



(11) **EP 1 418 593 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
11.08.2010 Bulletin 2010/32

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

(21) Numéro de dépôt: **03103949.8**

(22) Date de dépôt: **24.10.2003**

(54) **Matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, son procédé de préparation et ses applications**

Neutronenschutzmaterial für unterkritische Aufbewahrung, seine Herstellung und seine Verwendung

Neutron shielding material for subcritical maintenance and its production and applications

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR SE

(30) Priorité: **25.10.2002 FR 0213369**

(43) Date de publication de la demande:
12.05.2004 Bulletin 2004/20

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

(72) Inventeurs:
• **ABADIE, Pascale**
78330, FONTENAY LE FLEURY (FR)

• **MALANDIN, Eric**
76190, AUZEBOSC (FR)
• **VALIERE, Martine**
92800, PUTEAUX (FR)

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

(56) Documents cités:
EP-A- 1 093 130 EP-A- 1 316 968
DE-B- 1 162 694 FR-A- 2 546 331
GB-A- 1 049 890

EP 1 418 593 B1

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).

Description**DOMAINE TECHNIQUE**

- 5 **[0001]** La présente invention se rapporte à un matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, ainsi qu'à un procédé de préparation de ce matériau et aux applications dudit matériau.
- [0002]** Le matériau selon l'invention a la particularité de présenter une remarquable aptitude à ralentir et à absorber les neutrons, tout en ayant une densité particulièrement faible.
- 10 **[0003]** Il est donc susceptible de représenter un matériau de choix pour la réalisation d'écrans neutroniques dans des emballages pour le transport, l'entreposage et/ou le stockage de matières radioactives, et notamment d'assemblages de combustibles nucléaires neufs, c'est-à-dire non encore irradiés, comme ceux composés d'oxydes à base de plutonium, qui sont plus émetteurs de neutrons que de rayonnements gamma.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

- 15 **[0004]** Les matériaux destinés à constituer des écrans neutroniques dans des emballages pour le transport, l'entreposage et/ou le stockage de combustibles nucléaires, doivent présenter un certain nombre de propriétés.
- [0005]** En premier lieu, il convient qu'ils soient capables de ralentir et de capturer très efficacement les neutrons, notamment pour être en mesure de maintenir une sous-criticité au sein de ces emballages, c'est-à-dire d'éviter que les neutrons qui s'y forment ne provoquent une réaction nucléaire en chaîne.
- 20 **[0006]** Ils doivent également présenter une bonne tenue au vieillissement à des températures relativement élevées car la présence de combustibles nucléaires dans les emballages génère des températures importantes (de l'ordre de 150°C en conditions normales de transport).
- [0007]** Ils doivent aussi avoir une conductivité thermique faible, mais néanmoins suffisante pour être capables d'évacuer la chaleur dégagée par les combustibles nucléaires au sein des emballages.
- 25 **[0008]** Ils doivent encore avoir une bonne tenue au feu, ce qui suppose qu'ils soient auto-extinguibles, c'est-à-dire qu'ils cessent de brûler sitôt que les flammes sont éteintes.
- [0009]** Enfin, il est souhaitable que ces matériaux aient une densité relativement peu élevée de façon à ce que leur présence dans les emballages contribue le moins possible à alourdir ces derniers.
- 30 **[0010]** Pour que des matériaux soient aptes à ralentir et à capturer les neutrons, il convient qu'ils soient fortement hydrogénés et qu'ils renferment un composé inorganique, par exemple à base de bore, propre à assurer la capture des neutrons.
- [0011]** Ainsi, par exemple :
- 35 - FR-A-2 546 331 **[1]** propose un matériau de blindage neutronique qui comprend des billes de polyéthylène éthylène ou de polypropylène retenues dans un liant composé d'une résine polyester ou d'un ciment alumineux, d'un hydrate stable tel que du trihydrate d'alumine, et d'un composé boré (colémanite ou carbure de bore).
- EP-A-0 628 968 **[2]** décrit un matériau de blindage neutronique obtenu à partir d'un mélange entre une résine thermodurcissable et une charge inorganique de haute densité. La résine thermodurcissable peut être une résine
- 40 phénol, époxy, crésol, xylène, urée ou encore polyester insaturé, tandis que la charge inorganique peut être un métal lourd (plomb, tungstène, ...), un lanthanide (europium, gadolinium, ...) ou de l'uranium.
- GB-A-1 049 890 **[3]** décrit des articles moulés et des revêtements de protection neutronique qui sont obtenus à partir d'un mélange copolymérisable d'un polyester insaturé et d'un monomère éthylénique, dans lequel, soit la partie acide du polyester est en partie dérivée de l'acide borique, soit le monomère éthylénique est en partie un
- 45 ester d'acide borique, soit encore le polyester insaturé et/ou le monomère éthylénique contiennent de l'hydrure de bore ou du chlorure de bore.
- EP-A-1 316 968 **[4]**, qui a été publié le 4 juin 2003 et qui, à ce titre, ne fait partie de l'état de la technique qu'au titre de l'article 54(3) CBE et ce, uniquement pour l'Allemagne, l'Espagne, la France et la Grande-Bretagne, décrit un matériau de blindage neutronique qui est obtenu à partir d'un mélange durcissable comprenant une résine époxy
- 50 à 2 composants (une base et un durcisseur), un retardant de flamme tel que de l'hydroxyde de magnésium et un matériau absorbeur de neutrons comme du carbure de bore.
- EP-A-1 093 130 **[5]** décrit un écran neutronique qui est obtenu à partir d'un mélange durcissable comprenant une résine glycidyl éther époxy aliphatique à longue chaîne en tant que composant principal, un durcisseur du type polyamine alicyclique, polyamine aliphatique de polyamide et/ou adduit époxyde, de l'hydroxyde d'aluminium et du
- 55 carbure de bore.
- DE-B-1 162 694 **[6]** décrit un matériau pour renforcer la protection contre un rayonnement neutronique qui se présente sous la forme de petits éléments du type granulés, flocons ou analogues, pouvant être constitués d'un polyéthylène, d'un polystyrène, d'un polyester, d'une résine époxy, d'un nylon ou d'un polyéthylène téréphtalate, et

