(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 29 日(29.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/151949 A1

(51) 国際特許分類:
C25C 1/12 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01) *C25B 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083838

(22) 国際出願日: 2015 年 12 月 2 日(02.12.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-062127 2015 年 3 月 25 日(25.03.2015) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒 5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 小川 光靖 (OGAWA, Mitsuyasu); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 粟津 知之 (AWAZU, Tomoyuki); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 真嶋 正利 (MAJIMA, Masatoshi); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 加藤 真博 (KATO, Masahiro); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外 (NAKATA, Motomi et al.); 〒 5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

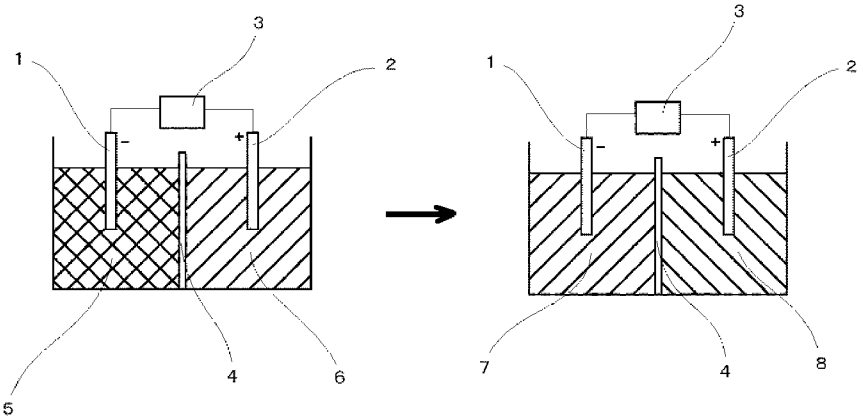
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING COPPER AND APPARATUS FOR PRODUCING COPPER

(54) 発明の名称 : 銅の製造方法及び銅の製造装置



(57) **Abstract**: A method for producing a copper which comprises: a first step wherein a copper-containing material is added into a solution containing an oxidant so as to dissolve copper therein; and a second step wherein a solution (A) that contains an oxidant in a reduced state and the solution (B), in which copper is dissolved, are brought into contact with each other with a diaphragm being interposed therebetween, and a voltage is applied between electrodes by providing the solution (A) with an anode-side electrode and providing the solution (B) with a cathode-side electrode so that copper is precipitated on the surface of the cathode-side electrode, while regenerating the oxidant contained in the solution (A). In this connection, the standard potential of the oxidant is 1.6 V or less.

(57) 要約: 酸化剤を含む溶液中に銅含有物を添加して銅を溶解させる第一工程と、還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）と、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）とを、隔膜を介して接触させ、前記溶液（Ａ）にアノード側電極を設け、前記溶液（Ｂ）にカソード側電極を設けて、両電極間に電圧を印加し、前記溶液（Ａ）に含まれる酸化剤を再生しつつ前記カソード側電極の表面に銅を析出させる第二工程と、を有し、前記酸化剤の標準電位が１．６Ｖ以下である、銅の製造方法。

WO 2016/151949 A1

明　細　書

発明の名称 ： 銅の製造方法及び銅の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は電解精錬によって銅を製造する方法及び銅の製造装置に関する。

背景技術

[0002] 一般に、銅や銅合金は、鉄やアルミニウムなどと同様に需要の大きい金属である。そのため、廃棄された電線や家電製品のプリント基板などを回収し、このような銅を含有する銅スクラップから銅を回収して再利用することは、資源を保護する観点から重要なことである。

[0003] しかしながら現状では、経済的な理由から銅の純度が低いものは再利用されずに廃棄されてしまうことが多く、また、電線からの銅の再利用においては、回収しきれない銅があった。大規模な製錬所では銅の再利用を行われる場合もあるが、リサイクルにはある程度の量の廃棄物が必要であり、輸送費もかさんでしまっている。

[0004] 例えば、市場から回収した銅スクラップから銅を回収する場合、電力ケーブル線の場合には、銅線を被覆している樹脂を剥がして樹脂と銅線とを分離して回収することが行われている。通信線についても、太いものの場合には同様に被覆している樹脂を剥がして銅を分離・回収することが可能であるが、細いものの場合には作業上の負荷が大き過ぎ、このような回収方法を行うことができない。

[0005] このため細い通信線の場合には、銅線が樹脂で被覆されたまま粉砕し、続けて比重差選別を行う。しかし、このようにしても銅の表面にはまだ細かい樹脂が残っているため、更に、焼成により樹脂を燃焼除去する必要がある。

上記のような乾式法による銅の回収は、工程はシンプルであるが、樹脂の燃焼により二酸化炭素が発生するため環境負荷が大きく、また、銅は酸化銅として回収されるため還元処理を行うことが必要となる。更に、原料となる市場から回収した銅スクラップの純度によっては回収される金属銅の純度が

低くなってしまう。

[0006] また、パソコンや家電製品などに使用されているプリント基板から銅を回収する場合には、乾式法の他に湿式法による回収方法が知られている。この湿式法は、硫酸や塩酸等によって銅を浸出させ、電解精錬により銅を回収するというものである。

しかしながら湿式法ではアノード電極では酸素が発生するため、電解時の消費電力が必然的に大きくなるという問題がある。

[0007] また、エッチング液を用いてセメンテーション法により銅を回収する方法もある。この場合のエッチング液には、一般に塩化鉄あるいは塩化銅が使用されており、電解ではなく塩素ガスによって再生が行われているが、塩素ガスを利用するには高度な管理技術が必要となる。

