



(11) **EP 1 446 808 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
25.03.2009 Bulletin 2009/13

(21) Numéro de dépôt: **02785511.3**

(22) Date de dépôt: **27.09.2002**

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

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/003307

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/030183 (10.04.2003 Gazette 2003/15)

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

MATERIAL ZUR NEUTRONENABSCHIRMUNG UND ZUR AUFRECHTERHALTUNG DER UNTERKRITIKALITÄT MIT UNGESÄTTIGTEM POLYESTER ALS AUSGANGSMATERIAL

NEUTRON SHIELDING MATERIAL FOR MAINTAINING SUB-CRITICALITY BASED ON UNSATURATED POLYMER

(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 SK TR**

(30) Priorité: **01.10.2001 FR 0112592**

(43) Date de publication de la demande:
18.08.2004 Bulletin 2004/34

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

(72) Inventeurs:
• **MALALEL, Pierre
F-33160 St Medard en Jalles (FR)**
• **VALIERE, Martine
F-92800 Puteaux (FR)**

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

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 119 781 EP-A- 0 628 968
FR-A- 2 092 848 FR-A- 2 505 080
FR-A- 2 546 331 GB-A- 859 696
GB-A- 1 049 890**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198043
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A93, AN 1980-76219C XP002198783 & JP 55
119099 A (MITSUI ENG & SHIPBUILDING CO), 12
septembre 1980 (1980-09-12) cité dans la
demande**

EP 1 446 808 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 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 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. Ainsi, ce document ne prévoit pas l'adjonction de composés de bore. La résine thermodurcissable préférée est une résine époxy.
- 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. De préférence, la teneur en bore est de 0,3 à 5% en poids. Cette teneur en bore reste insuffisante pour assurer efficacement l'absorption des neutrons. Par ailleurs, ce matériau ne présente pas d'autoextinguibilité.
- 30 [0008] Le document JP-A-55 119099 [3] décrit des matériaux de protection contre les neutrons. 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.

Exposé de l'invention

- [0009] La présente invention a précisément pour objet un matériau de blindage neutronique qui permet d'assurer le maintien de la sous-criticité grâce à la présence d'un composé de bore en quantité suffisante.
- 40 [0010] Selon l'invention, le matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité comprend une résine polyester insaturé, au moins un composé inorganique de bore, et au moins un composé inorganique hydrogéné en quantités telles que la concentration en bore soit de $4 \cdot 10^{21}$ à $25 \cdot 10^{21}$, de préférence de $9 \cdot 10^{21}$ à $15 \cdot 10^{21}$ atomes par cm^3 et que la concentration en hydrogène soit de $3 \cdot 10^{22}$ à $5,5 \cdot 10^{22}$, de préférence de $4 \cdot 10^{22}$ à $5 \cdot 10^{22}$ atomes par cm^3 .
- [0011] Selon l'invention, la résine polyester insaturé peut être de différents types. En général, on utilise des résines obtenues par polycondensation d'un ou de plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols, l'un au moins des constituants contenant une double liaison éthylénique susceptible de réagir ultérieurement sur un composé vinylique, acrylique ou allylique.
- 45 [0012] A titre d'exemples de telles résines, on peut citer les polyesters suivants :
- la résine M00 70C fournie par Cray Valley Total qui est une résine à base d'acide maléique et de propylène glycol, réticulée avec le styrène ;
 - les résines polyesters insaturés à base d'acide isophtalique ou orthophtalique et de néopentylglycol du type CRYSTIC de Scott Bader ; et
 - les résines polyesters insaturés à base de motifs bisphénol A et d'acide fumarique comme les résines ATLAC vendues par DSM.
- 55 [0013] On peut aussi utiliser les résines obtenues à partir des polyols courants tels que le propylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol et les polyols oxyéthylés ou oxypropylés du type éthylène glycol oxyéthyléné et des diacides insaturés tels que l'anhydride maléique, l'acide citraconique, l'acide métaconique et l'acide itaconique, ou des

diacides saturés tels que l'anhydride phtalique et ses dérivés chlorés ou bromés.

