

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 957 913**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **10 52216**

⑤① Int Cl⁸ : **C 01 B 11/22 (2006.01), G 21 F 9/02, 9/04, 9/28**

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.03.10.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.09.11 Bulletin 11/39.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE — FR.

⑦② Inventeur(s) : LAURENCIN DANIELLE, GRAND-JEAN AGNES et CAMPAYO LIONEL.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ NOUVELLE IODOPATITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS.

⑤⑦ L'invention se rapporte à une nouvelle iodoapatite, qui est caractérisée en ce qu'elle contient de l'iode à l'état d'ions iodate.

L'invention se rapporte également à un procédé de préparation de cette iodoapatite ainsi qu'à ses utilisations.

Elle trouve notamment des applications dans le domaine du retraitement des combustibles nucléaires usés où elle est susceptible d'être utilisée pour conditionner dans une apatite l'iode radioactif contenu dans les effluents liquides, gazeux et autres qui sont produits au cours de ce retraitement et, en particulier, l'iode 129.

FR 2 957 913 - A1



**NOUVELLE IODOAPATITE, SON PROCÉDE DE PREPARATION ET SES
UTILISATIONS**

DESCRIPTION

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à une nouvelle iodoapatite, c'est-à-dire une apatite qui contient de l'iode au sein de sa structure cristalline, à son procédé de préparation ainsi qu'à ses
10 utilisations.

Cette invention trouve notamment des applications dans le domaine du retraitement des combustibles nucléaires usés où elle est susceptible d'être utilisée pour conditionner dans une apatite
15 l'iode radioactif contenu dans différents types d'effluents (liquides, gazeux, ...) qui sont produits au cours de ce retraitement et, en particulier, l'iode 129.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

20 L'iode est un produit de fission qui est présent dans les combustibles nucléaires usés et dont l'isotope 129 possède une demi-vie de 15,7 millions d'années.

Compte tenu de sa radiotoxicité pour
25 l'homme, qui est étroitement liée à son affinité pour la glande thyroïdienne dans laquelle il se concentre, un certain nombre de travaux de recherche ont été réalisés au cours de ces dernières années en vue de conditionner l'iode dans une matrice durable,

résistante à la dissémination par des vecteurs tels que l'eau.

Des études ont montré qu'il est possible d'incorporer de l'iode au sein de céramiques appartenant à la famille des apatites.

Les apatites constituent une famille de composés qui répondent typiquement à la formule générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ dans laquelle :

Me représente un ou plusieurs cations divalents tels que Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{2+} , Bi^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Ba^{2+} ;

XO_4 représente un ou plusieurs groupes anioniques di-, tri- ou tétravalents tels que SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , GeO_4^{4-} ou SiO_4^{4-} ; tandis que

Y représente un ou plusieurs anions mono- ou divalents tels que F^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- ou S_2^{2-} .

Dans certains cas, les apatites peuvent contenir des cations Me qui ne sont pas divalents comme, par exemple, Na^+ ou La^{3+} . Par ailleurs, le rapport Me/ XO_4 peut ne pas être strictement égal à 10/6 car certaines apatites sont non-stœchiométriques.

Le seul mode d'incorporation de l'iode dans des apatites qui soit connu à ce jour est sous la forme d'ions iodure I^- . Or, l'une des difficultés posées par ce mode d'incorporation est liée à la taille des ions iodure. En effet, ces derniers ne peuvent se positionner le long de l'axe cristallographique c d'une apatite qu'en vertu d'une expansion du volume apatitique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ (grâce à des ions volumineux tels que le plomb Pb^{2+} et le groupement vanadate VO_4^{3-}) ou de la création de lacunes dans ce réseau.

La faisabilité du conditionnement de l'iode dans une apatite, avec introduction de l'iode sous la forme d'ions iodure en site Y, a été démontrée en choisissant le plomb comme cation divalent Me et le
5 vanadate comme groupe anionique XO_4 .

Ont ainsi été synthétisées des pastilles céramiques composites qui comprennent un cœur en une iodoapatite phosphovanadoplombeuse, de formule $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$, entouré d'une couche en un phospho-
10 vanadate de plomb, de formule $Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{1,2}$.

