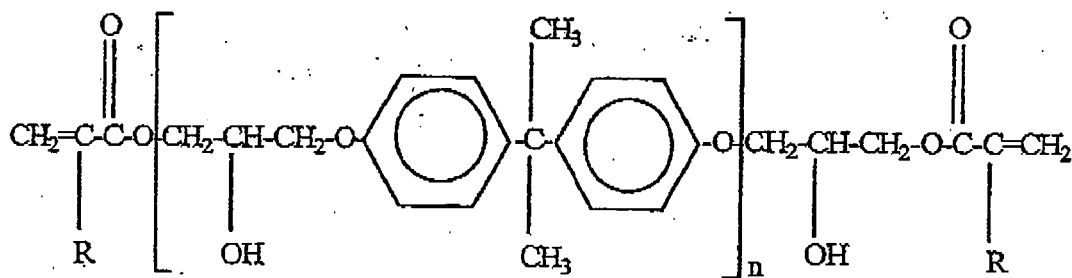
- [1]** EP-A-0 628 968
- [2]** GB-A-1 049 890
- [3]** JP-A-55 119099

40 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

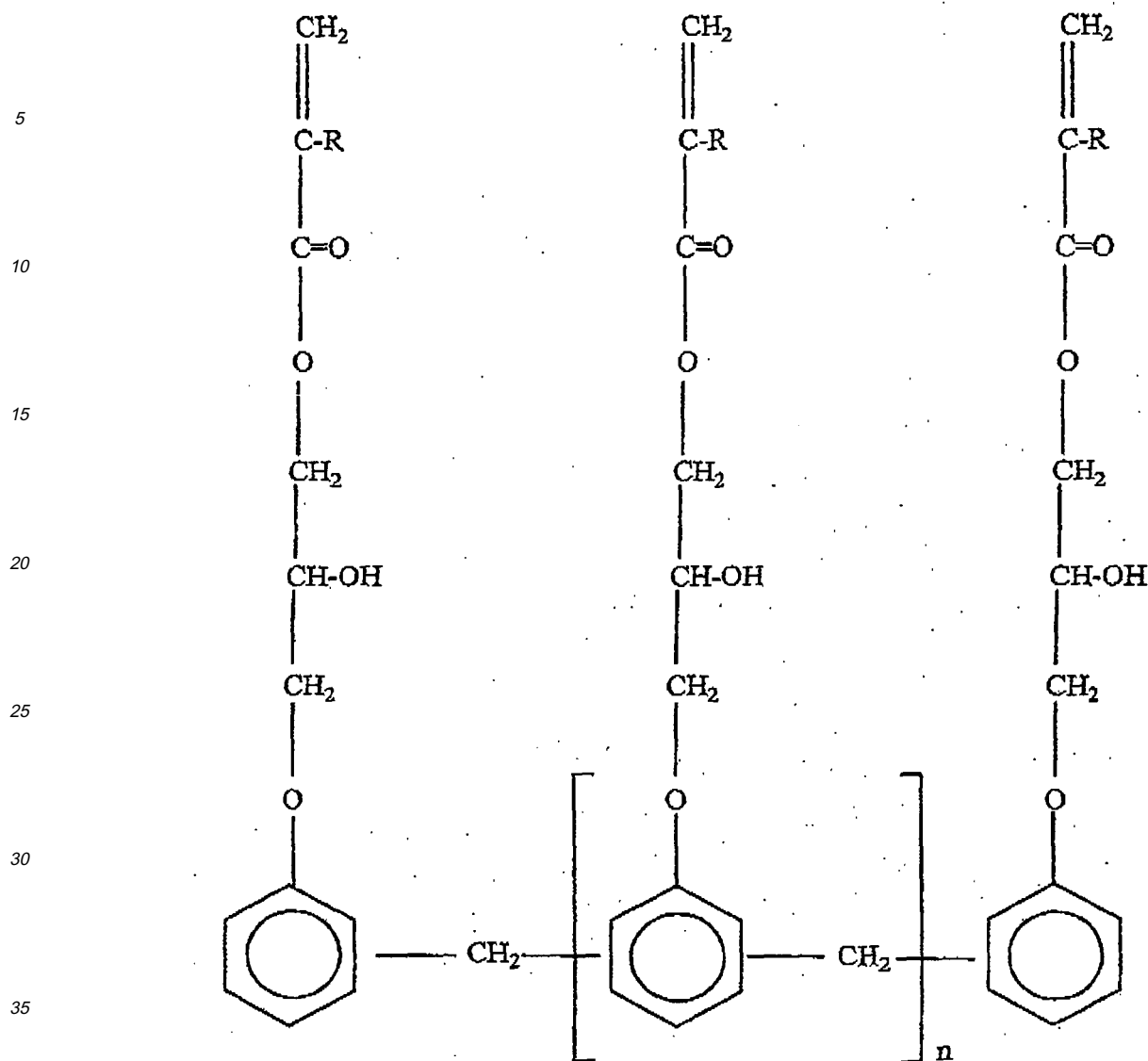
Revendications

- Matériau composite de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité comprenant une matrice à base d'une résine vinylester 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, et une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.
- Matériau selon la revendication 1, dans lequel la résine vinylester est une résine époxyméthacrylate de type bisphénol A répondant à la formule :



dans laquelle R représente H ou CH₃.

- Matériau selon la revendication 1, dans lequel la résine vinylester est une résine novolaque de formule :



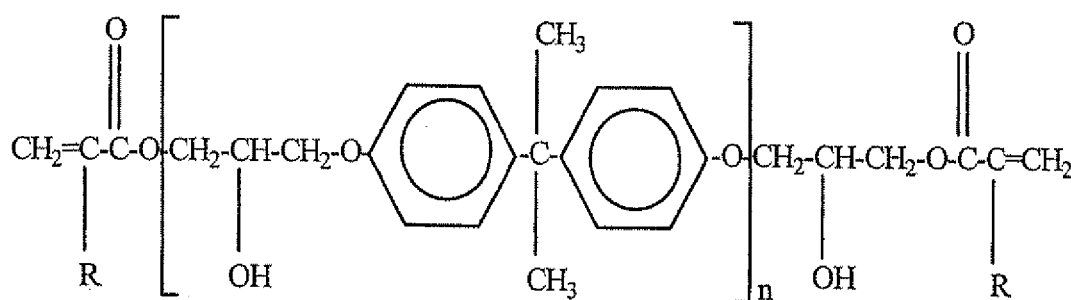
dans laquelle R représente H ou CH_3 .

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la charge inorganique comprend au moins un composé inorganique de bore et au moins un composé inorganique hydrogéné.
