

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 793**

51 Int. Cl.:

G21F 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2015 E 15201763 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 3038113**

54 Título: **Utilización de un material que comprende una matriz sólida a base de un polímero de silicona y cargas inorgánicas como material de un material neutróforo**

30 Prioridad:

23.12.2014 FR 1463216

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.03.2018

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, rue Leblance, Bâtiment "le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**SALAS, JEAN FÉLIX y
GARONNE, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 659 793 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de un material que comprende una matriz sólida a base de un polímero de silicona y cargas inorgánicas como material de un material neutrófono

5

Campo técnico

La invención se refiere al campo de la protección de neutrones, también denominada blindaje neutrónico.

10 De forma más específica, se refiere a la utilización de un material que comprende una matriz sólida a base de un polímero (resina o elastómero) de silicona así como cargas dispersas en esta matriz como material neutrófono.

15 Este material, además de ser capaz de disminuir la velocidad y capturar de manera muy eficaz los neutrones, presenta propiedades notables de resistencia a las temperaturas elevadas y, en particular de resistencia al envejecimiento térmico, y tiene, entre otras ventajas complementarias, la capacidad de presentarse en una forma flexible o rígida en función del uso al que se destina.

20 Por esta razón, es particularmente útil para la fabricación de elementos de protección contra los neutrones que están destinados a su utilización en entornos en los que tienen permanencia importante o de forma transitoria las temperaturas elevadas, tales como las que se pueden encontrar en las centrales nucleares y en las plantas de tratamiento de combustibles nucleares irradiados.

25 Estos elementos de protección de neutrones pueden tener cualquier dimensión (ya sea en términos de longitud, anchura o grosor) y cualquier configuración geométrica y también pueden ser tanto elementos flexibles tales como juntas (por ejemplo, de estanqueidad) o revestimientos (por ejemplo, de tipo fundas o manguitos para cables, canalizaciones, depósitos o análogos) como elementos rígidos tales como puertas, marcos, paredes, paneles, biombos o armarios.

Estado de la técnica anterior

30

Un material se denomina neutrófono cuando es capaz de disminuir la velocidad de los neutrones y capturarlos.

35 Para que un material sea capaz de disminuir la velocidad de los neutrones y capturarlos, es conveniente que contenga núcleos ligeros, es decir, por lo general átomos de hidrógeno, que van a disminuir la velocidad de los neutrones mediante un mecanismo de difusión elástica, y núcleos « ávidos » de neutrones, como átomos de boro, cadmio o litio, que van a capturar los neutrones con la velocidad disminuida de este modo.

Por lo tanto se ha propuesto:

- 40 - un material neutrófono rígido, que se obtiene mediante polimerización/ reticulación de una resina de poliéster insaturado en la que se han incorporado previamente partículas de polietileno para aumentar la tasa de hidrógeno de la resina, así como un compuesto borado, litiado o cadmiado (véase el documento US-A-4.134.937, después de la referencia [1]);
- 45 - un material neutrófono rígido, que se obtiene por endurecimiento de un mortero que comprende granulados de un compuesto borado inorgánico tal como colemanita, cemento aluminoso y agua (véase el documento EP-A-0 106 759, después de la referencia [2]);
- 50 - un material neutrófono rígido, que se obtiene mediante polimerización/ reticulación de una resina de poliéster insaturado o de una resina de éster de vinilo en la que se han incorporado previamente un compuesto inorgánico hidrogenado del tipo hidróxido de aluminio o de magnesio, así como un compuesto inorgánico de boro del tipo ácido bórico, colemanita o borato de cinc (véanse los documentos WO-A-03/030183 y WO-A-03/050822, después de las referencias [3] y [4]);
- 55 - un material neutrófono flexible, que se obtiene mediante vulcanización de un elastómero, por lo general un caucho de silicona de los componentes, en el que se han incorporado previamente un compuesto de pantalla a la radiación y (por ejemplo, carburo de tungsteno), un compuesto que absorbe neutrones/que bloquea la radiación y (por ejemplo, carburo de boro), un compuesto termoconductor (por ejemplo, diamante), un compuesto resistente al calor (por ejemplo, sílice), un compuesto que absorbe los neutrones/electroconductor (por ejemplo, sulfato de bario) y un compuesto que absorbe el hidrógeno en forma gaseosa (por ejemplo, el paladio absorbente) (véase el documento WO-A-02/101756, después de la referencia [5]); y
- 60 - un material neutrófono flexible, que se obtiene mediante vulcanización de un polidimetilsiloxano al que se han añadido un polipropileno, hidróxido de aluminio y carburo de boro (véase el documento KR 1019980078181 B1, después de la referencia [6]).

65 Se observa que los materiales neutrófonos que se obtienen mediante polimerización/reticulación de una resina termoendurecible, tales como los que se proponen en las referencias [1], [3] y [4], son obligatoriamente materiales rígidos y por lo tanto no se pueden utilizar para la fabricación de elementos de protección de neutrones flexibles. Sucede lo mismo para los materiales obtenidos mediante endurecimiento de un mortero, tal como el que se propone

en la referencia [2].

Por el contrario, los materiales neutrófagos que se obtienen a partir de un elastómero de silicona, tales como los que se proponen en las referencias [5] y [6], son obligatoriamente materiales flexibles y por lo tanto no se pueden utilizar para preparar elementos de protección de neutrones rígidos. Además con el material que se describe en la referencia [5] presenta un bajo contenido de hidrógeno motivo por el que, por una parte, las siliconas son compuestos poco ricos en hidrógeno y, por otra parte, los otros componentes de este material están exentos de hidrógeno. O, un bajo contenido de hidrógeno es perjudicial para la capacidad del material para disminuir la velocidad de los neutrones y, por lo tanto, desempeñar de manera satisfactoria el papel de pantalla de neutrones.