La synthèse de ces pastilles, qui est notamment décrite dans la demande internationale PCT WO-A-96/18196, est réalisée par frittage réactif sous charge (25 MPa), à des températures de l'ordre de
15 $600^\circ C$, à partir de comprimés d'iodure de plomb PbI_2 que l'on entoure d'une gangue de phosphovanadate de plomb.

Cette gangue sert non seulement de réservoir consommable pour la formation de l'iodoapatite mais elle permet aussi d'éviter une diffusion
20 de l'iodure de plomb due au fait que la température de fusion de ce dernier, qui se situe à $410^\circ C$, est inférieure aux températures auxquelles est réalisé le frittage réactif ainsi qu'une volatilisation de l'iode due à une oxydation partielle des ions iodure en iode
25 gazeux I_2 .

Si l'incorporation de l'iode dans des apatites phosphovanadoplombeuses est manifestement une voie prometteuse pour le conditionnement de cet élément et son stockage à long terme, son exploitation à une
30 échelle industrielle n'est pas sans poser un certain

nombre de difficultés qui sont notamment liées au fait qu'elle met en jeu un frittage réactif.

Par ailleurs, il a été montré que, selon le pH et la température auxquels elles sont soumises, les matrices en iodoapatites phosphovanadoplombeuses sont susceptibles de libérer de l'iode, vraisemblablement par un mécanisme d'échange entre les anions I^- et OH^- . De plus, des produits secondaires d'altération de ces matrices, formés par précipitation du vanadium et du plomb, ont été observés.

Les Inventeurs ont donc exploré d'autres voies de conditionnement de l'iode dans des matrices apatitiques.

Dans ce contexte, ils se sont notamment fixé pour but de fournir de nouvelles iodoapatites dont la synthèse soit, d'une manière générale, la plus simple possible et, surtout :

- n'utilise pas de composé plombifère, compte-tenu de la toxicité que présente le plomb pour l'homme et les animaux ;
- ne nécessite pas de frittage réactif, compte-tenu des problèmes que pose la mise en œuvre de ce type de frittage à une échelle industrielle ; et
- puisse être réalisée dans des conditions « douces », notamment en termes de température, de manière à supprimer tout risque de diffusion et/ou de volatilisation de l'iode et ce, quelle que soit la forme sous laquelle ce dernier est utilisé.

Les Inventeurs se sont aussi fixé pour but que ces iodoapatites puissent se présenter sous la forme de poudres aptes à être ensuite transformées en

blocs du type pastilles, par exemple par un frittage naturel ou sous charge mais non réactif, ou bien par un frittage réalisé au moyen de la technique de frittage flash, plus connue sous les sigles SPS (pour « **S**park **P**lasma **S**intering ») et FAST (pour « **F**ield **A**ctivated **S**intering **T**echnique »), ou bien encore par enrobage, à basse température, dans une matrice de verre ou de ciment.

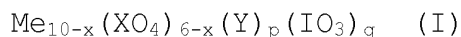
EXPOSÉ DE L'INVENTION

10 Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui propose, en premier lieu, une iodoapatite, qui est caractérisée en ce qu'elle contient de l'iode à l'état d'ions iodate.

Ainsi, selon l'invention, l'iode est
15 incorporé dans une matrice de la famille des apatites sous la forme d'ions iodate IO_3^- et non sous la forme d'ions iodure I^- , ce qui permet notamment de réaliser cette incorporation par des procédés dits « par voie aqueuse », qui sont simples à mettre en œuvre, y
20 compris à une échelle industrielle, qui n'utilisent ni composé plombifère ni frittage réactif ni traitement thermique à une température élevée et qui, en outre, conduisent à l'obtention d'iodoapatites se présentant sous la forme de poudres.

25 Conformément à l'invention, l'iodoapatite peut être de composition très variée pour autant que cette composition soit compatible avec l'incorporation, dans la structure cristalline d'une apatite, d'iode sous la forme d'ions iodate.