5. Matériau selon la revendication 4, dans lequel le composé inorganique de bore est choisi dans le groupe constitué par l'acide borique H_3BO_3 , les borates de zinc $\text{Zn}_2\text{O}_{14,5}\text{H}_7\text{B}_6$, $\text{Zn}_4\text{O}_8\text{B}_2\text{H}_2$ et $\text{Zn}_2\text{O}_{11}\text{B}_6$, la colémanite $\text{Ca}_2\text{O}_{14}\text{B}_6\text{H}_{10}$, le carbure de bore B_4C , le nitrure de bore BN et l'oxyde borique B_2O_3 .
6. Matériau selon la revendication 4, comprenant au moins un composé de bore choisi dans le groupe constitué par le borate de zinc $\text{Zn}_2\text{O}_{14,5}\text{H}_7\text{B}_6$ et le carbure de bore B_4C .
7. Matériau selon la revendication 4, dans lequel le composé inorganique hydrogéné est choisi dans le groupe constitué par les hydrates d'alumine et l'hydroxyde de magnésium.
8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, 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 $8 \cdot 10^{20}$ à $15 \cdot 10^{21}$ atomes par cm^3 et que la concentration en hydrogène soit de $4 \cdot 10^{22}$ à $6 \cdot 10^{22}$ atomes par cm^3 .