[0008] 例えば、特許文献１には、１価銅イオンを含む溶液中に金属銅を析出させるためのカソード電極、１価銅イオンを含むアンモニアアルカリ性溶液中にアノード電極、及びカソード電極とアノード電極の間に隔膜を設け、前記電極に電流を流して、カソード電極側からアノード電極側へ溶液を移動させながら電気分解して金属銅を回収する方法が記載されている。特許文献１に記載の方法によれば、カソード電極部に金属銅が析出し、同時にアノード電極部において１価銅イオンを２価銅イオンとすることができ、更に、２価銅イオン溶液を取り出して、銅金属廃棄物と錯化合物の存在する溶解層に導き、銅金属廃棄物を処理して得られた１価銅イオンを含む溶液を、前記電気分解の１価銅イオンを含む溶液として用いることで、従来よりも消費電力を小さくすることができるとされている。

しかしながら、銅を回収する処理対象溶液にはマンガン、ニッケル、亜鉛、鉛などの金属の各イオンが含まれているため、電解操作を行うには金属イオンを除去することが必要である。また、特許文献１に記載の方法においてはアンモニアを使用するため、銅金属廃棄物に樹脂が含まれていると、樹脂とアンモニアが反応してしまう可能性がある。樹脂とアンモニアが反応してしまうと、アンモニアが余分に消費されてしまうことになる。また、樹脂中

の不純物がアンモニアアルカリ性溶液中に溶け出してしまいやすくなるという問題がある。

[0009] このような状況下において、本発明者等は以前に、電解精錬によって銅をはじめとする金属を製造する方法を開発した（特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２００３－２５３４８４号公報

特許文献2：特開２０１４－０４０６３９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 特許文献２に記載の方法は、陽イオン交換膜によって電解層を陰極室と陽極室とに仕切り、酸化剤を用いて金属を溶解させた溶液と、還元された状態の酸化剤を含む溶液とを用いて電解を行ない、陰極の表面に金属を析出させるという金属の製造方法である。この方法によれば、陰極室において金属を回収しつつ、ダイヤモンド電極を用いた陽極室において酸化剤を再生させることが可能であるため原理的には薬品を消耗させずに済む。したがって、ダイヤモンド電極を用いるという点で初期費用がかかるものの、主なランニングコストは電解時に必要となる電気代のみである。

[0012] しかしながら本発明者等が更なる検討を重ねたところ、特許文献２に記載の方法においては、過硫酸アンモニウムや過酸化水素などの酸化力の強い酸化剤を用いるため、水とも反応してしまい自己放電が生じてしまうことが見出された。この現象は、溶液を放置した場合に顕著であり、ある程度期間使用しないでいた溶液は劣化してしまう場合があった。

また、金属の溶解に有効に利用しきれない酸化剤があり、より低コストで金属を製錬するという点で改善の余地があった。

[0013] そこで本発明は、環境への負荷を大きくすることなく、廃液を出さずに、かつ、湿式法によって純度の高い銅を効率よく低コストで得ることが可能な

銅の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の一態様に係る銅の製造方法は、

（１）酸化剤を含む溶液中に銅含有物を添加して銅を溶解させる第一工程と、

還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）と、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）とを、隔膜を介して接触させ、前記溶液（Ａ）にアノード側電極を設け、前記溶液（Ｂ）にカソード側電極を設けて、両電極間に電圧を印加し、前記溶液（Ａ）に含まれる酸化剤を再生しつつ前記カソード側電極の表面に銅を析出させる第二工程と、

を有し、

前記酸化剤の標準電位が１．６Ｖ以下である、銅の製造方法、である。

発明の効果

[0015] 上記発明によれば、環境への負荷を大きくすることなく、廃液を出さずに、かつ、湿式法によって純度の高い銅を効率よく低コストで得ることが可能な銅の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態に係る銅の製造方法の一例の概略を表す図である。

[図2]本発明の実施形態に係る銅の製造装置の一例の概略を表す図である。

発明を実施するための形態

[0017] ［本発明の実施形態の説明］

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

（１）本発明の一態様に係る銅の製造方法は、

酸化剤を含む溶液中に銅含有物を添加して銅を溶解させる第一工程と、

還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）と、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）とを、隔膜を介して接触させ、前記溶液（Ａ）にアノード側電極を設け、前記溶液（Ｂ）にカソード側電極を設けて、両電極間に電圧を印加し、前

記溶液（Ａ）に含まれる酸化剤を再生しつつ前記カソード側電極の表面に銅を析出させる第二工程と、

を有し、

前記酸化剤の標準電位が１．６Ｖ以下である、銅の製造方法、である。

上記（１）に記載の発明によれば、環境への負荷を大きくすることなく、廃液を出さずに、かつ、湿式法によって純度の高い銅を効率よく低コストで得ることが可能な銅の製造方法を提供することができる。

[0018] （２）上記（１）に記載の銅の製造方法は、前記酸化剤が、鉄イオン、マンガンイオン、バナジウムイオン及びクロムイオンからなる群より選択されるいずれか一種以上であることが好ましい。

上記（２）に記載の発明によれば、酸化剤を含む溶液が自己放電を起こすことがないため、効率よく銅の溶解を行うことができる。

[0019] （３）上記（１）又は上記（２）に記載の銅の製造方法は、

前記銅を析出させる第二工程の後に、前記アノード側電極が設けられていた側の溶液（Ａ）を回収し、当該溶液（Ａ）を前記第一工程における酸化剤を含む溶液として再利用することが好ましい。

上記（３）に記載の発明は、第一工程および第二工程を繰り返す場合に、酸化剤が再生した溶液（Ａ）を「酸化剤を含む溶液」として再利用するため、銅の製造に必要なコストを低減することができる。

[0020] （４）上記（１）から上記（３）のいずれか一項に記載の銅の製造方法は、

前記銅を析出させる第二工程の後に、前記カソード側電極が設けられていた側の溶液（Ｂ）を回収し、当該溶液（Ｂ）を前記第二工程における溶液（Ａ）として再利用することが好ましい。

上記（４）に記載の発明は、第一工程および第二工程を繰り返す場合に、銅が析出除去された溶液（Ｂ）をアノード側電極が設けられる側の溶液（Ａ）として再利用するため、銅の製造に必要なコストを低減することができる。