30 Ainsi, cette iodoapatite peut notamment répondre à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

Me représente au moins un cation choisi parmi Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{2+} , Bi^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Ba^{2+} ;

XO_4 représente au moins un groupe anionique choisi parmi PO_4^{3-} , VO_4^{3-} et AsO_4^{3-} ;

Y représente au moins un anion choisi parmi F^- , OH^- , Cl^- , Br^- et I^- ;

x représente un nombre entier ou décimal allant de 0 à 1 (0 et 1 étant inclus dans cette gamme) ;

p représente un nombre entier ou décimal allant de 0 à 2 (0 et 2 étant inclus dans cette gamme) ;
tandis que

q représente un nombre entier ou décimal qui est égal à $2+x-p$.

A titre d'exemples de telles iodoapatites, on peut notamment citer :

* les iodo-hydroxyapatites phosphocalciques de formule générale $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_p(\text{IO}_3)_q$, dans laquelle x, p et q ont la même signification que précédemment ;

* les iodo-hydroxyapatites phosphostrontiques de formule générale $\text{Sr}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_p(\text{IO}_3)_q$, dans laquelle x, p et q ont la même signification que précédemment ; et

* les iodo-fluoroapatites phosphocalciques de formule générale $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{F})_p(\text{IO}_3)_q$, dans laquelle x, p et q ont la même signification que précédemment.

Dans le cadre de l'invention, on préfère tout particulièrement que l'iodoapatite soit une iodo-

hydroxyapatite phosphocalcique telle que précédemment définie et, mieux encore, que cette iodo-hydroxyapatite phosphocalcique réponde à la formule particulière $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1,4}(\text{IO}_3)_{0,6}$.

5 On préfère, de plus, que l'iodoapatite se présente sous la forme d'une poudre et que l'iode qu'elle contient soit de l'iode radioactif et, tout spécialement, de l'iode 129.

Une iodoapatite selon l'invention peut
10 notamment être synthétisée par un procédé analogue au procédé dit de « double décomposition » qui est classiquement employé pour la synthèse d'apatites par voie aqueuse et qui est basé sur la décomposition, dans un milieu aqueux basique, de sels du (des) cation(s) et
15 du (des) anion(s) et groupe(s) anionique(s) qui sont destinés à constituer la structure cristalline des apatites que l'on souhaite synthétiser.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet un procédé de préparation d'une iodoapatite telle
20 que précédemment définie, qui comprend :

a) la réaction entre au moins un sel d'un cation (qui peut être mono-, di- ou trivalent), au moins un sel d'un groupe anionique de forme XO_4 di-, tri- ou tétravalent et au moins un iodate en solution
25 aqueuse basique ; puis

b) le recueil du précipité qui se forme à l'étape a).

Ainsi, par exemple, une iodo-hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_p(\text{IO}_3)_q$ telle
30 que précédemment définie, peut avantageusement être obtenue en utilisant :

- un sel de calcium, par exemple du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, comme sel de cation ;

- un phosphate inorganique, par exemple du phosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ou de l'hydrogénophosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, comme sel de groupe anionique de forme XO_4 ; et

- un iodate inorganique ou organique, par exemple NaIO_3 , KIO_3 , $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, NH_4IO_3 .

Conformément à l'invention, l'étape a) est, de préférence, réalisée :

* en ajoutant de façon contrôlée, par exemple par un goutte à goutte ou au moyen d'une pompe péristaltique, et sous une atmosphère inerte, par exemple, sous un flux d'argon, une solution aqueuse basique, typiquement de pH supérieur ou égal à 9,0, contenant le sel de groupe anionique de forme XO_4 et l'iodate, à une solution aqueuse basique, également typiquement de pH supérieur ou égal à 9,0, du sel de cation, préalablement portée à l'ébullition, puis

* en maintenant le pH du milieu réactionnel ainsi obtenu à une valeur supérieure ou égale à 9,0 pendant toute la réaction, par exemple par addition d'une base telle que l'ammoniaque.

Quand à l'étape b), elle peut être réalisée par toute technique permettant de séparer un précipité de la solution dans laquelle il se trouve comme une centrifugation ou une filtration, par exemple sur un entonnoir Büchner™.

Conformément à l'invention, elle est, de préférence, suivie d'un lavage du précipité recueilli, par exemple à l'eau distillée ou désionisée, puis d'un

séchage de ce précipité, par exemple sous vide et à une température de l'ordre de 80-100°C, de manière à obtenir l'iodoapatite sous la forme d'une poudre.