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant 25 à 40 % en poids de résine vinylester.
10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, qui présente une densité égale ou supérieure à 1,6, de préférence de 1,65 à 1,9.
11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, qui peut supporter une température d'utilisation minimum de 160°C.
12. Procédé de préparation d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, 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.
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le diluant vinylique est le styrène.
14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel le moule est un emballage de transport et/ou de stockage de produits radioactifs.
15. Emballage de transport et/ou de stockage de produits radioactifs comportant un écran en matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

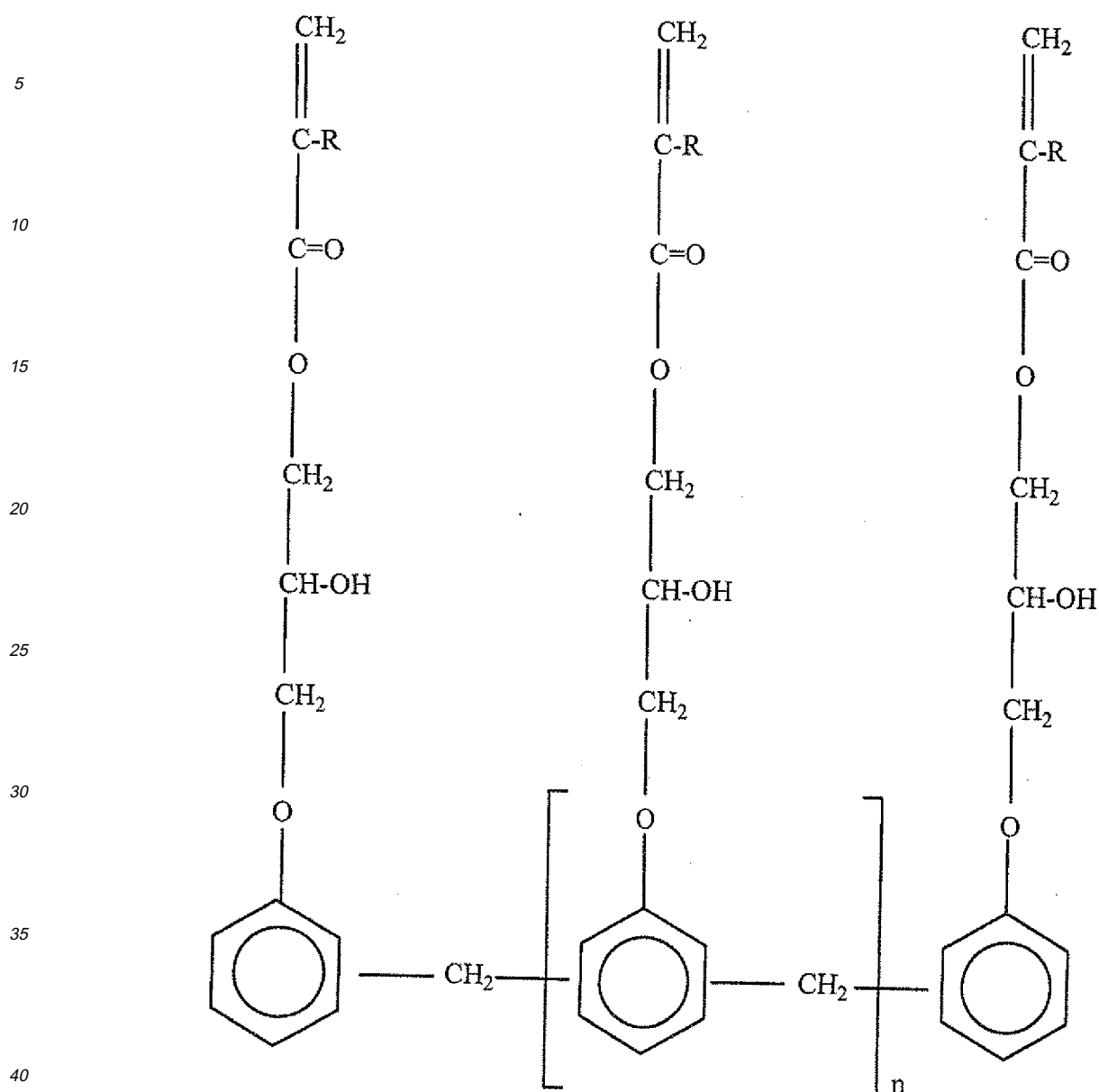
Claims

1. Composite material for neutron shielding and maintenance of sub-criticality comprising a matrix based on a vinylester resin chosen from the group composed of epoxyacrylate resins, epoxymethacrylate resins, bisphenol A type resins, novolacquer type resins and halogenated resins based on bisphenol A, and resins obtained from isophtalic polyester and urethane, and an inorganic filler capable of slowing and absorbing neutrons.
2. Material according to claim 1, in which the vinylester resin is an epoxymethacrylate bisphenol A type resin complying with the following formula:



in which R represents H or CH₃.

3. Material according to claim 1, in which the vinylester resin is a novolacquer resin of formula:



in which R represents H or CH₃.

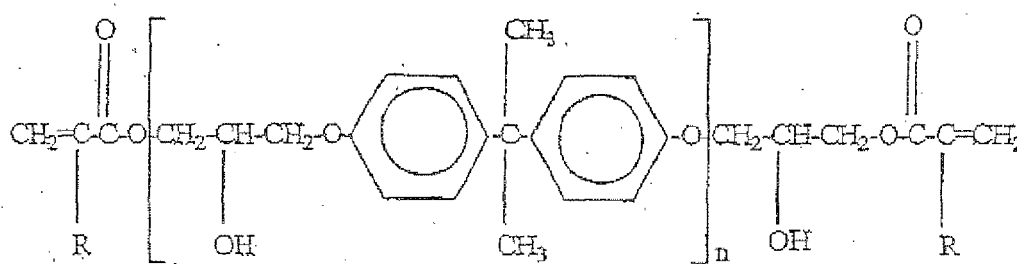
- 45
4. Material according to any one of claims 1 to 3, in which the inorganic filler comprises at least one inorganic compound of boron and at least one hydrogenated inorganic compound.