Por lo tanto, los Inventores se han fijado como objetivo proporcionar un material neutrófono que, de manera general, esté desprovisto de los diferentes límites presentados por los materiales neutrófagos propuestos hasta la fecha.

De forma más específica, se han fijado como objetivo proporcionar un material que, además de presentar propiedades de neutrófagos notables, también sea capaz de resistir temperaturas muy elevadas, es decir, temperaturas de 150 a 200 °C de continuo y de 250 a 300 °C de máximo, y que también se pueda presentar en una forma tanto flexible como rígida para que se pueda utilizar en el mayor número de aplicaciones posibles.

Además, se han fijado como objetivo que la fabricación de este material sea sencilla de realizar y que se pueda realizar con costes compatibles con una explotación a escala industrial.

Exposición de la invención

Estos objetos y otros se consiguen incluso con la presente invención que propone la utilización de un material que comprende una matriz sólida a base de un polímero de silicona, en la que se dispersan una carga inorgánica hidrogenada y una carga inorgánica borada, como material neutrófono, siendo el polímero de silicona un polisiloxano que está formado por uno o varios motivos repetitivos de siloxano y caracterizado por que en dichos motivos repetitivos de siloxano el átomo de silicio está unido a uno o dos grupos aromáticos.

Los Inventores han observado, de hecho, que la dispersión, en el seno de una matriz a base de un polímero de silicona, cargas inorgánicas, respectivamente hidrogenada y borada, permite obtener un material que combina propiedades de neutrófagos y de resistencia a las temperaturas elevadas particularmente interesantes y, que este polímero de silicona sea una resina de silicona o un elastómero de silicona.

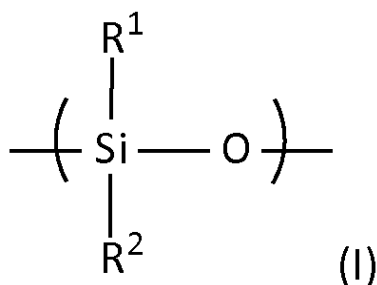
Por lo tanto es posible, jugando con el hecho de que las resinas de silicona conducen a materiales rígidos mientras que los elastómeros de silicona conducen a materiales flexibles, transmitir a este material una rigidez o, al contrario, una flexibilidad perfectamente adaptada para el uso al que está destinado.

En lo que precede y en lo que sigue a continuación, la expresión « a base de un polímero de silicona », tal como se aplica a la matriz sólida, significa que esta matriz tiene un polisiloxano como componente mayoritario, es decir, que este polisiloxano representa más de un 50 % en masa de la masa de dicha matriz.

En el contexto de la invención, se prefiere que la matriz sólida no incluya, como polímero, este polisiloxano pero no hace falta decir que puede estar perfectamente constituida por una mezcla de varios polisiloxanos diferentes o una mezcla de uno o varios polisiloxanos y uno o varios de otros polímeros no polisiloxanos, adecuados para facilitar el uso del material o de transmitirle propiedades particulares en función del uso al que está destinado, siempre que, por supuesto, este o estos polímeros no polisiloxanos sean compatibles con dicho o dichos polisiloxanos.

De acuerdo con la invención, la matriz sólida comprende un polisiloxano que está formado por uno o varios motivos repetitivos de siloxano en los que el átomo de silicio está unido a uno o dos grupos aromáticos, con el fin de que el material sea lo más resistente posible a las irradiaciones de neutrones y gamma.

Más aún, se prefiere que este polisiloxano esté formado por uno o varios motivos repetitivos de siloxano que responden cada uno a la fórmula (I) que sigue a continuación:



en la que:

R^1 representa un grupo aromático, mientras que

5 R^2 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, es decir, metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo o *tert*-butilo, o bien un grupo aromático.

El grupo o grupos aromáticos presentes en el polisiloxano por lo general son grupos fenilo, bencilo, *o*-tolilo, *m*-tolilo, *p*-tolilo, *o*-xililo o mesitilo, siendo el grupo fenilo particularmente preferente.

10 De manera preferente entre todas, el polisiloxano es un homopolímero, es decir, que no está constituido más que por un solo motivo repetitivo de siloxano, que responde a la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que R^1 es un grupo fenilo, mientras que R^2 es un grupo metilo o fenilo. En otros términos, el polisiloxano es un poli[metil(fenil)siloxano] o un poli(difenilsiloxano).

15 La carga inorgánica hidrogenada se elige de forma ventajosa entre los hidróxidos metálicos, que, además de disminuir la velocidad de los neutrones de manera muy eficaz, presentan la ventaja de transmitir además al material una resistencia al fuego excelente.

20 A modo de ejemplos de hidróxidos metálicos susceptibles de ser utilizados, se pueden mencionar en particular hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$, también denominado hidrato de aluminio), hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$, también denominado magnesia hidratada) y sus mezclas.

25 Con respecto a la carga inorgánica borada, ésta se dirige de forma ventajosa entre los boratos de cinc tales como $Zn_2O_{14,5}B_6H_7$, $Zn_4O_8B_2H_2$ o $Zn_2O_{11}B_6$, tetraborato disódico decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ o bórax), carburo de boro (B_4C), óxido de boro (B_2O_3), ácido bórico (H_3BO_3), colemanita ($Ca_2O_{14}B_6H_{10}$) y sus mezclas.

30 De preferencia, la carga inorgánica hidrogenada es hidróxido de aluminio, mientras que la carga inorgánica borada es un borato de cinc debido a las propiedades ignífugas que presenta este tipo de compuesto y, más especialmente, un borato de cinc que contiene hidrógeno tal como $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ o $Zn_4O_8B_2H_2$.