Pour le conditionnement d'iode radioactif tel que l'iode qui est contenu dans différents effluents, notamment aqueux, produits au cours du retraitement de combustibles nucléaires usés et qui se trouve typiquement, dans ces effluents, sous la forme d'ion iodure dans le cas d'effluents aqueux, ou sous la forme de di-iode moléculaire dans le cas d'effluents gazeux, l'iodate peut être préalablement obtenu par oxydation, par exemple au moyen d'hypochlorite de sodium, après une éventuelle solubilisation (dans le cas d'effluents gazeux).

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une iodoapatite telle que précédemment définie comme matrice de conditionnement d'iode radioactif, lequel est, de préférence, de l'iode 129.

Lorsque cette iodoapatite se présente sous la forme d'une poudre, alors elle est, de préférence, transformée en blocs tels que des pastilles, par exemple par un frittage sous charge non réactif, ou bien par un frittage réalisé au moyen de la technique de frittage flash, ou bien encore par enrobage de cette poudre, à basse température, dans une matrice de verre ou de ciment.

L'invention sera mieux comprise à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à un exemple de préparation d'une iodoapatite selon l'invention et qui se réfère aux figures annexées.

Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

5 BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente le diffractogramme de rayons X d'une iodoapatite selon l'invention.

La figure 2 représente le spectre infra-rouge (IR) de l'iodoapatite dont le diffractogramme de rayons X est représenté sur la figure 1.

La figure 3 représente le spectre Raman de l'iodoapatite dont le diffractogramme de rayons X est représenté sur la figure 1.

La figure 4 représente le spectre de résonance magnétique nucléaire du solide du phosphore ^{31}P (RMN ^{31}P) enregistré en rotation à l'angle magique de l'iodoapatite dont le diffractogramme de rayons X est représenté sur la figure 1 (spectre A) ; à titre comparatif, est également représenté sur cette figure le spectre RMN ^{31}P d'une hydroxyapatite phosphocalcique ayant été préparée de la même manière que l'iodoapatite selon l'invention mais sans la présence d'iodate dans le milieu réactionnel (spectre B).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

On réalise une iodoapatite selon l'invention de la façon suivante.

Une solution aqueuse de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, contenant 0,216 mole/L d'ions Ca^{2+} et dont le pH a été préalablement ajusté à 10,0 par addition

d'ammoniaque 1 M, est portée à 90°C sous une atmosphère d'argon.

Puis, à 50 mL de cette solution aqueuse, on ajoute goutte à goutte, pendant 1 heure, 50 mL d'une solution aqueuse de phosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et d'iodate de sodium NaIO_3 (avec $[\text{P} + \text{I}] = 0,130$ mole/L et un rapport atomique $\text{P}/\text{I} = 5$) dont le pH a été préalablement ajusté à 10,0 par addition d'ammoniaque concentrée à 30%.

Une fois cet ajout terminé, le milieu réactionnel est maintenu à 90°C à reflux pendant 4 heures, avec des additions périodiques d'ammoniaque concentrée à 30% afin de maintenir son pH à une valeur supérieure à 9,0.

Le milieu réactionnel est ensuite ramené à température ambiante puis centrifugé, ce qui permet de récupérer un précipité de couleur blanche.

Ce précipité est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séché sous vide à 100°C pendant environ 12 heures.

On obtient ainsi une poudre, ci-après poudre A, que l'on caractérise par analyse élémentaire, par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse dispersive en énergie (EDXS), par diffraction des rayons X, par spectrométrie de photoélectrons X (XPS), par spectrométrie infrarouge (IR), par spectrométrie Raman et par résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN ^{31}P).

Comme visible sur la figure 1, le diffractogramme de rayons X obtenu pour la poudre A montre que cette dernière est constituée d'une phase de

type hydroxyapatite et qu'elle ne comprend aucune autre phase cristalline. En effet, la comparaison de ce diffractogramme avec celui obtenu pour une hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ayant
5 été préparée de la même manière que l'iodoapatite selon l'invention mais sans la présence d'iodate dans le milieu réactionnel, permet de conclure à la formation d'une phase apatite et ce, sans aucune autre phase cristalline, dans le cas de l'iodoapatite synthétisée
10 conformément à l'invention.