5. Material according to claim 4, in which the inorganic compound of boron is chosen from the group consisting of boric acid H₃BO₃, zinc berates Zn₂O_{14.5}H₇B₆, Zn₄O₈B₂H₂ and Zn₂O₁₁B₆, colemanite Ca₂O₁₄B₆H₁₀, boron carbide B₄C, boron nitride BN and boron oxide B₂O₃.
- 50
6. Material according to claim 4, comprising at least one boron compound chosen from among the group consisting of zinc borate Zn₂O_{14.5}H₇B₆ and boron carbide B₄C.
- 55
7. Material according to claim 4, in which the hydrogenated inorganic compound is chosen from the group consisting of alumina hydrates and magnesium hydroxide.
8. Material according to any one of claims 4 to 7, in which the quantities of inorganic hydrogenated compound and

inorganic compound of boron are such that the boron concentration in the material is equal to 8×10^{20} to 15×10^{21} of boron atoms per cm^3 and that the hydrogen concentration is 4×10^{22} to 6×10^{22} atoms per cm^3 .

9. Material according to any one of claims 1 to 8, comprising 25 to 40% by weight of vinylester resin.
10. Material according to any one of claims 1 to 9, with a density equal to or greater than 1.6, preferably 1.65 to 1.9.
11. Material according to any one of claims 1 to 10, which can resist a minimum usage temperature of 160°C .
12. Process for preparation of a composite material according to any one of claims 1 to 11, including the following steps:
 - prepare a mix of vinylester resin in solution in a vinyl thinner with the inorganic filler,
 - add a catalyst and a setting accelerator to the mix,
 - degas the mix under a vacuum,
 - pour the resulting mix in a mould, and
 - allow it to set in the mould.
13. Process according to claim 12, in which the vinyl thinner is styrene.
14. Process according to either claim 12 or 13, in which the mould is a transport and/or storage packaging for radioactive products.
15. Transport and/or storage packaging for radioactive products comprising a shield formed from a composite material according to any one of claims 1 to 11.

