

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 044 006**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **15 61142**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 8/40** (2016.01), C 07 F 9/32, C 22 B 3/38,
C 22 B 60/02

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 NOUVEAU MATERIAU ORGANIQUE POUR EXTRAIRE L'URANIUM D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE PHOSPHORIQUE, PROCÉDES D'EXTRACTION ET DE RECUPERATION DE L'URANIUM ASSOCIES ET PRECURSEUR D'UN TEL MATERIAU ORGANIQUE.

②2 Date de dépôt : 19.11.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.05.17 Bulletin 17/21.

④5 Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 06.03.20 Bulletin 20/10.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : AREVA MINES Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MOKHTARI Hamid, NARDOUX PASCAL, MOREL PHILIPPE, PREVOST Yvon, ROYE Christophe et DEHUYSER Laure.

⑦3 Titulaire(s) : Orano Mining Société Anonyme à Conseil d'Administration.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité limitée.

FR 3 044 006 - B1



**NOUVEAU MATÉRIAU ORGANIQUE POUR EXTRAIRE L'URANIUM D'UNE SOLUTION
AQUEUSE D'ACIDE PHOSPHORIQUE, PROCÉDÉS D'EXTRACTION ET DE RÉCUPÉRATION DE
L'URANIUM ASSOCIÉS ET PRÉCURSEUR D'UN TEL MATÉRIAU ORGANIQUE**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention se rapporte au domaine de l'extraction de l'uranium présent dans un milieu aqueux contenant de l'acide phosphorique.

 Elle se rapporte plus particulièrement à un matériau organique permettant d'extraire l'uranium, et plus spécifiquement l'uranium au degré d'oxydation +VI, noté uranium(VI) ou U(VI), cet uranium étant présent dans une solution aqueuse qui
10 comprend, en outre, de l'acide phosphorique.

 L'invention se rapporte également à un procédé d'extraction ainsi qu'à un procédé d'extraction de l'uranium(VI) présent dans une telle solution aqueuse.

 La solution aqueuse dont peut être extrait, ou à partir de laquelle peut être récupéré, l'uranium(VI) peut notamment être une solution aqueuse issue de
15 l'attaque, par de l'acide sulfurique, d'un phosphate naturel.

 La présente invention trouve notamment application dans le traitement des phosphates naturels en vue de valoriser l'uranium présent dans ces phosphates.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

 Les phosphates naturels, également dénommés minerais de phosphate,
20 sont utilisés pour la fabrication de l'acide phosphorique et d'engrais. Ils contiennent de l'uranium à des teneurs qui peuvent varier de quelques dizaines de ppm à plusieurs milliers de ppm ainsi que des quantités variables d'autres métaux.

 Le potentiel de récupération de l'uranium contenu dans ces phosphates naturels est de quelques milliers de tonnes par an, ce qui représente une source
25 d'approvisionnement en uranium non négligeable.

 Les procédés actuellement utilisés pour récupérer cet uranium contenu dans les phosphates naturels consistent à soumettre ces phosphates naturels à une

attaque par de l'acide sulfurique. Cette attaque transforme le phosphate tricalcique en acide phosphorique et a pour effet de solubiliser l'uranium ainsi que divers autres métaux, en particulier le fer qui reste l'une des impuretés majoritaires.

5 La valorisation proprement dite de l'uranium(VI) s'effectue donc à partir de ces solutions aqueuses d'acide phosphorique concentrées, qui seront dénommées "solutions aqueuses d'acide phosphorique" dans la suite de la présente description.

Plusieurs voies d'extraction de l'uranium contenu dans de telles solutions aqueuses d'acide phosphorique sont à ce jour connues.

10 Une première voie consiste à soumettre la solution aqueuse contenant l'acide phosphorique et l'uranium à un traitement hydro-métallurgique basé sur la technique d'extraction liquide-liquide, technique qui consiste à mettre en contact cette solution aqueuse, ou phase aqueuse, avec une phase organique comprenant un ou plusieurs extractants, pour obtenir une extraction, dans la phase organique, de l'uranium contenu dans la solution aqueuse d'acide phosphorique.

15 Toutefois, cette technique d'extraction liquide-liquide recourt à l'utilisation d'importants volumes de solvants organiques qui présentent généralement des points éclair, ou points d'inflammabilité, très bas. De tels solvants organiques sont, de ce fait, inflammables et tant leur mise en œuvre que leur stockage peuvent poser des problèmes de sécurité industrielle mais également de sécurité environnementale.

20 Pour remédier à ces inconvénients engendrés par l'utilisation de solvants organiques, une autre voie d'extraction de l'uranium a été proposée.

25 Cette autre voie met en œuvre une extraction solide-liquide, qui consiste à extraire l'uranium d'une solution aqueuse d'acide phosphorique par une mise en contact de cette solution aqueuse avec un matériau insoluble dans l'eau et qui comporte des groupements chimiques fonctionnels capables de retenir l'uranium, soit par échange d'ions, soit par chélation.

30 Parmi les matériaux proposés et reconnus comme permettant d'extraire l'uranium des solutions aqueuses d'acide phosphorique, on peut notamment citer des matériaux organiques tels que ceux enseignés par les documents US 4,599,221 et US 4,402,917, respectivement référencés [1] et [2].

Toutefois, dans ces documents [1] et [2], les procédés d'extraction requièrent que l'uranium présent au degré d'oxydation +VI dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique issues de l'attaque sulfurique des phosphates naturels soit préalablement réduit au degré d'oxydation +IV avant de pouvoir procéder à l'extraction de l'uranium proprement dite.

Le but de l'invention est donc de proposer de nouveaux matériaux qui permettent d'extraire, par la technique d'extraction solide-liquide, l'uranium(VI) présent dans une solution aqueuse d'acide phosphorique et ce, en un nombre réduit d'étapes.

En particulier, ces nouveaux matériaux ne doivent pas recourir à une étape de réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) préalable à l'extraction proprement dite, mais doivent permettre une extraction directe de cet uranium, lorsque celui-ci est présent au degré d'oxydation +VI dans de telles solutions aqueuses d'acide phosphorique.

Les nouveaux matériaux selon l'invention doivent également permettre une extraction de l'uranium(VI) qui soit particulièrement efficace et ce, quelle que soit la concentration d'acide phosphorique dans cette solution aqueuse. En particulier, ces nouveaux matériaux doivent pouvoir être mis en œuvre pour extraire l'uranium(VI) de solutions aqueuses d'acide phosphorique dites "concentrées", telles que les solutions aqueuses qui résultent de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique dont la concentration d'acide phosphorique est typiquement d'au moins 5 mol/L.