35 De acuerdo con la invención, la cantidad de carga inorgánica hidrogenada se elige, de preferencia, de un modo tal que, teniendo en cuenta las cantidades de hidrógeno también presentes en el polisiloxano, el material presenta una concentración atómica de hidrógeno que varía de $3,2 \cdot 10^{28}$ átomos/ m^3 a $6,3 \cdot 10^{28}$ átomos/ m^3 e, incluso mejor, de $4,1 \cdot 10^{28}$ átomos/ m^3 a $6 \cdot 10^{28}$ átomos/ m^3 .

Además, la cantidad de carga inorgánica borada se elige, de preferencia, de un modo tal que el material presenta una concentración atómica de boro que varía de $1,9 \cdot 10^{27}$ átomos/ m^3 a $1,8 \cdot 10^{28}$ átomos/ m^3 e, incluso mejor, de $2,1 \cdot 10^{27}$ átomos/ m^3 a $9 \cdot 10^{27}$ átomos/ m^3 .

40 Además de la carga inorgánica hidrogenada y la carga inorgánica borada, la matriz sólida puede incluir otros adyuvantes con el fin de modificar el comportamiento del material durante su utilización o sus propiedades de uso, tales como cargas (inorgánicas u orgánicas), estabilizantes, agentes plastificantes, colorantes, pigmentos, agentes antiestáticos, etc.

45 En particular, la matriz sólida puede incluir cargas inorgánicas del tipo sílice, natural o sintética, o negro de carbono para aumentar la dureza del material.

50 De acuerdo con la invención, el material se utiliza, de preferencia, para la fabricación de elementos de protección contra los neutrones (es decir, como componente de estos elementos de protección) e, incluso mejor, Elementos de protección de neutrones destinados a centrales nucleares o a plantas de procesamiento de combustibles nucleares irradiados.

Un material, tal como se ha definido anteriormente, se puede preparar con un método que comprende:

- 55 - la mezcla de una resina de silicona o de un elastómero de silicona con una carga inorgánica hidrogenada, una carga inorgánica borada;
- la desgasificación, por ejemplo a vacío, de la mezcla obtenida de este modo;
- la conformación de la mezcla desgasificada de este modo; y a continuación
- 60 - la reticulación de la resina de silicona o del elastómero de silicona presente en la mezcla conformada de este modo.

Si hubiera necesidad, se puede añadir un acelerador o un catalizador de reticulación, elegido entre los compuestos utilizados clásicamente para acelerar o catalizar la reticulación de siliconas (sales metálicas, por ejemplo de platino o de estaño, compuestos de organoestaño, peróxidos, etc) a la mezcla de resina o de elastómero de silicona/carga inorgánica hidrogenada/carga inorgánica borada. La conformación de la mezcla se puede realizar con cualquiera de las técnicas utilizadas clásicamente para la conformación de materiales a base de resinas de silicona o de

elastómeros de silicona, tales como moldeado mediante colada, moldeado por compresión o moldeado por inyección.

Para la preparación mediante moldeado de elementos de protección de neutrones de gran espesor, se prefiere utilizar una resina de silicona o un elastómero de silicona sin disolvente. Por lo general, las resinas y los elastómeros sin disolvente se presentan en forma de líquidos viscosos cuya masa de compuestos volátiles es inferior a un 10 %, incluso a un 5 %, de la masa total de estas resinas o elastómero. De hecho, la utilización de este tipo de siliconas limita en gran medida la cantidad de compuestos volátiles que se deben evacuar durante la realización del material y, de este modo, la creación en el seno de este material de poros listos para constituir bolsillos para el hidrógeno gaseoso susceptible de ser producido mediante radiólisis del material bajo el efecto de radiaciones ionizantes.

Es evidente que la utilización de una resina de silicona o de un elastómero de silicona sin disolvente también se puede prever para preparar elementos de protección de neutrones que no se preparan mediante moldeado, ni grosor.

En el caso en el que el material se prepara a partir de una resina de silicona o de un elastómero de silicona reticulable en caliente (también denominado elastómero de silicona HTV para « *Vulcanización a Temperatura Elevada* »), la reticulación de esta resina o de este elastómero se realiza, de preferencia, en dos etapas:

- una primera etapa de una duración habitual de 10 a 16 horas, durante la que la mezcla de resina o de elastómero de silicona/carga inorgánica hidrogenada/carga inorgánica borada se somete a una temperatura que no supera 150 °C y que de manera ideal está comprendida entre 100 y 150 °C, con el fin de obtener una densificación bastante importante de la resina o del elastómero mediante reticulación parcial pero a la vez que se limitan los riesgos de deshidratación de las cargas inorgánicas hidrogenada y borada; y
- una segunda etapa de una duración habitual de 1 a 5 horas, durante la que la mezcla de resina o de elastómero de silicona/carga inorgánica hidrogenada/carga inorgánica borada se somete a una temperatura superior a 150 °C y que de manera ideal está comprendida entre 150 y 200 °C, con el fin de finalizar la reticulación de la resina o del elastómero y de transmitir al material propiedades óptimas de resistencia térmica.

En el caso en el que el material se prepara a partir de un elastómero de silicona reticulable en frío (también denominado elastómero de silicona RTV para « *Vulcanización a Temperatura Ambiente* »), la reticulación de este elastómero se realiza, de preferencia, manteniendo la mezcla de elastómero de silicona/carga inorgánica hidrogenada/carga inorgánica borada a temperatura ambiente (23-25 °C) durante un periodo de tiempo habitualmente de 24 horas. Un tratamiento térmico complementario, por ejemplo de varias horas a una temperatura comprendida entre 100 y 150 °C, también se puede aplicar al material para aumentar su duración y transmitirle de ese modo propiedades mecánicas óptimas, por ejemplo para un mecanizado posterior.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor con la lectura del complemento de la descripción que sigue a continuación, que se refiere a ejemplos de preparación de materiales útiles de acuerdo con la invención y de demostración de sus propiedades.