[0021] （５）上記（１）から上記（４）のいずれか一項に記載の銅の製造方法は、

前記銅を溶解させる第一工程において、前記酸化剤が全て還元された状態となるように銅含有物を過剰に添加することが好ましい。

上記（５）に記載の発明によれば、余計な電力の消費を抑制して、より低コストで銅の製造を行うことができる。

[0022] （６）上記（１）から上記（５）のいずれか一項に記載の銅の製造方法は、

前記銅を析出させる第二工程において、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）中の銅の濃度は１２ｇ／Ｌ以上であることが好ましい。

上記（６）に記載の発明によれば、銅の製造方法を連続的に行う場合に、安定して銅の電析を行える良好な状態を保って行うことができる。

[0023] （７）本発明の一態様に係る銅の製造装置は、

上記（１）から上記（６）のいずれか一項に記載の銅の製造方法を実施するための銅の製造装置であって、

酸化剤を含む溶液の管理槽と、溶解槽と、銅を溶解させた溶液の管理槽と、電解槽と、還元された状態の酸化剤を含む溶液の管理槽と、を有し、

前記電解槽は、イオン交換膜によって、アノード側電極を備えた酸化剤再生室と、カソード側電極を備えためっき室とに仕切られている、銅の製造装置、である。

上記（７）に記載の発明によれば、上記（１）から上記（７）のいずれか一項に記載の銅の製造方法を効率よく、連続的に行うことが可能な銅の製造装置を提供することができる。

[0024] （８）上記（７）に記載の銅の製造装置は、前記溶解槽を複数有することが好ましい。

上記（８）に記載の発明によれば、銅を析出させる第二工程に比べて時間がかかる銅の溶解を複数の溶解槽において並列的に行うことができる。このため、銅を析出させる第二工程を行っている間に、銅を溶解させて酸化剤を完全に反応さることができ、効率的な操業を行うことができる。

[0025] ［本発明の実施形態の詳細］

本発明の実施形態に係る銅の製造方法及び銅の製造装置の具体例を、以下

に、より詳細に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0026] ［銅の製造方法］

（銅を溶解させる第一工程）

銅を溶解させる第一工程は、酸化剤を含む溶液を用い、当該溶液中に銅含有物を添加して銅を溶解させる工程である。

この工程においては、銅（Ｃｕ）が溶液中に溶解して銅イオン（Cu^{2+}）となり、溶液中の酸化剤は還元された状態となる。例えば、酸化剤が鉄イオン（Fe^{3+}）の場合には還元されてFe^{2+}へと変化する。このとき、溶液中の酸化剤は、銅を溶解するために全て消費されることが好ましい。すなわち、銅を溶解させる第一工程においては、前記酸化剤が全て還元された状態となるように銅含有物を過剰に添加することが好ましい。このようにすることで、続いて行う銅を析出させる第二工程において残っていた酸化剤が還元されて電力が消費されるということを抑制できる。このため１００％に近い電析効率を得ることができ、より低コストで銅を製造することが可能となる。

[0027] －銅含有物－

前記銅含有物は、銅を含有するものであればどのようなものでもよい。廃棄物など、市場からの回収品を利用すれば資源保護に資することができる。例えば、銅線、パソコンや家電製品のプリント基板、半導体、電子機器、モーター、自動車のシュレッダーダスト、ハーネスコネクタ等を利用することができる。

銅含有物は、酸化剤を含む溶液に添加して溶解させる観点から、可能な限り細かく粉砕して表面積を大きくした方が溶解時間を短くすることができて好ましい。粉末状にすることが好ましいが、その他の形状でも構わない。具体的には、３ｍｍ以下程度の状態に粉砕したものであることが好ましい。

また、溶液中に溶けない粉砕物が溶液中に拡散して槽を汚染することを防止する観点からは、銅含有物の粉砕物はフィルターやろ布（樹脂、繊維等か

らなる袋状のもの）等に詰めて用いることが好ましい。また、銅を溶液中に溶解させた後に、溶液をろ過することで溶解されなかった不溶解物を取り除いてもよい。

溶液中に溶けない粉砕物が重いものである場合には、溶解槽などのタンクの底面にトレイなどを置いておき、沈降してきたものを取り出して回収してもよい。

[0028] 前記銅含有物は、銅と、酸化剤を含む溶液に実質的に溶けないものとの混合粉末であることが好ましい。

例えば、前記銅含有物が、銅と樹脂との混合粉末である場合には、樹脂は酸化剤を含む溶液に溶けないため、ろ過等により溶液から取り除くことができる。一方、前記銅含有物に、酸化剤を含む溶液に可溶な成分が含まれていると、当該成分は不純物として溶液中に蓄積してしまい、後述する銅を析出する第二工程において不純物として銅に混ざってしまう可能性がある。しかしながら、銅は酸化還元電位が高い金属であるため、後述する銅を析出させる第二工程において不純物をほとんど含まない状態で回収することができる。すなわち、銅が析出する電位を負荷した状態において前記不純物を溶解させたままの状態にし、銅のみを回収することが可能である。

[0029] また、前記酸化剤が鉄イオンである場合には、Fe^{3+}を含む溶液は貴金属以外の大部分の金属を溶解させる。このため例えば、銅と貴金属の混合粉末を用いる場合には、Fe^{3+}を含む溶液に溶解しない貴金属等をろ過等で回収し、銅を後述する銅を析出させる第二工程において回収することができる。

銅との混合物として具体的には、樹脂、金、白金、銀、タングステン、モリブデン、チタン、セラミックス、などが挙げられる。このような銅含有物としてはめっきスラッジや研磨スラッジなどが挙げられる。樹脂、金、白金、銀、タングステン、モリブデン、チタン及びセラミックスは酸化剤を含む溶液に全く不溶であるか、あるいはごくわずかな量がゆっくりと溶解する程度の実質的に不要な成分である。