Les spectres IR et Raman obtenus pour la poudre A, qui sont représentés respectivement sur les figures 2 et 3, confirment la présence d'une phase de type hydroxyapatite mais montrent également l'existence
15 de bandes de vibration entre 780 et 800 cm^{-1} , qui sont caractéristiques des ions iodate et qui témoignent de la présence de ce type d'ion au sein de la poudre A.

Par ailleurs, le spectre RMN ^{31}P obtenu pour la poudre A, qui est représenté figure 4 (spectre A),
20 montre que l'environnement local des ions phosphate et hydroxyle est plus distribué dans cette poudre que ce qu'il est dans l'hydroxyapatite phosphocalcique évoquée ci-dessus (spectre B). Ceci signifie que, dans la poudre A, l'iode est bien présent dans le réseau
25 apatitique.

Enfin, l'analyse élémentaire et l'analyse EDXS montrent que la poudre A contient les éléments P, Ca, O et I, mais ne contient pas de sodium. La présence d'hydrogène est, par ailleurs, attestée par la
30 caractérisation par RMN (présence, en particulier, de groupements hydroxyle OH).

La composition de cette poudre, dans laquelle les rapports atomiques Ca/P et I/P sont respectivement de l'ordre de 1,7 et 0,1, ne reflète pas les rapports atomiques initialement présents dans le milieu réactionnel et suggère que l'on a formé une hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1,4}(\text{IO}_3)_{0,6}$, avec une substitution partielle des ions hydroxyle par les ions iodate, ce qui correspond à un pourcentage massique d'iode de 7%.

10 **REFERENCE CITEE**

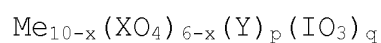
Demande internationale PCT WO-A-96/18196

REVENDICATIONS

1. Iodoapatite, caractérisée en ce qu'elle contient de l'iode à l'état d'ions iodate.

5

2. Iodoapatite selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle répond à la formule :



10

dans laquelle :

Me représente au moins un cation choisi parmi Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{2+} , Bi^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Ba^{2+} ;

15

XO_4 représente au moins un groupe anionique choisi parmi PO_4^{3-} , VO_4^{3-} et AsO_4^{3-} ;

Y représente au moins un anion choisi parmi F^- , OH^- , Cl^- , Br^- et I^- ;

20

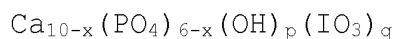
x représente un nombre entier ou décimal allant de 0 à 1 ;

p représente un nombre entier ou décimal allant de 0 à 2 ; tandis que

q représente un nombre entier ou décimal égal à $2+x-p$.

25

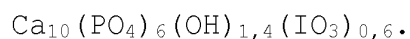
3. Iodoapatite selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle répond à la formule générale :



30

dans laquelle x, p et q ont la même signification que précédemment.

4. Iodoapatite selon la revendication 3,
5 caractérisée en ce qu'elle répond à la formule particulière :



5. Iodoapatite selon l'une quelconque des
10 revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une poudre.

6. Iodoapatite selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que
15 l'iode des ions iodate est de l'iode radioactif, de préférence de l'iode 129.

7. Procédé de préparation d'une iodoapatite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, qui
20 comprend :

a) la réaction entre au moins un sel d'un cation, au moins un sel d'un groupe anionique de forme XO_4 di-, tri- ou tétravalent et au moins un iodate en solution aqueuse basique ;

25 b) le recueil du précipité qui se forme à l'étape a).

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le sel de cation est un sel de calcium, le sel
30 de groupe anionique de forme XO_4 est un phosphate

inorganique, tandis que l'iodate est un iodate inorganique ou organique.

9. Procédé selon la revendication 7 ou la
5 revendication 8, dans lequel l'étape a) est réalisée :

- en ajoutant, de façon contrôlée et sous
une atmosphère inerte, une solution aqueuse basique
contenant le sel de groupe anionique de forme XO_4 et
l'iodate, à une solution aqueuse basique du sel de
10 cation, préalablement portée à l'ébullition ; puis

- en maintenant le pH du milieu
réactionnel ainsi obtenu à une valeur supérieure ou
égale à 9,0 pendant toute la réaction.