Les nouveaux matériaux selon l'invention doivent également permettre que cette extraction de l'uranium(VI) soit très sélective vis-à-vis des autres cations métalliques susceptibles d'être présents dans la solution aqueuse d'acide phosphorique et, en particulier, vis-à-vis du fer(III).

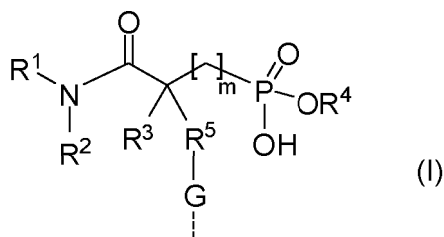
Les nouveaux matériaux selon l'invention doivent, en outre, pouvoir être synthétisés relativement aisément, c'est-à-dire en ne faisant appel qu'à des réactions qui sont classiquement mises en œuvre dans le domaine de la chimie de synthèse.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts précédemment énoncés ainsi que d'autres sont atteints, en premier lieu, par un matériau organique du type précité, c'est-à-dire un matériau

insoluble dans l'eau et qui comporte des groupements chimiques fonctionnels capables de retenir l'uranium.

Selon l'invention, ce matériau est un matériau organique qui comprend un support solide polymérique sur lequel est greffée de manière covalente une pluralité de molécules répondant à la formule générale (I) ci-après :



dans laquelle :

- m représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- R³ représente :
 - . un atome d'hydrogène ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - . un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ;
- ou bien R² et R³ forment ensemble un groupe -(CH₂)_n- dans lequel n est un nombre entier allant de 1 à 4 ;
- R⁴ représente :
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou

- . un groupe aromatique comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- R⁵ représente :
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - . un groupe hydrocarboné comprenant un groupe aryle pouvant être formé d'un ou de plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ;

R⁵ étant relié à au moins un groupe G, le groupe G étant lui-même relié au support solide polymérique par au moins une liaison covalente (matérialisée par le trait en pointillé), le groupe G étant choisi parmi un groupe amide, un groupe alcényle, un groupe alcynyle, un groupe amine, un groupe thioéther, un groupe éther-oxyde et un groupe 1,2,3-triazole.

Les Inventeurs ont constaté, de manière inattendue et surprenante, qu'un matériau organique comprenant un support solide polymérique sur lequel est greffée, de manière covalente, une pluralité de molécules répondant à la formule générale (I) telle que définie ci-dessus, permet d'extraire directement l'uranium(VI) d'une solution aqueuse d'acide phosphorique, sans étape de réduction préalable. Cette extraction s'effectue, de surcroît, de manière performante et sélective et ce, quelle que soit la concentration d'acide phosphorique de cette solution aqueuse. Plus particulièrement, cette extraction est réalisée par adsorption de cet uranium(VI) sur le matériau organique.

Il est précisé qu'au sens de la présente invention, on entend par :

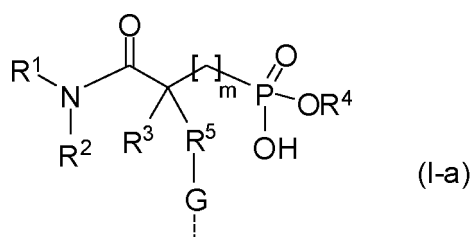
- "*groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone*", tout groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, à chaîne linéaire ou ramifiée, qui comprend 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone,

- "*groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes*", tout groupe formé d'une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, qui comprend 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone, dont la chaîne peut être saturée ou, au contraire, comporter une ou plusieurs doubles ou triples liaisons et dont la chaîne peut être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ou par un ou plusieurs substituants comprenant un hétéroatome,
- "*hétéroatome*", tout atome autre qu'un atome de carbone ou qu'un atome d'hydrogène, cet atome étant typiquement un atome d'azote, un atome d'oxygène ou encore un atome de soufre,
- "*groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes*", tout groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs cycles, chaque cycle comprenant 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone. Ce ou ces cycles peuvent être saturés ou, au contraire, comporter une ou plusieurs doubles ou triples liaisons, et peuvent comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ou être substitués par un ou plusieurs hétéroatomes ou par un ou plusieurs substituants comprenant un hétéroatome, ce ou ces hétéroatomes étant typiquement N, O ou S. Ainsi, ce groupe peut notamment être un groupe cycloalkyle, cycloalcényle ou cycloalcynyle (par exemple, un groupe cyclopropane, cyclopentane, cyclohexane, cyclopropényle, cyclopentényle ou cyclohexényle), un groupe hétérocyclique saturé (par exemple, un groupe époxyde, aziridine, tétrahydrofuryle, tétrahydropyranyle, tétrahydrothiophényle, pyrrolidinyle ou pipéridinyle), un groupe hétérocyclique insaturé mais non aromatique, un groupe aromatique ou encore un groupe hétéroaromatique (par exemple, un groupe pyrrolinyle, pyridinyle, furanyle ou thiophényle),
- "*groupe aromatique* ", tout groupe dont le cycle répond à la règle d'aromaticité de Hückel et présente donc un nombre d'électrons π délocalisés égal à $4n + 2$ (par exemple un groupe phényle ou benzyle),

- "groupe hétéroaromatique", tout groupe aromatique tel qu'il vient d'être défini mais dont le cycle comprend un ou plusieurs hétéroatomes, ce ou ces hétéroatomes étant typiquement choisis parmi les atomes d'azote, d'oxygène et de soufre (par exemple, un groupe furanyle, thiophényle ou pyrrolyle),
- 5 - "groupe $-(CH_2)_n-$ dans lequel n est un nombre entier allant de 1 à 4", un groupe qui peut être un groupe méthylène, éthylène, propylène ou butylène,
- "groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone", tout groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, à chaîne linéaire ou ramifiée, qui comprend 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone.