qui comprend au moins 3% d'hydrogène.

[0012] Ces matériaux ne donnent généralement pas entièrement satisfaction. En particulier, ils présentent une tenue au vieillissement thermique insuffisante en raison de la nature des polymères hydrogénés qui les constituent, et leur densité est trop élevée.

[0013] Ainsi, par exemple, le matériau décrit dans EF-A-0 628 968 présente une densité au moins égale à 2.

EXPOSE DE L'INVENTION

[0014] Dans le cadre de ses travaux de recherche, la Demanderesse a été amenée à développer un matériau qui allie d'excellentes propriétés de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, avec une auto-extinguibilité et des propriétés thermiques très satisfaisantes, notamment en termes de tenue au vieillissement thermique.

[0015] Ce matériau comprend une matrice à base d'une résine vinylester telle qu'une résine de type novolaque, dans laquelle sont dispersés, d'une part, un composé inorganique hydrogéné apte à ralentir les neutrons comme l'hydrate d'alumine, et, d'autre part, un composé inorganique de bore capable de les capturer comme le borate de zinc.

[0016] Ses propriétés remarquables s'expliquent notamment par le fait que les résines vinylester, outre d'être riches en hydrogène et, partant, d'être aptes à ralentir très efficacement les neutrons, ont une conductivité thermique peu élevée, doublée d'une excellente stabilité thermique.

[0017] Cependant, il présente une densité au moins égale à 1,6 et qui est généralement comprise entre 1,65 et 1,9.

[0018] Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un matériau qui, tout en présentant des propriétés comparables à celles de ce matériau à base d'une résine vinylester, ait une densité plus faible que lui.

[0019] Ce but est atteint par l'invention qui propose un matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, lequel matériau comprend une matrice à base d'une résine vinylester, au moins un polyamide et une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.

[0020] Les Inventeurs ont, en effet, constaté qu'en incorporant, dans une matrice à base d'une résine vinylester, un composé choisi dans la famille des polyamides - dont la plupart des représentants présentent à la fois une teneur relativement haute en hydrogène, une faible densité (de l'ordre de 1 à 1,2 selon les polyamides) et une température de fusion élevée -, conjointement avec une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons, il est possible d'obtenir un matériau qui présente des propriétés tout aussi intéressantes que celles dudit matériau à base d'une résine vinylester, voire supérieures en termes de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, mais dont la densité se situe entre 1,3 et 1,6.

[0021] Au sens de la présente invention, le terme "*polyamide*" désigne aussi bien un homopolyamide issu de la réaction entre des groupes amine et acide appartenant à une même molécule, qu'un copolyamide résultant de la réaction entre des groupes amine et acide appartenant à des molécules différentes.

[0022] Conformément à l'invention, le polyamide peut être aussi bien un polyamide aliphatique, semi-aromatique qu'aromatique.

[0023] Toutefois, on préfère utiliser un polyamide aliphatique, les polyamides aliphatiques étant, en effet, plus riches en hydrogène que les polyamides semi-aromatiques et aromatiques et, partant, plus à même de contribuer au ralentissement des neutrons par le matériau.

[0024] De préférence, le polyamide est choisi dans le groupe constitué par les polyamides 11 ($C_{11}H_{21}ON$), les polyamides 12 ($C_{12}H_{23}ON$) et les polyamides 6-12 ($C_{12}H_{22}O_2N_2$), qui présentent une densité respectivement égale à 1,04, 1,02 et 1,07 et une température de fusion respectivement égale à 187, 178 et 212°C.

[0025] Ces polyamides sont disponibles sous forme de poudres de différentes granulométries, par exemple auprès de la société ATOFINA qui les commercialise sous les marques Rilsan® D (polyamide 11) et Orgasol® (polyamides 6, 12, 6-12).