[0030] －酸化剤－

前記酸化剤は、銅を溶解させることが可能であり、かつ、標準電位が１．６Ｖ以下のものであればよい。酸化剤の標準電位が１．６Ｖ以下であることにより、溶液が自己放電によって劣化することを抑制することができる。前記酸化剤の標準電位は、１．５Ｖ以下であることが好ましく、１．４Ｖ以下であることがより好ましい。

前記酸化剤としては、例えば、鉄イオン、マンガンイオン、バナジウムイオン及びクロムイオンなどを挙げることができる。これらの酸化剤は一種類を単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いても構わない。酸化剤の種類によっては、一種類単独で用いることで、銅が充分に溶解したかどうかを溶液の色の変化によって容易に判断することができる。

前記の酸化剤のなかでも、資源性、繰り返し利用性、安全性、銅の溶解性、電解電圧の低さ、価数管理のし易さ、色の変化の識別性などの観点から鉄イオンを用いることが最適である。

[0031] －酸化剤を含む溶液－

酸化剤を含む溶液は、前記酸化剤を含むものであればよい。前記酸化剤が鉄イオンの場合には、例えば、硫酸第二鉄溶液、塩化第二鉄溶液などを好ましく用いることができる。

また、前記酸化剤がマンガンイオンの場合には、例えば、硫酸マンガンなどを好ましく用いることができる。また、前記酸化剤がバナジウムイオンの場合には、例えば、硫酸バナジウムを好ましく用いることができる。また、前記酸化剤がクロムイオンの場合には、例えば、硫酸クロムなどを好ましく用いることができる。

前記酸化剤を含む溶液において、酸化剤の濃度は酸化剤の種類に応じて適宜変更すればよい。例えば、前記酸化剤を含む溶液として硫酸第二鉄溶液を用いる場合には、鉄イオン濃度は１０ｇ／Ｌ以上、１３０ｇ／Ｌ以下とすることが好ましく、１５ｇ／Ｌ以上、１１０ｇ／Ｌ以下とすることがより好ましく、２０ｇ／Ｌ以上、９０ｇ／Ｌ以下とすることが更に好ましい。硫酸第二鉄溶液の鉄イオン濃度を１０ｇ／Ｌ以上とすることで、銅含有物からある

程度の量の銅を溶液中に溶解させることができ、一度に充分量の銅を製造することができるようになる。また、１３０ｇ／Ｌ以下とすることで、鉄や銅の塩が析出してしまうリスクを低減することができる。

前記酸化剤を含む溶液として硫酸第二鉄溶液を用いる場合には、ｐＨが高いと水酸化鉄の沈殿が生じ易くなり、また、溶液の安定性が劣り、銅濃度の上昇を招くこととなってしまう場合がある。この観点から硫酸第二鉄溶液のｐＨは４以下であることが好ましく、３．５以下であることがより好ましく、３以下であることが更に好ましい。

[0032] （銅を析出させる第二工程）

図１を用いて銅を析出させる第二工程を詳述する。図１は銅を析出させる第二工程の前後において、溶液がどのように変化するのかを表す概略図である。

銅を析出させる第二工程においては、まず、隔膜４を介して、還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）６と、銅を溶解させた溶液（Ｂ）５とが接触するようにする。例えば、通常の電解槽に隔膜を設けて２つの室に仕切り、一方に、還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）６を、もう一方に、銅を溶解させた溶液（Ｂ）５を入れればよい。

前記還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）６にはアノード側電極２を設け、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）５にはカソード側電極１を設ける。そして、両電極を整流器３に接続して電圧を印加し、電流を流して電解製錬を行なう。

以下では、酸化剤として鉄イオンを用いる場合を例にして銅を析出させる第二工程を説明するが、他の酸化剤を用いた場合にも同様の原理によって行うことが可能である。

[0033] 酸化剤として鉄イオンを用いていた場合には、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）５にはCu^{2+}とFe^{2+}とが存在しており、電解を行なうことで、カソード側電極１の表面に金属銅が析出する。また、前記還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）６にはFe^{2+}が存在しているが、電解を行なうことで、Ｆ

e^{2+}が酸化されてFe^{3+}となる。

すなわち、銅を析出させる第二工程を行うことで、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）５は、銅が析出除去された溶液７となり、また、前記還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）６は、酸化剤が再生した溶液８となる。

[0034] 本発明の実施形態に係る銅の製造方法を繰り返し行う場合には、前記銅を析出させる第二工程の後に、前記アノード側電極が設けられていた側の溶液（Ａ）を回収し、当該溶液（Ａ）を前記第一工程における酸化剤を含む溶液として再利用することが好ましい。

上記の酸化剤として鉄イオンを用いた場合の例では、前記アノード側電極２が設けられていた側の溶液は、前記酸化剤が再生した溶液８であり、この溶液にはFe^{3+}が多量に存在する。このため本発明の実施形態に係る銅の製造方法を繰り返して連続的に行う場合には、前記酸化剤を含む溶液として再利用することができる。

[0035] また、本発明の実施形態に係る銅の製造方法を繰り返し行う場合には、前記銅を析出させる第二工程の後に、前記カソード側電極が設けられていた側の溶液（Ｂ）を回収し、当該溶液（Ｂ）を前記第二工程における溶液（Ａ）として再利用することが好ましい。

上記の酸化剤として鉄イオンを用いた場合の例では、前記カソード側電極１が設けられていた側の溶液は、前記銅が析出除去された溶液７であり、この溶液にはFe^{2+}が多量に存在する。このため本発明の実施形態に係る銅の製造方法を繰り返して連続的に行う場合には、前記還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）６として再利用することができる。

[0036] 更に、本発明の実施形態に係る銅の製造方法を繰り返し行う場合には、前記カソード側電極の表面に銅を析出させる第二工程において、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）中の銅の濃度は１２ｇ／Ｌ以上であることが好ましい。これにより、安定して銅の電析を行える良好な状態を保って、銅の製造を連続的に繰り返し行うことができるようになる。前記第二工程においては銅の濃度を１２ｇ／Ｌ以上の状態を常に確保することが好ましく、銅の濃度が１２

ｇ／Ｌ未満となった場合には電圧の印加を止めることが好ましい。また、前記第二工程においては、銅の濃度は、１５ｇ／Ｌ以上であることがより好ましく、１８ｇ／Ｌ以上であることが更に好ましい。

[0037] 本発明の実施形態に係る銅の製造方法を繰り返し行う場合には、例えば、電解槽を可動式にしておき、アノード側電極とカソード側電極とを反転させることで行なうことができる。すなわち、銅を析出させる第二工程が終了した後に、酸化剤が再生した溶液に銅含有物を添加して銅を溶解させ、アノード側電極とカソード側電極とを入れ替えて電解を行なえばよい。また、ポンプ等で溶液を入れ替えることによっても第一工程および第二工程を繰り返すことが可能である。更に、前述の銅を溶解させる第一工程において使用する溶解槽を複数使用することで、時間がかかる銅の溶解や不溶解物をろ過するという工程を進めながら同時に電解を行なうという効率的な方法も可能となる。この場合には、各溶液を管理する槽を設け、ポンプ等で各槽に溶液を送液して循環できるようにしておくことが好ましい。

[0038] 銅を析出させる第二工程においては、溶液を攪拌した方が銅の析出状態がきれいになるなどして良い。攪拌は、溶液をポンプ等で循環させたり、エアバブリングを行うなど、一般的な方法で良い。

あるいはレドックスフロー電池のように、電解槽に各溶液を通液循環させても良い。また、複数の電解槽を直列あるいは並列に接続していても良い。

なお、あえて溶液を撹拌しないことで、銅を粉末状に析出させることもできる。

[0039] 銅の電析状態を安定化させるために前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）に添加剤などを加えても良い。添加剤としては銅めっきや銅の電解精錬技術で一般に使用されるものなどを使うことができる。また、不純物が共析しないように、不純物と錯体を形成する物質など、それぞれに適した添加剤を加えても良い。不純物を沈殿させる物質や吸着する物質を溶液（Ｂ）に加えて共析を防止しても良い。

[0040] 本発明の実施形態に係る銅の製造方法を繰り返し行い、前記還元された状

態の酸化剤を含む溶液（Ａ）及び前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）の再利用を続けていると、各溶液に不純物が蓄積する場合がある。この場合には、ｐＨ調整等によって不純物を沈殿させて除いても良いし、通常の条件よりも激しい条件で電解を行なうことで不純物を電析させるいわゆる「捨てめっき」を行っても良い。また、銅濃度が上がり過ぎた場合にも同様の手法で調整することができる。この場合には、単なる硫酸など、鉄を含まない溶液を対極側に使用しても良い。

[0041] また、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）及び前記還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）は、塩素を多量に含んでいると電解時に塩素ガスが発生する可能性があるため、塩素を含まないものであることが好ましい。なお、溶液中に塩素が含まれたとしても微量であれば問題はない。前記溶液（Ａ）及び溶液（Ｂ）は硫酸ベースのものであると取り扱いが容易であり好ましい。

[0042] 電解時において、前記溶液（Ａ）及び溶液（Ｂ）の液温は室温でも良いが、６０℃などの高温にしても良い。液温が低すぎると塩が析出しやすくなり、また、液温が高すぎると電析状態が不安定になったり、水の蒸発が起こって管理が難しくなる場合がある。この観点から、電解時における前記溶液（Ａ）及び溶液（Ｂ）の液温は、１０℃以上、７０℃以下であることが好ましく、１５℃以上、６５℃以下であることがより好ましく、２０℃以上、６０℃以下であることが更に好ましい。

[0043] －カソード側電極－

前記カソード側電極としては、電極表面に銅を析出させることが可能なものであればどのようなものでも使用することができる。例えば、銅、白金、金、チタン、ステンレスなどを用いることができる。銅を析出させるという観点からは銅箔を種材として用いることが好ましい。また、ブランクにステンレス板やチタン板等を用いて、電析した銅を剥がして回収してもよい。

[0044] －アノード側電極－

前記アノード側電極としては電解時に安定な状態を維持できるものを用いればよい。例えば、カーボン、鉛、貴金属、チタン、タングステンなどを用

いることができる。また、チタンラス板等を貴金属で被覆して用いてもよい。

[0045] －隔膜－

前記隔膜は水素イオンのみを透過させることが可能な膜であると、電解効率が最も良くなり好ましいが、他のイオンを透過する膜でも利用することは可能である。イオン交換膜の場合には、陽イオン交換膜であっても陰イオン交換膜であってもよい。また、素焼きの板やろ布などを用いることも可能である。

[0046] ［銅の製造装置］

図２を用いて本発明の実施形態に係る銅の製造装置の一例を詳述する。

本発明の実施形態に係る銅の製造装置は、前記本発明の実施形態に係る銅の製造方法を実施することが可能な装置であり、酸化剤を含む溶液の管理槽２１と、溶解槽２２と、銅を溶解させた溶液の管理槽２３と、電解槽２４と、還元された状態の酸化剤を含む溶液の管理槽２５と、を有する。そして、前記電解槽２４は隔膜２４４によってカソード側電極を備えためっき室とアノード側電極を備えた酸化剤再生室とに仕切られている。

図２の矢印は各溶液が循環する流れを示すものである。各溶液の循環はポンプ等を用いて行えばよい。

[0047] 本発明の実施形態に係る銅の製造装置を用いて前記本発明の実施形態に係る銅の製造方法を実施するためには、例えば、以下のようにすればよい。

まず、酸化剤を含む溶液を用意しこれを溶解槽２２に供給する。ここに銅含有物２２１を添加し、攪拌等により銅を溶解させる。例えばプロペラを用いて溶液を攪拌する場合には溶解槽２２は平面視で円形のタンクであることが好ましい。これにより得られる銅を溶解させた溶液から不溶解物を必要に応じて除去し、銅を溶解させた溶液の管理槽２３へと送る。なお、銅の電解製錬に比べて銅の溶解や溶液のろ過の方が時間がかかる場合もあり得る。また、酸化剤を全て還元された状態にするためには充分に時間を確保した方がよい。このため、溶解槽２２を複数設けておくことが好ましい。これにより

、銅を析出させる第二工程を行っている間に、銅を溶解させて酸化剤を完全に反応させることができ、時間のロスをなくして効率よく銅の製造を行うことができる。すなわち、銅を溶解する工程と、銅を析出させる工程とを同時に行う場合に、銅を析出させる工程の方が先に終了してしまって、溶液を電解槽２４に待機させておくというような状態が生じないようにすることができる。

[0048] 前記銅を溶解させた溶液を電解槽２４のめっき室へと送る。また、電解槽２４の酸化剤再生室には、還元された状態の酸化剤を含む溶液の管理槽に準備されていた還元された状態の酸化剤を含む溶液を供給する。そして、両溶液に電圧を印加して通電し、電解を行なう。これによりカソード側電極２４１の表面に析出し、純度の高い金属銅を得ることができる。

電解終了後には、めっき室中の溶液は銅が析出除去されて、還元された状態の酸化剤を含む溶液となっているため、これをポンプで取り出し、還元された状態の酸化剤を含む溶液の管理槽２５に送る。また、酸化剤再生室中の溶液は、酸化剤が酸化されて再生した状態となっているため、これを酸化剤を含む溶液の管理槽２１へと送る。

[0049] 以上のようにすることで、本発明の実施形態に係る銅の製造装置を稼動させることで、前記本発明の実施形態に係る銅の製造方法を繰り返し、連続的に行うことができる。

なお、本発明の実施形態に係る銅の製造装置においては、カソード側電極などの各構成は、前記本発明の実施形態にかかる銅の製造方法において説明したものと同じものを用いることができる。

実施例

[0050] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は例示であって、本発明の銅の製造方法及び銅の製造装置はこれらに限定されるものではない。本発明の範囲は請求の範囲の範囲によって示され、請求の範囲の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

[0051] ［実施例１］

（銅を溶解させる第一工程）

銅含有物として、銅と樹脂がおよそ５０質量％ずつ含まれる電線粉砕屑３０００ｇを用意した。電線粉砕屑は１ｍｍ程度の粉状物とした。

酸化剤を含む溶液として、鉄イオン濃度３０ｇ／Ｌの硫酸第二鉄溶液８０Ｌを用意した。この硫酸第二鉄溶液に硫酸銅を添加し、銅イオン濃度が２０ｇ／Ｌになるように調整した。

溶解槽に前記硫酸第二鉄溶液と電線粉砕屑を入れ、６ｈ撹拌して銅を溶解し、銅を溶解させた溶液を得た。これにより、銅を溶解させた溶液中の銅イオン濃度は４０ｇ／Ｌとなった。残った樹脂は液をろ過して取り除いた。

（銅を析出させる第二工程）

隔膜として陽イオン交換膜であるナフィオン１１７を用い電解槽を仕切った。そして、片側に上記で得た銅を溶解させた溶液を入れた。もう片側には、還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）として、鉄イオンが還元されてFe^{2+}となった状態の硫酸第一鉄８０Ｌをいれた。硫酸第一鉄の鉄イオン濃度は３０ｇ／Ｌとした。また、溶液（Ａ）に硫酸銅を添加して、銅イオン濃度が２０ｇ／Ｌとなるように調整した。

銅を溶解させた溶液をいれためっき室にはカソード側電極として銅箔を設けた。また、還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）を入れた酸化剤再生室にはアノード側電極として白金で被覆したチタンラス板を設けた。

そして、両電極に整流器を接続して電圧を印加し、電解を行なった。このときの電圧は３．８Ｖとした。液温は２８℃であった。

電解を１５時間行うことで、カソード側電極に１５００ｇの銅が析出した。この銅の純度は９９．９％以上であった。電析効率は９９％であった。

[0052] 以上の工程を１０サイクル実施し、計１５ｋｇの銅を得ることができた。

なお、各工程を繰り返すにあたり、銅を析出させる第二工程後に、アノード側電極が設けられていた側の溶液（Ａ）は酸化剤を含む溶液として再利用し、カソード側電極が設けられていた側の溶液（Ｂ）は還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）として再利用した。また、銅を析出させる第二工程に

おいては、前記銅を溶解させた溶液中の銅の濃度が１８ｇ／Ｌとなった状態で電圧の印加をとめた。装置としては、図２に示す構成のものを用いた。

[0053] ［実施例２］

酸化剤を含む溶液として、$V^{4.5+}$の濃度が３０ｇ／Ｌ、銅イオン濃度が２０ｇ／Ｌの溶液を用い、還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）として、$V^{3.5+}$の濃度が３０ｇ／Ｌ、銅イオン濃度が２０ｇ／Ｌの溶液を用い、銅を析出させる第二工程において、電圧は４．７Ｖとした以外は実施例１と同様にして銅の製造を行なった。液温は２８℃であった。

銅を析出させる第二工程において電解を１５時間行うことで、カソード側電極に１３００ｇの銅が析出した。この銅の純度は９９．９％以上であった。電析効率は９１％であった。

なお、酸化剤を含む溶液、及び還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）は、酸化硫酸バナジウム（$VOSO_4$）を硫酸に溶解させてV^{4+}を含む硫酸バナジウム溶液を作製し、イオン交換膜を用いて前記硫酸バナジウム溶液を電気分解することにより作製した。また、銅イオン濃度は、硫酸銅を添加することにより調整した。

また、前記$V^{4.5+}$とは、V^{5+}とV^{4+}が半分ずつ含まれていることを意味する。

同様に、前記$V^{3.5+}$とはV^{4+}とV^{3+}が半分ずつ含まれていることを意味する。

符号の説明

[0054]

1	カソード側電極
2	アノード側電極
3	整流器
4	隔膜
5	銅を溶解させた溶液
6	還元された状態の酸化剤を含む溶液
7	銅が析出除去された溶液

８　　酸化剤が再生した溶液

２１　　酸化剤を含む溶液の管理槽

２２　　溶解槽

２２１　銅含有物

２３　　銅を溶解させた溶液の管理槽

２４　　電解槽

２４１　カソード側電極

２４２　アノード側電極

２４３　整流器

２４４　隔膜

２４５　めっき室

２４６　酸化剤再生槽

２５　　還元された状態の酸化剤を含む溶液の管理槽

請求の範囲

[請求項1] 酸化剤を含む溶液中に銅含有物を添加して銅を溶解させる第一工程と、

還元された状態の酸化剤を含む溶液（Ａ）と、前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）とを、隔膜を介して接触させ、前記溶液（Ａ）にアノード側電極を設け、前記溶液（Ｂ）にカソード側電極を設けて、両電極間に電圧を印加し、前記溶液（Ａ）に含まれる酸化剤を再生しつつ前記カソード側電極の表面に銅を析出させる第二工程と、

を有し、

前記酸化剤の標準電位が１．６Ｖ以下である、銅の製造方法。

[請求項2] 前記酸化剤が、鉄イオン、マンガンイオン、バナジウムイオン及びクロムイオンからなる群より選択されるいずれか一種以上である請求項１に記載の銅の製造方法。

[請求項3] 前記銅を析出させる第二工程の後に、

前記アノード側電極が設けられていた側の溶液（Ａ）を回収し、当該溶液（Ａ）を前記第一工程における酸化剤を含む溶液として再利用する請求項１又は請求項２に記載の銅の製造方法。

[請求項4] 前記銅を析出させる第二工程の後に、

前記カソード側電極が設けられていた側の溶液（Ｂ）を回収し、当該溶液（Ｂ）を前記第二工程における溶液（Ａ）として再利用する請求項１から請求項３のいずれか一項に記載の銅の製造方法。

[請求項5] 前記銅を溶解させる第一工程において、

前記酸化剤が全て還元された状態となるように銅含有物を過剰に添加する、請求項１から請求項４のいずれか一項に記載の銅の製造方法。

[請求項6] 前記銅を析出させる第二工程において、

前記銅を溶解させた溶液（Ｂ）中の銅の濃度は１２ｇ／Ｌ以上である、請求項１から請求項５のいずれか一項に記載の銅の製造方法。

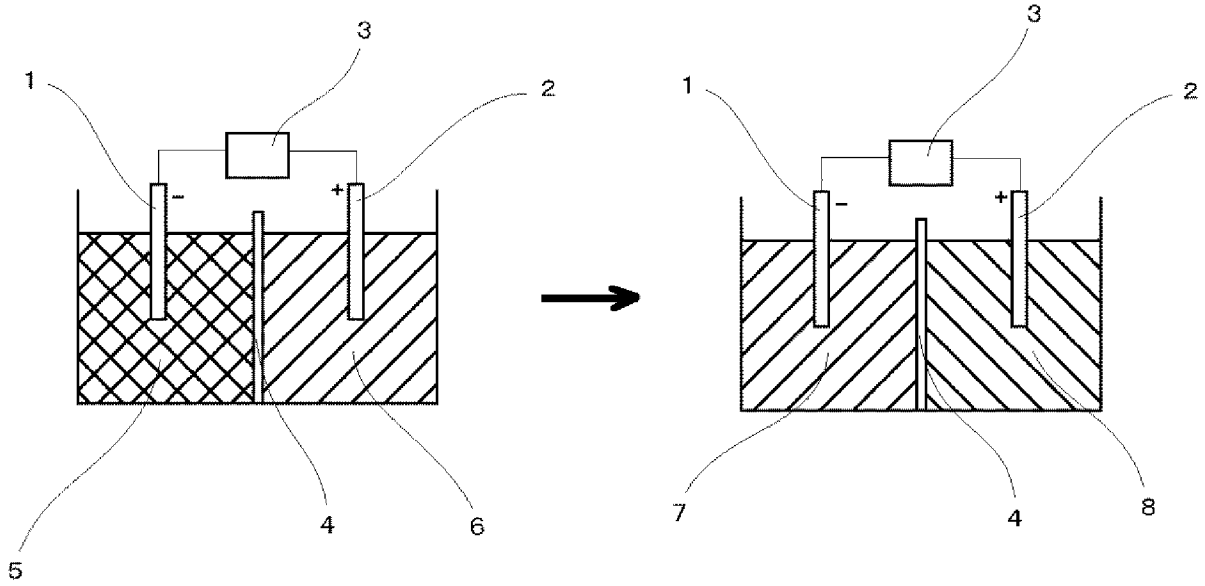
[請求項7] 請求項１に記載の銅の製造方法を実施するための銅の製造装置であって、

酸化剤を含む溶液の管理槽と、溶解槽と、銅を溶解させた溶液の管理槽と、電解槽と、還元された状態の酸化剤を含む溶液の管理槽と、を有し、

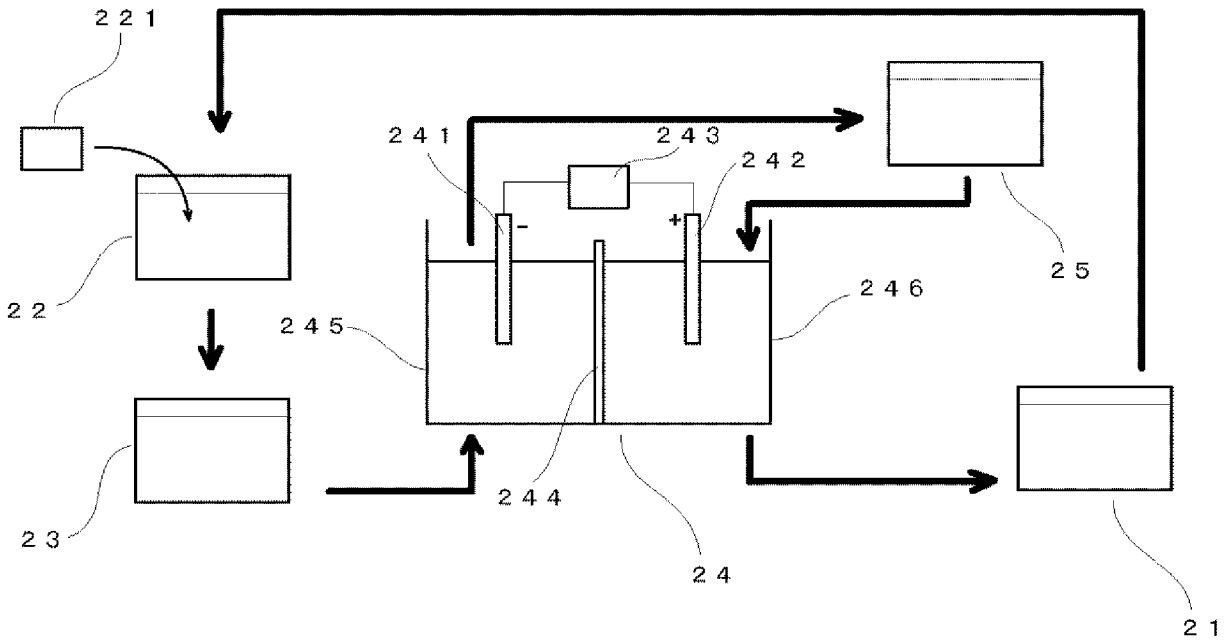
前記電解槽は、隔膜によって、アノード側電極を備えた酸化剤再生室と、カソード側電極を備えためっき室とに仕切られている、銅の製造装置。

[請求項8] 前記溶解槽を複数有する請求項７に記載の銅の製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/083838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25C1/12(2006.01)i, *C22B3/06*(2006.01)i, *C22B7/00*(2006.01)i, *C25B1/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25C1/12, C22B3/06, C22B7/00, C25B1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-40639 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 06 March 2014 (06.03.2014), entire text (Family: none)	1-8
Y	JP 50-13217 A (Nippon Mining Co., Ltd.), 12 February 1975 (12.02.1975), entire text & DE 2428129 A & CA 1061283 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 February 2016 (05.02.16)	16 February 2016 (16.02.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/083838

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-524443 A (Eilenburger Elektrolyse-und Umwelttechnik GmbH), 12 August 2004 (12.08.2004), & DE 201006335 U & WO 2002/072921 A2 & CA 2439061 A & AU 2002249264 A & DE 10112075 C & KR 10-2003-0081511 A & EP 1379712 A & TW 575690 B & IL 157582 D & US 2004/0079642 A1 & CN 1496420 A & IL 157582 A	1-8
A	US 3958983 A (US INTERIOR), 25 May 1976 (25.05.1976), (Family: none)	1-8
A	JP 53-28519 A (Inspiration Consolidated Copper Co.), 16 March 1978 (16.03.1978), & BE 857438 A & SE 7709476 A & US 4076605 A & NO 772911 A & DE 2737928 A & FR 2362935 A & CA 1094011 A & SE 443376 B	1-8
A	JP 52-60296 A (Nippon Mining Co., Ltd.), 18 May 1977 (18.05.1977), (Family: none)	1-8
A	JP 51-87416 A (Nippon Mining Co., Ltd.), 31 July 1976 (31.07.1976), (Family: none)	1-8
A	JP 48-93526 A (Inspiration Consolidated Copper Co.), 04 December 1973 (04.12.1973), & US 3730860 A & BE 795422 A & DE 2307930 A & ZA 7300318 A & AU 5230873 A & GB 1391893 A & AU 463778 B & ES 411745 A & CA 1004179 A	1-8
A	JP 42-18041 B1 (Kurita Water Industries Ltd.), 19 September 1967 (19.09.1967), (Family: none)	1-8
A	WO 2003/062498 A1 (EVERETT Peter Kenneth), 31 July 2003 (31.07.2003), & AU PS009502 D	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８３８３８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25C1/12(2006.01)i, C22B3/06(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, C25B1/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25C1/12, C22B3/06, C22B7/00, C25B1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2014-40639 A (住友電気工業株式会社) 2014.03.06, 全文（ファミリーなし)	1-8
Y	JP 50-13217 A (日本鉱業株式会社) 1975.02.12, 全文 & DE 2428129 A & CA 1061283 A	1-8

☒　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０２．２０１６	１６．０２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　３０３２
瀧口　博史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2004-524443 A (アイレンブルガー　エレクトロリューゼーウント　ウムヴェルトテヒニク　ゲーエムベーハー) 2004.08.12, & DE 201006335 U & WO 2002/072921 A2 & CA 2439061 A & AU 2002249264 A & DE 10112075 C & KR 10-2003-0081511 A & EP 1379712 A & TW 575690 B & IL 157582 D & US 2004/0079642 A1 & CN 1496420 A & IL 157582 A	1-8
A	US 3958983 A (US INTERIOR) 1976.05.25, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 53-28519 A (インスピレーション・コンソリデーテッド・コッパー・カムパニー) 1978.03.16, & BE 857438 A & SE 7709476 A & US 4076605 A & NO 772911 A & DE 2737928 A & FR 2362935 A & CA 1094011 A & SE 443376 B	1-8
A	JP 52-60296 A (日本鉱業株式会社) 1977.05.18, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 51-87416 A (日本鉱業株式会社) 1976.07.31, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 48-93526 A (インスピレイシヨン　コンソリデーテツド　コツパー　カンパニー) 1973.12.04, & US 3730860 A & BE 795422 A & DE 2307930 A & ZA 7300318 A & AU 5230873 A & GB 1391893 A & AU 463778 B & ES 411745 A & CA 1004179 A	1-8
A	JP 42-18041 B1 (栗田工業株式会社) 1967.09.19, (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2003/062498 A1 (EVERETT Peter Kenneth) 2003.07.31, & AU PS009502 D	1-8