10 Ainsi, selon la signification de R^2 et R^3 , la pluralité de molécules du matériau organique selon l'invention peut répondre :

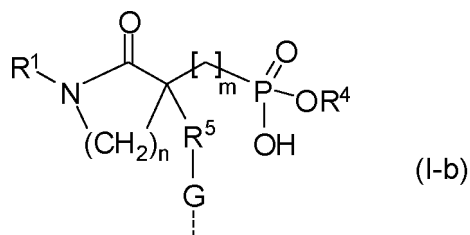
- soit à la formule particulière (I-a) suivante :



dans laquelle :

- 15 - m , R^1 , R^4 , R^5 et G sont tels que précédemment définis ;
- R^2 représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ; et
- R^3 représente :
 - . un atome d'hydrogène ;
 - 20 . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement
 - 25 . un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - . un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes.

- soit à la formule particulière (I-b) suivante :

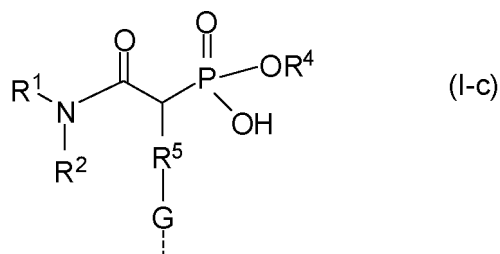


dans laquelle m, n, R¹, R⁴, R⁵ et G sont tels que précédemment définis.

5 Dans une variante avantageuse, la pluralité de molécules du matériau organique selon l'invention répond à la formule (I-a).

Dans une variante préférée, la pluralité de molécules du matériau organique selon l'invention répond à la formule (I-a) dans laquelle m = 0 et/ou R³ représente un atome d'hydrogène.

10 En particulier, cette pluralité de molécules peut notamment répondre à la formule particulière (I-c) suivante, dans laquelle R¹, R², R⁴ et R⁵ sont tels que définis précédemment pour la pluralité de molécules selon la formule particulière (I-a), m = 0 et R³ représente un atome d'hydrogène :



15 Comme indiqué ci-dessus, R⁵ est relié à au moins un groupe G. Cette liaison entre R⁵ et G est une liaison covalente.

20 Ce groupe G est lui-même relié au support solide polymérique du matériau organique selon l'invention par au moins une liaison covalente, cette liaison covalente entre le groupe G et le support solide polymérique étant matérialisée par le trait en pointillé dans la formule générale (I) ainsi que dans les formules particulières (I-a), (I-b) et (I-c) ci-dessus.

Le groupe G est choisi parmi un groupe amide, un groupe alcényle, un groupe alcynyle, un groupe amine, un groupe thioéther, un groupe éther-oxyde et un groupe 1,2,3-triazole.

Le tableau 1 ci-dessous précise, pour chaque type de groupe G, la formule développée ou semi-développée correspondante.

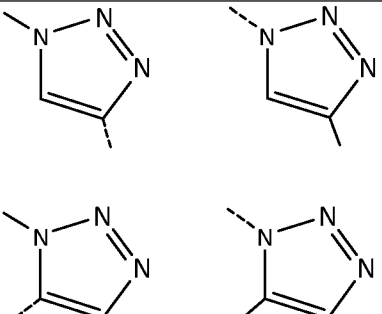
Groupe G		
dénomination		formules correspondantes
amide	amide secondaire	$\begin{array}{c} \text{---C---NH---} \\ \\ \text{O} \\ \text{---C---NH---} \\ \\ \text{O} \end{array}$
	amide tertiaire	$\begin{array}{c} \text{---C---N} \\ \\ \text{O} \\ \text{---C---N} \\ \\ \text{O} \end{array}$
alcényle		>C=C<
alcynyle		$\text{---C}\equiv\text{C---}$
amine	amine secondaire	---NH---
	amine tertiaire	---N<
éther-oxyde		---O---
thioéther		---S---
1,2,3-triazole		

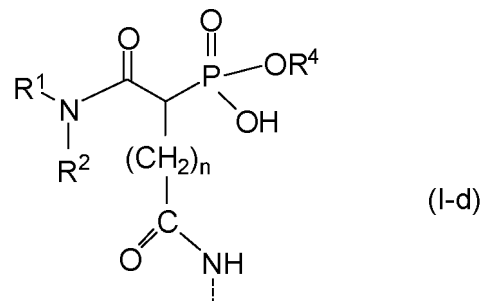
Tableau 1

5 Comme illustré dans le tableau 1, lorsque le groupe G est un groupe amide, ce groupe peut être un groupe amide secondaire ou un groupe amide tertiaire. De la même manière, lorsque le groupe G est un groupe amine, ce groupe peut être un groupe amine secondaire ou un groupe amine tertiaire.

Le tableau 1 met également en évidence le fait que, lorsque le groupe G est un groupe amide, secondaire ou tertiaire, le support solide polymérique peut être lié à la pluralité de molécules correspondantes du côté du carbone, ou bien du côté de l'azote, de ce groupe amide.

5 Quel que soit le groupe G choisi, on observe que celui-ci est capable de résister aux conditions opératoires mises en œuvre par le procédé d'extraction de l'uranium(VI) présent dans une solution aqueuse d'acide phosphorique.

Dans une variante particulière, la pluralité de molécules du matériau organique selon l'invention répond à la formule particulière (I-d) suivante :



10

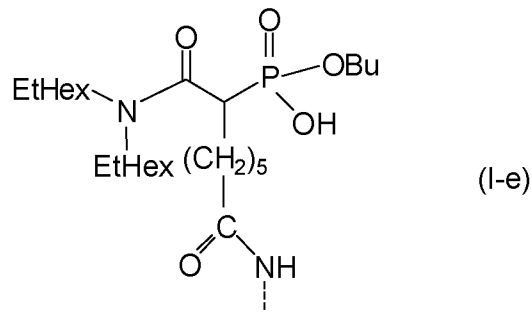
dans laquelle :

- n est un nombre entier allant de 4 à 8 atomes de carbone,
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, et
- 15 - R⁴ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 3 à 6 atomes de carbone.

20

Dans une variante, les groupes R¹ et R² de la pluralité de molécules du matériau organique selon l'invention, que celles-ci répondent aux formules particulières (I-a) à (I-d) ci-dessus, sont identiques entre eux et représentent, avantageusement, un groupe alkyle ramifié, qui peut notamment comprendre de 8 à 10 atomes de carbone. Le groupe 2-éthylhexyle est tout particulièrement préféré.

Dans une version avantageuse, la pluralité de molécules du matériau organique selon l'invention répond à la formule particulière (I-e) suivante :



dans laquelle les abréviations "Bu" et "EtHex" correspondent respectivement à des groupes *n*-butyle et 2-éthylhexyle.

