

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-500142

(P2014-500142A)

(43) 公表日 平成26年1月9日 (2014. 1. 9)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
<b>B03C</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B03C</b>	<b>1/00</b>	<b>B</b>	<b>4D004</b>
<b>C22B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C22B</b>	<b>1/00</b>	<b>601</b>	<b>4K001</b>
<b>B09B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B09B</b>	<b>3/00</b>	<b>ZABZ</b>	
<b>B09B</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B09B</b>	<b>3/00</b>	<b>304A</b>	
			<b>B09B</b>	<b>5/00</b>	<b>Z</b>	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2013-541322 (P2013-541322)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年11月29日 (2011. 11. 29)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成25年7月29日 (2013. 7. 29)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/071244		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02012/072615		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成24年6月7日 (2012. 6. 7)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	10192946.1	(71) 出願人	505470786
(32) 優先日	平成22年11月29日 (2010. 11. 29)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、07932、フローラム パーク、パークアヴェニュー、100

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラグ材料からの貴重品の磁気回収

## (57) 【要約】

本発明は、少なくとも工程 (A) スラグを粉砕する工程、(B) 適宜、工程 (A) の粉砕したスラグと少なくとも1つの磁気粒子及び/又は少なくとも1つの表面活性物質とを、適宜少なくとも1つの分散剤の存在で接触させて、少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の凝集物の形成をもたらす工程、(C) 適宜、少なくとも1つの分散剤を工程 (B) において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程、並びに (D) 磁場の適用によって工程 (B) もしくは (C) の混合物から凝集物を分離する工程を含む、少なくとも1つの金属及び他の成分を含むスラグから少なくとも1つの金属の分離のための方法、並びにスラグの分離のための少なくとも1つの磁気粒子の使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも次の工程：

(A) スラグを粉砕して粒子を得る工程、

(B) 適宜、工程(A)の粉砕したスラグと少なくとも1つの磁気粒子及び/又は少なくとも1つの表面改質物質とを、適宜少なくとも1つの分散剤の存在で接触させて、磁気及び/又は疎水性相互作用によって少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の凝集物の形成をもたらす工程、

(C) 適宜、少なくとも1つの分散剤を工程(A)又は(B)において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程、並びに

(D) 磁場の適用によって、工程(A)の混合物から粒子を又は工程(B)もしくは(C)の混合物から凝集物を分離する工程

を含む、少なくとも1つの金属及び他の成分を含むスラグから少なくとも1つの金属を分離するための方法。

## 【請求項 2】

前記工程(D)の後に、次の工程(E)：

(E) さらに、製錬、抽出及び/又は湿式化学精製によって工程(D)からの粒子又は凝集物を処理する工程

を実施する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記工程(D)の後に、次の工程(F)：

(F) 工程(D)からの凝集物を開裂し、そして適宜、製錬、抽出及び/又は湿式化学精製によって少なくとも1つの金属を処理する工程

を実施する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記少なくとも1つの金属が、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Mo、Ni、Mn、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V、Fe及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記工程(A)中に導入されるスラグが、人工的に製造されたスラグである、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記スラグが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、それらの複合酸化物マトリックス及び混合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記工程(B)を実施する場合に、少なくとも1つの磁気粒子を、工程(B)において、分離されるべきスラグに関して0.1～3質量%の量で添加する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記少なくとも1つの金属が、分離されるべきスラグの0.01～1000g/tの量でスラグ中に存在する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記少なくとも1つの磁気粒子が、鉄含有化合物である、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記工程(A)の後に

(A1) 少なくとも1つの分散剤を、工程(A)において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程

10

20

30

40

50

を含む工程（A1）を実施する、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

スラグの分離のための少なくとも1つの磁気粒子の使用。

【請求項12】

前記少なくとも1つの磁気粒子が、鉄又は酸化鉄を含む、請求項11に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも工程（A）スラグを粉砕して粒子を得る工程、（B）適宜、工程（A）の粉砕したスラグと少なくとも1つの磁気粒子及び／又は少なくとも1つの表面改質物質とを、適宜少なくとも1つの分散剤の存在で接触して、磁気及び／又は疎水性相互作用によって少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の凝集物の形成をもたらす工程、（C）適宜、少なくとも1つの分散剤を工程（B）において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程、並びに（D）磁場の適用によって工程（A）の混合物から粒子を又は工程（B）もしくは（C）の混合物から凝集物を分離する工程を含む、少なくとも1つの金属及び他の成分を含むスラグから少なくとも1つの金属の分離のための方法、並びにスラグの分離のための少なくとも1つの磁気粒子の使用に関する。

10

【0002】

特に、本発明は、例えば方法、有利には化学的方法、又は自動車触媒から、又は他の工業的方法から得られた材料を含む自然に生じる鉱石の加工から又は既存のPGM（Platinum Group Metals：白金族金属）から得られるスラグからの貴金属又は卑金属の分離のための方法に関し、その際、いくつかの貴重品、例えばPGM、Cu、Mo、Co、Zn、Mn、Ni又はその他を含むスラグが製造される。