Por supuesto, estos ejemplos no se proporcionan más que a modo de ilustración del objeto de la invención y en ningún caso constituyen una limitación de este objeto.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra la evolución de la concentración atómica de hidrógeno, indicado como $[H]_{at}$ y expresada en número de átomos/cm³, de un material rígido útil de acuerdo con la invención en el transcurso del tiempo, expresado en horas, tal como se determina mediante análisis elementales (dosificación química) de muestras de ensayo de este material que se mantuvieron 24 horas, 96 horas y 500 horas a 150 °C (curva) y mediante cálculos realizados a partir de un ensayo de envejecimiento acelerado (símbolo ♦).

La figura 2 ilustra la evolución del módulo de Young en la flexión, indicado como E y expresado en MPa, de un material rígido útil de acuerdo con la invención en el transcurso del tiempo, expresado en horas, cuando este material se mantiene durante 90 horas a 150 °C (curva A) o durante 170 horas a 250 °C (curva B).

La figura 3 ilustra la evolución de la tensión máxima en flexión, indicado como $\sigma_{m\acute{a}x}$ y expresada en MPa, de un material rígido útil de acuerdo con la invención en el transcurso del tiempo, expresado en horas, cuando este material se mantiene durante 90 horas a 150 °C (curva A) o durante 170 horas a 250 °C (curva B).

La figura 4 ilustra la evolución de la concentración atómica de hidrógeno, indicado como $[H]_{at}$ y expresada en número de átomos/cm³, de un material flexible útil de acuerdo con la invención en el transcurso del tiempo, expresado en horas, tal como se determina mediante dosificación química de muestras de ensayo de este material que se mantuvieron 24 horas, 96 horas y 500 horas 150 °C (curva) y mediante cálculos realizados a partir de un ensayo de envejecimiento acelerado (símbolo ♦).

La figura 5 ilustra la evolución de la elongación en la ruptura, indicado como A y expresado en %, de un material flexible útil de acuerdo con la invención en el transcurso del tiempo, expresado en horas, cuando este material se mantiene durante 500 horas a 150 °C (curva A) y durante 200 horas a 250 °C (curva B).

La figura 6 ilustra la evolución del módulo de Young en tracción, indicado como E y expresado en MPa, de un

material flexible útil de acuerdo con la invención en el transcurso del tiempo, expresado en horas, cuando este material se mantiene durante 500 horas a 150 °C (curva A) y durante 200 horas a 250 °C (curva B).

Exposición detallada de modos de realización particulares

5

EJEMPLO 1: Preparación de un material rígido útil de acuerdo con la invención

En una mezcladora de turbina, se prepara una mezcla que comprende:

- 10
- 40 % en masa de una resina de silicona con motivo repetitivo de metil(fenil)-siloxano sin disolvente (referencia Silres™ H62 C - compañía Wacker Chemie AG);
 - 17 % en masa de borato de cinc de fórmula $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ (referencia Firebrake™ ZB - compañía Borax);
 - 43 % en masa de hidróxido de aluminio (referencia SH150 - compañía Rio Tinto Alcan).

15 Esta mezcla se desgasifica a vacío a 50 °C, a continuación se vierte en moldes de forma cuadrada, de 10 cm de lado y de 1 cm de grosor.

Los moldes rellenos de este modo se colocan en un horno calentado a 120 °C durante 16 horas, a continuación a 200 °C durante 2 horas, para inducir la reticulación de la resina de silicona.

20

Después del desmoldeo, la densidad de las placas del material obtenido de este modo se miden de acuerdo con la técnica clásica de pesada en aire/pesada en agua. Esta densidad es igual a 1,7 y está de acuerdo con la densidad teórica. Por lo tanto, el material no contiene ninguna porosidad.

25 Además, las placas se someten a ensayos con el fin de observar la capacidad de material para conservar en el tiempo, por una parte, sus propiedades de neutróforo, y, por otra parte, sus propiedades mecánicas, cuando se mantiene a temperaturas elevadas.

30 La capacidad del material para conservar sus propiedades de neutróforo se observa mediante un ensayo de envejecimiento acelerado que permite simular el comportamiento que presentaría el material si se mantuviera durante 100 000 horas (es decir más de 11 años) a 150 °C. En resumen, este ensayo consiste en mantener las placas del material durante varias centenas de horas en un horno calentado a 120 °C, 150 °C, 180 °C o 205 °C, para medir, a intervalos de tiempo, la masa de las placas y para establecer, para cada una de estas temperaturas, una curva que representa la pérdida de masa del material en función del tiempo de permanencia en el horno. A continuación se construye una curva maestra que corresponde a la pérdida de masa experimentada por el material debido a un calentamiento de 100 000 horas a la temperatura de 150 °C mediante traslación de las otras tres curvas con respecto a la obtenida mediante un calentamiento a 150 °C de modo que no se forme una sola curva continua, lo que equivale, en escala de tiempo logarítmica, a multiplicar el tiempo de envejecimiento por un coeficiente de aceleración, respectivamente de 0,1 para la temperatura de 120 °C, de 1 para la temperatura de 150 °C, de 45 para la temperatura de 180 °C y de 90 para la temperatura de 205 °C.