Le matériau organique selon l'invention comprend un support solide polymérique. Ce support solide polymérique est formé d'un polymère comprenant au moins un motif choisi parmi un motif oléfinique, un motif comprenant un groupe aromatique, un motif ester acrylique et les mélanges de ces motifs.

Le polymère du support solide polymérique est avantageusement un copolymère de divinylbenzène/styrène ou un polymère d'ester acrylique.

Comme indiqué précédemment, quel que soit le groupe G choisi pour assurer la liaison covalente entre le support solide polymérique et la pluralité de molécules, le matériau organique selon l'invention présente une affinité et une sélectivité particulièrement élevées pour l'uranium(VI) lorsque cet uranium(VI) est contenu dans une solution aqueuse comprenant, en outre, de l'acide phosphorique.

Aussi, l'invention se rapporte-t-elle, en deuxième lieu, à l'utilisation d'un matériau organique tel que défini ci-dessus, pour extraire l'uranium(VI) d'une solution aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, étant précisé que les caractéristiques avantageuses de ce matériau organique, telles que celles relatives aux molécules et/ou au support solide polymérique, peuvent être prises seules ou en combinaison.

Conformément à l'invention, cette solution aqueuse peut comprendre de l'acide phosphorique dans une très grande gamme de concentrations molaires.

Plus particulièrement, la solution aqueuse peut comprendre au moins 0,1 mol/L, avantageusement de 1 mol/L à 10 mol/L, préférentiellement de 2 mol/L à 9 mol/L et, plus préférentiellement encore, de 3 mol/L à 7 mol/L d'acide phosphorique.

Une telle solution aqueuse peut notamment être une solution issue de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

L'invention se rapporte, en troisième lieu, à un procédé d'extraction de l'uranium(VI) d'une solution aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, une telle solution aqueuse pouvant notamment être une solution issue de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

5 Selon l'invention, ce procédé comprend :

- une mise en contact de la solution aqueuse avec un matériau organique tel que défini ci-dessus, les caractéristiques avantageuses de ce matériau organique pouvant être prises seules ou en combinaison, puis
- 10 - une séparation de la solution aqueuse et du matériau organique, moyennant quoi l'uranium(VI) est adsorbé sur le matériau organique.

L'invention se rapporte, en quatrième lieu, à un procédé de récupération de l'uranium(VI) à partir d'une solution aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, une telle solution aqueuse pouvant notamment être une solution issue de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

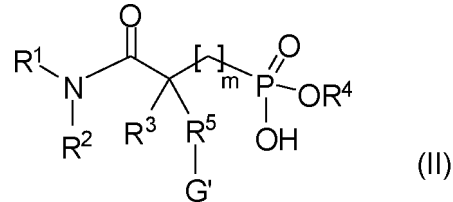
15 Selon l'invention, ce procédé comprend :

- (a) une extraction de l'uranium(VI) de la solution aqueuse, l'extraction comprenant une mise en contact de la solution aqueuse avec un matériau organique tel que défini ci-dessus, les caractéristiques avantageuses de ce matériau organique pouvant être prises seules ou en combinaison, puis une séparation de la solution aqueuse et du matériau organique, et
- 20 (b) une dés extraction de l'uranium(VI) du matériau organique obtenu à l'issue de l'étape (a), la dés extraction comprenant une mise en contact du matériau organique obtenu à l'issue de l'étape (a) avec une solution aqueuse basique, puis une séparation du matériau organique et de la solution aqueuse basique, moyennant quoi l'uranium(VI) est récupéré dans la solution aqueuse basique.

25
30

L'invention se rapporte, en cinquième lieu, à une molécule susceptible d'être greffée sur un support solide polymérique et de former un matériau organique tel que défini ci-dessus.

Selon l'invention, la molécule répond à la formule générale (II) suivante :



5

dans laquelle :

- m représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- R³ représente :
 - . un atome d'hydrogène ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - . un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ;
- ou bien R² et R³ forment ensemble un groupe -(CH₂)_n- dans lequel n est un nombre entier allant de 1 à 4 ;
- R⁴ représente :
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou

25

- . un groupe aromatique comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- R⁵ représente :
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - . un groupe hydrocarboné comprenant un groupe aryle pouvant être formé d'un ou de plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ;

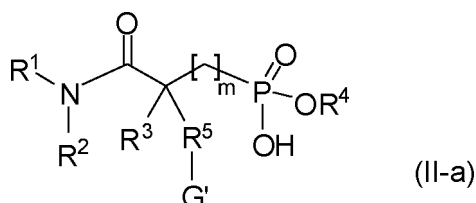
R⁵ étant relié à au moins un groupe G' choisi parmi un thiol, un azoture, un aldéhyde, un acide carboxylique, un chlorure d'acyle, un groupe alcène, un groupe acétylène, un groupe amine, un groupe hydroxyle et un groupe halogénure.

On se reportera aux différentes définitions données ci-avant pour m et les différents groupes R¹ à R⁵, en relation avec le matériau organique.

Lorsque G' est un groupe hydroxyle, celui-ci peut être un groupe hydroxyle activé, par exemple avec un tosylo, noté Ts, ou avec un mésyle, noté Ms.

Ainsi, selon la signification de R² et R³, la molécule selon l'invention peut répondre :

- soit à la formule particulière (II-a) suivante :



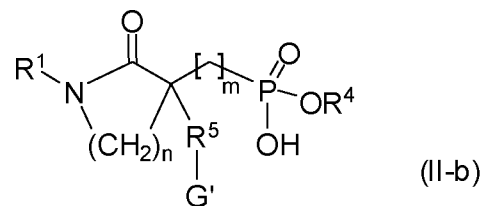
25 dans laquelle :

- m, R¹, R⁴, R⁵ et G' sont tels que précédemment définis ;
- R² représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ; et

- R³ représente :

- . un atome d'hydrogène ;
- . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
- . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
- . un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes.

- soit à la formule particulière (II-b) suivante :

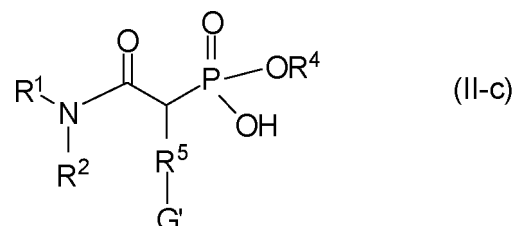


dans laquelle m, n, R¹, R⁴, R⁵ et G' sont tels que précédemment définis.