20

【0003】

例えば、工業的貴金属、Pt、Pd及びRhは、社会においてますます重要な役割を果たす。それらの適用は、化学反応触媒から空気間隙まで、及びそれらの化学及び物理的特性によって変動し、それらの金属は、今日、我々の生活のほとんど全ての側面において、例えばコンピュータ又は薬において、環境を維持するため、及び生活を改良するために存在する。貴金属の工業適用の1つは、均一触媒又は不均一触媒、特に環境触媒、例えば三元触媒コンバータもしくはディーゼル酸化触媒のために、又は高性能材料、例えばタービン動翼のために、又は近年は、宝石及び貨幣鑄造のために使用される。

30

【0004】

種々の貴金属及び卑金属の高い要求によって、例えば自動車コンバータにおいて結合される工業用貴金属Pt、Pd、Rhが再循環される。粗い前選別及び前崩壊後に、消費された触媒は、アーク炉中で製錬される。約1800℃で、金属は、他の材料、例えばシリカ、アルミナ、セリア等から分離されてよい。

【0005】

製錬による再循環は、アーク炉又は誘導炉において常を実施しない。いわゆる卑金属、例えばCu、Mo、Zn、Co、Ni等を有する材料の再循環の場合に、フラッシュ炉は、相当低い温度、例えば回収される必要がある金属の融点よりわずかに高い温度での運転が使用される。一般に、製錬方法、例えば温度、添加剤、例えば収集材料、例えばマグネタイト等が当業者に公知である。

40

【0006】

貴重品の除去後に得られる残りの材料は、一般に高炉スラグと言われる。このスラグ材料は、典型的に、多量のケイ酸塩、及び他のAl<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等の酸化物、及び少量の硫化物も含む。冷却後に、時に著しい量の貴重品も含む非常に硬い材料が得られる。

【0007】

材料を再製錬することによって又は浮遊選鉱法によって、このスラグから残留金属を回

50

収する傾向が強くある。

【0008】

スラグ材料の再製錬は、極めて高いエネルギーを要求し、それというのも全体のスラグ材料は、再度炉中に供給されることを必要とするのに対し、貴重品の濃度は、1～100ppmの範囲であり、又は特定の場合においてさらに高いからである。さらに、製錬条件は、スラグ材料の特定の組成に調製される必要がある。従って、スラグからの貴重品の前選鉱が好ましい。

【0009】

先行技術による方法は、浮遊選鉱を使用する貴重品の選鉱に基づく。ここで、貴重品は、望ましくない材料の存在で選択的に疎水化される。それらの疎水性シェルによって、これらの貴重品は、水性系で気泡に付着する傾向があり、かつそれと共に頂部に輸送されて、回収されることができる。スラグ、特に高炉スラグの場合に、この技術を効率的に適用することができない。製錬方法によって、金属は、細かく分布され、かつ高く結晶化される。従って、貴重品は、特に該粒子の遊離のために必要な粉碎度との組合せで、不利な浮遊選鉱特性を有する極度の密な粒子として生じる。従って、浮遊選鉱は、めったにスラグからの残留貴重品を回収するための経済的な成功方法ではない。

10

【0010】

残留金属を回収するための他のアプローチは浸出方法である。ここで、全体のマトリックス又はその中の少なくとも貴重品は、高濃縮された酸又は塩基中で溶解される。そしてこの溶液は、化学的に又は電気化学的に処理されて貴重品を回収する。このアプローチは、多量の化学物質を消費し、かつ従って、浮遊選鉱のように、かなりめったに、貴金属又は非金属の再循環のための経済的に実施可能な方法ではない。

20

【0011】

残留金属の回収のための代替のアプローチは、磁気分離である。磁気で補助される分離は、気泡と比較して密であり非常に細かい材料を特により効率的に輸送することができるキャリアーとして磁気粒子を使用することができる。

【0012】

磁気分離技術に関して、いくつかの先行技術が挙げられる。

【0013】

WO 02/006616 8号 A1は、鉱石を含む混合物から鉱石を分離する方法に関し、これらの混合物の懸濁液又はスラリーは、磁気である粒子で処理され、又は水溶液中で浮遊選鉱できる。磁気粒子及び/又は浮遊選鉱できる粒子の添加後に磁場を適用し、その結果凝集物が混合物から分離される。しかしながら、磁気粒子が鉱石に結合される程度及び結合の強度は、十分に高い収率及び有効性で実施されるべき方法に十分でない。スラグからの金属の分離は開示されていない。

30

【0014】

US 4,657,666号は、鉱石の富化のための方法を開示しており、脈石に存在する鉱石は、磁気粒子で処理され、その結果凝集物が、疎水性相互作用によって形成される。磁気粒子は、疎水性化合物で処理することによって表面上で疎水化され、その結果鉱石への付着が生じる。そして凝集物は、磁場によって混合物から分離される。挙げられた文献は、鉱石が、磁気粒子を添加する前に1%ナトリウムエチルキサントゲネートの表面活性溶液で処理されることも開示している。この方法において、鉱石及び磁気粒子の分離は、表面活性溶液の形で鉱石に添加される表面活性物質の破壊によってもたらされる。スラグからの金属の分離は、該文献において開示されていない。