15 10. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 7 à 9, dans lequel l'étape b) est suivie
d'un lavage du précipité recueilli, puis d'un séchage
de ce précipité pour obtenir l'iodoapatite sous la
forme d'une poudre.

20

11. Utilisation d'une iodoapatite telle que
définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6
comme matrice de conditionnement d'iode radioactif.

25 12. Utilisation selon la revendication 11,
dans laquelle l'iode est de l'iode 129.

30 13. Utilisation selon la revendication 11
ou la revendication 12, dans laquelle l'iodoapatite se
présente sous la forme d'une poudre et est transformée
en blocs.

1/2

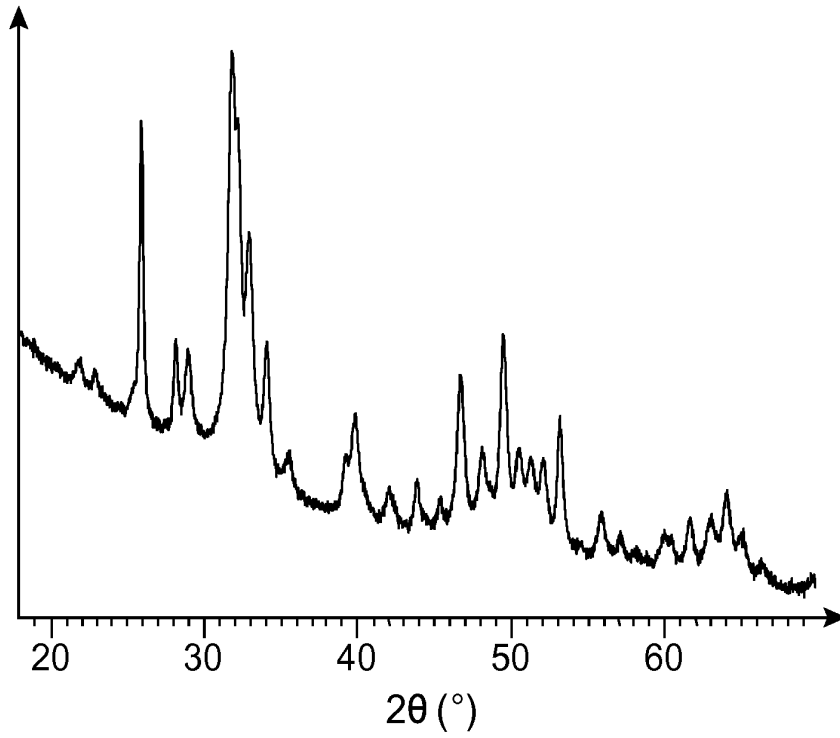


FIG. 1

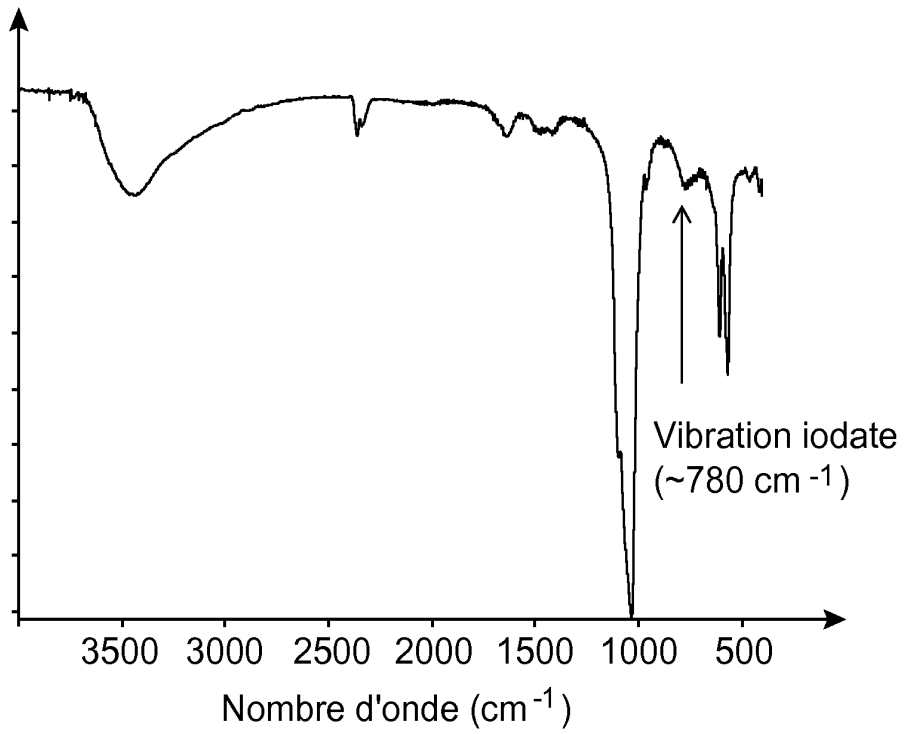


FIG. 2

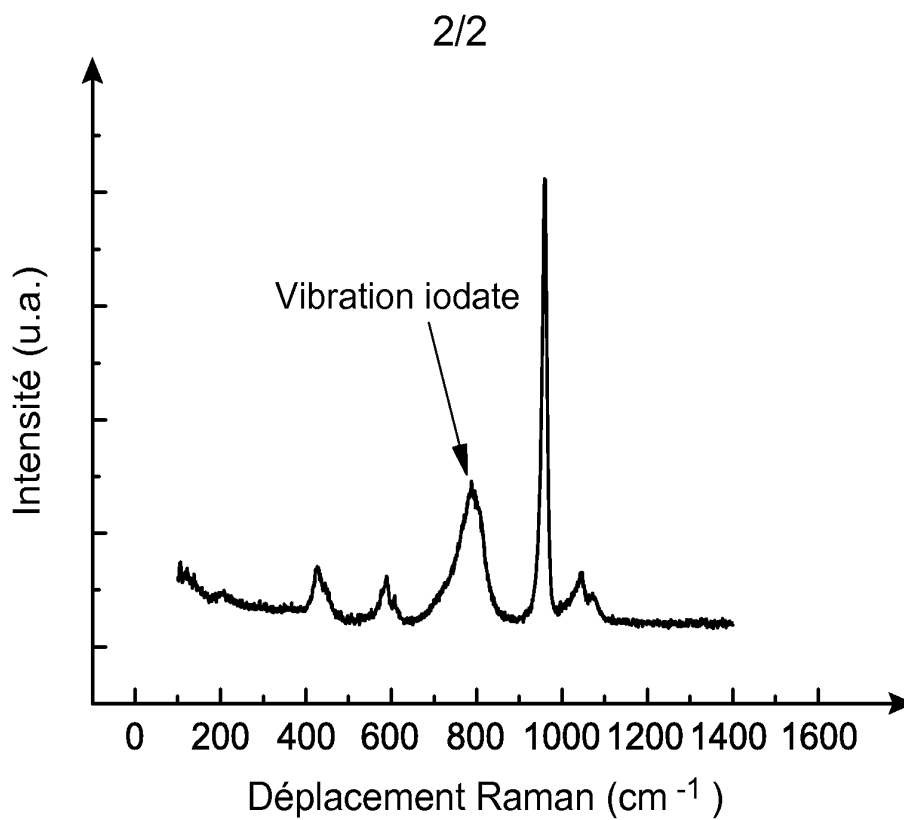


FIG. 3

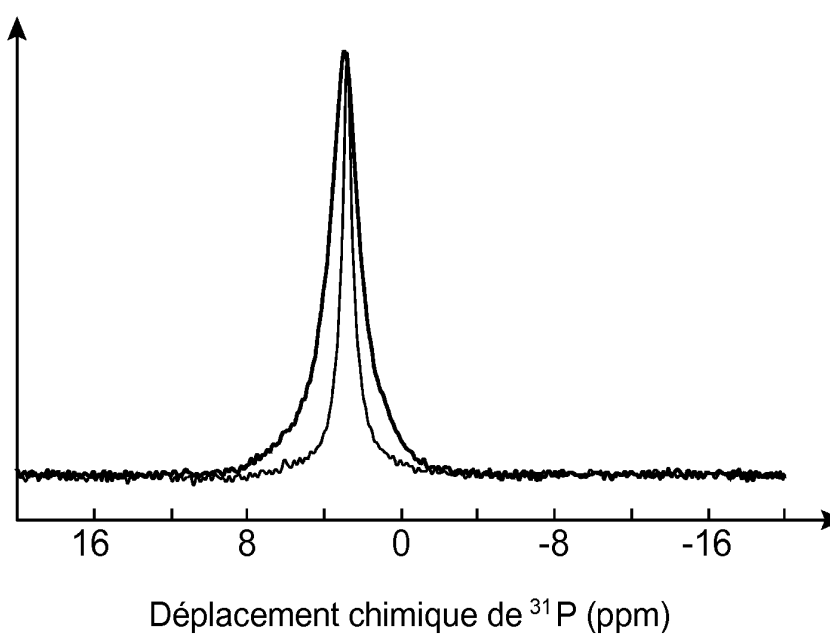


FIG. 4



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 738668
FR 1052216

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	US 5 926 771 A (BROWN PAUL W [US]) 20 juillet 1999 (1999-07-20) * colonne 1, ligne 59-64 * * colonne 4, ligne 23-27 * * colonne 5, ligne 14 - colonne 8, ligne 52 * * colonne 10, ligne 19-59; exemple VII * -----	1-6, 11-13 7-10	C01B11/22 G21F9/02 G21F9/04 G21F9/28
Y A	WO 97/01304 A1 (MALLINCKRODT MEDICAL INC [US]) 16 janvier 1997 (1997-01-16) * page 6, ligne 23 - page 7, ligne 17 * * page 7, ligne 25 - page 8, ligne 13; exemples 8-9,21-22 * -----	7-10 1-6, 11-13	
Y	US 4 229 317 A (BABAD HARRY ET AL) 21 octobre 1980 (1980-10-21) * colonne 2, ligne 6-31; exemple III * -----	7-10	
A,D	WO 96/18196 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CARPENA JOELLE [FR]; AUDUBERT FABI) 13 juin 1996 (1996-06-13) * le document en entier * -----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	WO 2009/047246 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV) 16 avril 2009 (2009-04-16) * le document en entier * ----- -/--	1-13	C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 novembre 2010		Follens, Lana	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 738668
FR 1052216

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		
A	AUDUBERT F ET AL: "Elaboration of an iodine-bearing apatite Iodine diffusion into a Pb ₃ (VO ₄) ₂ matrix", SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM; NL, NL, vol. 95, no. 1, 2 février 1997 (1997-02-02), pages 113-119, XP004058872, ISSN: 0167-2738, DOI: DOI:10.1016/S0167-2738(96)00570-X * le document en entier * -----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	CAMPAYO L ET AL: "Spark plasma sintering of lead phosphovanadate Pb ₃ (VO ₄) _{1.6} (PO ₄) _{0.4} ", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 29, no. 8, 1 mai 2009 (2009-05-01), pages 1477-1484, XP026071118, ISSN: 0955-2219, DOI: DOI:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2008.09.003 [extrait le 2008-10-26] * le document en entier * -----	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 novembre 2010		Follens, Lana	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1052216 FA 738668**

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 15-11-2010

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 5926771 A	20-07-1999	US 5678233 A	14-10-1997
WO 9701304 A1	16-01-1997	AUCUN	
US 4229317 A	21-10-1980	AUCUN	
WO 9618196 A1	13-06-1996	DE 69502482 D1	18-06-1998
		DE 69502482 T2	26-11-1998
		EP 0744074 A1	27-11-1996
		ES 2119498 T3	01-10-1998
		FR 2728099 A1	14-06-1996
		JP 3464674 B2	10-11-2003
		JP 9509255 T	16-09-1997
		RU 2160936 C2	20-12-2000
		US 5711016 A	20-01-1998
WO 2009047246 A1	16-04-2009	CA 2702021 A1	16-04-2009
		CN 101821216 A	01-09-2010
		EP 2200950 A1	30-06-2010
		FR 2921919 A1	10-04-2009
		KR 20100087284 A	04-08-2010
		US 2010276634 A1	04-11-2010