



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	476038	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	17-1-79	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y en el informe de la Memoria adjunta.
F. E. 16-11-79

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
870.237	17 de enero de 1978	EE.UU. de A.
34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B 21 C	
37 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ARTICULO REVESTIDO, COMPUESTO, ABSORBENTE DE NEUTRONES.		
38 SOLICITANTE (ES)		
THE CARBORUNDUM COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, New York, EE.UU. de A.		
39 INVENTOR (ES)		
Carl Hewes McMurtry.; Robert Gust Naum.; y Paul Francis Forsyth.		
40 TITULAR (ES)		
41 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de un artículo absorbente de neutrones. Más particularmente, se relaciona con un procedimiento para la producción de un artículo revestido, compuesto, absorbente de neutrones, en donde, como absorbente de neutrones, se utilizan partículas de carburo de boro.

Se conocen ya artículos absorbentes de neutrones en donde las partículas de carburo de boro (o el contenido en B¹⁰ de las mismas) son los materiales activos principales absorbentes de neutrones. Las patentes USA Nos. 2.942.116 y 3.133.887 describen carburo de boro y otros compuestos de boro en matrices poliméricas para la producción de productos de utilidad como absorbentes de neutrones. Las solicitudes de patentes USA No. 854.966 de McMurtry, Naum, Owens y Hortman, para un artículo absorbente de neutrones y un procedimiento para la producción del mismo, presentada el 25 de noviembre de 1.977; la No. 856.378 de Roger S. Storm, titulada "Método de curado en una etapa para la producción de placas absorbentes de neutrones", presentada el 1 de diciembre de 1.977; la No.

de Owens, titulada "Método para la producción de artículos absorbentes de neutrones", presentada el 30 de diciembre de 1.977; y la No. de Naum, Owens y Doohar, titulada "Artículo absorbente de neutrones", presentada el 30 de diciembre de 1.977; se relacionan todas ellas con artículos absorbentes de neutrones, específicamente placas, en donde las partículas de carburo de boro están dispersadas en una matriz de polímero fenólico. Dichas solicitudes se incorporan aquí con fines de referencia de las partículas de carburo de boro y sus características, resinas fenólicas y polímeros, otros materiales, métodos y usos y otras descripciones. Adicionalmente, las

patentes USA Nos. 2.796.411, 2.796.529, 2.858.451, 2.928.948, 2.991.368, 3.016.463 y 3.061.491 se relacionan todas ellas con láminas o laminados que incluyen materiales absorbentes de neutrones tales como compuestos de boro, por ejemplo, carburo de boro, en matrices poliméricas. Sin embargo, ninguna de tales patentes describe los productos y procesos altamente preferidos de ésta invención y ninguna de ellas se relacionan con productos y procesos que exhiben las ventajas distintivas que se describen en la presente solicitud. De éste modo, la patente USA No. 2.796.411 se relaciona con una pantalla de metacrilato de metilo que contiene carburo de boro. La patente USA 2.796.529 describe una pantalla de radiación en donde un polvo de boro o de borofluoruro de calcio está mezclado con resina sintética pudiéndose laminar láminas de la mezcla de resina con otros materiales. La patente USA No. 2.858.451 se relaciona con un material laminado de pantalla para rayos, que comprende tres láminas, una de las cuales es un metal pesado, otra es un reflector metálico y la tercera es una resina que aglomera a las dos primeras láminas entre sí. La patente USA No. 2.928.948 se relaciona también con un laminado que puede incluir metales y materiales fibrosos, entre los cuales se mencionan los géneros o fibras de vidrio, indicándose que pueden ser utilizados los compuestos de boro. Sin embargo, en tales productos una capa de boro en un aglutinante, queda sujeta a una lámina de plomo mediante una capa de resina. La patente USA No. 2.991.368 describe igualmente laminados en donde se utiliza una película de papel impregnada con resina para unir una capa de óxido bórico y una capa fina de resina fenólica. En dicho caso, el material de carga en polvo, por ejemplo óxido bórico, se vierte sobre una superficie adhesiva que lo capta fácilmente en forma de una sola capa. La patente

USA No. 3.016.463 se relaciona con un recipiente que tiene una capa absorbente de neutrones en la pared del mismo, cuya capa puede estar compuesta de polvo de carburo de boro. Finalmente, la patente USA No. 3.061.491 describe la impregnación de un sustrato de género con un primor de capa de plastisol que puede estar laminado. La capa de plastisol puede incluir materiales absorbentes de neutrones tales como metales pesados, por ejemplo, plomo. Ninguna de éstas patentes se relaciona con lo descrito en la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, se obtiene un artículo revestido, compuesto, absorbente de neutrones, que comprende un elemento soporte, un revestimiento polimérico orgánico sintético o una pluralidad de tales revestimientos sobre dicho elemento soporte y partículas de carburo de boro ancladas en dicho elemento soporte por el citado revestimiento o pluralidad de revestimientos. Preferiblemente, el elemento soporte es un género tejido de fibra de vidrio y el revestimiento polimérico orgánico sintético es un polímero fenólico curado y esencialmente o totalmente reticulado, tal como un polímero termoendurecible de trimetilalfenol-formaldehído o de fenol-formaldehído. Esencialmente, la invención se relaciona con un procedimiento para la fabricación de dichos artículos revestidos absorbentes de neutrones y con un aparato en el cual pueden instalarse dichos artículos al objeto de actuar como pantallas de neutrones o como "placas de veneno" alrededor de materiales nucleares, tal como combustible nuclear agotado.

Las diversas ventajas de los productos de la presente invención y del método para su fabricación serán evidentes a partir de la presente memoria, pero a continuación se mencionaran específicamente algunas de ellas.

Los artículos revestidos de esta invención pueden prepararse para que tengan un contenido en B^{10} comparativamente alto así como una elevada capacidad absorbente de neutrones, al mismo tiempo que son convenientemente finos y de ligero peso.

5 Dichos artículos pueden producirse de un modo más eficaz y económico y pueden cortarse, maquinarse, estamparse, conformarse, etc., fácilmente, al estado o forma deseados. El producto obtenido es de una resistencia a la tracción conveniente, teniendo igualmente otras propiedades físicas también convenientes, y,

10 por otra parte, puede distorsionarse o doblarse sin deterioros perjudiciales. De este modo, mientras el artículo revestido puede agrietarse cuando es doblado en un elevado grado, permanecerá frecuentemente en una sola pieza sin perder por ello poder como absorbente de neutrones con lo que puede utilizarse todavía

15 con éxito. Este respecto, difiere enormemente de las placas absorbentes de neutrones de mayor espesor. Igualmente, el presente producto se presta por sí mismo a un procesado más fácil y rápido. Adicionalmente, el artículo obtenido por el procedimiento de esta invención puede fabricarse con mayores concentraciones de B_4C que los artículos preparados solamente a partir de mezclas de partículas de carburo de boro-polímero laminadas con elementos soporte o de base y son de una capacidad absorbente de neutrones reproducible, pudiéndose aumentar o disminuir dicha

20 capacidad, según se desee, con cambios relativamente pequeños en la composición del artículo y en los procesos de fabricación del mismo.

25

La invención se entenderá mejor haciendo referencia a esta memoria y a los dibujos adjuntos, considerados en combinación, y en cuyos dibujos:

30 La figura 1 es una vista en perspectiva de un artículo laminar compuesto absorbente de neutrones de esta invención.

La figura 2 es una vista en sección parcial aumentada

da a lo largo del plano 2-2 de la figura 1.

La figura 3 es una representación esquemática del proceso de fabricación de los artículos absorbentes de neutrones preferidos de esta invención.

5 La figura 4 es una representación esquemática de una porción del proceso de la figura 3.

La figura 5 es una vista en planta seccionada, superior, de una porción de una estantería de almacenamiento para combustible nuclear agotado, que ilustra la colocación de los artículos absorbentes de neutrones de esta invención entre las paredes de medios de retención para los mismos y situados alrededor de un volumen interior destinado al almacenamiento de material emisor de neutrones.

En la figura 1, se ilustra un artículo absorbente de neutrones 11, mostrado como un artículo revestido, compuesto, delgado, plano, alargado, situado normalmente en posición vertical, con partículas individuales más grandes de carburo de boro, representadas por el número 13, y mostradas en una matriz 15 de una mezcla de material polimérico y partículas de carburo de boro más finas. En esta figura no se identifica la capa final preferida de material polimérico sobre la superficie del artículo, pero si se identifica en la figura 2.