40

【0015】

WO 2010/100180号 A1は、少なくとも1つの第一の表面改質物質でその表面上を疎水化された少なくとも1つの粒子P、及び少なくとも1つの第二の表面改質物質でその表面上を疎水化された少なくとも1つの磁気粒子MPの凝集物、それら凝集物の製造方法、及びそれらの粒子P及び他の成分を含む混合物から粒子Pを分離するための凝集物の使用に関する。製錬スラグからの分離方法は、この文献において開示されていない

50

。

## 【0016】

WO 2010/097361号A1は、少なくとも1つの第一の材料を、この少なくとも1つの第一の材料、少なくとも1つの第二の材料及び少なくとも1つの第三の材料を含む混合物から分離するための方法に関し、その際処理されるべき混合物を、最初に少なくとも1つの炭化水素と、混合物及び少なくとも1つの炭化水素の合計に対して0.01～0.4質量%の量で接触させ、この混合物をさらに少なくとも1つの疎水性磁気粒子と接触させて、磁気粒子及び少なくとも1つの第一の材料を凝集し、そしてこの凝集物を、少なくとも第二の材料及び少なくとも第三の材料から磁場の適用によって分離し、そして適宜、少なくとも第一の材料を、続いて、有利には量的に、磁気粒子から分離し、その際磁気粒子を、有利には前記方法に再循環することができる。製錬スラグからの分離方法も、この文献において開示されていない。

10

## 【0017】

WO 2010/066770号A1は、少なくとも1つの第一の材料を、混合物の合計に対して0.001～1.0質量%の量で少なくとも1つの第一の材料、及び少なくとも第二の材料を含む混合物から分離するための方法を開示しており、その際第一の材料を、最初に疎水化するために表面改質物質と接触し、そしてこの混合物を少なくとも1つの磁気粒子と接触させて、磁気粒子及び疎水化した第一の材料を凝集し、そしてこの凝集物を、少なくとも1つの第二の材料から、磁場の適用によって分離し、そして少なくとも第一の材料を、有利には量的に、磁気粒子から分離し、その際磁気粒子を、有利には前記方法に再循環することができる。製錬スラグからの分離方法も、この文献において開示されていない。

20

## 【0018】

WO 2010/007157号A1は、少なくとも第一の材料を、この少なくとも第一の材料及び少なくとも第二の材料を含む混合物から分離する方法を開示しており、その際分離されるべき混合物を、最初に、少なくとも1つの選択的疎水剤と接触して、少なくとも1つの疎水剤及び少なくとも1つの第一の材料から付加物を形成し、そしてその付加物を、LCST（下限臨界溶解温度）を有する少なくとも1つのポリマー化合物でポリマー化合物が疎水性特性を有する温度でその表面上を機能化した、少なくとも1つの磁気粒子と接触させて、その付加物及び少なくとも1つの機能化磁気粒子を凝集し、この凝集物を、磁場の適用によって分離し、そしてその凝集物を、続いて、ポリマー化合物が親水性特性を有する温度で硬化することによって分離する。製錬スラグからの分離方法も、この文献において開示されていない。

30

## 【0019】

WO 2010/007075号A1は、少なくとも1つの第一の材料を、この少なくとも1つの第一の材料及び少なくとも1つの第二の材料を含む混合物から分離する方法に関し、その際分離されるべき混合物を、少なくとも1つの二官能化合物及び少なくとも1つの磁気粒子と接触させて、付加物を、少なくとも1つの第一の材料、二官能化合物及び少なくとも1つの磁気粒子から形成し、この付加物を、適した懸濁媒体中で分散し、その付加物を、磁場の適用によって分離し、そして分離させた付加物を、適宜、適した計量法によって分離して、少なくとも第一の材料を得る。製錬スラグからの分離方法も、この文献において開示されていない。

40

## 【0020】

WO 2009/065802号A2は、少なくとも1つの第一の材料を、この少なくとも1つの第一の材料及び少なくとも1つの第二の材料を含む混合物から分離する方法に関し、その際適した懸濁媒体中で少なくとも1つの第一の材料及び少なくとも1つの第二の材料及び少なくとも1つの磁気材料を含む混合物の懸濁液を最初に製造し、この懸濁液のpHを、少なくとも1つの第一の材料及び少なくとも1つの磁気材料が逆の表面電荷を有する値に設定してこれらを凝集し、この方法で得られた凝集物を磁場勾配の適用によって分離し、分離させたこの凝集物を、少なくとも1つの第一の材料及び少なくとも1つの

50

磁気粒子が同一の表面電荷を有する値までpHを設定することによって分離して、少なくとも第一の材料を得る。製錬スラグからの分離方法も、この文献において開示されていない。

【0021】

前記の文献は、有利には、天然に生じる鉱石から貴重品を分離するための種々の方法を開示している。金属、特に貴金属の、スラグからの効率的な分離のための方法は、先行技術において開示されていない。

【0022】

従って、本発明の課題は、少なくとも1つの金属、有利には少なくとも1つの貴金属又は卑金属を、スラグから効率的に分離することができる方法を提供することである。

10

【0023】

さらに、本発明の課題は、本発明による方法から得られる分離されるべき金属の前駆体、例えば分離されるべき金属及び磁気粒子を含む磁気凝集物を、さらなる処理を直接受けさせて、純粋な形で所望の金属を得ることができる方法を提供することである。鉄含有化合物、相当の磁気化合物の余分の添加又は除去は、避けられるか減少されてよい。