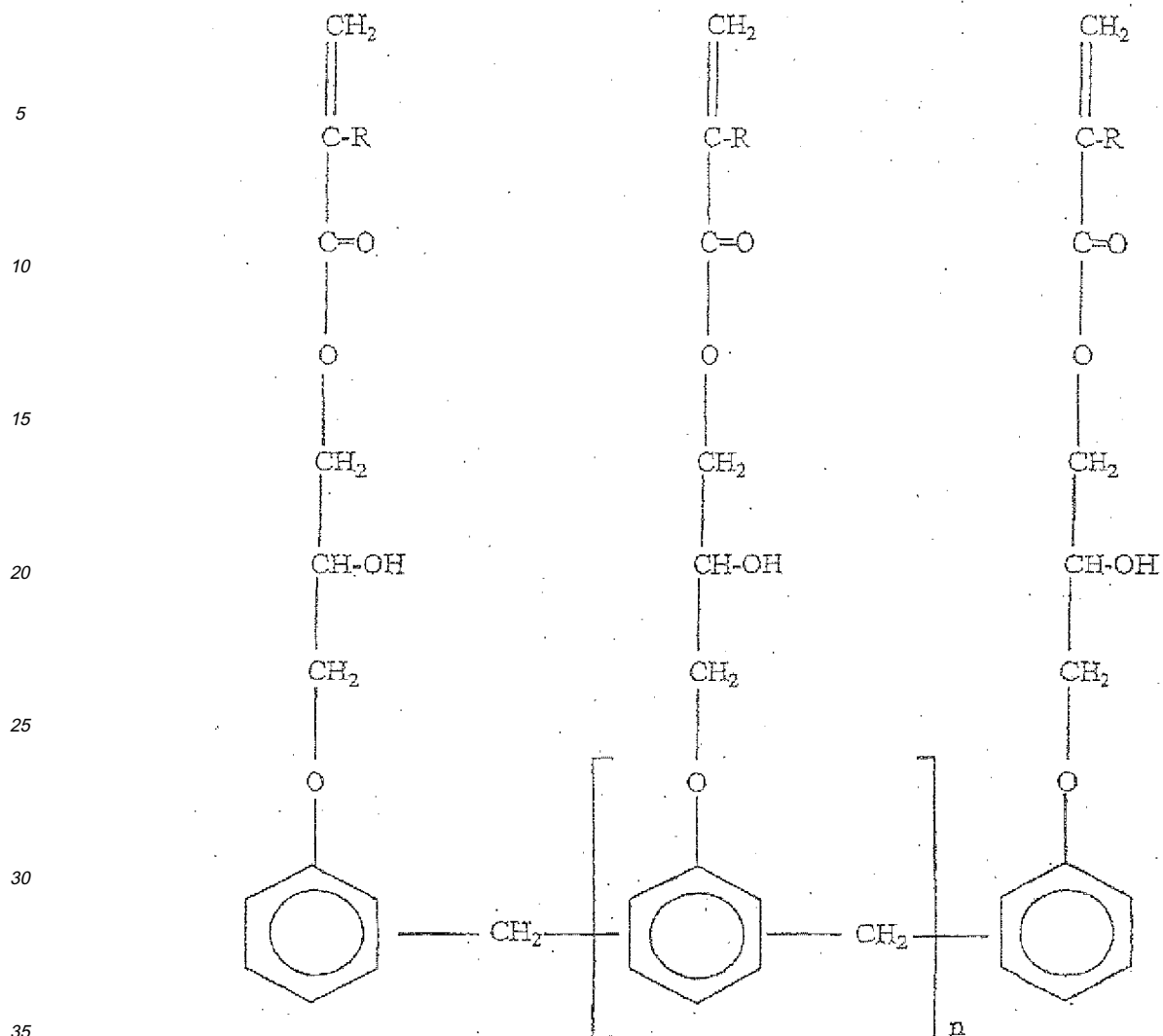
Patentansprüche

1. Verbundmaterial zur Neutronenabschirmung und zur Aufrechterhaltung des sub-kritischen Zustandes, enthaltend eine Matrix auf der Basis eines Vinylesterharzes, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Epoxyacrylatharzen, Epoxymethacrylatharzen, Harzen vom Bisphenol-A-Typ, Harzen vom Novolak-Typ, Harzen auf der Basis von halogenierten Bisphenolen-A und Harze, die aus Isophthalsäure- und Uretahn-Polyester erhalten wurden; und einer anorganischen Charge, die in der Lage ist, Neutronen zu verlangsamen und zu absorbieren.
2. Material nach Anspruch 1, worin das Vinylesterharz ein Epoxymethacrylatharz vom Bisphenol-A-Typ mit der Formel



ist, worin R H oder CH_3 darstellt.

3. Material nach Anspruch 1, worin das Vinylesterharz ein Novolakharz der Formen



ist, worin R H oder CH₃ darstellt.

4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die anorganische Charge mindestens eine anorganische Rohrverbindung und mindestens eine anorganische Wasserstoffverbindung darstellt.