En la figura 2, se muestra (17) un material de fibra de vidrio u otro material fibroso inorgánico, polimérico orgánico sintético o fibroso natural, encontrándose a los lados del mismo las matrices 15 y 19 de partículas finas de carburo de boro/polímero fenólico, teniendo la matriz 15, empotradas en la misma, las partículas más grandes de carburo de boro 13, extendiéndose todavía en distancias situadas más allá del plano superficial de la misma. El revestimiento exterior 21 cubre

con el polímero fenólico y otro polímero adecuado a las partículas más bastas de carburo de boro y a la matriz en la cual están empotradas. Opcionalmente, puede aplicarse también al lado 19 del artículo un revestimiento exterior, de sellado o de aglomeración adicional. Debido a que la capa de carga de polímero penetra esencialmente en las fibras o en los intersticios del elemento de tela utilizado como base o soporte, entre las fibras, y no aumenta apreciablemente el espesor del mismo, esta carga, que se encuentra "entre" el género o tela y las matrices de carburo de boro-polímero, no se ilustra en la figura 2.

En la figura 3, se ilustra esquemáticamente un proceso de fabricación preferido. En esta figura, el elemento soporte básico, preferiblemente un género de fibra de vidrio, se carga con resina, tras lo cual la resina se cura parcialmente, a un sólido todavía flexible y fácil de manejar. Sobre uno de los lados del género se aplica a continuación una mezcla de resina curable y partículas de carburo de boro relativamente finas, tras lo cual se cura parcialmente la resina, en la forma antes descrita. En el otro lado del elemento soporte se aplica otra mezcla de resina y de partículas de carburo de boro, a veces de una composición ligeramente diferente o en proporciones ligeramente diferentes, y a continuación se adhieren a dicho lado las partículas más bastas de carburo de boro y se prensan en la resina, tras lo cual dicha resina se cura parcialmente en la forma antes descrita. Sobre las partículas bastas adheridas se aplica entonces una capa de apresto y se cura parcialmente. Entonces, el artículo, con frecuencia en forma de tela o lámina de longitud indeterminada o de una longitud superior a la deseada, se corta y las láminas se apilan y por último se curan con preferencia completamente (a la etapa C) bajo una carga controladora de la forma. Se aplican números a los diversos com-

ponentes y etapas de procesado de la figura 3, pero sobre este punto no se describirá más debido a que dichos números se emplean para facilitar la identificación de los componentes y operaciones de procesado particulares, siendo sus relaciones más que evidentes.

En la figura 4, una cinta continua 61 de un material de elemento soporte, tal como género de fibra de vidrio, revestido con una mezcla de resina líquida sin curar/carburo de boro, se mueve en la dirección de la flecha 63 por debajo del distribuidor 65, desde el cual caen, sobre dicha cinta, las partículas más bastas de carburo de boro 67, según una corriente regular. La cinta, lámina o tela pasa por debajo del rodillo 77 el cual prensa las partículas más bastas en la mezcla de resina-partículas (sin que el rodillo entre en contacto con la resina) y a continuación se desplaza sobre el rodillo 69 de manera que las partículas de carburo de boro 71, no retenidas en la tela por la resina, caigan al bidón o artesa de recogida 73. El elemento soporte, revestido con la mezcla de polímero parcialmente curado-carburo de boro en uno de sus lados (el lado del rodillo) y con la mezcla de polímero sin curar-carburo de boro estando adheridas en el otro lado las partículas más bastas de carburo de boro, pasa por debajo del rodillo 75 siendo tomado para el tratamiento ulterior, por ejemplo, curado parcial, revestimiento, curado parcial, curado final, etc. Como se describe en la figura 3, el curado final se efectúa preferiblemente mientras el artículo retiene su forma.

La figura 5 ilustra un haz de barras de combustible nuclear agotado o de otro material nuclear 90, mostrándose solamente algunas de ellas, situadas en el interior de un alojamiento 88 y en un medio acuoso (u otro medio) (no identificado espe-

cificamente) dentro de una porción 83 de una estanteria de almacenamiento (u otro recipiente) para dicho material nuclear. La porción 83 de la estanteria de almacenamiento incluye la pared exterior 85 y la pared interior 87, separadas por barras verticales 89, a las cuales pueden soldarse o unirse de otro modo, estando los artículos absorbentes de neutrones 11 de ésta invención dentro de tales paredes y rodeando a las barras de combustible nuclear agotado 90 emisor de neutrones, con lo cual absorben los neutrones que proceden de las barras y protegen el ambiente exterior de los efectos del almacenamiento del combustible nuclear agotado. En ésta figura, el espesor de los artículos 11 ha sido exagerado.

Las partículas de carburo de boro, empleadas por su capacidad absorbente de neutrones, se encontrarán normalmente en una forma particulada bastante finamente dividida. De éste modo, dichas partículas se encontraran dentro de la gama de tamices de los números 10 a 400, según normas americanas, lo que significa que bajaran a través de un tamiz del número 10 y no pasarán a través del tamiz número 400. Normalmente, las partículas más finas, utilizadas en la formación de las matrices con los materiales poliméricos, que más adelante se describirán, serán de un tamaño de partícula del orden del tamiz número 170 al tamiz número 400, pasando preferiblemente a través de un tamiz del número 200. Las partículas más bastas de carburo de boro empleadas para formar un revestimiento fuerte sobre uno de los lados del artículo, tendrán un tamaño del orden del tamiz número 10 al tamiz número 200, preferentemente del tamiz número 35 al 200, más preferiblemente del tamiz 60 al 200 y todavía más preferiblemente del tamiz 60 al 120. Es importante la utilización de partículas de carburo de boro bastante finamente divididas,

en la forma antes descrita, al objeto de obtener uniones eficaces del material polimérico a curar alrededor de tales partículas y para obtener un contenido de carburo de boro uniformemente distribuido en la matriz polimérica.

5 El carburo de boro contiene frecuentemente impurezas de las cuales el hierro (incluyendo compuestos de hierro) y B_2O_3 (o impurezas que pueden descomponerse fácilmente a B_2O_3 tras el calentamiento) se encuentran entre las más comunes. Ambos materiales, especialmente B_2O_3 , han resultado tener efectos perjudiciales sobre los presentes productos en ciertos ambientes y, por tanto, sus contenidos han de ser limitados convenientemente en dichos productos. Por ejemplo, si bien puede tolerarse una cantidad tan grande como de 3 % de hierro o de sus compuestos en las partículas de carburo de boro de los presentes
10 absorbentes de carburo de boro, con preferencia el contenido en hierro se mantiene en un 2 %, más preferiblemente en un 1 % y más preferiblemente todavía en un valor inferior a 0,5 %. Similarmente, y para obtener los mejores artículos absorbentes, especialmente en forma de placas largas, planas y finas, es importante
20 limitar el contenido en B_2O_3 (incluyendo ácido bórico, etc., como B_2O_3), normalmente a un valor no superior al 2 %, con preferencia inferior al 1 %, más preferiblemente inferior al 0,5 % y más preferiblemente todavía inferior al 0,2 %. Naturalmente, se obtienen resultados mejores cuanto más pequeños son los contenidos en hierro y B_2O_3 .
25

Las partículas de carburo de boro utilizadas contendrán normalmente la relación isotópica normal de B^{10} , pero también pueden contener más de dicha proporción para producir incluso absorbentes de neutrones más eficaces. Desde luego, es
30 posible también utilizar carburo de boro con un porcentaje in-

ferior al normal de B^{10} (siendo el porcentaje normal de 18,3 % aproximadamente, en peso, del boro presente) pero tales productos raramente se encuentran y son menos ventajosos con respecto a las actividades de absorción de neutrones.