【0024】

本発明の他の課題は、少なくとも1つの金属をスラグ材料から分離する方法を提供することであり、その際分離されるべきスラグ中で既に存在し、かつ少なくとも1つの金属に関連する磁気成分は、適した時期分離器を使用して収集される。

20

【0025】

これらの課題は、少なくとも次の工程

(A) スラグを粉砕して粒子を得る工程、

(B) 適宜、工程(A)の粉砕したスラグと少なくとも1つの磁気粒子及び/又は少なくとも1つの表面改質物質とを、適宜少なくとも1つの分散剤の存在で接触させて、磁気及び/又は疎水性相互作用によって少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の凝集物の形成をもたらす工程、

(C) 適宜、少なくとも1つの分散剤を工程(A)又は(B)において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程、並びに

(D) 磁場の適用によって工程(A)の混合物から粒子を又は工程(A)、(B)もしくは(C)の混合物から凝集物を分離する工程

30

を含む、少なくとも1つの金属及び他の成分を含むスラグから少なくとも1つの金属を分離するための方法である本発明によって解決される。

【0026】

本発明による方法の非常に明確な特徴は、磁気粒子が、磁気分離によって製錬スラグから貴重品を回収するために使用されることである。一般に、貴金属又は卑金属を富化するための製錬方法は、これらの貴金属又は卑金属及び鉄含有化合物の混合物又は凝集物を使用して実施される。本発明による方法に関して、有利には、鉄含有化合物、例えばマグネタイト及び磁気分離後の金属を含む粒子又は凝集物を得ることができる。これらの粒子又は凝集物は、精製装置中に供給することができる形で貴金属を得るための製錬方法において直接使用されてよい。製錬後に、貴金属を有する選鉱は、一般に精製されて、純粋な金属を得る必要がある。本発明による方法に関して、他の工程、例えば磁気分離後に粒子又は凝集物を分離する工程、及び/又は製錬前に余分の鉄含有化合物を添加する工程を避けることができる：本発明において得られる方法の範囲内でキャリアーとして使用されるマグネタイトは、製錬方法のための組成物に調整されうる。本発明による方法に関して、製錬によって純粋な形で金属を得るために必要な適した及び有利な量の鉄を運ぶ鉄含有粒子又は凝集物が得られる。本発明による方法は、そこで、2つの方法工程、残留貴金属を製錬スラグ材料から磁気選鉱する工程及び効率的な製錬方法に必要な収集器を追加する工程を組み合わせる。この組み合わせは、特有であり、あらゆる文献において記載されていない。

40

【0027】

50

さらに、本発明による方法に関して、分離されるべきスラグ中に既に存在し、所望される少なくとも1つの金属と関連のある磁気材料は、少なくとも1つの金属を磁気分離によって得るために使用される。

【0028】

本発明による方法は、少なくとも1つの金属を、任意のスラグ、例えば製錬スラグ、高炉スラグ又は他のスラグ材料から分離するために実施される。スラグは、冶金学方法からの第二の方法からの生成物、又は燃焼方法からの残留物として定義されうる。

【0029】

本発明による、及び一般の、及び使用される単一成分の好ましい一実施態様の、及び本発明による方法において存在する方法の単一工程は、以下に詳細に説明されている。

10

【0030】

本発明による方法は、スラグ、例えば製錬スラグ又は高炉スラグを分離するために実施される。これらの材料は、当業者に一般に公知である。

【0031】

好ましい一実施態様において、本発明によって処理されるスラグは、例えば鉱石を有する白金族金属(PGM)からの選鉱物の加工から得られる高炉スラグから選択され、触媒材料又はそれらの混合物が使用される。

【0032】

本発明による方法の好ましい一実施態様において、工程(A)中に導入されるスラグは、人工的に製造されたスラグである。本発明による方法の工程(A)において導入されるスラグは、有利には、鉱石のように天然に生じないが、人工的に製造される。

20

【0033】

従って、本発明は、有利には、工程(A)において導入されるスラグが、人工的に製造されたスラグである、本発明による方法に関する。

【0034】

製錬方法の主な使用は、種々の金属を含有する鉱石又はスクラップ又は材料混合物を、所望される金属が、金属層としてすくい取られ、かつ所望されない金属酸化物、例えばシリケート、アルミナ等はスラグとして残る形に変換することである。一般に、酸化及び還元製錬操作を識別できる。本発明による分離されるべきスラグ材料は、還元状態で得られ、又は酸化状態で得られる。

30

【0035】

例えば、PGM回収操作、例えばPt鉱山、古い触媒の再処理等において製造されるスラグは、通常、次に例示的に説明される還元条件下で形成される。融点を越えるまで塊を加熱するために必要とされるエネルギーは、一般に、外部熱、例えばガスバーナー、又はアークによって提供される。しばしば炭素又は他の還元材料が添加される。目的は、貴金属化合物を金属状態に還元することである。還元された金属及び酸化物層は、非混和性であり、かつ混合できない。還元状態で製造されたスラグは、しばしば、遊離金属、又は他の遷移金属、特に鉄を有する合金として残留PGMを含む。これらの合金は、しばしば強磁性であり、かつスラグマトリックスから磁場によって遊離後に分離されうる。PGMのスラグ中への損失は、ほとんどもっぱら液体金属又は液体スラグ相の不完全な脱混合による。スラグにおけるPGM固体溶液の形成が生じることは重要でない。