5. Material nach Anspruch 4, worin die anorganische Borverbindung aus der Gruppe, bestehend aus Borsäure H₃BO₃, den Boraten des Zinks Zn₂O₁₄, ⁵H₇B₆, Zn₄O₈B₂H₂ und Zn₂O₁₁B₆, dem Colemanit Ca₂O₁₄B₆H₁₀, dem Borcarbid B₄C, dem Bornitrid BN und dem Boroxid B₂O₃ ausgewählt ist.
6. Material nach Anspruch 4, enthaltend mindestens eine Borverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zinkborat Zn₂O₁₄, ⁵H₇B₆ und Barcarbid B₄C.
7. Material nach Anspruch 4, worin die anorganische Wasserstoffverbindung aus der Gruppe, bestehend aus den Hydrate des Aluminiums und dem Magnesiumhydroxid ausgewählt ist.
8. Material nach einem der Ansprüche 4 bis 7, worin die Mengen der anorganischen Wasserstoffverbindung und der anorganischen Borverbindung so gewählt sind, dass die Konzentration des Bors im Material 8.10²⁰ bis 15.10²¹ Atome pro cm³ und die Konzentration des Wasserstoffs 4.10²² bis 6.10²² Atome pro cm³ beträgt.
9. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend 25 bis 40 Gew.-% Vinylesterharz.

EP 1 454 327 B1

10. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 9, welches eine Dichte von wenigstens 1,6 vorzugsweise von 1,56 bis 1,9 aufweist.

11. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 10, welches eine Betriebstemperatur von mindestens 160°C aushält.