5 Aparte de las impurezas antes mencionadas, el carburo de boro no deberá contener otros componentes distintos a B_4C (boro y carbono en combinación ideal) en cantidades significativas, a menos que la concentración de B_4C se disminuya de forma intencionada mediante el empleo de un diluyente o material de carga, tal como carburo de silicio y otros, mencionándose varios de éstos en la citada solicitud de Naum, Owens y Dooher. De este modo, y para lograr una eficacia absorbente satisfactoria, con preferencia al menos el 94 % y más preferiblemente al menos el 97 %, y el contenido en B^{10} de las partículas
10 (del carburo de boro), para lograr las mejores características de absorción, será de al menos 12 %, con preferencia de al menos 14 % (14,3 % B^{10} está teóricamente presente en B_4C puro). Para mantener la estabilidad del artículo de carburo de boro-polímero fenólico producido, bajo condiciones operativas severas,
15 se considera importante limitar los contenidos en halógeno, mercurio, plomo y azufre y compuestos de los anteriores, tales como haluros, en el producto final, y por tanto estos materiales, encontrados a veces en las resinas fenólicas impuras, disolventes, cargas y plastificantes, deberán ser omitidos de dichos artículos y también omitidos de la composición de las partículas
20 de carburo de boro en el grado que sea factible. Como máximo, dichos materiales no contendrán más de la cantidad de tales impurezas que satisfagan los límites superiores de los mismos en el producto final, tal y como se mencionará más detalladamente
25 en la siguiente descripción con respecto al polímero fenólico
30

5 y a las resinas a partir de las cuales se obtiene dicho artículo. Aunque es importante y altamente deseable que el carburo de boro y otros componentes empleados en la producción de los presentes artículos contengan, para lograr los mejores resultados, poca o ninguna cantidad de halógeno, mercurio, plomo, azufre y otros materiales objeccionables, se considera que para algunas aplicaciones en donde la presencia de tales materiales puede que no sea perjudicial, pueden aumentarse los límites especificados para los contenidos de dichas sustancias y, en ciertos casos, puede que no se imponga límite alguno a dichos contenidos. De este modo, y en varias aplicaciones, tal como cuando no se requiere resistencia a los medios del estanque de almacenamiento, tales como agua y soluciones de ácido bórico, pueden estar presentes frecuentemente los halógenos, mercurio, etc., sin que los mismos afecten de modo adverso a las características de los presentes artículos.

10 El material polímero sólido, irreversiblemente curado, curado a una matriz continua alrededor de las partículas más finas de carburo de boro y curado para mantener en su sitio las partículas más bastas de carburo de boro, cuyo polímero puede usarse también como un revestimiento de carga preliminar sobre el elemento soporte y como una sobrecarga para uno de los lados del artículo, es preferiblemente un polímero fabricado a partir de una resina fenólica en estado líquido a temperaturas normales, por ejemplo, temperatura ambiente, a 20-25°C, pero también puede derivarse de una resina que se hace líquida a la temperatura elevada a la cual puede efectuarse la aplicación de la resina en el presente procedimiento. Las resinas fenólicas constituyen una clase de resinas termoendurecibles bien conocidas. Las de mayor utilidad en la práctica de esta invención son los productos de condensación de compuestos fenólicos y aldehidos, prefiriéndose, como compuestos fenólicos, los fenoles y

los fenoles sustituidos por grupos alquilo inferior o hidroxialquilo inferior. De este modo, los fenoles alquilo inferior-sustituidos pueden tener de 1 a 3 sustituyentes en el anillo benceno, normalmente en posición orto y/o para, y tendrán de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente metilo, y los grupos hidroxialquilo inferior presenten tendrán similarmente de 1 a 3 átomos de carbono y estarán presentes en un número de 1 a 3. Pueden usarse también grupos alquilo inferior e hidroxialquilo inferior mixtos, pero con preferencia no será superior a 3 el número total de grupos sustituyentes, sin contar el grupo hidroxilo fenólico. Aunque es posible producir un producto de utilidad cuando el fenol de la resina de fenol-aldehído es esencialmente fenol sustituido en su totalidad, puede estar también presente algo de fenol, por ejemplo 5 a 50 %. Al objeto de facilitar expresiones, los términos "resinas de tipo fenólico", "resinas de tipo fenol-aldehído" y "resinas de tipo fenol-formaldehído" pueden emplearse en esta memoria para representar ampliamente los tipos aceptables de materiales descritos que tienen propiedades equivalentes o similares a las mostradas por las resinas del tipo fenol-formaldehído y por las resinas de trimetilolfenol-formaldehído, cuando se utilizan para producir polímeros termoendurecibles en combinación con partículas de carburo de boro (o carburo de boro más partículas diluyentes, por ejemplo, carburo de silicio y otras partículas, como aquí se ha descrito).

Ejemplos específicos de "fenoles" útiles que pueden ser usados en la práctica de esta invención, distintos al fenol, incluyen cresol, xilenol y mesitol y los compuestos hidroxialquilo inferior preferidos incluyen mono-, di- y trimetilol-fenoles, estando la sustitución preferiblemente en las

posiciones antes mencionadas. Desde luego, son también de utilidad la sustitución etilo y etilol en lugar de la sustitución metilo y metilol y las sustituciones mixtas en donde los grupos alquilo inferior son ambos metilo y etilo, los alquiloles son
5 ambos metilol y etilol y en donde los sustituyentes alquilo y alquilol están también mezclados. Una vez dicho que los fenoles preferidos son fenol y trimetilolfenol, pueden utilizarse también otros compuestos tales como los anteriormente descritos a condición de que los efectos obtenidos sean similarmente aceptables. Esto se aplica también a la selección de los aldehídos
10 y orígenes de la mitad aldehído empleada, pero generalmente al único aldehído utilizado será el formaldehído (pudiéndose utilizar compuestos que se descomponen para producir formaldehído).

Las resinas fenólicas o de tipo fenol-formaldehído
15 utilizadas se emplean como resoles, como novolacas o como mezclas de éstos. Los primeros se denominan generalmente resinas de una sola etapa y las novolacas, con hexametilentetramina o sus equivalentes, son las resinas de dos etapas. La principal diferencia es que las resinas de una sola etapa incluyen suficientes mitades aldehído o alquilol en la resina parcialmente
20 polimerizada, de inferior peso molecular, para curar completamente los grupos hidroxilo de fenol a un polímero reticulado y termoendurecible tras la aplicación de suficiente calor durante un tiempo de curado suficiente. Las resinas de dos etapas, o
25 novolacas, más agente de curado, son inicialmente polimerizadas de forma parcial a una resina de menor peso molecular sin aldehído o equivalente suficientemente presente para la reticulación irreversible, de modo que ha de añadirse a las mismas una fuente de aldehído, tal como hexametilentetramina, con el fin
30 de obtener un curado completo tras el ulterior calentamiento.

Cualquiera de estos tipos de resina o mezclas de éstos puede emplearse para producir polímeros fenólicos tales como los anteriormente descritos. Cuando la reacción de polimerización en la cual se forma la resina es catalizada con ácido, deberá evitarse el empleo de ácido clorhídrico (para reducir al mínimo el contenido en cloruros en la resina) pudiéndose utilizar ácido fórmico y otro ácido adecuado libre de cloro.

Preferiblemente, la resina utilizada es una que normalmente es líquida, incluso sin la necesidad de usar disolventes, aunque frecuentemente estará presente en la misma algo de agua, por ejemplo, de 3 a 15 % o con preferencia de 6 a 12 %. Preferiblemente, dicha resina será un resol y el peso molecular de la misma será del orden de 200 a 1.000, preferentemente de 200 a 750 y más preferiblemente de 200 a 500. De este modo, debe observarse que la resina será normalmente un monómero, dímero o trímero y con preferencia será una mezcla de un monómero y un dímero. Generalmente, el contenido en resina del preparado de resina en estado líquido será de 50 a 90 %, con preferencia de 55 a 85 % aproximadamente. El contenido en disolvente, principalmente agua generalmente, puede ser de 3 a 30 %, pero normalmente está dentro de las gamas anteriormente indicadas. Otros componentes de la resina líquida incluyen el aldehído y compuesto fenólico a partir de los cuales se prepara. Por tanto, por ejemplo, en una resina fenólica líquida sin modificar del tipo de una sola etapa, basada principalmente en el producto de condensación de trimetilolfenol y formaldehído, puede estar presente, aproximadamente, 82 % de dímero, 4 % de monómero, 2 % de trimetilolfenol, 4 % de formaldehído y 8 % de agua. Entre los productos líquidos de utilidad que pueden ser utilizados se encuentran Arotap 352-W-70, el cual es de la descripción

anteriormente dada para el producto de trimetilolfenol-formaldehído y especialmente es de bajo contenido en halógeno; Arotap 352-W-71; Arotap 358-W-70 (también llamada Arofene 358-W-70), una resina de fenol-formaldehído catalizada con ácido fórmico de propiedades similares a las mostradas por

5 Arotap 352-W-70; Arotap 8082-Me-56; Arotap 8095-W-50; Arofene 744-W-55; Arofene 986-A1-50; Arofene 536-E-56; y Arofene 72155, todas ellas fabricadas por Ashland Chemical Company; PA-149, fabricada por Polymer Applications, Inc. and B-178; R3; y R3A,

10 todas fabricadas por The Carborundum Company. Todas estas resinas serán modificadas, cuando así se desee, y cuando el contenido de las siguientes impurezas sea demasiado alto, al objeto de omitir haluros, especialmente cloruros, halógenos, mercurio, plomo y azufre y compuestos de los anteriores, o para producir

15 sus proporciones a límites aceptables. En algunos casos, se alterará consecuentemente el procedimiento de fabricación de la resina. En general, la viscosidad de dicha resina a 25°C, será de 200 a 700 centipoises, con preferencia de 200 ó 250 a 500 centipoises. Normalmente, la resina tendrá una tolerancia al

20 agua comparativamente alta, la cual será en general de 200 a 2.000 o más % y con preferencia será de al menos 300 %, por ejemplo, al menos 1.000 %. Las propiedades típicas de una resina preferida, Arofene 358-W-70, son: una viscosidad a 25°C del orden de 250 a 500 centipoises, un tiempo de gelificación de

25 14 a 19 minutos, un contenido en sólidos de 69 a 73 % y un pH de 7,9.