40

【0036】

還元状態で操作した製錬において、ほとんどの卑金属硫化物は、硫化物として残る。いくつかの金属種、例えば貴金属は、天然金属として残ってもよく、又は磁気破片中に移動する傾向がある。マグネタイトは、しばしば製錬装置中に供給され、スラグの形成を支持する。白金及びロジウムは、有利には、磁気破片に移動するこの挙動を特色とする。従って製錬方法後に、この貴金属は、ドーパントとして磁気破片に、有利にはスラグに隠れる。この概要において、本発明による磁気分離方法が、あらゆる追加の工程なしに直接使用されてよい。最終操作は、スラグの組成に依存し、例えば以下である：

(1) Ptである場合に、Rhは、最も興味深い金属であり、マグネタイトは、製錬装置

50

中に供給され、粉碎工程（Ａ）後の追加のマグネタイトの添加なしの通常純粋なマグネタイト分離よりも、金属の価値を回復するために十分である。

（２）Niの場合に、Cu及び他の卑金属は、最も興味深い金属であり、金属硫化物のための表面改質化合物は、有利には例えばキサンタン、ジチオホスフェート又は一般式（Ｉ）によるカルバメートが添加され、これらの種を疎水化する。次の工程において、疎水化したマグネタイトが添加され、疎水性凝集物が形成される。その磁性によって、これらの疎水性凝集物を含有するマグネタイト及び金属硫化物は、磁氣的に分離されてよい。この場合において、捕集剤及び疎水性マグネタイトは、有利には、粉碎工程（Ａ）の後に、しかし磁気分離工程（Ｄ）の前に加えられる。

（３）興味深い金属が貴金属及び卑金属である場合に、（１）及び（２）によるこれらの２つの概要を組み合わせて、（２）で記載された操作をもたらすことができる。

#### 【００３７】

酸化条件下で操作される製錬において、卑金属硫化物及びいくつかの自然金属化合物は酸化される。この場合において、本発明による磁気粒子の分離方法のみが、例外的に前処理なしに使用されてよい。しかしながら、表面処理、例えば価値のある所望の金属の選択的硫化を実施する場合に、本発明による磁気分離方法が本明細書に記載されているように使用されてよい。好ましい硫化に加えて、他の表面処理も、所望の金属種を硫化物、自然形又は磁気形に変換するために使用してよい。これらの処理は、当業者に公知である。

#### 【００３８】

本発明によるスラグから少なくとも１つの金属を分離するための方法に影響してよい他の点は、特に好ましい一実施態様において導入されるべき方法工程が、どのようにスラグ材料を、製錬後に処理、特に冷却するかの方法である。

#### 【００３９】

一般に、還元又は酸化製錬後に、金属相は、すくい取られ、かつスラグは、さらに例えば顆粒化によって処理される。次の工程の前に、特に本発明による方法の工程は、スラグを冷却する必要がある。

#### 【００４０】

第一の実施態様において、スラグが冷却のために長時間、例えば数日室温にさらされる場合に、有利には、種々の組成の種々の離散ドメインが形成される。これらの種々のドメインは、当業者に公知の方法によって、例えばX線を基礎とする方法、例えばSEMを使用して検出されてよい。この方法によって、重元素は、主に例えばMg、Al、Si、Oを含む酸化マトリックスにおいて埋められた明るい点として検出されうる。

#### 【００４１】

ドメインのサイズは、例えば冷却時間によって影響されてよい。本発明の第一の実施態様によって、任意の他の影響、例えば水の添加等なしに室温まで冷却させたスラグについて、前記ドメインが成長し、かつマイクロメートル範囲でドメインを形成しうる。この実施態様によって、以下で説明される好ましい変法１又は２による特に好ましい方法が導入されてよい。一般に、ゆっくりとスラグを冷却すると、そのドメインは大きくなり、例えばマグネタイトを含むドメインでもある。前記のように、マグネタイトを含有するドメインは、いくつかの貴金属の特色もなす。より大きいこれらの磁気ドメインは、より容易に、これらの種を以下において説明する変法１又は２による磁気分離によって分離することができる。この実施態様のための磁気ドメインのサイズの下限値は、例えば1 µmである。

#### 【００４２】

第二の一実施態様において、スラグは、製錬後に、例えば水との接触によって、例えばスラグを水を有するコンクリート容器中に移すことによって、非常に急速に冷却（急冷）される。この実施態様によって、ドメインは、成長されず、かつ得られたスラグは、固溶液に非常に近く、かつ種々の金属及び元素は、非常にめったに分離したドメインを形成させない。