35

Además, se realizan análisis elementales de placas del material para determinar la concentración atómica de hidrógeno de este material antes de su colocación en el horno y después de un tiempo de permanencia de 24 horas, 96 horas y 500 horas en horno calentado a 150 °C.

45

Teniendo en cuenta el caso más importante, es decir, que la pérdida de masa experimentada por el material que correspondería a una pérdida de agua, se puede calcular la cantidad de hidrógeno que queda en el material después de varios años de envejecimiento a la temperatura de 150 °C.

50 La capacidad del material para conservar sus propiedades mecánicas se observa, en cuanto a las mismas, mediante un ensayo de envejecimiento térmico que consiste en mantener las placas del material durante 90 horas en un horno calentado a 150 °C o durante 170 horas en un horno calentado a 250 °C y en seguir la evolución en el tiempo de la evolución del módulo de Young en flexión y de la tensión máxima en flexión del material que se mide de acuerdo con la norma NF EN ISO 178.

55

Los resultados de estos ensayos se ilustran en las figuras 1, 2 y 3.

60 Como se muestra en la figura 1, que representa la evolución de la concentración atómica de hidrógeno $[H]_{at}$ (en número de átomos/cm³) del material en el transcurso del tiempo (en horas), tal como se determina mediante los análisis elementales (curva) y mediante cálculos realizados a partir del ensayo de envejecimiento acelerado (símbolo ♦), la concentración atómica de hidrógeno del material disminuía poco cuando éste se somete a una temperatura de 150 °C durante un periodo de tiempo muy prolongado. Por lo tanto resulta que sus propiedades de neutróforos del material están notablemente bien conservadas.

65 Además, como se muestra en las figuras 2 y 3, que representan respectivamente la evolución del módulo de Young en flexión E (en MPa) y la de la tensión máxima en flexión $\sigma_{máx}$ (en MPa) del material en el transcurso del tiempo (en

horas), tal como se obtienen cuando este material se mantiene durante 90 horas a 150 °C (curvas A) o durante 170 horas a 250 °C (curvas B), el mantenimiento del material durante varias decenas de horas a una temperatura de 150 °C o de 250 °C no ocasiona degradación notable de sus propiedades mecánicas.

5 EJEMPLO 2: Preparación de un material flexible útil de acuerdo con la invención

Se procede al igual que en el ejemplo 1 mencionado anteriormente excepto por que:

- por una parte, se sustituye la resina de silicona, que se utiliza en este ejemplo, por un elastómero de silicona líquida con un motivo de metil(fenil)siloxano, también sin disolvente (denominado Elastosil™ RT 601 - compañía Wacker Chemie AG); y
- por otra parte, la reticulación (o vulcanización) del elastómero de silicona se realiza dejando los moldes durante 24 horas a temperatura ambiente y colocándolos a continuación en un horno que se calienta en primer lugar durante 1 hora a 100 °C, y a continuación durante 1 hora a 150 °C.

Después del desmoldeo, las placas del material obtenido de este modo se someten a ensayos de envejecimiento térmico con el fin de observar la capacidad del material para conservar en el tiempo, por una parte, sus propiedades de neutrófilo, y, por otra parte, propiedades mecánicas, cuando se mantiene a temperaturas elevadas.

La capacidad del material para conservar propiedades de neutrófilo se observa mediante un ensayo de envejecimiento acelerado idéntico que se ha descrito en el ejemplo 1 mencionado anteriormente.

La capacidad del material para conservar sus propiedades mecánicas se observa, en cuanto a las mismas, mediante un ensayo de envejecimiento térmico que consiste mantener las placas del material durante 500 horas en un horno calentado a 150 °C o durante 200 horas en un horno calentado a 250 °C y en seguir la evolución en el tiempo de la elongación en la ruptura A y del módulo E en tracción del material que se mide de acuerdo con la norma NF EN ISO 527-1.

Los resultados de estos ensayos se ilustran en las figuras 4, 5 y 6.

Como se muestra en la figura 4, que representa la evolución de la concentración atómica de hidrógeno $[H]_{at}$ (en número de átomos/cm³) del material en el transcurso del tiempo (en horas), tal como se determina mediante los análisis elementales (curva) y mediante cálculos realizados a partir del ensayo de envejecimiento acelerado (símbolo ♦), la cantidad de átomos de hidrógeno perdidos por este material es muy baja (inferior a un 5 %) cuando éste se somete a una temperatura de 150 °C durante un periodo de tiempo muy prolongado. Por lo tanto resulta que las propiedades de neutrófilos del material están notablemente bien conservadas.

Además, como se muestra en las figuras 5 y 6, que representan respectivamente la evolución de la elongación en la ruptura A (en %) y la del módulo de Young en tracción E (en MPa) del material en el transcurso del tiempo (en horas), tal como se obtienen cuando este material se mantiene durante 500 horas a 150 °C (curvas A) y durante 200 horas a 250 °C (curvas B), las propias mecánicas de materiales estabilizan después de una centena de horas de envejecimiento a 150 °C.

Estas figuras también muestran que la elongación en la ruptura de un material a base de un elastómero de silicona sigue siendo elevada con respecto a la de los materiales a base de una resina termoendurecible y esto, tanto si se trata de una resina de poliéster insaturado, éster de vinilo, epóxido o incluso silicona. Esto permite reducir los riesgos de fisuras del material por dilatación térmica cuando éste se exponía variaciones de temperatura importantes.