[0026] Aussi, selon l'invention, le choix du polyamide est non seulement guidé par sa composition chimique (celle-ci conditionnant sa teneur en hydrogène), sa densité et sa température de fusion, mais également par sa granulométrie en fonction des conditions de mise en oeuvre du matériau, et notamment de la viscosité que l'on souhaite conférer à ce matériau avant polymérisation de la résine vinylester.

[0027] Ainsi, par exemple, les polyamides Rilsan® D80, qui se présentent sous la forme de poudres fines ($\varnothing = 75-85 \mu m$) permettent d'obtenir des mélanges de viscosité plus faible que ceux obtenus en utilisant les Orgasol®, qui, eux, sont des poudres ultrafines ($\varnothing = 5-60 \mu m$), et qui sont donc plus faciles à couler dans un moule.

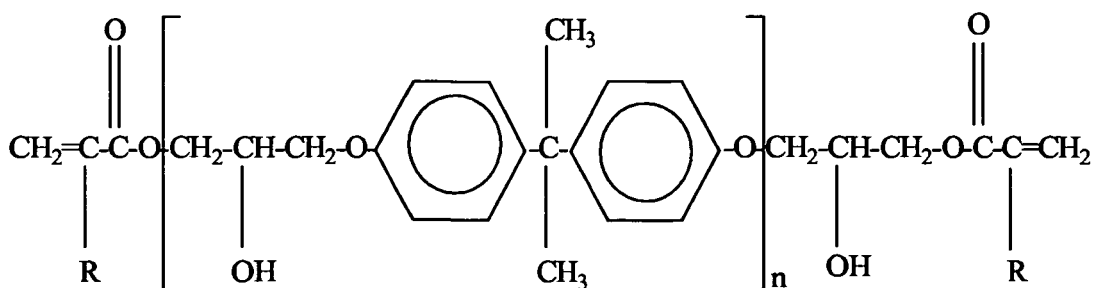
[0028] La résine vinylester entrant dans la constitution du matériau peut être de différents types.

[0029] De préférence, on utilise une résine vinylester résultant de la réaction d'addition d'un acide carboxylique avec une résine époxyde.

[0030] Cet acide carboxylique peut notamment être l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, ce dernier étant préféré, puisque plus riche en hydrogène, tandis que la résine époxyde peut présenter un motif macromoléculaire de type bisphénol A ou de type novolaque.

[0031] Ainsi, la résine vinylester est préférentiellement choisie dans le groupe constitué par les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates de type bisphénol A, les résines époxyacrylates et méthacrylates de type novolaque et les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates à base de bisphénol A halogénées.

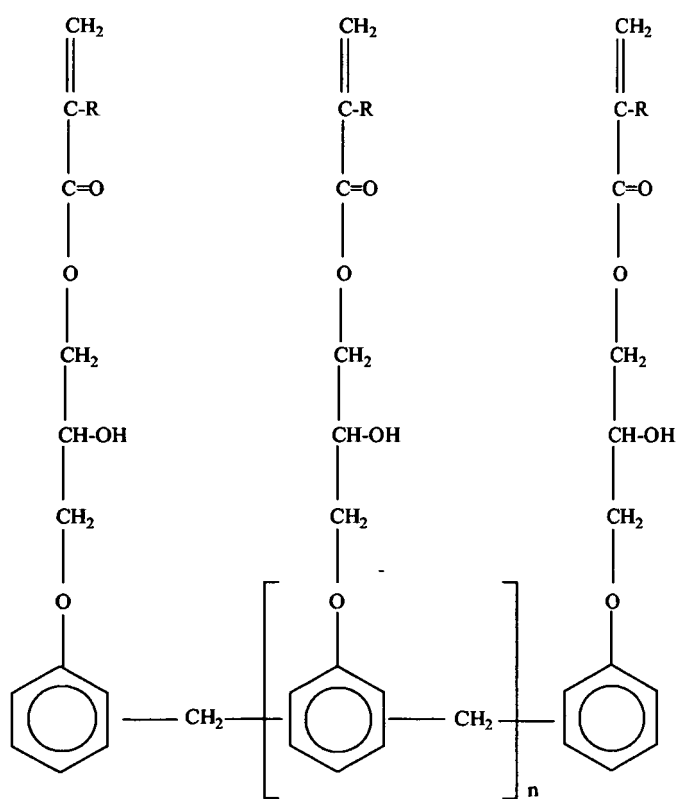
[0032] Les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates de type bisphénol A répondent à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

[0033] Les résines époxyacrylates ou époxyméthacrylates de type novolaque répondent à la formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

[0034] Quant aux résines époxyacrylates ou époxyméthacrylates à base de bisphénol A halogénées, elles répondent, par exemple, à la formule (III) suivante :

constituants, ce durcissement résultant de la polymérisation de la résine vinylester.