#### 【００４３】

スラグがこの第二の実施態様によって製造される場合に、本発明による分離方法は、特

10

20

30

40

50



に以下で説明される好ましい変法 2 又は 3 によって使用されてよい。

【0044】

本発明による方法において使用されるスラグ、有利には高炉スラグは、有利には、当業者に公知の製錬方法によって得られ、例えば金属、例えば Mo、Cu、Ni、Ag、Hg、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os 又はそれらの混合物を得る。例えばアーク製錬は、これらの炉中で使用され、かつ方法、例えばくず鉄の製錬においてさらに使用される。

【0045】

好ましい一実施態様において、本発明によるスラグから分離されるべき少なくとも 1 つの金属は、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Mo、Ni、Mn、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V、Fe 及びそれらの混合物からなる群から選択される。主に、これらの金属は、元素の形で又は混合物として、例えば酸化形及び硫化形で、二成分化合物又は多金属化合物における成分として存在してよい。本発明の他の一実施態様において、前記貴金属は、金属化合物、例えば他の金属、例えば Fe、Cu、Ni、Pb、Bi と互いとの合金、及び / 又は非金属、例えばリン化物、ヒ化物、硫化物、セレン化物、テルル化物等との化合物の形で存在する。特に好ましい金属化合物は金属合金である。

【0046】

本発明は、従って、少なくとも 1 つの金属が、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Mo、Ni、Mn、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V 及びそれらの混合物、例えば互いとの又は元素、例えば Fe、Ni、Pd 等とのそれらの合金からなる群から選択される、本発明による方法に関する。

【0047】

有利には、本発明は、少なくとも 1 つの金属が PGM から選択される本発明による方法に関し、その際 PGM は、Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Hg、Rh、Ru、特に Au、Pt、Pd、Rh、さらに好ましくは Pt、Pd、Rh である貴金属の略語である。

【0048】

有利には本発明による方法において使用される高炉スラグは、製錬方法の生成物、例えば最終生成物、副生成物及び / 又は廃生成物として得られる。製錬中に、ケイ酸塩が豊富な液相は、重金属溶融物から分離される。後者は、溶融容器における専用の開口部を流れ、そしてさらに処理される。相分離は、しかしながら完全ではなく、所望される金属の破片は、液体スラグ相中で捕えられるようになり、かついわゆる混合層をもたらず凝固後にそれらを分散させたままである。本発明の好ましい一実施態様において、この混合層から得られる製錬スラグは、有利には、本発明による方法によって処理される。

【0049】

本発明の好ましい一実施態様において、使用されるスラグ、有利には高炉スラグは、固溶液であり、かつ有利には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、それらの複合酸化物マトリックス及び混合物からなる群から選択される他の成分を含む。これらの酸化物は、単離される化合物としてスラグマトリックス中で存在する必要があるが、複合酸化物としてのみ存在してよい。それぞれの金属の二成分酸化物から構成される混合金属酸化物を示すことが一般である。本記載内容において、この命名が使用されてよい。該固溶液は、非晶質及び / 又はガラス状であってよく、又は前記の金属酸化物から構成される結晶材料を含んでよい。

【0050】

特に有利には本発明による方法において使用されてよい高炉スラグの非常に典型的な組成は、5 ~ 80 質量%の  $\text{SiO}_2$ 、20 ~ 50 質量%の  $\text{CaO}$ 、0 ~ 60 質量%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 10 質量%の  $\text{MgO}$ 、0 ~ 10 質量%の  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、0 ~ 10 質量%の  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 10 質量%の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び場合により他の酸化鉄、0 ~ 10 質量%の  $\text{CeO}_2$ 、及び場合により他の成分を含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1 】

本発明は、従って、有利には、前記の方法に関し、その際スラグは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、それらの複合酸化物マトリックス及び混合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む。

## 【 0 0 5 2 】

本発明によって分離されるスラグに存在する他の成分は、対応する前駆体の製錬方法後に得られる。本発明によって分離されるスラグと自然に生じる鉱石との差は、本発明によるスラグが、天然源から得られず、人工的な方法から得られることである。

## 【 0 0 5 3 】

前記化合物に加えて、本発明によって処理されるべきスラグは、他の成分、例えば鉛及び／又は鉄を含有する化合物及び／又は金属状の形での鉛及び／又は鉄を含んでよい。好ましい実施態様において、鉄含有化合物、例えばマグネタイトは、分離されるべきスラグにおいて存在する。この好ましい実施態様において、本発明による方法の工程（B）は、飛ばされてよく、かつ所望される少なくとも1つの金属は、既にスラグ中に存在している磁気成分を有する凝集物として磁氣的に分離される。

10

## 【 0 0 5 4 】

本発明による方法で処理されるべきスラグは、少なくとも1つの金属、特に好ましい前記金属を、スラグの0.01～1000 g / t、有利には0.01～500 g / tの量で含む。所望される少なくとも1つの金属を少量又は多量で含むスラグ材料は、本発明の範囲内でもある。

20

## 【 0 0 5 5 】

本発明の第一の好ましい一実施態様において、スラグから分離されるべき少なくとも1つの金属は、0.01～1000 g / t（スラグ）の量で存在し、少なくとも1つの金属は、貴金属、例えばAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V又はFe及び／又はCu、Mo、Ni及びMn又は他の卑金属硫化物の群から選択される。所望される少なくとも1つの金属を少量又は多量で含むスラグ材料は、本発明の範囲内でもある。