Dans une variante avantageuse, la molécule selon l'invention répond à la formule (II-a).

Dans une variante préférée, la molécule selon l'invention répond à la formule (II-a) dans laquelle m = 0 et/ou R³ représente un atome d'hydrogène.

En particulier, cette molécule peut notamment répondre à la formule particulière (II-c) suivante, dans laquelle R¹, R², R⁴ et R⁵ sont tels que définis précédemment pour la molécule selon la formule particulière (II-a), m = 0 et R³ représente un atome d'hydrogène :



Comme indiqué ci-dessus, R⁵ est relié à au moins un groupe G'. Cette liaison entre R⁵ et G' est une liaison covalente.

Le groupe G' est choisi parmi un thiol, un azoture, un aldéhyde, un acide carboxylique, un chlorure d'acyle, un groupe acétylène, un groupe alcène, un groupe amine, un groupe hydroxyle et un groupe halogénure.

Le tableau 2 ci-après précise, pour chaque type de groupe G', la formule semi-développée correspondante.

5

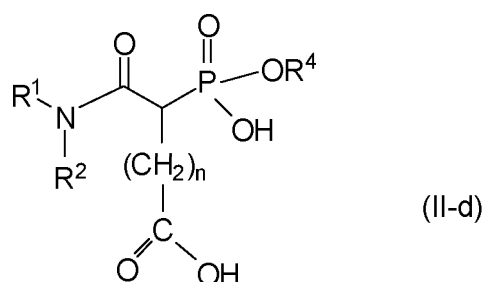
Groupe G'		
dénomination		formules correspondantes
aldéhyde		$\begin{array}{c} -C-H \\ \\ O \end{array}$
acide carboxylique		$\begin{array}{c} -C-OH \\ \\ O \end{array}$
chlorure d'acyle		$\begin{array}{c} -C-Cl \\ \\ O \end{array}$
alcène		$>C=CH_2$
acétylène		$-C\equiv CH$
amine	amine primaire	$-NH_2$
	amine secondaire	$-NH-$
hydroxyle		$-OH$
hydroxyle activé		OTs ou OMs
halogénure		$-X$ avec $X = Cl, Br, I, F$
azoture		$-N_3$
thiol		$-SH$

Tableau 2

Comme illustré dans le tableau 2, lorsque le groupe G' est un groupe amine, ce groupe peut être un groupe amine primaire ou un groupe amine secondaire.

Dans une variante particulière, la molécule selon l'invention répond à la formule particulière (II-d) suivante :

10

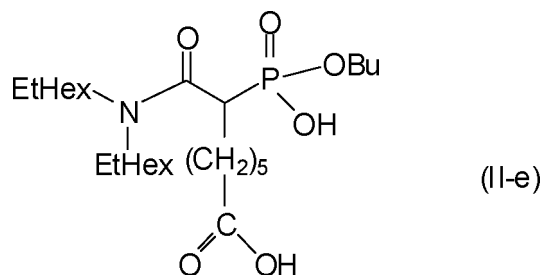


dans laquelle :

- n est un nombre entier allant de 4 à 8 atomes de carbone,
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, et
- R⁴ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 3 à 6 atomes de carbone.

Dans une variante, les groupes R¹ et R² de la molécule selon l'invention, qu'elle réponde à l'une ou l'autre des formules particulières (II-a) à (II-d) ci-dessus, sont identiques entre eux et représentent, avantageusement, un groupe alkyle ramifié, qui peut notamment comprendre de 8 à 10 atomes de carbone. Le groupe 2-éthylhexyle est tout particulièrement préféré.

Dans une version avantageuse, la molécule selon l'invention répond à la formule particulière (II-e) suivante :



dans laquelle les abréviations "Bu" et "EtHex" correspondent respectivement à des groupes *n*-butyle et 2-éthylhexyle.

L'invention se rapporte, en sixième lieu, à l'utilisation de la molécule telle que décrite ci-dessus comme précurseur de synthèse du matériau organique selon l'invention, les caractéristiques avantageuses de cette molécule pouvant être prises seules ou en combinaison.

En effet, cette molécule qui répond à la formule générale (II) et aux formules particulières (II-a) à (II-e) peut être greffée sur un support solide polymérique pour former un matériau organique tel que défini ci-dessus.

5 Ainsi, et conformément à l'invention, le greffage covalent de ces molécules de formule générale (II) sur le support solide polymérique peut être obtenu par un procédé, éventuellement en une seule étape, permettant de faire réagir le ou les groupes G' de la molécule selon l'invention avec une ou plusieurs fonctions réactives appartenant au support solide polymérique et ce, par la mise en œuvre de réactions classiques dans le domaine de la chimie de synthèse.

10 De telles réactions entre le ou les groupes G' avec la ou les fonctions réactives présentes sur le support solide polymérique pour former la ou les liaisons covalentes peuvent notamment s'effectuer par substitution, addition, ou cycloaddition.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture du complément de description qui suit, qui est fait en référence aux figures 1 et 2
15 annexées, et qui se rapporte à un exemple de synthèse d'une molécule conforme à l'invention ainsi qu'à un exemple de synthèse d'un matériau organique selon l'invention à partir de la molécule synthétisée dans l'exemple précédent.

Bien entendu, ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

20 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure 1 illustre schématiquement la synthèse d'une molécule selon l'invention qui répond à la formule particulière (II-e) ci-dessus, ou encore à la formule générale (II) dans laquelle R¹ et R² représentent tous deux un groupe 2-éthylhexyle, noté "EtHex", R³ représente H, R⁴ représente un groupe *n*-butyle, noté "Bu", R⁵ représente un
25 groupe $-(CH_2)_5-$ et G' est un acide carboxylique C(O)-OH. Il est précisé que, sur la figure 1, le groupe méthyle est, quant à lui, noté "Me".

La figure 2 illustre schématiquement la préparation d'un matériau organique selon l'invention comprenant un support solide polymérique formé d'un copolymère divinylbenzène/styrène fonctionnalisé et sur lequel a été greffée une
30 molécule répondant à la formule particulière (II-e) et représentée à la figure 1.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1 : SYNTHÈSE D'UNE MOLÉCULE SELON L'INVENTION

La molécule répondant à la formule particulière (II-e) est synthétisée conformément au schéma réactionnel illustré sur la figure 1.