Aunque las resinas fenólicas y particularmente las resinas del tipo fenol-formaldehído son altamente preferidas, pueden utilizarse en su lugar otras resinas termoendurecibles. Estas últimas no serán descritas con los mismos detalles

30

que los ofrecidos para las resinas fenólicas, pero sus propiedades son similares. En algunos casos, puede ser posible utilizar resinas termoplásticas de elevado punto de reblandecimiento, pero en general ésto no será preferible. Entre los polímeros

5 termoendurecibles de utilidad, deben mencionarse los poliésteres, epóxidos, resinas alquídicas, eftalato de dialilo, melamina y urea-formaldehidos, poliuretanos y poliimididas. Descripciones detalladas adicionales de tales materiales y propiedades de los mismos pueden encontrarse en 1975-1976 Modern Plastics Encyclopedia, publicada por Mc Graw-Hill Inc., New York, New York, en

10 páginas 6-158 y 465-490 y en Encyclopedia of Chemistry, 3ª Edición, por Hampel y Hawley, publicada por Van Nostrand Reinhold Company, New York, New York. A la hora de elegir otros polímeros termoendurecibles (o termoplásticos en ciertas circunstancias)

15 deberán considerarse la estabilidad y retención de resistencia tras la radiación, así como la resistencia al reblandecimiento o desplazamiento a temperaturas elevadas, dentro de la gama a la cual están expuestos normalmente los presentes artículos. El elemento soporte utilizado es con preferencia un género tejido de fibra de vidrio, pero también se puede emplear en esta

20 invención otros materiales, a condición de que tengan las características de procesado y de producto que puedan permitir su fabricación de acuerdo con el presente método y utilizarse en la forma ya descrita. De este modo, en lugar de usar género de

25 fibra de vidrio, se puede emplear, en esta invención, fibras y géneros de materiales poliméricos orgánicos sintéticos, carbono, grafito, carburo de boro, carburo de silicio, nitruro de boro, productos cerámicos, silicato de aluminio, alúmina, sílice, cuarzo, zirconia, basalto, diversas combinaciones de los anteriores, por ejemplo, fibra de vidrio y poliéster, carbono y

30

fibra de vidrio, e incluso polímeros naturales, tales como celulosa, algodón, lino, yute y cáñamo, a condición de que sean suficientemente fuertes y resistentes a la radiación. Igualmente, dentro de esta invención reside el empleo de estos materiales en forma de hojas o películas o como láminas perforadas, en tanto en cuanto tales formas puedan prepararse. Adicionalmente, dichos materiales laminares y géneros, incluyendo los géneros y fieltros no tejidos, pueden reforzarse con materiales de refuerzo tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de carburo de silicio, fibras de carburo de boro, fibras de grafito y otros refuerzos fibrosos equivalentes. Los factores determinantes importantes para obtener productos de utilidad son la flexibilidad, para el procesado y uso final, y la resistencia a la radiación, de modo que el elemento soporte no se deteriore inaceptablemente tras la exposición a radiación, por ejemplo, 1×10^{11} rads. También es importante el uso particular al cual está destinado el producto y puede utilizarse, cuando la exposición esperada sea baja, diversos materiales que podrían no soportar una radiación excesiva. Igualmente, incluso para aquellos materiales que son inestables bajo radiación (y esto se aplica tanto al elemento soporte como al revestimiento o revestimientos sobre el mismo), y en algunas aplicaciones, similares a aquellas en donde después de la fabricación el artículo se introduce en una envoltura protectora (que puede estar ventilada), puede tolerarse cierta descomposición y, en algunos casos, una descomposición incluso significativa puede no afectar de modo adverso a la capacidad absorbente de neutrones del producto. Por ejemplo, aunque el género de poliéster no es el material de elemento soporte preferido, debido a la disminución de resistencia a la tracción cuando se expone a una radiación

5

10

15

20

25

30

masiva, lo cual conduce a una menor resistencia a la tracción de los productos en los cuales se utiliza dicho género como elemento soporte, puede ser aceptable en varias aplicaciones, incluyendo aquellas en donde se mantiene firmemente en su sitio, tal como emparedado entre paredes metálicas, de modo que la distribución de las partículas de carburo de boro se mantenga regularmente.

Entre otros plásticos o materiales poliméricos que pueden emplearse como elemento soporte, pueden citarse polietileno, polipropileno, nylons, poliésteres, poliéteres, poliuretanos, poliacrilatos y otros materiales termoplásticos y termoendurecibles adecuados, tales como aquellos descritos en Modern Plastics Encyclopedia and the Encyclopedia of Chemistry anteriormente citadas. Por otra parte, pueden emplearse en algunos casos algodón y otros materiales textiles naturales, solos o en mezcla.

El elemento soporte, tanto en forma de película como de lámina, tejido o no tejido, tendrá normalmente un espesor de 0,1 a 2 mm, con preferencia de 0,1 a 1 mm y más preferiblemente de 0,2 a 0,3 mm. El peso de dicho material, preferentemente el género, será de 50 ó 100 a 1.000 ó 2.000 gramos/metro cuadrado. El denier puede variarse según se desee y los ligamentos de hilo de géneros pueden ser cualquiera de las adecuadas pero con preferencia serán tales que se traduzcan en la obtención de un elemento flexible. Pueden emplearse varias cuentas de hilo pero con preferencia serán del orden de 20 a 100 para la urdimbre y relleno, normalmente de 30 a 80. El género puede pre-tratarse con productos químicos conocidos promotores de la adhesión, no halogenados, para promover la adherencia de la resina al género. Por ejemplo, la fibra de vidrio se trata

normalmente con un agente de aminosilano conocido que aumenta la adhesión de la resina fenólica a la fibra de vidrio. También, se eliminará, antes del empleo, cualquier revestimiento sobre el género, fibras o lámina, tales como aprestos de almidón, aceites, ceras, etc.

El artículo final absorbente de neutrones tendrá un espesor preferiblemente de 1 a 7 mm, más preferiblemente de 1 a 4 mm y todavía más preferiblemente de 1 a 2 ó 3 mm. La carga de B^{10} será de 0,001 a 0,1 g/cm², siendo más factibles las cargas mayores cuando se deposita un revestimiento adicional de partículas "bastas" de carburo de boro sobre el lado "liso" del presente artículo, de modo que las partículas bastas se encuentren en ambos lados del mismo, o cuando se unen entre sí dos(o más) de los artículos, tal como mediante un revestimiento con resina y polimerización, preferiblemente en sus lados "lisos". Normalmente, la concentración de B^{10} es de 0,001 a 0,5 g/cm², con preferencia de 0,005 a 0,03 g/cm² (por ejemplo, de 0,01 a 0,02 g/cm²) y el peso del artículo final es de 100 a 5.000 g/cm², con preferencia de 500 a 3.000 g/m². Preferiblemente, las partículas de carburo de boro en el artículo acabado están distribuidas de tal modo que de 3 a 25 %, preferiblemente de 10 a 20 %, del total de carburo de boro y B^{10} , se encuentre en uno de los lados del elemento soporte y el resto en el otro lado, estando dividido dicho resto entre 10 y 35 %, con preferencia entre 15 y 30 %, de partículas de carburo de boro muy finamente divididas (en mezcla con polímero) y 40 a 80 %, preferiblemente 55 a 75 % en partículas más grandes (adheridas a dicha capa de polímero). De éste modo, las partículas sobre uno de los lados tendrán un tamaño comprendido entre el tamiz No. 10 y el tamiz No. 400, con preferencia entre los tamices

60 y 400, y en el otro lado tendrán un tamaño comprendido entre los tamices Nos. 170 y 400, pasando preferiblemente a través de un tamiz del No. 200 y a veces más preferiblemente a través de un tamiz del número 230.