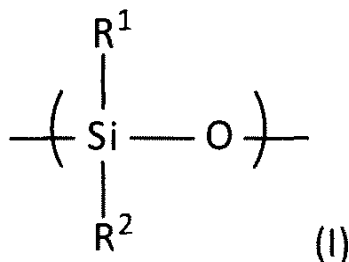
REFERENCIAS CITADAS

- [1] US-A-4.134.937
- [2] EP-A-0 106 759
- [3] WO-A-03/030183
- [4] WO-A-03/050822
- [5] WO-A-02/101756
- [6] KR 1019980078181 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de un material que comprende una matriz sólida a base de un polímero de silicona, en la que se dispersan una carga inorgánica hidrogenada y una carga inorgánica borada, como material neutróforo, siendo dicho polímero de silicona un polisiloxano que está formado por uno o varios motivos repetitivos de siloxano y **caracterizada por que** en dichos motivos repetitivos de siloxano el átomo de silicio está unido a uno o dos grupos aromáticos.

10 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polisiloxano está formado por uno o varios motivos repetitivos de siloxano que responde cada uno a la fórmula (I) que sigue a continuación:



15 en la que:

R¹ representa un grupo aromático, mientras que
R² representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo aromático.

20 3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el polisiloxano es un homopolímero.

4. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el polisiloxano es un poli[metil(fenil)siloxano] o un poli(difenilsiloxano).

25 5. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la carga inorgánica hidrogenada se elige entre los hidróxidos metálicos.

6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la carga inorgánica hidrogenada se elige entre hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y sus mezclas.

30 7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la carga inorgánica hidrogenada es hidróxido de aluminio.

8. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la carga inorgánica borada se elige entre los boratos de cinc, carburo de boro, óxido de boro, ácido bórico, colemanita y sus mezclas.

35 9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la carga inorgánica borada es un borato de cinc.

10. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el material presenta una concentración atómica de hidrógeno que varía de $3,2 \cdot 10^{28}$ átomos/m³ a $6,3 \cdot 10^{28}$ átomos/m³.

40 11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el material presenta una concentración atómica de hidrógeno que varía de $4,1 \cdot 10^{28}$ átomos/m³ a $6 \cdot 10^{28}$ átomos/m³.

12. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el material presenta una concentración atómica de boro que varía de $1,9 \cdot 10^{27}$ átomos/m³ a $1,8 \cdot 10^{28}$ átomos/m³.

45 13. Utilización de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el material presenta una concentración atómica de boro que varía de $2,1 \cdot 10^{27}$ átomos/m³ a $9 \cdot 10^{27}$ átomos/m³.

50 14. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que el material es un compuesto de un elemento de protección de neutrones flexible o rígido.

15. Utilización de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el elemento de protección de neutrones es un elemento de una central nuclear o de una planta de tratamiento de combustibles nucleares irradiados.

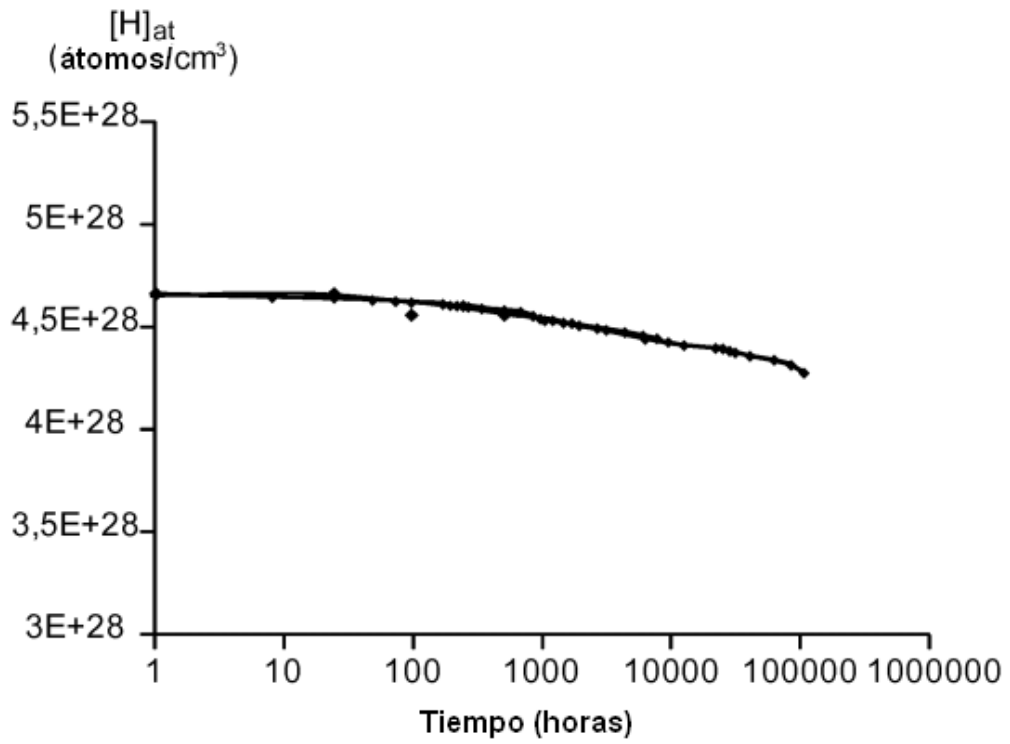


FIG. 1

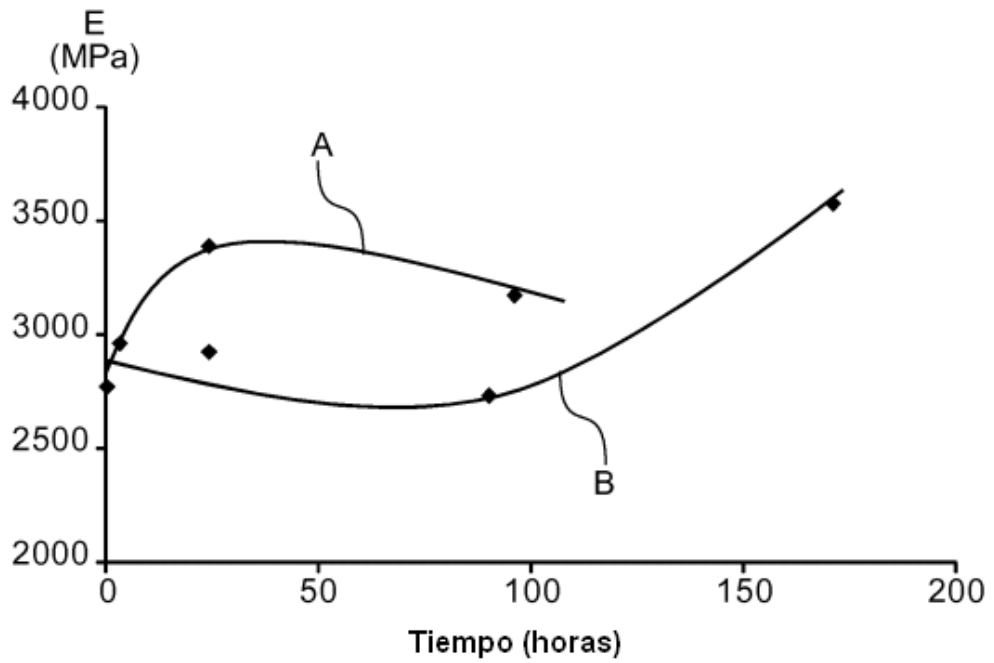


FIG. 2

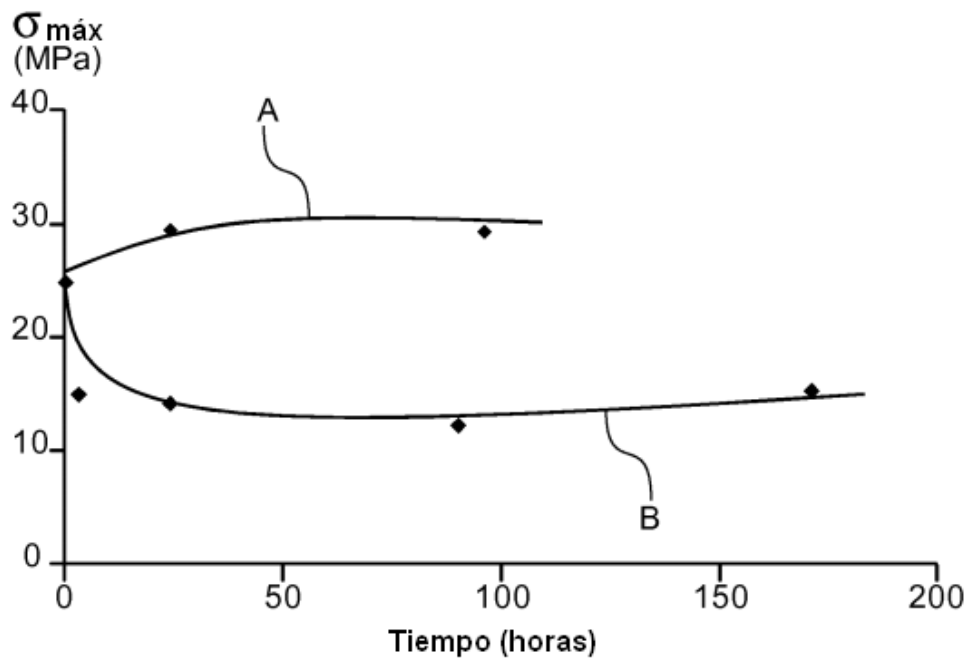


FIG. 3

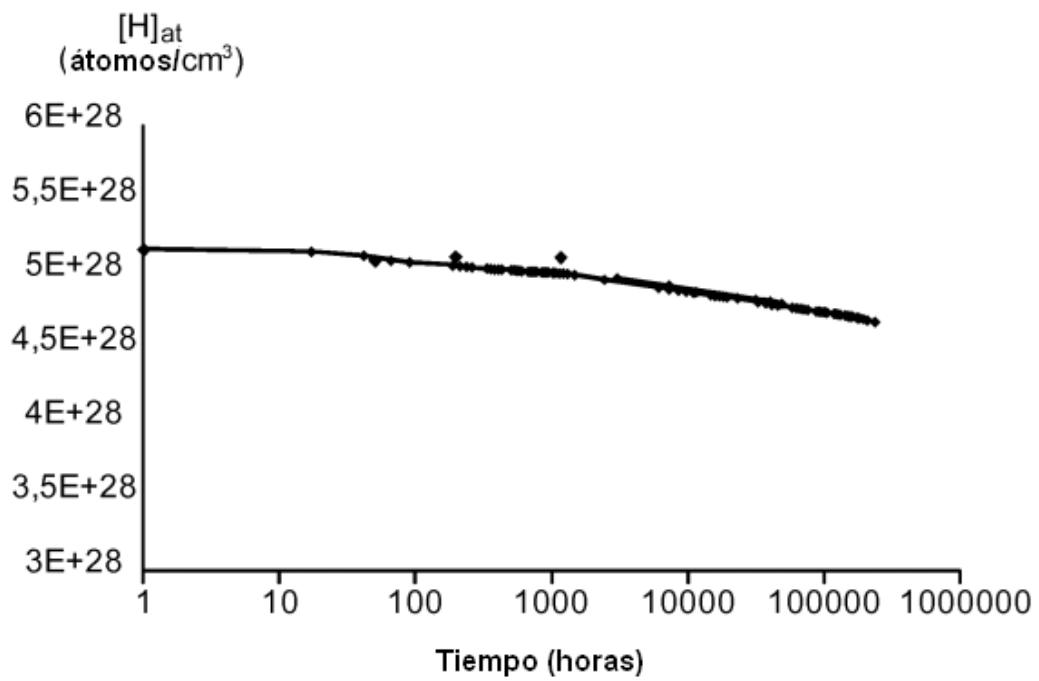


FIG. 4

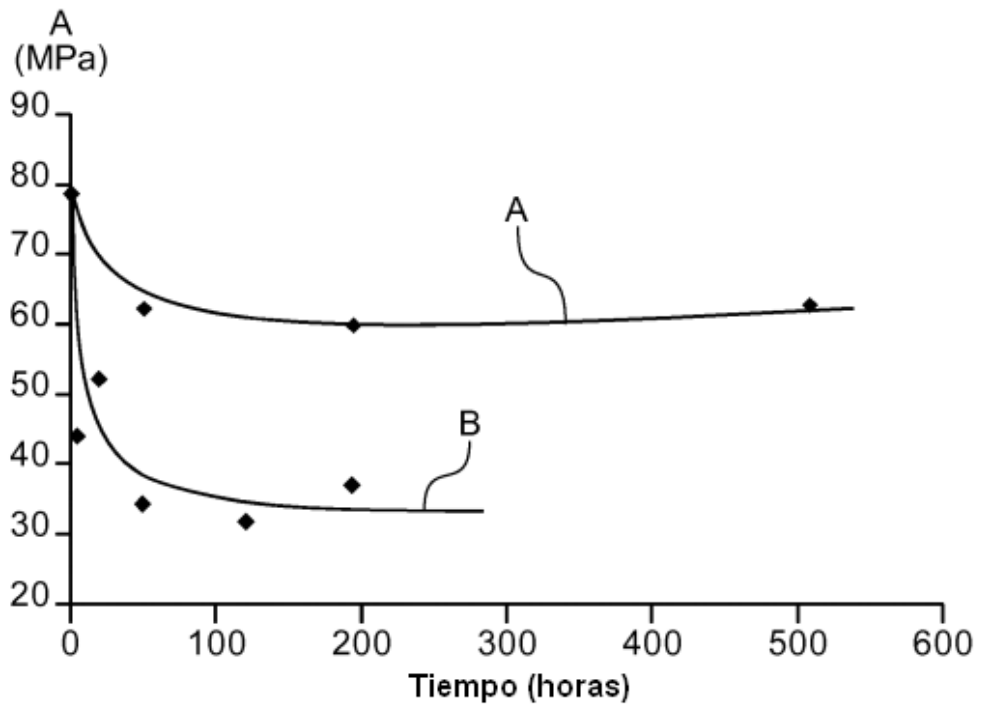


FIG. 5

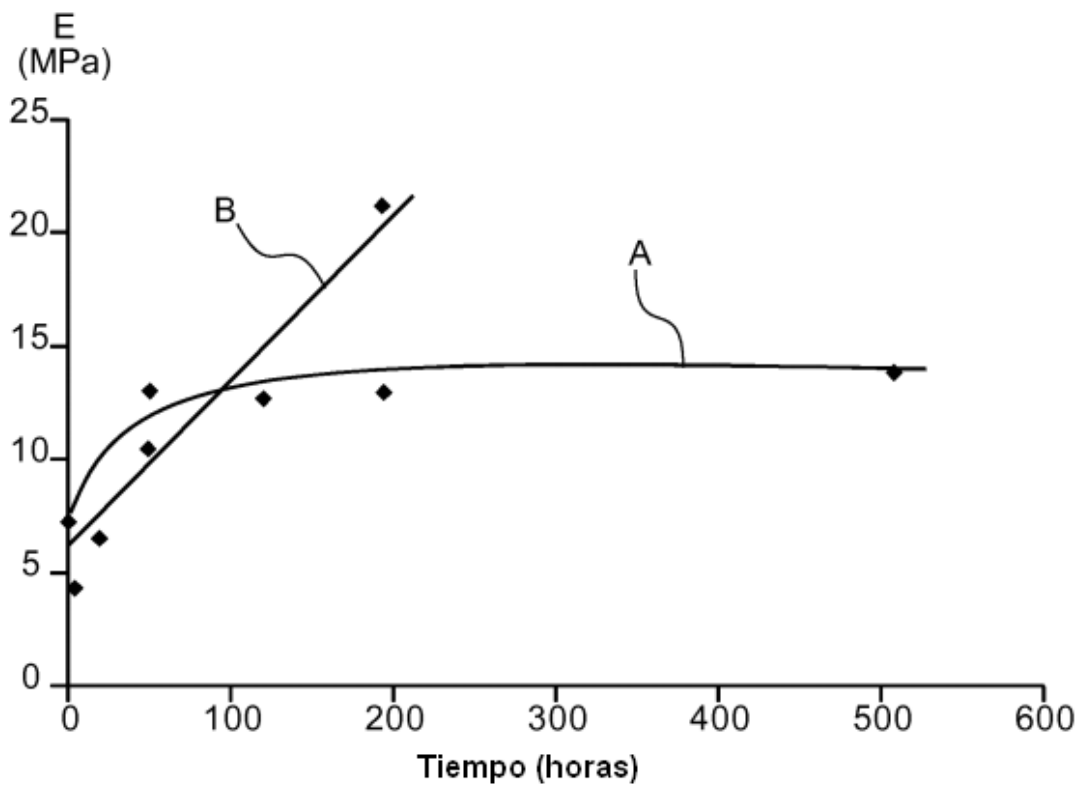


FIG. 6