5 Comme représenté sur cette figure 1, on procède tout d'abord à la synthèse du 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)méthylphosphonate de dibutyle, d'une part, et à la synthèse du 6-bromohexanoate de *tert*-butyle, d'autre part.

1.1 Synthèse du 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)méthylphosphonate de dibutyle

10 La synthèse du 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)méthylphosphonate de dibutyle peut notamment être réalisée conformément à l'enseignement du document WO 2013/167516, référencé [3], soit par la mise en œuvre des étapes A puis B du protocole décrit au chapitre I.1 de l'exemple 1, en relation avec la figure 1, soit par celle des étapes A puis B du protocole décrit au chapitre I.2 de ce même exemple 1, en relation
15 avec la figure 2, de ce document [3].

Dans une première étape, notée **A**, on fait réagir de la 2,2'-diéthylhexylamine, notée **1**, avec du chlorure de chloroacétyle, noté **2**, pour obtenir le 2-chloro-*N,N*-diéthylhexylacétamide, noté **3**. Cette réaction **A** peut notamment être conduite en présence de dichlorométhane et de carbonate de potassium.

20 Dans une deuxième étape, notée **B**, on fait réagir le 2-chloro-*N,N*-diéthylhexylacétamide **3** avec du tributylphosphite, noté **4**, pour obtenir le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)méthylphosphonate de dibutyle, noté **5**.

1.2 Synthèse du 6-bromohexanoate de *tert*-butyle

25 Cette synthèse est réalisée en une étape, notée **C**, en faisant réagir de l'acide 6-bromohexanoïque, noté **6**, en présence de *tert*-butanol, noté **7**, et de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) pour obtenir le 6-bromohexanoate de *tert*-butyle, noté **8**.

Cette étape **C** permet de protéger la fonction acide carboxylique du composé **6** et de minimiser ainsi les réactions secondaires.

1.3 Synthèse de la molécule (II-e)

On fait tout d'abord réagir, dans une étape d'alkylation notée **D**, le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyle)méthylphosphonate de dibutyle **5** avec le 6-bromohexanoate de *tert*-butyle **8**, synthétisés précédemment, pour obtenir le 1-(*N,N*-diéthylhexyl-7-dibutoxyphosphoryl)-8-oxooctanoate de *tert*-butyle, noté **9**.

On réalise ensuite une première étape de saponification, notée **E**, qui permet de déprotéger l'acide carboxylique et d'obtenir l'acide 1-(*N,N*-diéthylhexyl-7-dibutoxyphosphoryl)-8-oxooctanoïque **10**, puis une seconde étape de monosaponification, notée **F**, qui permet d'obtenir la molécule **II-e**, qui correspond à l'acide 1-(*N,N*-diéthylhexyl-7-butoxyhydroxyphosphoryl)-8-oxooctanoïque.

EXEMPLE 2 : PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU ORGANIQUE SELON L'INVENTION

Un support solide polymérique formé par un copolymère de divinylbenzène/styrène a tout d'abord été fonctionnalisé avec des fonctions amines de manière à obtenir le support solide polymérique fonctionnalisé, noté **III**, sur la figure 2.

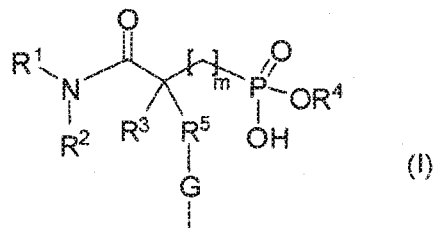
On procède ensuite au greffage, par couplage peptidique, de la molécule **II-e** sur tout ou partie des fonctions amines du support solide polymérique fonctionnalisé pour obtenir un matériau organique conforme à l'invention et noté **VI** sur la figure 2.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] US 4,599,221
- [2] US 4,402,917
- [3] WO 2013/167516 A1

REVENDEICATIONS

1. Matériau organique comprenant un support solide polymérique sur lequel est greffée de manière covalente une pluralité de molécules répondant à la formule générale (I) ci-après :



dans laquelle :

- m représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- R³ représente :
 - . un atome d'hydrogène ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - . un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ;
- ou bien R² et R³ forment ensemble un groupe $-(CH_2)_n-$ dans lequel n est un nombre entier allant de 1 à 4 ;
- R⁴ représente :
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone ;

- un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
- un groupe aromatique comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; et

5

- R⁵ représente :

- un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
- un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
- un groupe hydrocarboné comprenant un groupe aryle pouvant être formé d'un ou de plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement

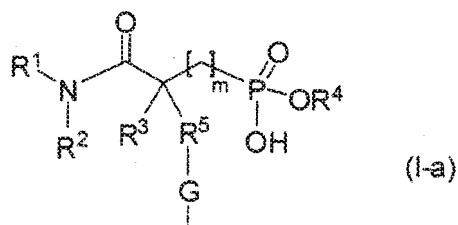
10

15

R⁵ étant relié à au moins un groupe G, le groupe G étant lui-même relié au support solide polymérique par au moins une liaison covalente (matérialisée par le trait en pointillé), le groupe G étant choisi parmi un groupe amide, un groupe alcényle, un groupe alcynyle, un groupe amine, un groupe thioéther, un groupe éther-oxyde et un groupe 1,2,3-triazole.

20

2. Matériau organique selon la revendication 1, dans lequel la pluralité de molécules répond à la formule particulière (I-a) suivante :



25 dans laquelle :

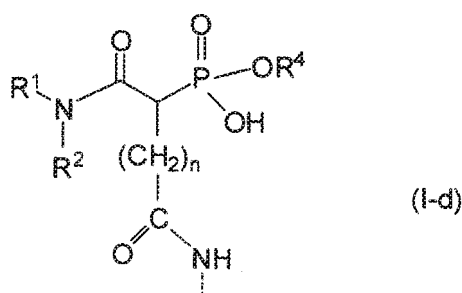
- m, R¹, R⁴, R⁵ et G sont tels que précédemment définis ;
- R² représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ; et

- R³ représente :

- . un atome d'hydrogène ;
- . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
- . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
- . un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes.

3. Matériau organique selon la revendication 2, dans lequel la pluralité de molécules répond à la formule particulière (I-a) dans laquelle $m = 0$ et R³ représente un atome d'hydrogène.