5 Hasta ahora se ha descrito la modalidad más preferi-
da de la invención, con referencia al proceso preferido, pero
en variaciones de la presente invención, las partículas de
carburo de boro pueden adherirse a un elemento soporte adecuado
por medio de un revestimiento de resina líquida preliminarmente
10 sin curar, sin utilizar revestimientos de carga de polímero
y capas anteriores sobre el elemento soporte de mezclas de
partículas de carburo de boro finamente divididas/resina. Sin
embargo, es preferible que ambos lados estén revestidos con
al menos algunas partículas de carburo de boro en la matriz
15 polimérica, y ésto por diversas razones. Las partículas de car-
buro de boro ayudan a incrementar la resistencia del polímero
y a facilitar la aplicación del mismo y suministran un soporte
para la ulterior aplicación o aplicaciones de resina, etc.
Desde luego, cuando se utilizan ambos lados del elemento so-
20 porte, puede incluirse en los presentes artículos una cantidad
total superior de B^{10} absorbente de neutrones. Igualmente, y
con las partículas de carburo de boro sobre ambos lados del
elemento soporte, este último se protege mejor contra los efec-
tos de la radiación, al menos con respecto a las emisiones de
25 neutrones. Adicionalmente, y mediante el empleo de una concen-
tración de partículas de carburo de boro que es mayor en uno
de los lados que en el otro, la concentración más fuerte puede
localizarse haciendo frente a la probable fuente de emisión
de neutrones, protegiendo con ello mejor al material del ele-
30 mento soporte.

Los artículos producidos incluirán preferiblemente los mismos materiales poliméricos, o materiales poliméricos estrechamente relacionados en las diversas capas y mezclas e incluso cuando no se utilizan, será preferible emplear polímeros con propiedades de curado similares, de modo que pueda efectuarse un curado final, preferiblemente completo, de la totalidad de las resinas solamente curadas de forma parcial, al final del proceso de fabricación.

Los productos obtenidos tienen propiedades de retención de forma, poseen todavía una flexibilidad suficiente, de manera que no se rompan, y no exhiben piezas o partículas de carburo de boro desconectadas de los mismos cuando se someten a esfuerzos de flexión en grados moderados. Dichos productos pueden romperse intencionadamente pero frecuentemente son resistentes a la separación, incluso cuando se doblan en un ángulo mayor de 90°, siendo resistentes a la rotura cuando se doblan en un ángulo de hasta 30° ó 45°. Igualmente, son de ligero peso y de una resistencia a la tracción suficiente, de manera que los productos pueden ser colgados en su sitio. Cuando reposan libremente, con los movimientos laterales grandes editados por las paredes del recinto, tal como en una estantería para el almacenaje de combustible adecuado, el producto puede tener una forma sinuosa pero presentará todavía eficacia como absorbente de neutrones satisfactorio en toda la longitud del recipiente en el cual está situado. Si se somete a una fuerza suficiente para romper la capa superficial de las partículas de carburo de boro y polímero, el elemento soporte mantendrá normalmente la integridad del producto y evitará el desmembrado de piezas del mismo. Se ha encontrado que incluso después de una cantidad de variación tan elevada como de 10^{11} rads o más,

los productos fabricados, especialmente si están basados en un soporte de fibra de vidrio, tienen frecuentemente una resistencia a la tracción superior a 400 kg/cm^2 . Normalmente, los presentes artículos tienen resistencias a la tracción superiores a 15 kg/cm^2 , con preferencia superiores a 100 kg/cm^2 y más preferiblemente superiores a 350 kg/cm^2 . De hecho, y al emplear polímeros del tipo fenol-formaldehído, aunque la resistencia a la tracción de los productos disminuye algo en largos periodos de exposición a la radiación, hasta una cantidad tan elevada como de 10^{11} rads, durante la exposición inicial puede incluso aumentar ligeramente, debido aparentemente al efecto de la radiación para mejorar incluso la reticulación más completa del producto, más allá del grado que puede obtenerse fácilmente con los curados térmicos usuales.

Aunque los productos de ésta invención son de utilidad en varias aplicaciones en donde es deseable absorber neutrones de materiales empleados, tales como residuos nucleares y combustibles nucleares, más preferiblemente se utilizan en estanterías de almacenamiento de combustible nuclear agotado. En cualquiera de tales aplicaciones es importante la presencia de una capa continua de B^{10} de manera que se presente una distribución estadística de las partículas de carburo de boro y de átomos de B^{10} que sea uniforme y homogénea para que los neutrones emitidos por el material nuclear almacenado pasen suficientemente cerca de los átomos de B^{10} para que sean "absorbidos" por los mismos. Igualmente, es importante que la concentración de B^{10} pueda diseñarse de forma exacta en el artículo y que sea comercialmente reproducible, de manera que las instalaciones de energía nuclear puedan disponer de estanterías para combustible agotado protegidas positivamente contra la

liberación de neutrones al ambiente.

5 Cuando los presentes absorbentes de neutrones se utilizan en una estantería para el almacenamiento de combustible agotado procedente de una instalación de BWR ó PWR, ó cuando se utilizan en otras aplicaciones de protección nuclear, pueden emplearse artículos simples que tienen una longitud de 100 a 2.000 veces el espesor y un ancho de 50 a 500 veces el espesor. Por ejemplo, cuando el producto tiene un espesor de 1 a 2 mm aproximadamente, la longitud puede ser de 50 a 200 cm aproximadamente, siendo el ancho de 10 a 30 cm aproximadamente, y siendo las dimensiones preferidas las de 80 a 100 cm y 20 a 25 cm aproximadamente. Los absorbedores pueden montarse simplemente en el recinto de la estantería de almacenamiento, uno en cada pared del mismo, tal y como se ilustra en la figura 5, o bien puede utilizarse una pluralidad de tales artículos colocados cara con trasera o trasera con trasera, para obtener el grado deseado de absorción de neutrones. En ambos casos, dentro de la presente invención se encuentra el montaje de uno o una pluralidad de tales artículos verticalmente encima de otro u otros artículos, al objeto de obtener la altura de protección deseada.

25 Un método preferido para la fabricación de los absorbentes de neutrones compuestos de ésta invención, comprende aplicar a un primer lado de un elemento soporte, una mezcla de material polimérico orgánico sintético, termoendurecible, normalmente líquido, y partículas de carburo de boro finamente divididas en mezcla con el mismo, curar parcialmente el material polimérico termoendurecible de la mezcla a un estado sólido, revestir el otro lado del elemento soporte con un material polimérico orgánico, sintético, termoendurecible, normalmente

30

líquido, que puede o no estar premezclado con partículas de carburo de boro finamente divididas, aplicar partículas de carburo de boro de un tamaño de partícula generalmente mayor que las aplicadas al primer lado, al material polimérico del otro lado citado del elemento soporte, prensar las partículas en la resina, curar parcialmente la resina y curar finalmente el polímero a una forma reticulada, permanentemente endurecida o a la forma denominada "etapa C". Preferiblemente, antes del comienzo del proceso, el elemento soporte se carga con un material polimérico normalmente líquido, que es parcialmente curado a la forma sólida. Igualmente, es preferible que las partículas más bastas de carburo de boro se adhieran a una mezcla de partículas más finas de carburo de boro y de polímero termoendurecible en lugar de solo al polímero. Por otra parte, al final del proceso es conveniente que el lado del producto que tiene las partículas más bastas de carburo de boro sea revestido con una capa protectora de resina termoendurecible y que dicha capa y los otros polímeros solamente reticulados parcialmente sean reticulados entre sí completamente o tan completamente como sea factible. Para facilitar la manipulación y para evitar que los medios de prensado se peguen al producto, cuando se curan a una forma plana o a otra forma deseada, el citado revestimiento externo se curará primeramente de forma parcial al objeto de preparar un producto sólido.