[0047] Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de préparation de ce matériau, qui comprend les étapes suivantes :

- 5 - mélanger la résine vinylester, le polyamide, la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons, avec au moins un accélérateur de polymérisation de la résine,
- ajouter à ce mélange au moins un catalyseur de polymérisation de la résine,
- dégazer le mélange sous vide,
- couler le mélange obtenu dans un moule, et
- 10 - le laisser durcir dans le moule.

[0048] Les résines vinylesters commercialement disponibles se présentent sous forme de solutions, dont le solvant est un solvant vinylique, et la quantité de solvant présente dans ces résines est généralement suffisante pour que le mélange des différents constituants du matériau soit facile à réaliser et présente une consistance convenable.

15 **[0049]** Toutefois, il est possible d'ajouter, si nécessaire, un solvant vinylique lors du mélange desdits constituants.

[0050] A titre d'exemples de solvants vinyliques susceptibles d'être utilisés, on peut citer 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.

20 **[0051]** De préférence, on utilise le même solvant que celui de la résine vinylester, et notamment le styrène, ce solvant étant, en effet, le plus fréquemment employé dans la préparation des résines vinylesters.

[0052] Les accélérateurs et catalyseurs de polymérisation sont choisis parmi les composés habituellement utilisés pour obtenir la polymérisation des résines vinylesters.

[0053] Les accélérateurs peuvent être, en particulier, des sels de cobalt divalents comme le naphthénate ou l'octoate de cobalt, et des amines tertiaires aromatiques telles que la diméthylaniline, la diméthylparatoluidine et la diéthylaniline.

25 **[0054]** Les catalyseurs peuvent être, en particulier, des peroxydes organiques, par exemple :

- des peroxydes dérivés de cétone 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 diacycle, par exemple le peroxyde de benzoyle éventuellement en combinaison avec des amines tertiaires aromatiques telles que la diméthylaniline, la diéthylaniline et la diméthylparatoluidine ; et
- 30 - des peroxydes de dialkyle tels que le peroxyde de dicumyle et le peroxyde de ditertiobutyle.

[0055] On peut encore ajouter au mélange un ou plusieurs additifs comme un inhibiteur de polymérisation de la résine, un agent tensio-actif ou un agent anti-retrait.

35 **[0056]** A titre d'exemples d'inhibiteurs de polymérisation utilisables, on peut citer l'acétylacétone et le tertiobutylca-thécol.

[0057] Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre de la manière suivante.

40 **[0058]** La résine vinylester, le polyamide, la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons (par exemple, les composés inorganiques hydrogéné et boré) et l'accélérateur de polymérisation sont mélangés, à température ambiante, jusqu'à obtention d'un mélange parfaitement homogène.

[0059] Le catalyseur de polymérisation est ajouté et, après homogénéisation, le mélange résultant est soumis à un dégazage sous vide (inférieur à 0,01 MPa).

[0060] Idéalement, la viscosité de ce mélange ne doit pas excéder 300 Poises, pour qu'il soit facile à couler dans un moule.

45 **[0061]** Après dégazage, le mélange est coulé dans le moule souhaité où il durcit, de par la polymérisation de la résine vinylester, et se transforme en un matériau insoluble. Cette polymérisation est de type radicalaire et elle est fortement exothermique. Le temps de durcissement peut varier selon les conditions de coulée (température, taux de catalyseur, d'accélérateur, ...) . Ainsi, le temps de gel peut être ajusté en faisant varier les pourcentages de catalyseur et d'accélérateur. Le temps de gel varie de 20 minutes à 2 heures.

50 **[0062]** Selon l'invention, le moule utilisé pour le durcissement du mélange peut être constitué par un compartiment d'un emballage de transport, d'entreposage et/ou de stockage de produits radioactifs. Cet emballage peut notamment comporter une pluralité de compartiments périphériques dans lesquels est coulé le mélange.

[0063] L'invention a encore pour objet un emballage de transport, d'entreposage et/ou de stockage de matières radioactives qui comprend au moins un écran formé du matériau tel que précédemment décrit.

55 **[0064]** De préférence, cet emballage est destiné à transporter un combustible nucléaire neuf tel qu'un combustible composé d'un oxyde à base de plutonium.

[0065] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, qui se rapporte à un exemple de réalisation d'un matériau selon l'invention et de démonstration de ses propriétés, et

qui est donné à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé.

BREVE DESCRIPTION DU DESSIN

5 [0066] La figure 1 représente l'évolution au cours du temps de la perte de masse (exprimée en pourcentages) d'un matériau selon l'invention lorsque celui-ci est maintenu à 160°C (courbe A) et à 170°C (courbe B), ainsi que celle observée pour un matériau de référence maintenu à 160°C (courbe C).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ D'UN MODE DE RÉALISATION DU MATERIAU SELON L'INVENTION

10

[0067] On prépare un mélange comprenant :

- 40% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'une résine de type novolaque (Derakane Momentum® D470-300 - DOW CHEMICAL) ;
- 15 • 20% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'un polyamide 11 (Rilsan® D 80 - ATOFINA) ;
- 38% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'un hydrate d'alumine Al_2O_3 (SH 150/01 - PECHINEY) ;
- 2% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'un carbure de bore de granulométrie égale comprise entre 45 et 75 μm (WACKER) ; et
- 1% en masse, rapportée à la masse du mélange, d'un accélérateur de polymérisation (NL 49P - AKZO).