4. Matériau organique selon la revendication 3, dans lequel la pluralité de molécules répond à la formule particulière (I-d) suivante :

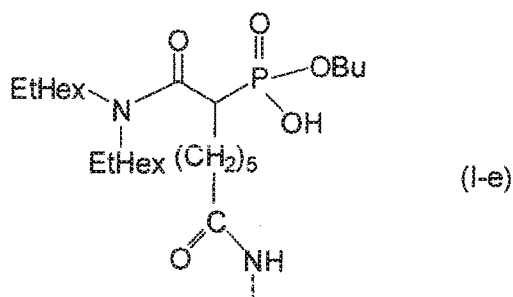


dans laquelle :

- n est un nombre entier allant de 4 à 8 atomes de carbone,
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, et
- R⁴ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 3 à 6 atomes de carbone.

5. Matériau organique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel R^1 et R^2 sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone.

5 6. Matériau organique selon la revendication 5, dans lequel la pluralité de molécules répond à la formule particulière (I-e) suivante :



7. Matériau organique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le support solide polymérique est formé d'un polymère comprenant au moins un motif choisi parmi un motif oléfinique, un motif comprenant un groupe aromatique, un motif ester acrylique et les mélanges de ces motifs, ce polymère étant avantageusement un copolymère de divinylbenzène/styrène ou un polymère d'ester acrylique.

8. Utilisation d'un matériau organique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour extraire l'uranium(VI) d'une solution aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, notamment d'une solution issue de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

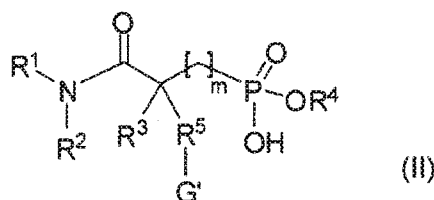
9. Procédé d'extraction de l'uranium(VI) d'une solution aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, qui comprend une mise en contact de la solution aqueuse avec un matériau organique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, puis une séparation de la solution aqueuse et du matériau organique.

10. Procédé de récupération de l'uranium(VI) à partir d'une solution aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, qui comprend :

- 5
- (a) une extraction de l'uranium(VI) de la solution aqueuse, l'extraction comprenant une mise en contact de la solution aqueuse avec un matériau organique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, puis une séparation de la solution aqueuse et du matériau organique, et
- 10
- (b) une dés extraction de l'uranium(VI) du matériau organique obtenu à l'issue de l'étape (a), la dés extraction comprenant une mise en contact du matériau organique obtenu à l'issue de l'étape (a) avec une solution aqueuse basique, puis une séparation du matériau organique et de la solution aqueuse basique.

11. Procédé d'extraction selon la revendication 9 ou procédé de récupération selon la revendication 10, dans lequel la solution aqueuse est une solution issue de l'attaque d'un phosphate naturel par de l'acide sulfurique.

12. Molécule répondant à la formule générale (II) suivante :

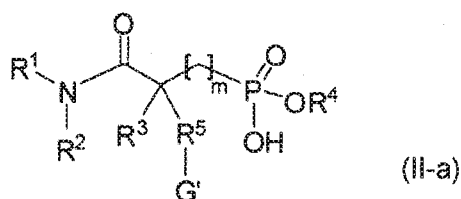


20 dans laquelle :

- m représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- R³ représente :
 - 25 . un atome d'hydrogène ;
 - . un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

- un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ;
- 5
- ou bien R² et R³ forment ensemble un groupe $-(CH_2)_n-$ dans lequel n est un nombre entier allant de 1 à 4 ;
 - R⁴ représente :
 - un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone ;
 - un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - un groupe aromatique comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- 10
- R⁵ représente :
 - un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - un groupe hydrocarboné comprenant un groupe aryle pouvant être formé d'un ou de plusieurs cycles, le ou les cycles pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ;
- 15
- R⁵ étant relié à au moins un groupe G' choisi parmi un thiol, un azoture, un aldéhyde, un chlorure d'acyle, un groupe alcène, un groupe acétylène, un groupe amine, un groupe hydroxyle et un groupe halogénure.
- 20
- 25

30 13. Molécule selon la revendication 12, qui répond à la formule particulière (II-a) suivante :



dans laquelle :

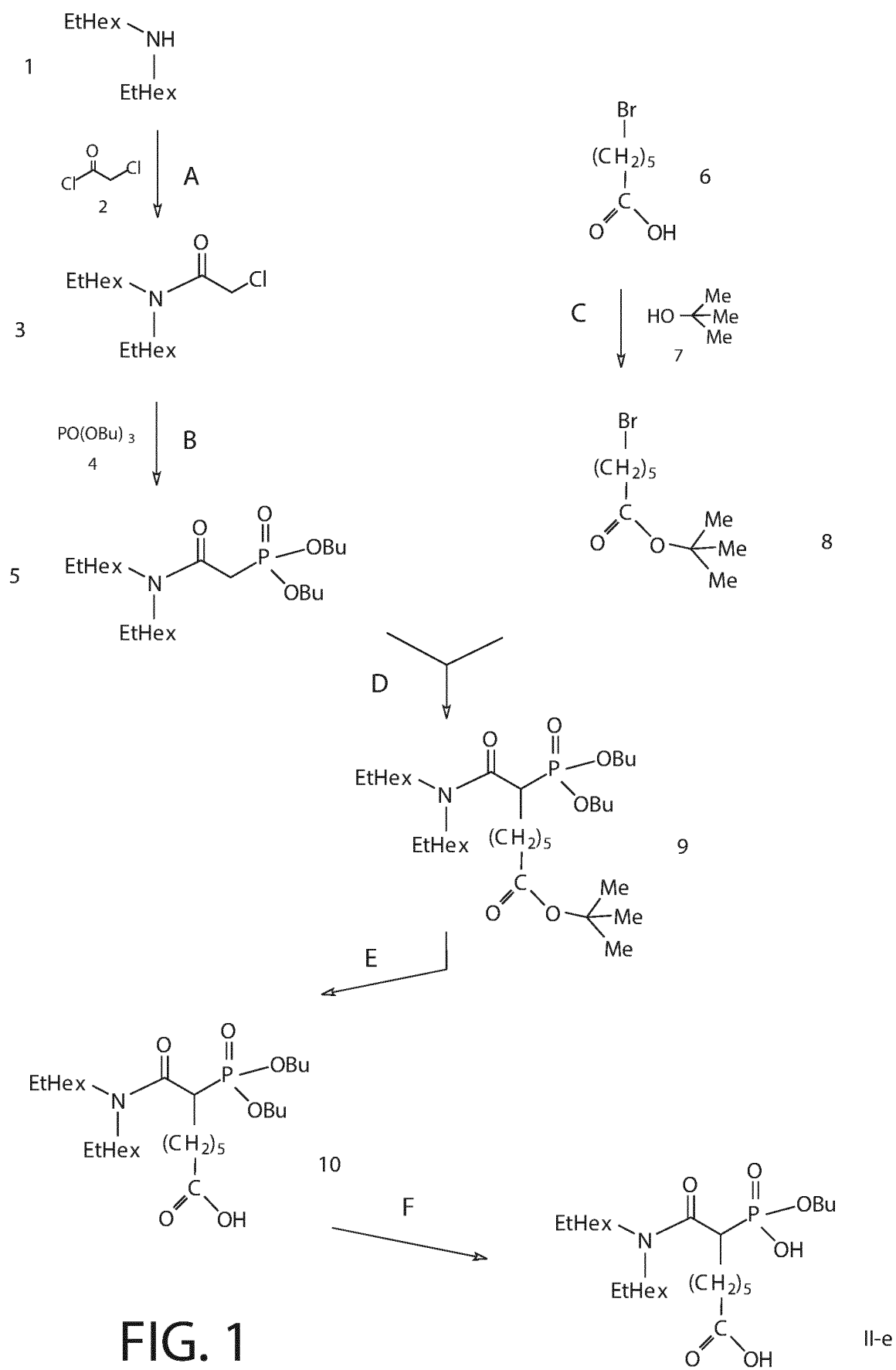
- m, R¹, R⁴, R⁵ et G' sont tels que précédemment définis ;
- R² représente un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié,
5 comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ; et
- R³ représente :
 - un atome d'hydrogène ;
 - un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié,
10 comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou
plusieurs hétéroatomes ;
 - un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs
cycles de 3 à 8 atomes de carbone, le ou les cycles pouvant éventuellement
comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ; ou
 - un groupe aryle comprenant un ou plusieurs cycles, le ou les cycles
15 pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes.