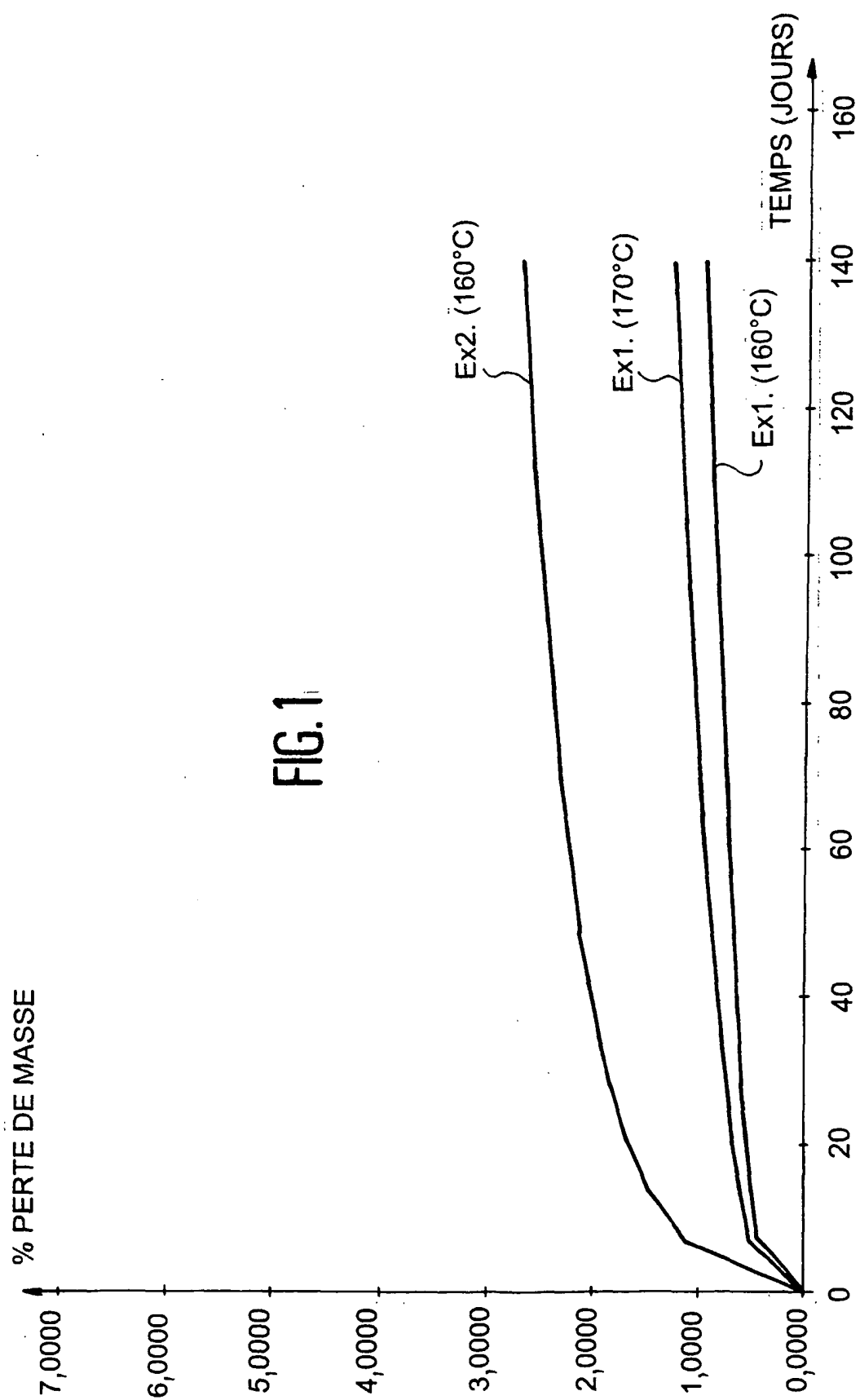
12. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 11, welches folgende Schritte umfasst :

- Herstellung einer Mischung des Vinylesterharzes in Lösung in einem Vinyl-Verdünnungsmittel mit der anorganischen Charge;
- Zugabe eines Katalysators und eines Aushärtungsbeschleunigers zu der Mischung;
- Entgasung der Mischung unter Vakuum;
- Einbringung der erhaltenen Mischung in eine Form;
- Aushärten lassen in der Form.

13. Verfahren nach Anspruch 12, worin das Vinyl-Verdünnungsmittel Styrol ist.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, worin die Form eine Transport- und/oder Lagerverpackung für radioaktive Produkte ist.

15. Transport- und/oder Lagerverpackung für radioaktive Produkte, enthaltend ein Gitter aus dem Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11.



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 0628968 A [0006] [0092]
- GB 1049890 A [0007] [0092]
- JP 55119099 A [0008] [0092]
- EP 0108622 A [0010]