## 【 0 0 5 6 】

本発明の方法の個々の工程を、以下に詳細に記載する。

30

## 【 0 0 5 7 】

工程（A）：

本発明による方法の必須の工程（A）は、スラグを粉砕して粒子を得ることを含む。

## 【 0 0 5 8 】

本発明による方法の工程（A）において、有利には一般に公知の製錬方法から得られるスラグを、粉砕して、他の方法工程に適した粒径を有するスラグ粒子を得る。

## 【 0 0 5 9 】

本発明の方法の好ましい一実施態様において、本発明によって処理されるべきスラグを粉砕して、100  $\mu\text{m}$ 未満の $d_{80}$ 、例えば100 nm～100  $\mu\text{m}$ の $d_{80}$ を有する粒子を得る。"  $d_{80}$  "の言葉は、一般に当業者に公知であり、混合物に存在している粒子の80 %が、前記未満の直径を有することを意味する。

40

## 【 0 0 6 0 】

本発明は、従って、工程（A）においてスラグが100  $\mu\text{m}$ 未満の $d_{80}$ に粉砕される、本発明の方法に関する。

## 【 0 0 6 1 】

好ましい一実施態様において、工程（A）は、ミリング、特にボールミリングによって実施される。適した方法及び装置は、当業者に一般に公知であり、例えば攪拌又は回転ボールミルにおける湿式ミリングである。

## 【 0 0 6 2 】

他の好ましい実施態様において、粒子は、ミリング後に所望の粒径を有する破片にふる

50

い分けられ、オーバーサイズの破片は、場合によりミリング法に戻される。

【0063】

本発明による方法の工程(A)による粉碎は、少なくとも1つの分散媒体の存在又は不在で実施されてよい。分散に適した分散媒体は、例えば、水、水溶性有機化合物及びそれらの混合物からなる群から選択され、特に有利には水である。工程(A)が分散中に導入される場合に、全体の方法において使用される同一の分散媒体、有利には水を使用することが好ましい。

【0064】

本発明による方法の一実施態様において、工程(B)は、工程(A)の後に導入される。この場合において、工程(A)及び(B)は、少なくとも部分的に同一時間で導入され、例えば本発明によって分離されるべきスラグは、ミリング中に少なくとも1つの表面改質物質及び/又は少なくとも1つの磁気粒子と接触されうる。この好ましい実施態様の詳細を以下に挙げる。

10

【0065】

本発明による方法の他の好ましい実施態様において、工程(B)は、工程(A)の後に導入されない。この実施態様は、本発明によって処理されるべきスラグが、それ自体磁気物質を含む場合に好ましく、粉碎後に所望の金属及び磁気物質を含む磁気粒子が得られる。この実施態様によって、さらなる磁気粒子及び/又は表面改質物質の添加は必要ない。

【0066】

本発明による方法の特に好ましい一実施態様において、工程(A)の後に、少なくとも1つの分散剤が、工程(A)において得られた混合物に添加され、適した濃度を有する分散液を得る。本発明によって、この任意の工程は、工程(A1)という。

20

【0067】

従って、特に、本発明は、工程(A)の後に工程(A1)少なくとも1つの分散剤を、工程(A)において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程を含む工程(A1)を実施する、本発明による方法に関する。

【0068】

工程(A1)は、有利には、本発明による方法の工程(A)をバルクで実施する場合に実施される。

30

【0069】

工程(A1)は、有利には、非疎水化マグネタイトを工程(B)に添加する場合に実施される。この実施態様によって、本発明による方法の工程(C)は、有利には実施されない。

【0070】

適した分散媒体は、工程(A)に関して前記で挙げられた全ての分散媒体である。本発明による方法の工程(A1)において添加される特に好ましい分散媒体は水であり、場合により、工程(A)に関して挙げられた少なくとも1つの極性有機溶剤と混合される。

【0071】

従って、工程(A1)は、工程(A)からのバルクで存在する混合物を分散液に変換し、又は既に工程(A)からの分散液中に存在する混合物を、分散媒体の添加によって低濃度の分散液に変換することを含む。

40

【0072】

本発明によって、工程(A1)において添加される分散媒体の量は、一般に、容易に攪拌できる及び/又は運搬できる分散液が得られるように選択されてよい。

【0073】

好ましい一実施態様において、本発明による方法の工程(A1)において添加される分散媒体の量は、それぞれ分散される固体の全体量に対して、1~80質量%、有利には10~45質量%、特に30~40質量%の固体含有率を有する分散液を得るために決定される。

50

## 【0074】

本発明の工程（A1）における分散媒体の添加は、本発明によって、当業者に公知の全ての方法によって実施されてよい。

## 【0075】

工程（B）：

本発明による方法の工程（B）は任意の工程である。

## 【0076】

好ましい一実施態様において、工程（B）は、実施されず、飛ばされる。この実施態様において、分離されるべきスラグを、工程（A）において粉碎して粒子を得て、適宜、少なくとも1つの分散剤を、任意の工程（C）において添加し、そして粒子を工程（D）において磁氣的に分離する。工程（B）は、所望される少なくとも1つの金属と相互に関連する磁気粒子が分離されるべきスラグ中に存在する場合に飛ばされてよい。この場合において、さらなる磁気粒子及び／又は表面改質物質は添加されない（変法1）。本発明による方法のこの実施態様は、有利には、ゆっくりな冷却によって得られ、従って磁気粒子のドメインを含むスラグが本発明によって分離される場合に実施される。本発明によるこの好ましい方法は、工程（A）、（C）及び（D）を含む。