14. Molécule selon la revendication 13, qui répond à la formule particulière (II-a) dans laquelle m=0 et R³ représente un atome d'hydrogène.

20 15. Molécule selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans laquelle R¹ et R² sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone.

25 16. Utilisation de la molécule selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 comme précurseur de synthèse du matériau organique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

1 / 2



2 / 2

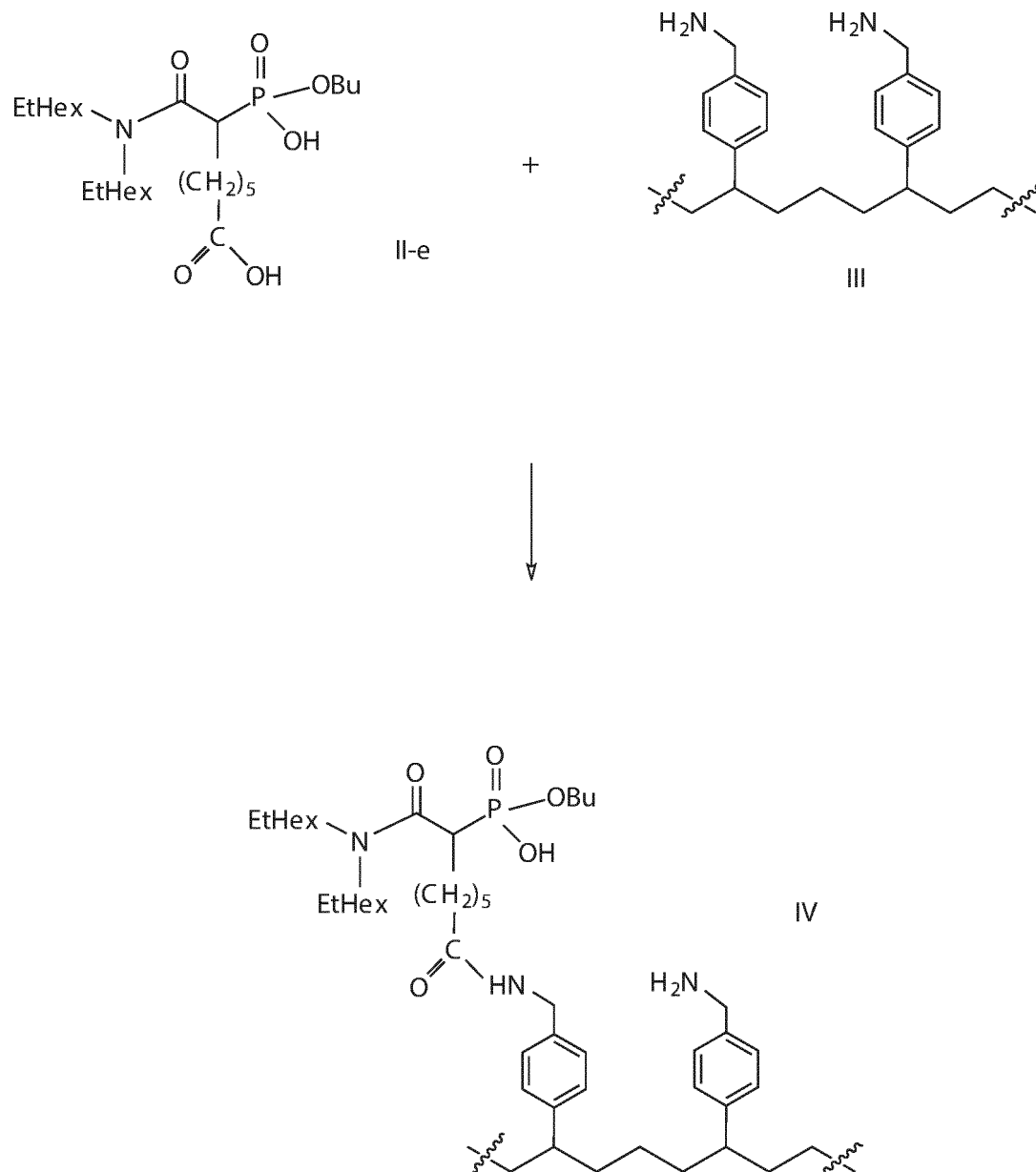


FIG. 2

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 2014/127860 A1 (COMMISSARIAT L ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR]; CEN) 28 août 2014 (2014-08-28)

WO 2013/167516 A1 (AREVA MINES [FR]) 14 novembre 2013 (2013-11-14)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT