

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **3 000 967**

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

②1 N° d'enregistrement national : **13 50334**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 22 B 3/24** (2013.01), C 22 B 15/00, 11/00, 13/00, 59/00, B 01 D 15/36

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.01.13.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.07.14 Bulletin 14/29.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SEPROSYS Société par actions simplifiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BAUDOIN STANISLAS, DUFOUR DELPHINE et YAO JOAQUIM.

⑦3 Titulaire(s) : SEPROSYS Société par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : AQUINOV.

⑤4 PROCÉDE DE SEPARATION DE METAUX.

⑤7 L'objet de l'invention est un procédé de séparation d'au moins deux métaux, au moins un des métaux étant un métal cationique, caractérisé en ce qu'il consiste à dissoudre les métaux dans une solution d'acide dans laquelle les sels des métaux à séparer sont solubles, et à séparer les métaux par chromatographie échangeuse d'ions, la chromatographie étant réalisée avec ledit acide comme seul éluant, et une résine synthétique échangeuse de cations comme phase stationnaire, le contre ion étant un ion hydrogène H<sup>+</sup>.

L'invention vise également spécifiquement l'utilisation de ce procédé pour la séparation d'Argent et de Plomb, de Lanthane et d'Yttrium ou d'Argent et de Cuivre.

FR 3 000 967 - A1



## PROCEDE DE SEPARATION DE METAUX

La présente invention concerne la séparation de métaux par chromatographie échangeuse d'ions.

Lors du recyclage de substances contenant des métaux, on cherche très souvent à séparer les métaux contenus pour les récupérer. Les techniques de séparation  
5 sont généralement propres aux métaux concernés.

Par exemple, on sait que le recyclage de l'Argent est réalisé par dissolution à l'acide nitrique suivie d'une électrophorèse. L'Argent peut être recyclé à partir de pièces de monnaie et de couverts et doit donc être séparé du Cuivre : l'Argent précipite sur les électrodes et le Cuivre se concentre dans la partie  
10 liquide jusqu'à une concentration maximale, qui est toutefois insuffisante pour séparer entièrement le Cuivre de l'Argent et obtenir de l'Argent pur.

Les mêmes problématiques se retrouvent pour la séparation d'autres métaux, par exemple la séparation du Plomb et de l'Argent, et il existe un besoin pour un procédé permettant de séparer au moins deux métaux dans un matériau ou un  
15 minerai, de façon à récupérer des métaux les plus purs possible de façon simple, économique et rapide.

Pour répondre à ce besoin, la présente invention propose de séparer au moins deux métaux par chromatographie échangeuse d'ions.

La chromatographie échangeuse d'ions a déjà été décrite pour séparer et  
20 purifier des métaux appartenant au groupe des terres rares. Par exemple dans la demande JP3291332 qui concerne la séparation de terres rares à l'aide d'une membrane échangeuse d'ions polystyrène fortement acide, un métal lourd sous forme ionique ainsi qu'un agent complexant contenant des sels spécifiques choisis parmi les sels d'ammonium, de potassium et de sodium. Ce procédé permet la

séparation de métaux sous forme de complexes anioniques, mais pas d'ions cationiques (comme l'Argent et le Cuivre en solution nitrique).

De même, les demandes JP0623279, US5215664, JP1108119, CN85101611, GB977595 décrivent différentes méthodes de séparation de terres rares par chromatographie, mais ces procédés proposent toujours l'utilisation de solvants organiques liquides pour l'extraction et la séparation des métaux qui nécessitent au moins une double extraction : les métaux contenus dans la solution de départ sont extraits avec le solvant organique, puis les métaux ayant été extraits par le solvant organique sont récupérés par une extraction supplémentaire en général par un acide minéral. De plus, l'extraction par solvant se fait habituellement en réacteurs en cascade, chaque réacteur représentant un étage théorique. Pour que l'extraction soit efficace, le nombre d'étages (et donc le nombre de réacteurs) est important, ce qui implique un coût d'extraction élevé.

Pour résoudre les inconvénients de ces procédés, la présente invention vise un procédé de séparation d'au moins deux métaux, au moins un des métaux étant un métal cationique, qui consiste à dissoudre les métaux dans une solution d'acide dans laquelle les sels des métaux à séparer sont solubles, et à séparer les métaux par chromatographie échangeuse d'ions, la chromatographie étant réalisée avec ledit acide comme seul éluant, et une résine synthétique échangeuse de cations comme phase stationnaire, le contre ion étant un ion hydrogène H<sup>+</sup>.

Avantageusement, ce procédé est simple à mettre en œuvre et permet d'obtenir des métaux purs (à plus de 99% lorsque le procédé est mis en œuvre en continu) après séparation qui peuvent être fortement valorisés. En outre, le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu, sans besoin de solvant organique, avec un seul solvant d'extraction pour la régénération de la résine.

L'invention vise également spécifiquement l'utilisation de ce procédé pour la séparation d'Argent et de Plomb, de Lanthane et d'Yttrium ou d'Argent et de Cuivre.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description en détails qui va suivre de l'invention.

L'invention vise donc un procédé de séparation d'au moins deux métaux, au moins un des métaux étant un métal cationique par échange d'ions. Le procédé consiste à dissoudre les métaux dans une solution d'acide dans laquelle les sels des métaux à séparer sont solubles, et à séparer les métaux par chromatographie échangeuse d'ions, la chromatographie étant réalisée avec ledit acide comme seul éluant, et une résine synthétique échangeuse de cations comme phase stationnaire, le contre ion étant un ion hydrogène H<sup>+</sup>. Le procédé selon l'invention ne nécessite pas d'étape(s) de rinçage.

Un procédé d'échange d'ions consiste habituellement à faire percoler sur une résine une solution contenant le mélange de métaux. Les ions métalliques sont échangés sur la résine en fonction de leur affinité respective pour la résine. Une fois la résine saturée, elle est rincée à nouveau pour permettre un nouveau cycle d'échange d'ions. Un procédé d'échange d'ions a donc classiquement 4 étapes :

- fixation des métaux,
- rinçage de la solution non absorbée,
- déplacement des métaux par un acide,
- rinçage des métaux.

Dans le procédé selon l'invention, il n'est pas nécessaire de mettre en place les étapes de rinçage, ce qui diminue très considérablement les coûts de production. Selon un autre avantage, le procédé selon l'invention permet d'atteindre des niveaux de pureté plus élevés que ce que l'équilibre théorique prédit.

Le procédé selon l'invention permet de séparer tous types de métaux à condition qu'au moins un des métaux soit un métal cationique, comme notamment l'Argent,

le Cuivre, le Fer, le Nickel, le Plomb, le Zinc ou les lanthanides. Par exemple, le procédé selon l'invention est particulièrement adapté pour séparer l'Argent et le Plomb, le Lanthane et l'Yttrium ou encore l'Argent et le Cuivre.

Si un seul métal est cationique, c'est ce métal qui se fixe sur la résine  
5 échangeuse de cations. On récupère ainsi sur la résine ledit métal, et dans la solution acide le ou les autres métaux du mélange initial.

Si au moins deux métaux sont cationiques, il faut que l'un des métaux cationiques présente plus d'affinité pour la résine que l'autre. Par exemple, dans le cas de la séparation de l'Argent et du Cuivre, les sels d'Argent et les sels de Cuivre sont  
10 tous les deux cationiques, mais l'Argent présente une plus forte affinité pour la résine que le Cuivre.

La résine échangeuse de cations est une résine synthétique, préférentiellement une résine polystyrénique macroporeuse ou gel.

L'acide utilisé pour la dissolution des sels de métaux et comme éluant est un  
15 acide dans lequel lesdits sels de métaux sont solubles. L'acide est préférentiellement choisi parmi l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, ou leur mélange.

De façon particulièrement adaptée, l'acide est utilisé à une concentration de 2 à 5N, préférentiellement entre 4N et 5N.

20 En pratique, le mélange de métaux est d'abord mis en solution dans la solution acide. L'acide permet de solubiliser les métaux qui se trouvent alors sous forme de sels. Par exemple si l'acide est l'acide nitrique, on obtient des sels de nitrate. Les cations métalliques sont ensuite échangés sur la résine jusqu'à ce qu'elle soit saturée en cations métalliques.

25 Si au moins deux des métaux à séparer sont cationiques, les cations métalliques ayant le moins d'affinité pour la résine se détachent de celle-ci en présence de l'acide qui sert d'éluant.

Avantageusement, dans le procédé selon l'invention, la solution d'acide qui sert à régénérer la résine et donc à déplacer les ions les plus retenus, n'a pas besoin d'être rincée avant de réaliser un nouveau cycle de saturation.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention est mis en œuvre sur un système de séparation chromatographique continu, car il permet d'augmenter la productivité de l'installation en augmentant la quantité de métal fixée par volume de résine, de réduire la consommation d'éluant et d'améliorer la pureté des fractions récupérées par compétition d'adsorption entre les espèces chimiques. La mise en œuvre du procédé en colonne mode batch permet d'augmenter la concentration en métal mais ne permet pas d'obtenir une pureté en métal aussi bonne qu'avec un procédé en continu. La pureté des métaux obtenus avec un procédé selon l'invention en continu est supérieure à 99%.

Les phénomènes d'échanges d'ions dans le cadre du procédé selon l'invention sont illustrés ci-après pour une application à titre d'exemple à la séparation Cuivre / Argent.

Les affinités relatives des ions sont les suivantes (exemple pour la résine DOW50 8%DVB) :

- Affinité relative du cuivre et de l'argent par rapport au sodium

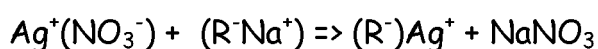
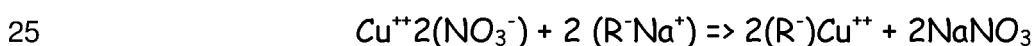
$$K_{Cu/Na} = 1.94$$

$$K_{Ag/Na} = 4.29$$

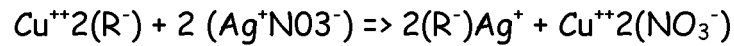
- Affinité relative de l'argent par rapport au cuivre

$$K_{Ag/Cu} = 2.21$$

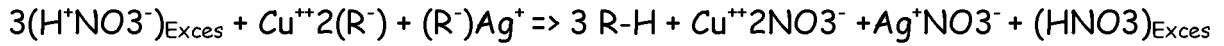
Adsorption:  $Cu^{++}$  et  $Ag^+$  sont échangés sur la résine, jusqu'à ce que la totalité des ions  $Na^+$  soit remplacée par des ions  $Cu^{++}$  et  $Ag^+$ .



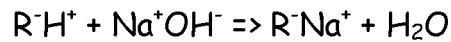
Puis intervient la compétition entre les ions  $Ag^+$  et les ions  $Cu^{++}$ , les ions  $Ag^+$  vont déplacer le cuivre pour atteindre l'équilibre calculé précédemment .



Déplacement: tous les cations fixés par la résine sont déplacés par l'utilisation de HNO<sub>3</sub>



5 Régénération: cette étape permet de revenir à la forme ionique initiale de la résine qui favorise la capture des métaux.



Ces équations peuvent être généralisées à l'ensemble des métaux dans la mesure où ils ont une affinité différente pour la résine.

10 Par exemple :

$$K_{\text{Ag/Pb}} = 1.27$$

$$K_{\text{Y/La}} = 2.18$$

On peut donc réaliser la capture sélective d'une espèce par rapport à l'autre dans la mesure où K est différent de 1.

15 Avantageusement, le procédé selon l'invention permet donc de séparer les métaux en solution acide, dans la mesure où ils ont des affinités différentes pour la résine échangeuse d'ions. Par rapport à un procédé d'échanges d'ions classique, l'invention permet d'augmenter les niveaux de pureté atteints car elle engendre une surconcentration du métal le plus retenu sur la résine et permet

20 ainsi de déplacer l'équilibre compétitif entre les espèces. En mettant en œuvre une régénération à contre-courant, le procédé selon l'invention permet l'augmentation de la concentration de l'espèce la plus retenue qui va déplacer les métaux les moins retenus qui vont par conséquent être déplacés dans une fraction ne contenant que les métaux non retenus.

25 Selon un aspect particulier, l'invention vise spécifiquement l'utilisation du procédé pour la séparation de l'Argent et du Plomb, de Lanthane et d'Yttrium ou d'Argent et de Cuivre.

Lorsqu'il s'agit de séparer l'Argent et le Cuivre, l'acide utilisé pour la dissolution des métaux et comme éluant pour la chromatographie est préférentiellement l'acide nitrique, encore plus préférentiellement l'acide nitrique utilisé à une concentration comprise entre 4N et 5N.

- 5 L'invention est à présent illustrée par un exemple non limitatif de procédé appliqué à la séparation d'Argent et de Cuivre.

#### Exemples 1 et 2 : Procédé selon l'invention en colonne mode batch

Une colonne de 500 ml de résine type Amberlyst 15 wet est préalablement régénérée avec une solution d'acide nitrique 4N.

- 10 Une solution de  $\text{Ag}^+$  à 60 g/l et  $\text{Cu}^{++}$  à 40 g/l dans le cas de l'exemple 1, et  $\text{Ag}^+$  à 100 g/l et  $\text{Cu}^{++}$  à 80 g/l pour l'exemple 2, est injectée jusqu'à ce que la résine soit à l'équilibre, c'est-à-dire que les concentrations sorties égales les concentrations entrées. De cette manière, la résine est réputée à l'équilibre.

- 15 Puis la résine est rincée avec de l'eau pour éliminer la solution en surplus, et la résine est régénérée avec une solution d'acide nitrique 4N pour récupérer les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^{++}$  fixés sur la résine.

- Les résultats obtenus montrent que quelle que soit la concentration entrée, la concentration en régénération est identique. La fraction régénérée contient majoritairement de l'Argent, avec environ 10% de cuivre. Il est cependant possible de couper en deux cette fraction, pour obtenir un produit riche en Argent sans Cuivre, et un produit contenant du Cuivre.
- 20

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :



	Exemple 1			Exemple 2		
Cu g/l entrée	40			80		
Ag g/l entrée	60			100		
	Fraction complète	2 fractions		Fraction complète	2 fractions	
Volume litres	2	1	1	2	1	1
Cu g/l régénéré	3.5	6.8	0.1	3.3	6.5	0.1
Ag g/l régénéré	28.5	46	11	30.6	48.5	12.8
Ag/(Ag+Cu) %	89.0%	87.1%	99.1%	90.3%	88.2%	99.2%
Cu/(Ag+Cu) %	11.0%	12.9%	0.9%	9.7%	11.8%	0.8%
Ag(g) récupéré/Ag(g) injecté %	100%	80.7%	19.3%	100%	79.1%	20.9%

Ces résultats montrent que la fraction d'Argent est pratiquement similaire dans les deux exemples, un système d'échange d'ions en colonne batch permet de récupérer environ 20% de l'Argent à plus de 99% de pureté. La fraction contenant le cuivre est récupérée à une pureté entre 87% et 88%.

##### 5 Exemples 3 à 5 : Chromatographie d'élution

Une colonne de 500 ml de résine type Rohm & Haas Amberlyst 15 wet est régénérée avec une solution d'acide nitrique 3N (exemple 3), 3.5N (exemple 4) et 4N (exemple 5).

25 ml d'une solution contenant 60 g/l d'Ag<sup>+</sup> et 40 g/l de Cu<sup>++</sup> est injectée à un débit de 25 ml/min. L'élution est réalisée avec une solution HNO<sub>3</sub> 4N, jusqu'à ce que l'effluent ne contienne plus d'Ag<sup>+</sup> ou Cu<sup>++</sup>.

HNO <sub>3</sub> Concentration (N)	Cu largeur de pic			Ag largeur de pic			% Ag récupéré 100% pur
	début	Max	fin	Début	Max	fin	
3	0.5	1.5	4.5	2.0	4.5	10	81
3.5	0.5	1.5	4.5	1.5	3.5	9.0	36
4	0.5	1.5	4.5	1.0	2.5	8.5	16

L'augmentation de la concentration de l'acide nitrique dans l'éluant n'a pas d'incidence sur la position du pic de Cuivre, par contre le pic d'Argent se rapproche du pic de Cuivre au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en acide nitrique. On obtient donc une meilleure séparation à une  
5 concentration en  $\text{HNO}_3$  de 4N.

Exemple 6 : Procédé selon l'invention en mode continu à lit mobile simulé séquencé

Huit colonnes de chromatographie de 500ml chacune (1m \*25 mm diamètre) sont remplies avec la résine Amberlyst 15 wet. Les huit colonnes sont raccordées  
10 entre elles suivant le principe du lit mobile simulé, décrit par Yoritomi et al (FR2 391 784).

Les 8 colonnes sont réparties de la façon suivante : la solution contenant les métaux à séparer est injectée en haut de la sixième colonne, la fraction riche en cuivre est récupérée en bas de la septième colonne. La solution de régénération  
15 est injectée en haut de la première colonne, la solution riche en Argent est récupérée en bas de la seconde colonne. Les 8 colonnes sont reliées entre elles, avec une circulation entre chaque colonne lorsqu'aucune injection ni aucune récupération n'est réalisée. Les positions des entrées et sorties se décalent  
20 d'une position en aval de façon régulière pour simuler le déplacement à contre-courant de la résine contenue dans les colonnes.

Une fois l'équilibre des concentrations atteint, la concentration en Cuivre et en Argent est mesurée dans chacune des sorties ainsi qu'à la sortie de chacune des colonnes.

Les débits sont ajustés pour atteindre le niveau de séparation désiré.

25 Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-après :

Flux	Débit moyen ml/min	Argent g/l	Cuivre g/l
Entrée alimentation	40.95	60.9	39.3
Entrée éluant	15.30	0	0
Sortie Argent	34.20	27.0	0.2
Sortie Cuivre	22.05	0.2	27.0

Ces résultats montrent qu'avec le procédé de l'exemple 6, on atteint une pureté de 99.2% en Argent et 99.2% en Cuivre.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de séparation d'au moins deux métaux, au moins un des métaux étant un métal cationique, caractérisé en ce qu'il consiste à dissoudre les métaux dans une solution d'acide dans laquelle les sels des métaux à séparer sont solubles, et à séparer les métaux par chromatographie échangeuse d'ions, la  
5 chromatographie étant réalisée avec ledit acide comme seul éluant, et une résine synthétique échangeuse de cations comme phase stationnaire, le contre ion étant un ion hydrogène H<sup>+</sup>.
2. Procédé de séparation d'au moins deux métaux selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine synthétique est une résine polystyrénique  
10 macroporeuse ou gel.
3. Procédé de séparation d'au moins deux métaux selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que l'acide est choisi parmi l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, ou leur mélange.
4. Procédé de séparation d'au moins deux métaux selon l'une des précédentes  
15 revendications, caractérisé en ce que l'acide est utilisé à une concentration de 2 à 5N.
5. Procédé de séparation d'au moins deux métaux selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre sur un système de séparation chromatographique continu.
- 20 6. Procédé de séparation d'au moins deux métaux selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'étape de rinçage.
7. Utilisation du procédé selon l'une des précédentes revendications, pour la séparation d'Argent et de Plomb, de Lanthane et d'Yttrium ou d'Argent et de Cuivre.

8. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les métaux à séparer sont l'Argent et le Cuivre, et en ce que l'acide utilisé pour la séparation est l'acide nitrique.

5 9. Utilisation selon la précédente revendication, caractérisé en ce que l'acide nitrique est utilisé à une concentration comprise entre 4N et 5N.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 775913  
FR 1350334

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	F STRELOW: "Separation of silver from zinc, cadmium, copper, nickel and other elements in nitric acid with a macroporous resin", TALANTA, vol. 32, no. 10, 1 octobre 1985 (1985-10-01), pages 953-956, XP055077873, ISSN: 0039-9140, DOI: 10.1016/0039-9140(85)80213-7 * Paragraphe "Experimental" et "Separation of element pairs"; figures 1,2; tableau 1 * -----	1-9	C22B3/24 C22B15/00 C22B11/00 C22B13/00 C22B59/00 B01D15/36
X	STRELOW ET AL: "Quantitative separation of lanthanides and scandium from barium, strontium and other elements by cation-exchange chromatography in nitric acid", ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 120, 1 novembre 1980 (1980-11-01), pages 249-254, XP026593236, ISSN: 0003-2670, DOI: 10.1016/S0003-2670(01)84368-3 [extrait le 1980-11-01] * Paragraphe "Experimental" * -----	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  B01D B01J C01G C22B
X	US 3 554 693 A (ORLANDINI KENT A ET AL) 12 janvier 1971 (1971-01-12) * colonne 1, ligne 49 - colonne 2, ligne 29; exemple * ----- -/--	1-4	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 septembre 2013		Fourgeaud, Damien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)


**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement  
nationalétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFA 775913  
FR 1350334

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	A SUGII: "Selective metal sorption on cross-linked poly(vinylpyridine) resins", TALANTA, vol. 28, no. 8, 1 août 1981 (1981-08-01), pages 551-556, XP055077877, ISSN: 0039-9140, DOI: 10.1016/0039-9140(81)80203-2 * Paragraphe "Experimental"; figure 1 *	1-3	
X	AMARA M ET AL: "Separation and recovery of heavy metals using a cation-exchange resin in the presence of organic macro-cations", DESALINATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 168, 15 août 2004 (2004-08-15), pages 195-200, XP004655266, ISSN: 0011-9164, DOI: 10.1016/J.DESAL.2004.06.187 * 2.2 Reagent and analysis * * 3.2. Retention and elution using a chemical reactive; tableaux 1-5 *	1-3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	STRELOW ET AL: "Improved separation of cadmium from indium, zinc, gallium and other elements by anion-exchange chromatography in hydrobromic nitric acid mixtures", ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 100, 1 septembre 1978 (1978-09-01), pages 577-588, XP026589278, ISSN: 0003-2670, DOI: 10.1016/S0003-2670(01)93352-5 [extrait le 1978-09-01] * Paragraphe "Experimental" *	1,2	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 septembre 2013		Fourgeaud, Damien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		.....	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 775913  
FR 1350334

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DAS M K ET AL: "A Cation Exchange Method for Separation of <111>In from Inactive Silver, Copper, Traces of Iron and Radioactive Gallium and Zinc Isotopes", APPLIED RADIATION AND ISOTOPES, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 48, no. 1, 1 janvier 1997 (1997-01-01), pages 11-14, XP004117528, ISSN: 0969-8043, DOI: 10.1016/S0969-8043(96)00123-6 * Paragraphe "Counting; (a) radiochemical separation. Method 1"; page 12 *	1,2	
A	----- EP 0 014 222 A1 (RIEDEL DE HAEN AG) 20 août 1980 (1980-08-20) * page 14 - page 15; exemples 5A-5D * -----	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 septembre 2013		Fourgeaud, Damien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1350334 FA 775913**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-09-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3554693	A	12-01-1971	AUCUN	
-----				
EP 0014222	A1	20-08-1980	AUCUN	
-----				