[0014] Dans le matériau de l'invention, ces résines 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.

[0015] Selon l'invention, on choisit le composé inorganique de bore et le composé inorganique hydrogéné et leurs quantités de façon à obtenir des concentrations en bore et en hydrogène situées dans les gammes indiquées ci-dessus.

[0016] 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 .

[0017] De préférence, le matériau composite de l'invention comprend deux composés inorganiques de bore dont l'un est hydrogéné, par exemple du borate de zinc $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ ou $Zn_4O_8B_2H_2$ ou $Zn_2O_{11}B_6$, et du carbure de bore.

[0018] Les composés inorganiques hydrogénés susceptibles d'être utilisés appartiennent de préférence au groupe des hydrates d'alumine et de l'hydroxyde de magnésium. De préférence, on utilise l'hydrate d'alumine $Al(OH)_3$.

[0019] Le matériau de l'invention peut comprendre de plus du poly(acétate de vinyle) pour conférer au matériau un caractère anti-retrait.

[0020] Il peut aussi comprendre en outre une charge organique hydrogénée telle que la mélanine, pour améliorer ses propriétés d'autoextinguibilité.

[0021] 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.

[0022] 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 $150^\circ C$.

[0023] 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.

[0024] 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. Le caractère d'autoextinguibilité peut également être conféré par la présence de mélanine.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 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 polyester insaturé thermodurcie, c'est-à-dire y compris le diluant vinylique, par exemple le styrène.

[0028] De préférence, selon l'invention, le matériau présente une densité égale ou supérieure à 1,7, par exemple de 1,7 à 1,85.

[0029] Pour obtenir de bonnes propriétés de maintien de la sous-criticité, la teneur en bore est de préférence d'au moins $9,4 \cdot 10^{21}$ atomes de bore par cm^3 .

[0030] Le matériau de l'invention peut être préparé par durcissement d'un mélange des constituants dans la résine polyester insaturée en solution dans un diluant vinylique.

[0031] Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de préparation du matériau de blindage neutronique décrit ci-dessus, qui consiste à préparer un mélange de la résine polyester insaturé en solution dans un diluant vinylique avec le(s) composé(s) inorganique(s) de bore et le(s) composé(s) inorganique(s) hydrogéné(s), à ajouter au mélange un catalyseur et un accélérateur de durcissement, à couler le mélange dans un moule et à le laisser durcir dans le moule.

[0032] 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 polyester insaturé et d'assurer son durcissement par copolymérisation.

[0033] Les catalyseurs et accélérateurs de durcissement utilisés sont choisis parmi les composés utilisés habituellement pour le durcissement des polyesters insaturés.

[0034] 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 et le peroxyde de cyclohexanone ;
- des peroxydes de diacyl 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 dialkyle tels que le peroxyde de dicumyle et le peroxyde de ditertiobutyle.

[0035] 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.

[0036] On peut encore ajouter au mélange un ou plusieurs additifs tels que des inhibiteurs de réticulation, des agents tensioactifs et des agents anti-retrait.

5 [0037] 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 deux parois concentriques par exemple deux viroles en acier, entre lesquelles on coule le mélange avant durcissement. L'emballage peut également comporter des logements périphériques dans lesquels est coulé le mélange.

10 [0038] 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 aux dessins annexés.

Brève description des dessins

[0039]

15 La figure 1 représente la perte de masse (en %) à 50°C d'un matériau conforme à l'invention en fonction du temps (en heures).

La figure 2 représente la perte de masse (en %) à 150°C d'un matériau conforme à l'invention en fonction du temps (en heures).

20

Exposé détaillé des modes de réalisation

[0040] Les exemples qui suivent illustrent la fabrication de matériaux composites de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, chargés en carbure de bore, en utilisant comme résine polyester insaturé, la résine commercialisée par Cray Valley sous la dénomination Norsodyne M0070C.

25

Exemple 1

30 [0041] On prépare un mélange polymérisable à partir la résine polyester insaturé Norsodyne M 0070C, qui est en solution dans du styrène, de poly(acétate de vinyle) PVAC, de borate de zinc $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$, de colémanite, de carbure de bore, et d'hydrate d'alumine en utilisant des proportions données dans le tableau 1. On ajoute au mélange les constituants suivants :

- 35 - 0,85 g/kg de mélange de l'accélérateur NL 51P commercialisé par Akzo Nobel,
- 0,60 g/kg de mélange de l'inhibiteur TC 510 commercialisé par le groupe Arnaud,
- 0,30 g/kg de mélange de l'amine NL 63-10 commercialisée par Akzo Nobel,
- 9,3 g/kg de mélange de l'agent tensioactif BYK W980 commercialisé par Byk Chimie, et
- 8,5 g/kg de mélange du catalyseur Butanox M50 (peroxyde de méthyléthyl cétone).

40 [0042] On réalise ensuite le durcissement de la résine. Dans ce but, il est nécessaire de chauffer préalablement le mélange à 45°C. On réalise ensuite un dégazage sous vide du mélange pendant 4 min puis on coule le mélange dans un moule chauffé à 100°C et mis sous dépression (-0,3 bar) afin de faciliter le remplissage et de diminuer le temps de coulée.

[0043] Dans cet exemple, le moule est constitué par un emballage de transport de combustibles nucléaires comportant :

- 45 - une virole externe en tôle d'acier inoxydable,
- une virole interne en tôle d'acier inoxydable, et
- un fond plat en tôle d'acier inoxydable.

50 [0044] L'espace entre les deux viroles concentriques, d'une épaisseur d'au moins 18 mm, est destiné à la coulée du mélange polymérisable. Cet espace fermé à son extrémité supérieure comporte sur cette extrémité deux trous diamétralement opposés. L'un des trous est raccordé à un entonnoir de coulée et l'autre trou est raccordé à une pompe à vide pour créer une dépression de -0,3 bar lors de la coulée.

[0045] Après remplissage, on place le moule dans une étuve à 100°C pendant 4h.

55 [0046] On obtient ainsi un matériau composite ayant les propriétés suivantes :

- densité : 1,7
- teneur en hydrogène : 3,9% en poids, soit 4.10^{22} atomes/cm³,

EP 1 446 808 B1

- teneur en bore : 9,9% en poids, soit $9,4 \cdot 10^{21}$ atomes/cm³.

Exemple 2

5 [0047] On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 en utilisant les constituants et les proportions donnés dans le tableau 1.

[0048] Le mélange comprend de plus :

- 0,7% du poids de résine + styrène de l'accélérateur NL 49P commercialisé par Akzo Nobel, et
- 10 - 1,8% du poids de résine + styrène du catalyseur Cyclonox LR commercialisé par Akzo Nobel.

Tableau 1

Constituants	Exemple 1 (% en poids)	Exemple 2 (% en poids)	Exemple 3 (% en poids)
15 Polyester insaturé M0070C	29	32,7	27
Styrène ajouté		4,75	5
Borate de zinc	23	33,6	13
20 Colémanite Ca ₂ O ₁₄ B ₆ H ₁₀	27,7		
Carbure de bore B ₄ C	4,3	6,55	15
Hydrate d'alumine Al(OH) ₃	7	22,4	40
25 PVAC	9		

[0049] Dans ce cas, on réalise le durcissement à la température ambiante et on obtient après 20 à 30 minutes, un matériau présentant les caractéristiques suivantes :

- 30 - densité : 1,77,
- teneur en hydrogène : 3,9% en poids, soit $4 \cdot 10^{22}$ at/cm³,
- teneur en bore : 10,1% en poids, soit $10 \cdot 10^{21}$ at/cm³.

[0050] Le matériau obtenu présente des propriétés thermiques satisfaisantes.

35 [0051] Sa température de transition vitreuse T_g déterminée par TMA(METTLER) avec une montée en température de 10°C/min, se situe aux environs de 145°C.

[0052] La température de transition vitreuse a une influence non négligeable sur les comportements thermomécaniques car au-delà de cette température le matériau a un comportement caoutchoutique.

40 [0053] La mesure du coefficient de dilatation mesurée par TMA(METTLER) avec une montée en température de 10°C/min donne pour le matériau :

- avant la température T_g : $51,2 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, et
- après la température T_g : $93,3 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹.

45 [0054] La chaleur spécifique 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 25°C à 200°C. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

Chaleur spécifique en fonction de la température	
Température (°C)	C _p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)
30	0,0269
40	1,07
50	1,13
55 60	1,17

EP 1 446 808 B1

(suite)

Chaleur spécifique en fonction de la température	
Température (°C)	Cp (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)
70	1,23
80	1,28
90	1,33
100	1,38
110	1,42
120	1,46
130	1,50
140	1,53
150	1,57
160	1,60
170	1,64
180	1,67
190	1,69
200	1,71

[0055] On effectue également des mesures de conductivité thermique pour des températures comprises entre 20°C et 185°C. Sur cette gamme de températures, la valeur de la conductivité thermique de la résine est voisine de 0,55 W/m.K. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.

Tableau 3

Conductivités à différentes températures	
Température (°C)	λ (W/m.K)
25	0,531
30	0,540
50	0,564
75	0,590
100	0,623
125	0,641
150	0,646
170	0,632
185	0,629

[0056] On détermine également les propriétés mécaniques du matériau en réalisant des essais de compression à des températures de -40, +23 et +150°C. On peut ainsi déterminer le module de compression du matériau et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4

Température en °C	Module de compression en MPa	
	Libre	En conformateur
-40	4693 ± 30,7	3973 ± 127

EP 1 446 808 B1

(suite)

Température en °C	Module de compression en MPa	
	Libre	En conformateur
23	5260 ± 187	5333 ± 165
150	1855 ± 321	3360 ± 81

[0057] On réalise également des essais de vieillissement thermique du matériau à 50°C et à 150°C.

[0058] Les essais de vieillissement à 50°C sur 6 mois consistent à placer des échantillons du matériau de dimensions 25 x 35 x 100 mm dans une étuve à 50°C et à suivre la perte de masse de ces échantillons au cours du temps. La courbe d'évolution de la perte de masse du matériau (en %) en fonction du temps (en heures) est représentée sur la figure 1.

[0059] On effectue également des essais de vieillissement thermique à 150°C, les échantillons ayant des dimensions identiques.

[0060] La figure 2 illustre la perte de masse (en %) de ce matériau, à 150°C, en fonction du temps (en heures).

[0061] On a également effectué des essais de comportement au feu de ce matériau sur des échantillons de dimensions 400 x 300 x 20 mm. Pour cet essai, le matériau est classé "M1" ce qui est très satisfaisant.

[0062] Un essai de feu d'une demi-heure à 800°C a de plus été réalisé sur deux blocs de 240 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur. Pour le premier bloc, la flamme était directement en contact avec le matériau alors que le deuxième bloc était protégé par une tôle d'acier de 1 mm d'épaisseur.

[0063] Pour le premier essai, l'auto-extinguibilité de la résine est immédiate après enlèvement du chalumeau. De plus, l'épaisseur de matériau carbonisé est de 9 mm.

[0064] Pour le deuxième essai, l'épaisseur de matériau carbonisé est de 2 mm.

Exemple 3

[0065] 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 en utilisant les constituants et les proportions données dans le tableau 1 et rappelées ci-après :

- polyester insaturé M0070C : 27% en poids
- styrène ajouté : 5% en poids
- borate de zinc : 13% en poids
- carbure de bore B₄C : 15% en poids
- hydrate d'alumine Al(OH)₃ : 40% en poids

[0066] Le mélange comprend de plus :

- 0,7% du poids de résine + styrène de l'accélérateur NL 49 P commercialisé par Akzo Nobel,
- 1,8% du poids de résine + styrène du catalyseur Cyclonox LR commercialisé par Akzo Nobel, et
- 9,3 g/kg de mélange de l'agent tensioactif BYK W 980 commercialisé par Byk Chimie.

[0067] On obtient un matériau présentant les caractéristiques suivantes :

- densité : 1,83
- teneur en hydrogène : 3,9% en poids, soit $4,1 \cdot 10^{22}$ at/cm³
- teneur en bore : 13,7% en poids, soit $13,3 \cdot 10^{21}$ at/cm³.

[0068] 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'assemblage de combustibles nucléaires irradiés.

REFERENCES CITEES

[0069]

[1] EP-A-0 628 968

[2] GB-A-1 049 890

[3] JP-A-55 119099

Revendications

- 5
1. Matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité comprenant une résine polyester insaturé, au moins un composé inorganique de bore, et au moins un composé inorganique hydrogéné en quantités telles que la concentration en bore soit de $4 \cdot 10^{21}$ à $25 \cdot 10^{21}$ atomes par cm^3 et que la concentration en hydrogène soit de $3 \cdot 10^{21}$ à $5,5 \cdot 10^{22}$ atomes par cm^3 .
- 10
2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel les quantités de composé inorganique de bore et de composé inorganique hydrogéné sont telles que la concentration en bore soit de $9 \cdot 10^{21}$ à $15 \cdot 10^{21}$ atomes par cm^3 et que la concentration en hydrogène soit de $4 \cdot 10^{22}$ à $5 \cdot 10^{22}$ atomes par cm^3 .
- 15
3. Matériau selon la revendication 1, 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 .
- 20
4. Matériau selon la revendication 1 ou 2, comprenant deux composés inorganiques de bore constitués par un borate de zinc et du carbure de bore.
5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le composé inorganique hydrogéné est choisi dans le groupe des hydrates d'alumine et de l'hydroxyde de magnésium.
- 25
6. Matériau selon la revendication 5, dans lequel le composé inorganique hydrogéné est un hydrate d'alumine.
7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre du poly(acétate de vinyle).
- 30
8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant en outre une charge organique hydrogénée pour améliorer les propriétés d'autoextinguibilité du matériau.
9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant 25 à 40% en poids de résine polyester insaturé, thermodurcie comprenant un diluant vinylique.
- 35
10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, qui présente une densité égale ou supérieure à 1,7, de préférence de 1,7 à 1,85.
11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, qui comprend au moins $9,4 \cdot 10^{21}$ atomes de bore par cm^3 .
- 40
12. Procédé de préparation d'un matériau de blindage neutronique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, qui consiste à préparer un mélange de la résine polyester insaturé en solution dans un diluant vinylique avec le(s) composé(s) inorganique(s) de bore et le(s) composé(s) inorganique(s) hydrogéné(s), à ajouter au mélange un catalyseur et un accélérateur de durcissement, à couler le mélange dans un moule et à le laisser durcir dans le moule.
- 45
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.
- 50
15. Emballage de transport ou de stockage de produits radioactifs comportant un écran neutronique en matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

Claims

- 55
1. Material for neutron-shielding and for maintaining sub-criticality comprising an unsaturated polyester resin, at least one boron inorganic compound and at least one hydrogenated inorganic compound in amounts such that the boron concentration is from 4×10^{21} to 25×10^{21} atoms per cm^3 and the hydrogen concentration is from 3×10^{22} to 5.5

× 10²² atoms per cm³.

2. Material according to Claim 1, in which the amounts of boron inorganic compound and of hydrogenated inorganic compound are such that the boron concentration is from 9×10^{21} to 15×10^{21} atoms per cm³ and the hydrogen concentration is from 4×10^{22} to 5×10^{22} atoms per cm³.
3. Material according to Claim 1, in which the boron inorganic compound is chosen from the group consisting of boric acid H₃BO₃, zinc borates Zn₂O_{14,5}H₇B₆, Zn₄O₈B₂H₂ and Zn₂O₁₁B₆, colemanite Ca₂O₁₄B₆H₁₀, boron carbide B₄C, boron nitride BN and boric oxide B₂O₃.
4. Material according to Claim 1 or 2, comprising two boron inorganic compounds consisting of a zinc borate and boron carbide.
5. Material according to any one of Claims 1 to 4, in which the hydrogenated inorganic compound is chosen from the group of alumina hydrates and magnesium hydroxide.
6. Material according to Claim 5, in which the hydrogenated inorganic compound is an alumina hydrate.
7. Material according to any one of Claims 1 to 6, also comprising poly(vinyl acetate) .
8. Material according to any one of Claims 1 to 7, also comprising a hydrogenated organic filler to improve the self-extinguishability properties of the material.
9. Material according to any one of Claims 1 to 8, comprising 25% to 40% by weight of thermoset unsaturated polyester resin comprising a vinyl diluent.
10. Material according to any one of Claims 1 to 9, which has a density of greater than or equal to 1.7 and preferable from 1.7 to 1.85.
11. Material according to any one of Claims 1 to 10, which comprises at least 9.4×10^{21} boron atoms per cm³.
12. Process for preparing a neutron-shielding material according to any one of Claims 1 to 11, which consist in preparing a mixture of the unsaturated polyester resin in solution in a vinyl diluent with the boron inorganic compound(s) and the hydrogenated inorganic compound(s), adding to the mixture a catalyst and a curing accelerator, casting the mixture in a mould and leaving it to cure in the mould.
13. Process according to Claim 12, in which the vinyl diluent is styrene.
14. Process according to Claim 12 or 13, in which the mould is a packaging for transporting and/or storing radioactive products.
15. Packaging for transporting or storing radioactive products, comprising a neutron shield made of a material according to any one of Claims 1 to 11.

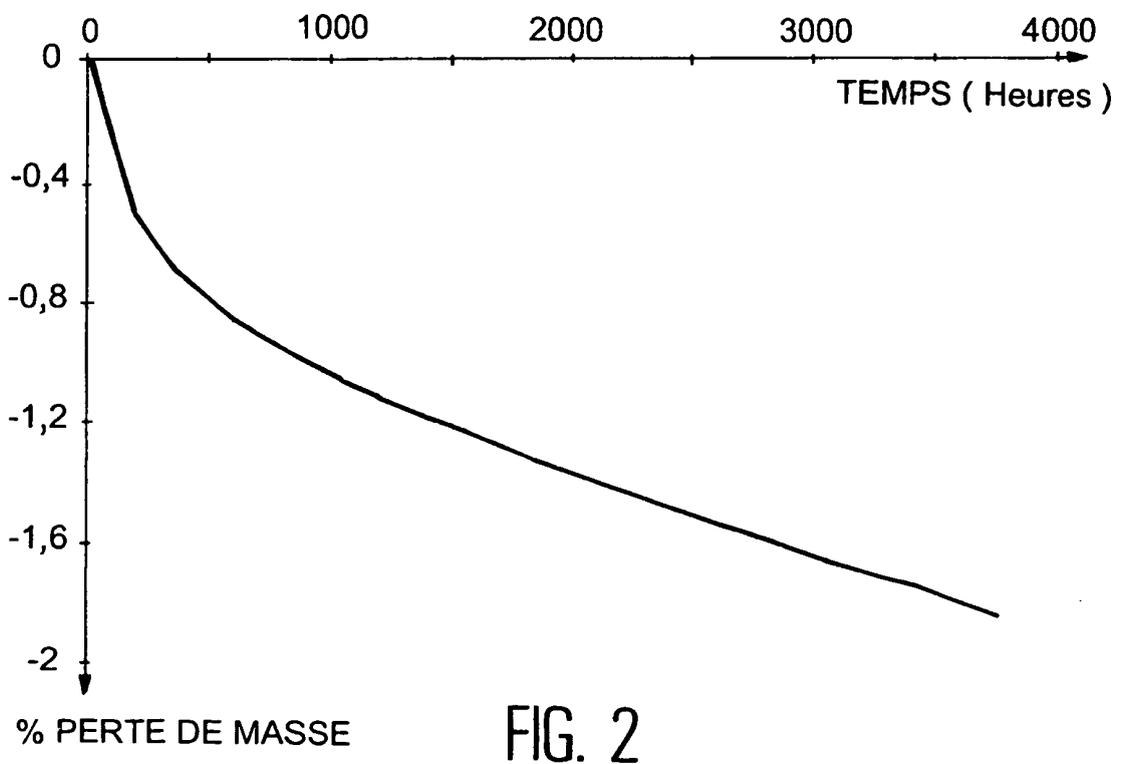
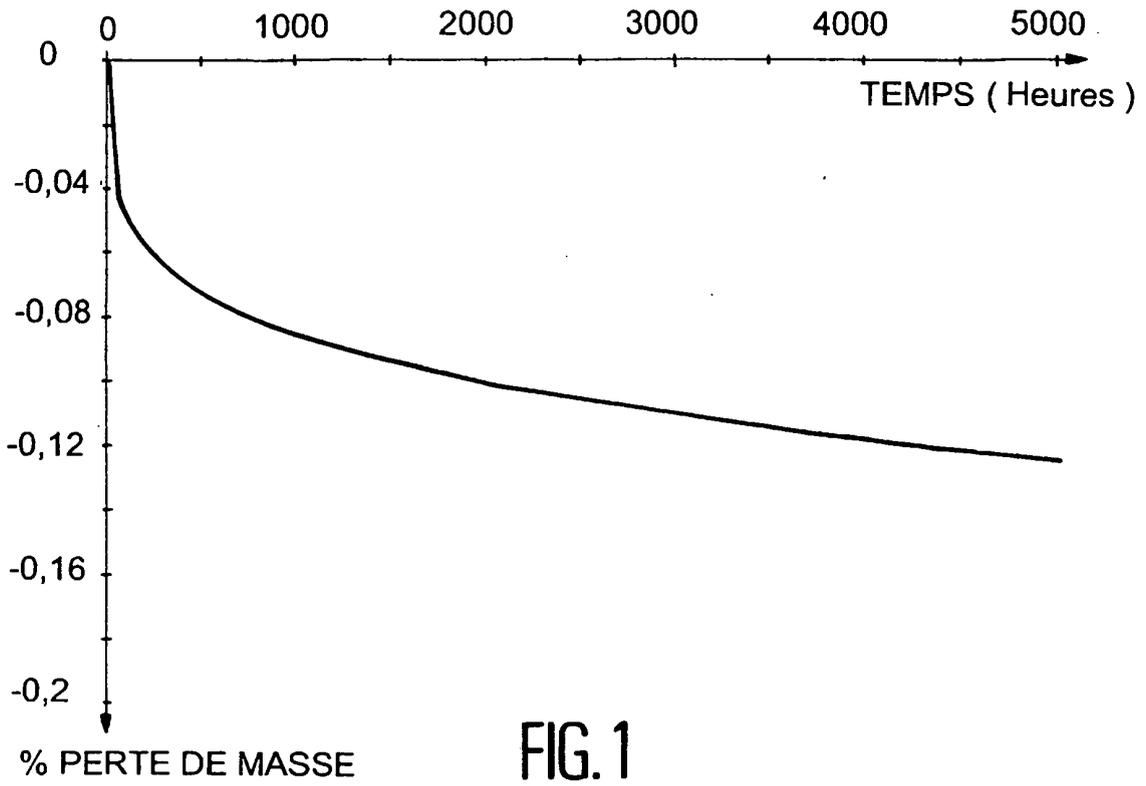
Patentansprüche

1. Material zur Neutronenabschirmung und zur Beibehaltung der Unterkritikalität, umfassend ein ungesättigtes Polyester-Harz, wenigstens eine anorganische Bor-Verbindung sowie wenigstens eine anorganische Wasserstoff-Verbindung in derartigen Mengen, dass die Bor-Konzentration 4×10^{21} bis 25×10^{21} Atome/cm³ und die Wasserstoff-Konzentration 3×10^{22} bis $5,5 \times 10^{22}$ Atome/cm³ beträgt.
2. Material nach Anspruch 1, bei dem die Mengen der anorganischen Bor-Verbindung und der anorganischen Wasserstoff-Verbindung derart sind, dass die Bor-Konzentration 9×10^{21} bis 15×10^{21} Atome/cm³ und die Wasserstoff-Konzentration 4×10^{22} bis 5×10^{22} Atome/cm³ beträgt.
3. Material nach Anspruch 1, bei dem die anorganische Bor-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet durch Borsäure H₃BO₃, Zinkborate Zn₂O_{14,5}H₇B₆, Zn₄O₈B₂H₂ und Zn₂O₁₁B₆, Colemanit Ca₂O₁₄B₆H₁₀, Borkarbid B₄C,

EP 1 446 808 B1

Bornitrid BN und Boroxid B_2O_3 .

- 5
4. Material nach Anspruch 1 oder 2, umfassend zwei anorganische Bor-Verbindungen, gebildet durch ein Zinkborat und Borkarbid.
5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die anorganische Wasserstoff-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Aluminiumoxidhydrate und des Magnesiumhydroxids.
- 10
6. Material nach Anspruch 5, bei dem die anorganische Wasserstoff-Verbindung ein Aluminiumoxidhydrat ist.
7. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, ferner umfassend Poly(vinylacetat).
8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, ferner umfassend eine organische Wasserstoff-Charge zur Verbesserung der Selbstverlöschungseigenschaften des Materials.
- 15
9. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend 25 bis 40 Gewichtsprozent des wärmeausgehärteten ungesättigten Polyester-Harzes, umfassend einen Vinyl-Verdünner.
- 20
10. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 9, das eine Dichte $\geq 1,7$ aufweist, vorzugsweise von 1,7 bis 1,85.
11. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das wenigstens $9,4 \times 10^{21}$ Bor-Atome pro cm^3 umfaßt.
- 25
12. Verfahren zur Herstellung eines Materials zur Neutronenabschirmung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, das darin besteht, eine Mischung des ungesättigten Polyester-Harzes in Lösung in einem Vinyl-Verdünner mit der/den anorganischen Bor-Verbindung(en) und der/den anorganischen Wasserstoff-Verbindung(en) herzustellen, einen Katalysator und einen Aushärtungsbeschleuniger zu der Mischung hinzuzufügen, die Mischung in eine Form zu gießen und sie in der Form aushärten zu lassen.
- 30
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem der Vinyl-Verdünner Styrol ist.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem die Form eine Verbackung für den Transport und/oder die Lagerung von radioaktiven Produkten ist.
- 35
15. Verpackung für den Transport oder die Lagerung von radioaktiven Produkten, umfassend eine Neutronenabschirmung aus einem Material nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 40
- 45
- 50
- 55



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] [0069]
- GB 1049890 A [0007] [0069]
- JP 55119099 A [0008] [0069]