El apresto inicial de ambos lados del elemento soporte se cura parcialmente después de una post-adición eficaz de resina en una cantidad de 20 a 150 g/m aproximadamente, lo cual constituye normalmente de 0,1 a 0,5 veces aproximadamente el peso del elemento soporte. La resina aplicada será normalmente de una viscosidad de 200 a 1.000 centipoises aproximadamen

te, con preferencia de 250 a 500 centipoises a temperatura ambiente y tendrá un contenido en sólidos entre 50 ó 60 y 90 %. Después del curado, el cual se realizará a una temperatura de 95 a 125°C y tendrá lugar en un periodo comprendido entre 20 minutos y 3 horas, el elemento soporte revestido se carga de nuevo con una mezcla de resina fenólica y partículas finas de carburo de boro bien dispersadas en la misma, tal como mediante mezclado en un mezclador de elevado esfuerzo cortante, tal como un mezclador cowles, en un periodo de tiempo comprendido entre 10 minutos y una hora aproximadamente. El revestimiento polimérico inicial puede efectuarse mediante inmersión y paso a través de rodillos escurridores y la re-carga puede efectuarse por medio de cuchillas, rodillos, rasquetas, etc., empleando instalaciones convencionales utilizadas en la producción de revestimientos similares, tal como en la producción de productos brasivos revestidos. Preferiblemente, las diversas operaciones se efectúan de forma continua. La proporción de partículas de carburo de boro y resina fenólica en la re-carga será con preferencia de 50 : 50 aproximadamente, pero puede variar entre 25 : 75 y 75 : 25. En ésta operación, es conveniente que la mezcla tenga una viscosidad a 32°C, de 3.000 a 10.000 centipoises, con preferencia de 6.000 a 8.000 centipoises, pudiéndose ajustar dicha viscosidad por adición de disolvente, preferentemente agua, siendo la cantidad de dicha adición de 1/2 a 5 % del peso de la resina aplicada. Después de llevar a cabo la re-carga, con lo que se deposita de 20 a 100 % del peso del elemento soporte original de partículas de carburo de boro, junto con aproximadamente el mismo peso de polímero, se efectúa un curado parcial similar al previamente descrito para la capa de carga. La re-carga refuerza al elemento soporte y lo carga para soportar la capa que ha de

aplicarse a continuación. Entonces, se aplica ésta última capa que comprende aproximadamente la misma proporción de la resina y partículas de carburo de boro finamente divididas (mezcladas del mismo modo) y con la adición de suficiente agua para que la viscosidad resultante sea de 700 a 2.000 centipoises, con preferencia de 1,000 a 1500 centipoises, a 32°C. Se aplica una cantidad suficiente de la mezcla de polímero-partículas de carburo de boro al lado previamente sin revestir (con carburo de boro) del elemento soporte, para obtener un depósito sobre el mismo de 25 a 125 %, con preferencia de 50 a 100% de carburo de boro (tomando como base el peso original del elemento soporte. Esta capa, si bien está todavía húmeda y sin curar, tiene granos bastos de carburo de boro, tal y como se ilustra en la figura 4, en una distribución homogénea sobre toda su superficie, en un grado tal que se aplica sobre la misma de 150 a 350 % aproximadamente, tomando como base el peso original del elemento soporte, de granos bastos de carburo de boro, prensándose entonces en la resina. La distribución uniforme se obtiene debido a que el polímero retiene las partículas cuando éstas dejan de entrar en contacto con el mismo, siendo aplicadas de forma homogénea. El producto resultante se cura entonces parcialmente, con preferencia en un periodo de 1 a 5 horas, a una temperatura de 95 a 125°C aproximadamente, más preferentemente en un periodo de unas dos horas aproximadamente a una temperatura de unos 107°C. Finalmente, se aplica una capa de apresto claro de resina al producto en el lado de las partículas bastas de carburo de boro, para depositar de 25 a 75 % en peso de la misma, tomando como base el peso original del elemento soporte. Dicho material se cura de nuevo parcialmente y/o se seca para hacer que sea suficientemente duro, de manera que pueda ser laminado

y/o cortado en las longitudes deseadas. Hasta éste momento, toda la operación tiene lugar preferentemente utilizando una tela continua de elemento soporte, pero puede ser modificado para utilizar piezas de la misma en cualquier etapa deseable. Sin embargo, y después del curado parcial del revestimiento o sobrecapa de apresto final, la tela se corta a las longitudes deseadas, en el caso de que no hayan sido previamente cortadas, y se sitúan piezas de la misma una encima de otra entre las placas planas situadas en cada 3-10 artículos de altura. Dichas placas pueden ser de aluminio o de acero inoxidable, pudiéndose apilar múltiplemente con los artículos a curar, colocándose en un horno y curándose suficientemente para reticular la resina o resinas total o casi totalmente. La temperatura empleada para dicho curado puede ser de 95 a 320°C, con preferencia de 95 a 200°C y más preferiblemente de 95 a 125°C. El tiempo de curado puede ser de 2 a 50 horas, con preferencia de 20 a 40 horas, utilizándose los mayores tiempos de curado al emplear las temperaturas de curado más bajas. El curado efectuado llevará a cabo normalmente más del 90 % de la reticulación completa del polímero, con preferencia más del 95 % de la misma y aún más preferiblemente de 99 a 100 % de dicha reticulación, hasta la etapa C final.

Aunque en la descripción anterior, el material resinoso usado es normalmente líquido a temperatura ambiente o bajo las condiciones de aplicación, dentro del alcance de ésta invención se encuentra también la utilización de una mezcla de resina particulada y resina normalmente líquida, habiéndose descrito dichas mezclas en la citada solicitud de patente de Owens, la cual se incorpora aquí únicamente con fines de referencia. Sin embargo, se prefiere el empleo de resinas normalmente

líquidas.

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, la invención. A menos que se diga lo contrario, todas las partes se ofrecen en peso y todas las temperaturas se indican en grados centígrados, en los ejemplos, en el resto de ésta memoria y en las reivindicaciones.

EJEMPLO 1.

Un elemento soporte de género de fibra de vidrio del tipo conocido como raso de 8 lizos teniendo 57 hilos en la hurdimbres y 54 en el relleno y siendo de un espesor de 0,23 mm y de un peso aproximado de 300 g/m, que previamente había sido limpiado termicamente para separar cualquier apresto sobre el mismo, tales como aceites y almidones, y que previamente había sido tratado con un aminosilano para realzar la adhesión de la resina fenólica a la fibra de vidrio, se sumerge en una resina de fenol-formaldehido, identificada como Arotap 358-W-70, suministrada por Ashland Chemical Company, cuyas características han sido anteriormente descritas en esta memoria, y el género revestido se pasa a través de rodillos escurridores para separar cualquier exceso de resina. La viscosidad de la resina es adecuada para la aplicación por inmersión pero en el caso de que sea demasiado alta puede rebajarse mediante el empleo de disolventes y/o calor (pero en el caso de utilizarse calor, la combinación de temperatura-tiempo será insuficiente para llevar a cabo el curado). El soporte empleado es uno en donde el ligamento tiene un ligazón de 7 por 1, en donde los hilos del relleno flotan sobre 7 hilos de urdimbres y bajo un hilo de hurdimbres. La resina se seca o se cura parcialmente sobre el género del elemento soporte a una temperatura de 107°C durante una hora aproximadamente. El peso del género indica una absor-

ción del 17 % aproximadamente (sobre el peso original de género) de resina. El género revestido por inmersión se rellena entonces de nuevo sobre su lado de ligamento con una mezcla 50 : 50 de la resina fenólica normalmente líquida y de partículas de carburo de boro que pasan a través de un tamiz del número 200 pero que la mayoría de ellas no pasan por un tamiz del número 400. La mezcla, preparada mezclando durante 20 minutos aproximadamente en un mezclador de alta energía Cowles o equivalente, consiste en 5.000 partes de resina y 5.000 partes de las partículas finas de carburo de boro, con adición de 100 partes de agua, para obtener un producto cuya viscosidad es de 7.000 centipoises aproximadamente a 32°C. El peso del nuevo relleno, tal y como se aplica, es de aproximadamente 100 % del peso del género original y cuando se seca añade un 45 % (sobre una base del peso original de género) de carburo de boro. El género relleno de nuevo se cura entonces parcialmente, en la forma descrita anteriormente para la aplicación inicial de resina al género.

La fórmula de la mezcla de relleno adicional se modifica entonces por adición de resina para producir una mezcla 55 : 45 de resina/partículas de carburo de boro y se añade una pequeña cantidad de agua al objeto de revestir la viscosidad a 1.275 centipoises a 32°C. Esta mezcla se aplica entonces al otro lado del elemento soporte previamente sumergido y relleno, de manera que se aplique un peso total de 175 % de dicho material (sobre una base del peso original de género) como un revestimiento, lo cual proporciona una adición de 75 % (sobre la misma base) de partículas de carburo de boro. La capa de revestimiento, mientras se encuentra todavía húmeda, recibe encima de la misma, por gravedad, y desde una tolva distribuido-

ra, partículas de carburo de boro con una gama de tamaños de un tamiz No. 60 a un tamiz No. 200, en un grado tal que se cubra la resina húmeda y las partículas en exceso queden encima de la capa de cobertura. El grano basto de carburo de boro se aplica homogéneamente, se lamina de modo que penetre en la capa de resina-partículas finas y se separa el exceso volviendo el género desde posición horizontal a vertical y colocándolo en otras posiciones y permitiendo que caigan las partículas sin adherir. De éste modo, se aplica un total de 225 % (sobre la misma base) de grano basto de carburo de boro.