20

[0068] On ajoute à ce mélange 1% en masse, rapportée à la masse du mélange, d'un catalyseur de polymérisation (Butanox® M50 - AKZO).

[0069] On effectue ensuite un dégazage sous vide du mélange pendant 3 minutes, puis on coule ce mélange dans un moule constitué par un compartiment d'emballage servant au transport de combustibles nucléaires.

25

[0070] Le temps de gel est de 25 minutes à 20°C.

[0071] On mesure :

- la densité de ce matériau selon la technique classique de pesée dans l'air/pesée dans l'eau,
- ses teneurs en hydrogène et en bore,
- 30 • sa température de transition vitreuse (T_g) par analyse enthalpique différentielle (DSC 30 - METTLER), en utilisant une montée en température de 10°C/min,
- son coefficient de dilatation thermique (α) par TMA 40 (METTLER), en utilisant une montée en température de 10°C/min,
- sa chaleur spécifique (C_p) par calorimétrie, pour des températures allant de 40 à 180°C, et
- 35 • sa conductivité thermique (λ) pour des températures comprises entre 20 et 170°C.

[0072] Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Tableau 1.

[0073] Ce Tableau 1 présente également, à titre comparatif, la densité, les teneurs en hydrogène et en bore, la température de transition vitreuse (T_g), le coefficient de dilatation thermique (α), la chaleur spécifique (C_p) et la conductivité thermique (λ) d'un matériau dénommé ci-après "matériau de référence" et résultant du durcissement (25 minutes à 20°C) d'un mélange comprenant :

40

- 32% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, de la résine vinylester de type novolaque Derakane Momentum® 470-300,
- 45 • 62% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, de l'hydrate d'alumine SH 150/01, et
- 6% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'un borate de zinc $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ (Firebrake ZB-BORAX),

auquel ont été ajoutés 0,9% en masse, par rapport à la masse de la résine, de l'accélérateur NL 49P et 1,5% en masse, par rapport à la masse de la résine, du catalyseur Butanox® M50.

50

TABLEAU 1

Matériaux	Matériau de l'invention	Matériau de référence
Densité	1,43	1,79
Teneur en hydrogène • % massique	6,80	4,80

55

(suite)

5	Teneur en hydrogène • [C] atomique (at/cm ³)	5,47.10 ²²	5,1.10 ²²
	Teneur en bore • % massique • [C] atomique (at/cm ³)	1,45 1,21.10 ²¹	0,89 8,92.10 ²⁰
10	Tg (°C)	131	130
15	α (K ⁻¹) • avant Tg • après Tg	131.10 ⁻⁶ ND*	37.10 ⁻⁶ 109.10 ⁻⁶
	Cp (J/g.K) • minimale • maximale	1,37 2,15	1,07 1,65
20	λ (W/m. K) • minimale • maximale	0,47 0,58	0,80 0,85
	*ND = non déterminé		

[0074] Le Tableau 1 montre que le matériau selon l'invention présente une densité nettement inférieure à celle du matériau de référence qui ne contient pas de polyamide (1,43 *versus* 1,79).

[0075] Il présente, de plus, des teneurs en hydrogène et en bore notablement plus élevées que celles du matériau de référence.

[0076] Ainsi, bien que plus léger, ses performances en termes de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité sont supérieures.

[0077] On réalise également des essais de vieillissement thermique du matériau selon l'invention en maintenant pendant 5 mois des échantillons de ce matériau mesurant 35x25x95 mm³ dans deux étuves chauffées respectivement à 160°C et 170°C et en suivant la perte de masse de ces échantillons au cours du temps.

[0078] Les résultats de ces essais sont donnés sur la figure 1 (courbes A et B) dont l'axe des ordonnées représente la perte de masse du matériau, exprimée en pourcentages, tandis que l'axe des abscisses représente le temps, exprimé en jours. Est également représentée sur cette figure l'évolution de la perte de masse observée au cours du temps en maintenant des échantillons du matériau de référence, mesurant également 35x25x95 mm³ dans une étuve chauffée à 160°C (courbe C).

[0079] La figure 1 montre que le matériau selon l'invention subit au cours du temps une perte de masse notablement moindre que le matériau de référence et ce, même lorsqu'il est maintenu à une température plus élevée (170°C *versus* 160°C). Sa stabilité thermique est donc supérieure à celle de ce dernier.

[0080] On procède à des essais de comportement au feu en plaçant pendant une demi-heure des blocs du matériau selon l'invention de 240 mm de diamètre sur 60 mm d'épaisseur, soit directement au contact de la flamme d'un chalumeau présentant une température de 800°C, soit au contact d'une tôle d'acier de 1 mm d'épaisseur qui, elle, est mise au contact de la flamme du chalumeau.

[0081] Dans les deux cas, l'auto-extinguibilité du matériau selon l'invention est immédiate après enlèvement du chalumeau.

BIBLIOGRAPHIE

[0082]

[1] FR-A-2 546 331

[2] EP-A-0 628 968

[3] GB-A-1 049 890

[4] EP-A-1 316 968

[5] EP-A-1 093 130

[6] DE-B-1 162 694

Revendications

1. Matériau de protection neutronique et de maintien de la sous-criticité comprenant une matrice à base d'une résine vinylester, au moins un polyamide et une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.
2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel le polyamide est un polyamide aliphatique.
3. Matériau selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le polyamide est choisi parmi les polyamides 11, les polyamides 12, les polyamides 6-12 et leurs mélanges.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine vinylester est choisie parmi les résines vinylesters obtenues à partir d'une résine époxyde de type bisphénol A et d'acide (méth)acrylique, les résines vinylesters obtenues à partir d'une résine époxyde de type novolaque et d'acide (méth)acrylique, les résines vinylesters obtenues à partir d'une résine époxyde de type bisphénol A halogénée et d'acide (méth)acrylique et les résines vinylesters obtenues à partir d'un polyester isophthalique et d'un uréthane.
5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine vinylester est une résine époxyacrylate ou époxyméthacrylate de type novolaque.
6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons comprend au moins un composé inorganique hydrogéné et au moins un composé inorganique de bore.
7. Matériau selon la revendication 6, 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 la revendication 6 ou la revendication 7, dans lequel le composé inorganique de bore est choisi dans le groupe constitué par l'acide borique, la colémanite, les borates de zinc, le carbure de bore, le nitrure de bore et l'oxyde de bore.
9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel le composé inorganique hydrogéné est l'hydrate d'alumine de formule Al_2O_3 .
10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel le composé inorganique de bore est le borate de zinc de formule $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ ou le carbure de bore.
11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, présentant une concentration atomique en hydrogène est comprise entre environ $4,5 \cdot 10^{22}$ et $6,5 \cdot 10^{22}$ at/cm³.
12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, présentant une concentration atomique en bore est comprise entre environ $8 \cdot 10^{20}$ et $3 \cdot 10^{21}$ at/cm³.
13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine vinylester représente de 30 à 45% en masse de la masse totale constituée par cette résine, le polyamide et la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.
14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyamide représente de 10 à 30% en masse de la masse totale constituée par la résine vinylester, ce polyamide et la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.
15. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une densité comprise entre 1,3 et 1,6.
16. Procédé de préparation d'un matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 15, comprenant les étapes suivantes :
 - mélanger la résine vinylester, le polyamide, la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons, avec au moins un accélérateur de polymérisation de la résine,
 - ajouter à ce mélange au moins un catalyseur de polymérisation de la résine,

- dégazer le mélange sous vide,
- couler le mélange obtenu dans un moule, et
- le laisser durcir dans le moule.

- 5 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le moule est constitué par un compartiment d'un emballage de transport, d'entreposage et/ou de stockage de produits radioactifs.
18. Emballage de transport, d'entreposage et/ou de stockage de matières radioactives, comprenant au moins un écran formé du matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 15.

Claims

- 15 1. Material for neutron shielding and for maintaining sub-criticality comprising a matrix based on a vinylester resin, at least one polyamide and an inorganic filler capable of slowing and absorbing neutrons.
2. Material according to claim 1, in which the polyamide is an aliphatic polyamide.
- 20 3. Material according to claim 1 or claim 2, in which the polyamide is chosen from among 11 polyamides, 12 polyamide, 6-12 polyamides and mixtures of them.
- 25 4. Material according to any one of the above claims, in which the vinylester resin is chosen from vinylester resins obtained from a bisphenol A-type epoxy resin and (meth)acrylic acid, vinylester resins obtained from a novolac-type epoxy resin and (meth)acrylic acid, vinylester resins obtained from an halogenated bisphenol A-type epoxy resin and (meth) acrylic acid and vinylester resins obtained from an isophthalic polyester and an urethane.
5. Material according to any one of the preceding claims, in which the vinylester resin is a novolac-type epoxyacrylate or epoxymethacrylate resin.
- 30 6. Material according to any one of the preceding claims, in which the inorganic filler capable of slowing and absorbing neutrons comprises at least one hydrogenated inorganic compound and at least one inorganic boron compound.
- 35 7. Material according to claim 6, in which the hydrogenated inorganic compound is chosen from the group composed of alumina hydrates and magnesium hydroxide.
8. Material according to claim 6 or claim 7, in which the inorganic boron compound is chosen from the group composed of boric acid, colemanite, zinc borates, boron carbide, boron nitride and boron oxide.
- 40 9. Material according to any one of claims 6 to 8, in which the inorganic compound is alumina hydrate of formula $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.
10. Material according to any one of claims 6 to 9, in which the inorganic boron compound is zinc borate with formule $Zn_2O_{14.5}H_7B_6$ or boron carbide.
- 45 11. Material according to any one of claims 6 to 10, with an atomic concentration of hydrogen between about 4.5×10^{22} and 6.5×10^{22} at/cm³.
12. Material according to any one of claims 6 to 11, with an atomic concentration of boron between about 8×10^{20} and 3×10^{21} at/cm³.
- 50 13. Material according to any one of the preceding claims, in which the vinylester resin accounts for between 30 and 45% of the total mass of this resin, the polyamide and inorganic filler being capable of slowing and absorbing neutrons.
- 55 14. Material according to any one of the preceding claims, in which the polyamide accounts for between 10 to 30% of the total mass of the vinylester resin, the polyamide and inorganic filler being capable of slowing and absorbing neutrons.
15. Material according to any one of the preceding claims, with a density of between 1.3 and 1.6.

16. Process for preparation of a material as defined in any one of claims 1 to 15, including the following steps:

- mix the vinylester resin, the polyamide, the inorganic filler capable of slowing and absorbing neutrons, with at least one resin polymerization accelerator,
- add at least one resin polymerization catalyst to this mix,
- degas the mix under a vacuum,
- pour the mix obtained into a mould, and
- allow it to set in the mould.

17. Process according to claim 16, in which the mould is composed of a compartment of a packaging for transport, interim storage and/or ultimate storage of radioactive products.

18. Packaging for transport, interim storage and/or ultimate storage of radioactive materials, comprising at least one shield formed from the material as defined in any one of claims 1 to 15.

Patentansprüche

1. Material zum Schutz vor Neutronen und zur Beibehaltung der Unterkritikalität, umfassend eine Matrix auf Grundlage eines Vinylesterharzes, wenigstens ein Polyamin und eine anorganische Beladung, die dazu ausgelegt ist, die Neutronen zu verlangsamen und zu absorbieren.

2. Material nach Anspruch 1, bei dem das Polyamid ein aliphatisches Polyamid ist.

3. Material nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei dem das Polyamid ausgewählt ist aus den Polyamiden 11, den Polyamiden 12, den Polyamiden 6-12 und ihren Mischungen.

4. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Vinylesterharz ausgewählt ist aus den Vinylesterharzen, die erhalten werden ausgehend von einem Epoxidharz vom Typ Bisphenol A und von (Meth)Acrylsäure, den Vinylesterharzen, die erhalten werden ausgehend von einem Epoxidharz des Typs Novolak und von (Meth)Acrylsäure, den Vinylesterharzen, die erhalten werden ausgehend von einem halogenierten Epoxidharz des Typs Bisphenol A und von (Meth)Acrylsäure sowie den Vinylesterharzen, die erhalten werden ausgehend von einem Isophthal-Polyester und von einem Urethan.

5. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Vinylesterharz ein Epoxi- oder Epoximethacrylat-Harz vom Typ Novolak ist.

6. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die anorganische Beladung, die dazu ausgelegt ist, die Neutronen zu verlangsamen und zu absorbieren, wenigstens eine hydrogenierte anorganische Verbindung und wenigstens eine anorganische Borverbindung enthält.

7. Material nach Anspruch 6, bei dem die hydrogenierte anorganische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet durch die Aluminiumhydrate und Magnesiumhydroxid.

8. Material nach Anspruch 6 oder Anspruch 7, bei dem die anorganische Borverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet durch Borsäure, K Colemanid, Zinkborate, Borkarbid, Bornitrid und Boroxid.

9. Material nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei dem die hydrogenierte anorganische Verbindung Aluminiumhydrat der Formel Al_2O_3 ist.

10. Material nach einem der Ansprüche 6 bis 9, bei dem die anorganische Borverbindung Zinkborat der Formel $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ oder Borkarbid ist.

11. Material nach einem der Ansprüche 6 bis 10, das eine Wasserstoffatomkonzentration zwischen ungefähr $4,5 \times 10^{22}$ und $6,5 \times 10^{22}$ at/cm³ aufweist.

12. Material nach einem der Ansprüche 6 bis 11, das eine Boratomkonzentration zwischen ungefähr 8×10^{20} und 3×10^{21} at/cm³ aufweist.

EP 1 418 593 B1

13. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Vinylesterharz 30 bis 45 Masse-Prozent der Gesamtmasse repräsentiert, die durch dieses Harz, das Polyamid und die anorganische Beladung gebildet wird, die dazu ausgelegt ist, die Neutronen zu verlangsamen und zu absorbieren.

14. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Polyamid 10 bis 30 Masse-Prozent der Gesamtmasse repräsentiert, gebildet durch das Vinylesterharz, dieses Polyamid und die anorganische Beladung, die dazu ausgelegt ist, die Neutronen zu verlangsamen und zu absorbieren.

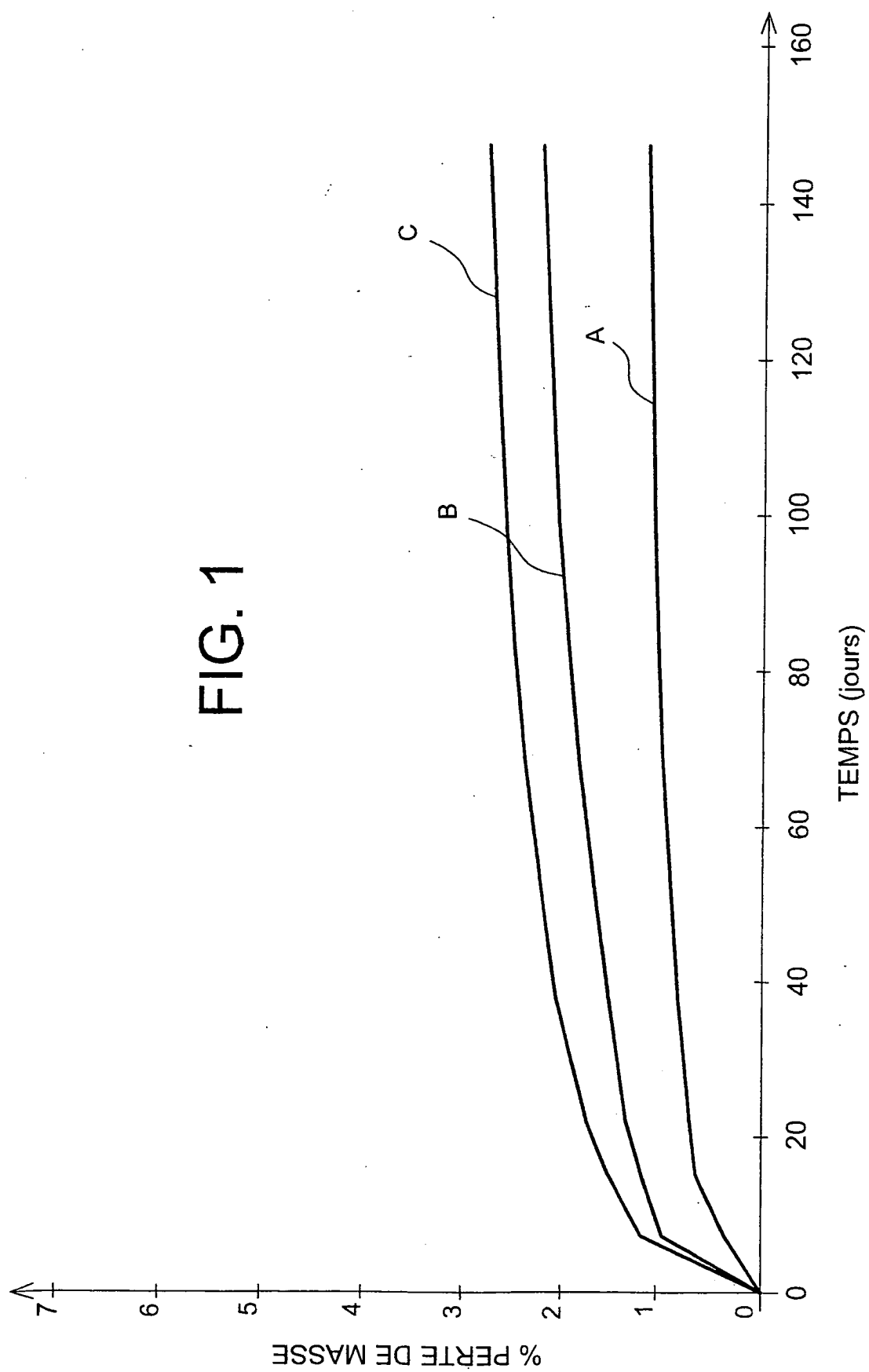
15. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das eine zwischen 1,3 und 1,6 enthaltene Dichte aufweist.

16. Verfahren zur Herstellung eines Materials, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert ist, umfassend die folgenden Schritte:

- Mischen des Vinylesterharzes, des Polyamids und der anorganischen Beladung, die dazu ausgelegt ist, die Neutronen zu verlangsamen und zu absorbieren, mit wenigstens einem Harzpolymerisierungsbeschleuniger,
- Hinzufügen wenigstens eines Harzpolymerisierungskatalysators zu dieser Mischung,
- Entgasen der Mischung in Vakuum,
- Gießen der erhaltenen Mischung in eine Form, und
- Aushärtenlassen in der Form.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die Form gebildet ist durch ein Fach einer Verpackung zum Transport, zur Zwischenlagerung und/oder zur Lagerung radioaktiver Produkte.

18. Verpackung zum Transport, zur Zwischenlagerung und/oder zur Lagerung radioaktiver Materialien, umfassend wenigstens eine Abschirmung, die aus dem Material gebildet ist, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert ist.



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

- FR 2546331 A [0011] [0082]
- EP 0628968 A [0011] [0082]
- GB 1049890 A [0011] [0082]
- EP 1316968 A [0011] [0082]
- EP 1093130 A [0011] [0082]
- DE 1162694 B [0011] [0082]