El producto, ahora con un total de aproximadamente 345 % de carburo de boro (tomando la misma base) sobre el mismo, se seca o/o se cura parcialmente de manera que pueda ser manipulado, lo cual necesita aproximadamente 2 horas a 107°C. Se aplica entonces una capa de resina de apresto, clara, final (aproximadamente 50 % sobre una base húmeda y aproximadamente 40-45 % sobre una base seca) al lado "basto" y el producto revestido se seca y/o cura parcialmente a tal estado que pueda ser laminado y cortado en longitudes deseadas. La carga de carburo de boro en dicho estado es de 1,035 kg/m² ó de aproximadamente 0,1 g/cm². Esto corresponde a 0,014 g/cm² de B¹⁰ aproximadamente.

El material parcialmente curado se corta entonces en piezas de aproximadamente 25 cm por 75 cm (un mm de espesor aproximadamente) y las piezas se curan totalmente mediante secado bajo peso (se utilizan placas planas de aluminio más otros artículos para mantener los materiales en posición plana) en un horno, durante un periodo de 30 horas, a una temperatura de 107°C.

Los artículos producidos, cuando se ensayan con

respecto a sus propiedades en la exposición a la radiación, resultan tener una resistencia a la tracción media de 450 kg/cm^2 aproximadamente después de la exposición a 10^{11} rads, mientras que la resistencia a la tracción inicial, sin exposición a la radiación, es de unos 700 kg/cm^2 . Después de la exposición, los productos tienen una apariencia normal y pueden ser flexionados en 20° sin que se rompan, pudiéndose doblar en 110°C sin que lleguen a separarse.

Quando se instalan en una estantería de almacenamiento para combustible nuclear agotado, una parte de la cual es del diseño ilustrado en la figura 5, los presentes artículos absorbentes de neutrones constituyen unos eficaces absorbentes de neutrones.

De forma similar, pueden utilizarse otros elementos soporte y polímeros como los anteriormente descritos así como diferentes partículas de carburo de boro. Igualmente, pueden omitirse algunas de las etapas descritas en éste ejemplo (tales como el relleno, relleno adicional y apresto final) como anteriormente se ha descrito y se puede utilizar la resina adherente para mantener las partículas bastas de carburo de boro sin carburo de boro fino adicional en el mismo. Los productos resultantes son unos absorbentes de neutrones satisfactorios en aquellas aplicaciones similares a las descritas en ésta memoria y en otras aplicaciones en donde es deseable la absorción de neutrones procedentes de combustibles nucleares, etc.

EJEMPLO 2

Una tela continua, de 30,5 cm de ancho y 4,5 m de longitud, hecha de drill de poliéster fijado termicamente 76 por 36 Deering-Milliken, en un peso de 25 g/m , y que había sido fijada termicamente para revestir el alargamiento, y con una

resistencia a la tracción de 53,7 kg/cm de ancho en urdimbre y de aproximadamente 1/3 de la exhibida en el relleno, se reviste en el relleno con resina Arotap-358-W-70 suministrada por Ashland Chemical Company; sumergiéndola en la resina, tras lo cual se separa el exceso de resina pasando la tela entre rodillos de presión. La resina se cura en la forma descrita en el ejemplo 1 y la adición ulterior de la misma es de unos 60 g/m². A continuación, se prepara una mezcla de relleno de la tela a partir de una fracción inferior al tamiz No. 230 de un polvo de carburo de boro y resina, siendo igual la proporción de polvo de carburo de boro que la de resina. El polvo de carburo de boro empleado es un producto de malla 60 y más fino de Carborundum Company y la proporción de dicho material por debajo de la malla 230 es de 25 % aproximadamente, siendo de 50 % la proporción superior a la malla 120. La mezcla de resina/carburo de boro se prepara con la adición de 1/80, de la misma, de agua, para preparar una mezcla cuya viscosidad es de 7.800 centipoises a 32°C. Esta mezcla de relleno del género se aplica al drill de poliéster mediante una cuchilla a una velocidad de 3 m/min. aproximadamente. El peso de la mezcla aplicada es de unos 400 g/m² y la tela es solamente penetrada de forma ligera por la mezcla. El drill de poliéster relleno se seca a 66°C durante media hora y a continuación se seca y se cura parcialmente durante dos horas a 93°C, colgando en posición abierta en una estantería de festón.

Se prepara una mezcla de revestimiento de 50 partes de resina, 40 partes de partículas de carburo de boro (que pasan a través de la malla 230) y 4 partes de agua, teniendo una viscosidad de 850 centipoises a 32°C, y se aplica al lado inverso del drill de poliéster relleno en una proporción de

450 g/m² aproximadamente. El exceso de fracción de malla 120 de las partículas de carburo de boro se reviste entonces por gravedad sobre la mezcla de revestimiento sin curar, empleando un aparato como el ilustrado en la figura 4 y se presan en la resina los granos de carburo de boro, etc., sin que el rodillo de prensado entre en contacto con la resina. Se separa el exceso de resina, como se muestra en la figura 4, y el artículo se cura parcialmente en la forma antes descrita. De éste modo, se adhieren a la tela unos 600 g/cm² de partículas de carburo de boro. Una vez realizado el curado parcial, el material se reviste con rodillo con resina sobre la superficie de grano basto del mismo, que tiene una viscosidad de 285 centipoises a 32°C, aplicándose el revestimiento en húmedo en una proporción de 190 g/m² aproximadamente. Se utiliza el mismo ciclo de calentamiento para el curado parcial anteriormente descrito. El material se separa entonces de la estantería de festón, se corta en piezas de unos 89 cm de longitud (y 30,5 cm de ancho) y éstas se curan finalmente a un estado de resina reticulado en forma aplanada y de peso descendente (utilizando placas de aluminio o pilas de los artículos) en un periodo de 30 horas a una temperatura de unos 107°C. Las láminas finales preparadas tienen un espesor de 1,3 mm aproximadamente y contienen aproximadamente 0,125 g B¹⁰/cm².

Cuando se someten a un ensayo de radiación intensa de 1×10^{11} rads de radiación de electrones durante 25 horas, el material permanece en su forma original y posee una resistencia a la tracción suficiente para que sea de utilidad como absorbente de neutrones en aplicaciones en estanterías de combustible agotado. Sin embargo, posee una resistencia a la tracción mucho más fuerte antes del ensayo de radiación. De éste modo, las resis-

tencias a la tracción iniciales pueden ser superiores a 5.000 kg/cm², pero incluso después de la radiación la resistencia, aunque algo disminuida, será superior a 15 ó 20 kg/cm².

5 En lugar del utilizar el drill de poliéster citado en éste ejemplo, pueden emplearse otros géneros de materiales distintos como los anteriormente descritos, así como otras resinas y fracciones de partículas de carburo de boro. Igualmente, pueden usarse mezclas de cada uno de tales componentes. Los productos resultantes serán de utilidad como absorbentes de
10 neutrones.

Ya se han descrito las diversas ventajas de la presente invención, pero debe mencionarse otra ventaja, la cual puede ser auto-evidente a partir de la descripción anterior. Mediante el presente método de aplicación de las partículas
15 bastas de carburo de boro al elemento soporte, puede obtenerse mayores concentraciones de partículas de carburo de boro en el artículo debido a que no es necesario mezclar las partículas adherentes en la resina, lo cual podría producir una mezcla de viscosidad excesiva. Igualmente, puede emplearse una menor cantidad
20 de resina.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
25

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la producción de un artículo revestido, compuesto, absorbente de neutrones, caracterizado porque comprende las etapas de revestir un lado de un elemento soporte con un material polimérico, orgánico, sintético, líquido; aplicar partículas de carburo de boro al material polimérico; y solidificar el polímero a una forma reticulada endurecida permanentemente.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes del revestimiento del citado lado con material polimérico, el otro lado se reviste con una mezcla de material polimérico, orgánico, sintético, líquido y partículas de carburo de boro finamente divididas, y el polímero se cura parcialmente.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende revestir un primer lado de un elemento soporte con una mezcla de material polimérico, orgánico, sintético, termoendurecible, normalmente líquido y de partículas de carburo de boro finamente divididas; curar parcialmente el material polimérico termoendurecible; revestir el otro lado del elemento soporte con un material polimérico, orgánico, sintético, termoendurecible, normalmente líquido; aplicar partículas de carburo de boro, de un tamaño de partícula generalmente superior al de las aplicadas sobre el primer lado al material polimérico, sobre el otro lado del elemento soporte; y
20 25 curar el polímero a una forma reticulada endurecida permanentemente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el elemento soporte es de tela y, antes de la

aplicación del revestimiento al primer lado del elemento soporte, dicha tela se llena en ambos lados de la misma con material polimérico, orgánico, sintético, termoendurecible, normalmente líquido y dicho material se cura parcialmente.

5

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque con el material polimérico orgánico, sintético, termoendurecible, normalmente líquido, aplicado al otro lado del elemento soporte, se mezclan partículas de carburo de boro finamente divididas de un tamaño de partícula similar al de las aplicadas al primer lado del elemento soporte.

10

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque después de la aplicación de partículas de carburo de boro al otro lado del elemento soporte y antes del curado del polímero a la forma reticulada permanentemente endurecida, el lado del artículo que tiene, sobre el mismo, las partículas mas bastas de carburo de boro se reviste con material polimérico orgánico, sintético, termoendurecible, normalmente líquido, y dicho material, junto con el otro material polimérico del artículo, se reticula entonces a una forma permanentemente endurecida.

15

20

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el material polimérico orgánico, sintético, termoendurecible, normalmente líquido, es una resina fenólica en la etapa resólica cuando se aplica y que se convierte a la forma sólida cuando se cura parcialmente.

25

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el elemento soporte es una tela tejida de fibra de vidrio.

30

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la tela tiene un espesor de 0,1 a 2 mm; su

peso es de 50 a 2.000 g/m²; las partículas de carburo de boro en mezcla con la resina, aplicadas al primer lado del elemento soporte, tienen un tamaño de partícula del tamiz No. 170 al tamiz No. 400; las partículas de carburo de boro en mezcla con la resina, aplicadas al otro lado del elemento soporte, tienen un tamaño de partícula del tamiz No. 170 al tamiz No. 400; las partículas mas grandes de carburo de boro, aplicadas al otro lado del elemento soporte, tienen un tamaño de partícula del tamiz No. 60 al tamiz No. 170; la proporción de partículas de carburo de boro, en peso, sobre el primer lado del elemento soporte, es de 3 a 25% del carburo de boro total del artículo; la proporción aplicada al otro lado del elemento soporte, en mezcla con la resina fenólica, es de 10 a 35%; y la proporción de partículas mas grandes de carburo de boro, aplicadas al otro lado del elemento soporte, es de 40 a 80%.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los curados parciales se efectuan en periodos de 20 minutos a tres horas aproximadamente, a temperaturas de 95 a 125°C; y el curado final se efectua a temperaturas de 95 a 180°C durante un periodo de 2 a 50 horas, mientras se mantiene el artículo de forma plana o en la forma final deseada.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque las partículas de carburo de boro de un tamaño de partícula generalmente mayor, se aplican al otro lado del elemento soporte pasando éste último, en posición sustancialmente horizontal, con el otro lado hacia arriba y revestido con resina curable de un peso molecular de 200 a 1.000 aproximadamente, por debajo de un chorro de partículas de carburo de boro y separando las partículas sin adherir después del prensado de las partículas depositadas en la resina.

12.- Procedimiento para la producción de un arti-

culo revestido, compuesto, absorbente de neutrones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, - 2 FEB. 1970

THE CARBORUNDUM COMPANY.

J. M. GOMEZ ASEBO Y PONDO
p. p. Firmador J. Suarez Diaz

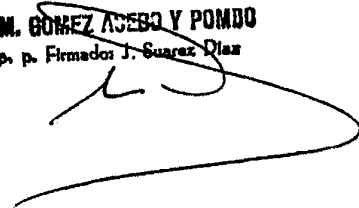


Fig. 1.

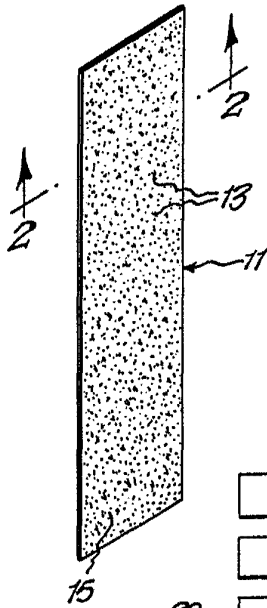


Fig. 2.

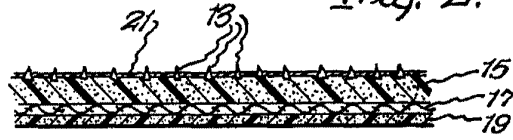


Fig. 4.

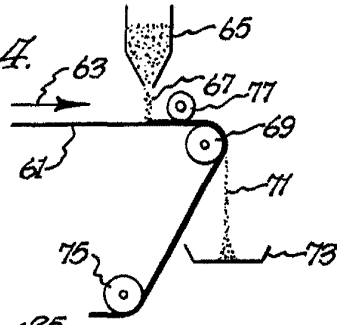


Fig. 3.

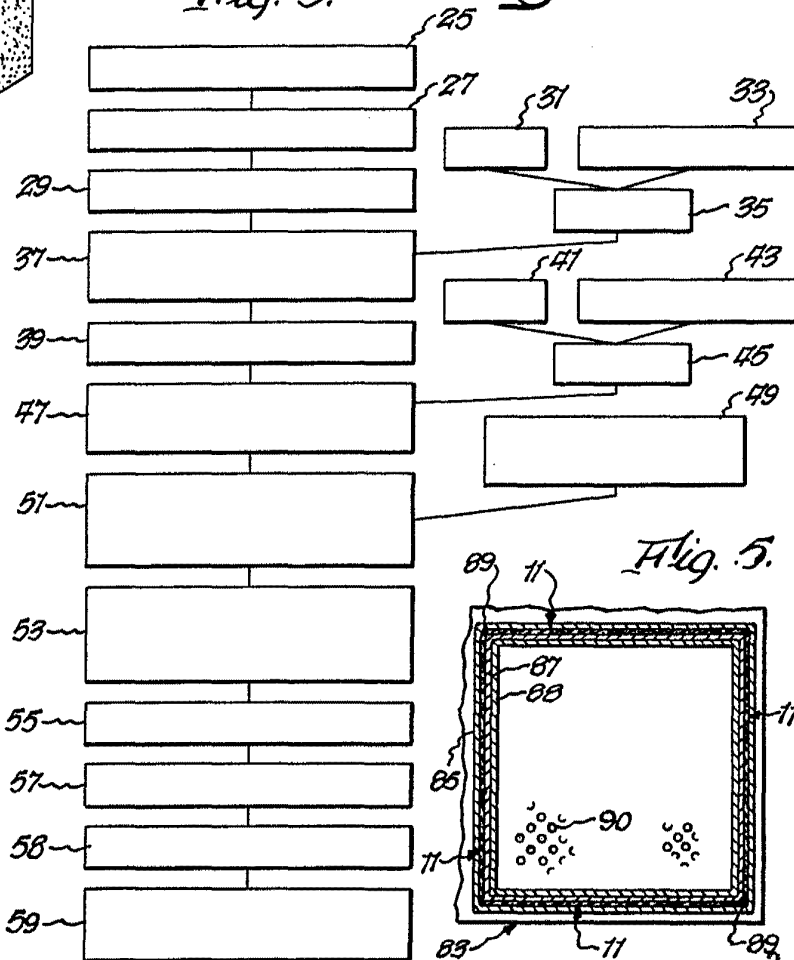
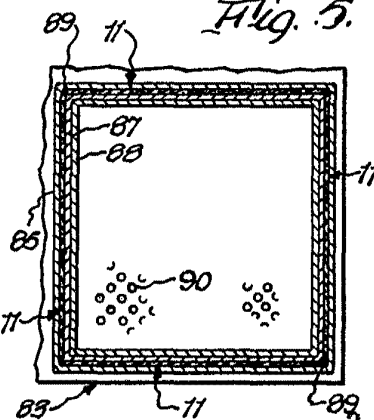


Fig. 5.



FEB. 1979

ESCALA
VARIABLE

J. M. GOMEZ ACEDO Y POMBO
Pr. p. Firmador: Suarez Diaz