10

## 【0077】

他の好ましい実施態様において、工程（B）を実施することがさらに可能であるが、磁気粒子は、スラグに存在する磁気粒子の磁化率が磁場勾配によって効率的に十分に分離されない場合に、分離されるべきスラグに存在する。そしてマグネタイト粒子が添加される。磁気-磁気相互反応によって、より強い磁気が磁氣的に分離されうる元の非常に弱い磁気粒子で達せられる。この実施態様において、有利には、表面改質物質は添加される必要がない（変法2）。本発明による方法のこの実施態様は、有利には、還元条件下で生じたスラグを急速に冷却（急冷）することによって得られる場合に実施される。本発明によるこのさらに好ましい方法は、工程（A）、（A1）、（B）及び（D）を含む。

20

## 【0078】

本発明による方法の他の好ましい実施態様において、工程（B）は、分離されるべきスラグが、貴重品の周囲で磁気粒子を有さないか又は十分な磁気粒子でない場合に実施される。この場合において、少なくとも1つの表面改質剤が、本発明による方法の工程（B）において添加されて、少なくとも1つの金属を所望される他の成分の存在で疎水化する。さらに疎水化磁気粒子が添加される。他の一実施態様において、疎水化されていない磁気粒子は、磁気粒子を疎水化するための少なくとも1つの化合物と組み合わせて添加されて、磁気粒子表面に付着し、*in situ*で疎水性になる。疎水化された少なくとも1つの金属と疎水化された磁気粒子との間の疎水性相互作用によって、疎水化された磁気粒子は、疎水化された少なくとも1つの金属に張り付く。これらの疎水性凝集物は、磁氣的に分離されてよい（変法3）。本発明による方法のこの実施態様は、有利には、急速な冷却によって、例えば熱いスラグへの水の添加によって得られる場合に実施される。本発明によるこのさらに好ましい方法は、工程（A）、（B）、（C）及び（D）を含む。

30

## 【0079】

続いて、工程（B）が実施される実施態様を、以下に説明する。

40

## 【0080】

本発明による方法の工程（B）は、工程（A）の粉碎したスラグを、少なくとも1つの磁気粒子及び／又は少なくとも1つの表面改質剤と、適宜少なくとも1つの分散剤の存在で接触させ、磁気及び／又は疎水性相互作用によって少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の凝集物の形成をもたらすことを含む。粒子又は凝集物に存在する磁気粒子は、工程（B）において添加されてよく、又は分離されるべきスラグに既に存在してよい。

## 【0081】

本発明による方法の工程（B）の第一の好ましい実施態様において、本発明による方法の工程（A）から得られる粉碎されたスラグは、少なくとも1つの表面改質剤と接触され

50

て、少なくとも１つの表面改質剤を少なくとも１つの金属の表面に付着される。

【００８２】

この第一の実施態様によって分離されるべきスラグの接触は、当業者に公知のあらゆる適した反応器中で実施されてよい。好ましい一実施態様において、この接触は、ミル中で、有利には遠心、回転又は攪拌ボールミル中で、又はＴ－チューブ、Ｔ－ジェット又はＹ－ゲット中で実施される。好ましい一実施態様において、粉碎して工程（Ａ）による適した粒子サイズを得ること、及び少なくとも１つの表面改質物質を添加することは、同時に及び／又は同一装置中で、例えば同一のミル中で有利には連続して行い、及び場合によりふるい分けによって、例えばふるい又は液体サイクロンによって中断される。

【００８３】

代わりの一実施態様において、接触は、懸濁液中の粒子上で強い剪断力を用いるために設計された装置、例えばＴ－ジェットもしくはＹ－ジェット又はＴ－チューブ中で実施してよい。

【００８４】

本発明による方法の工程（Ｂ）の第一の好ましい実施態様において、本発明による方法の工程（Ａ）から得られる粉碎されたスラグは、少なくとも１つの表面改質剤と接触されて、少なくとも１つの表面改質剤を少なくとも１つの金属の表面に付着されて、そしてさらに、場合により表面で疎水化されてよい少なくとも磁気粒子と接触される。

【００８５】

この第二の実施態様によって分離されるべきスラグの接触は、当業者に公知のあらゆる適した反応器中で実施されてもよい。この接触は、ミル中で、有利には遠心、回転又は攪拌ボールミル中で実施される。好ましい一実施態様において、粉碎して工程（Ａ）による適した粒子サイズを得ること、及び少なくとも１つの表面改質物質及び少なくとも１つの磁気粒子を添加することは、同時に及び／又は連続して同一装置中で、例えば同一のミル中で、有利には連続して行い、及び場合によりふるい分けによって、例えばふるい又は液体サイクロンによって中断される。

【００８６】

他の好ましい一実施態様において、本発明による方法の工程（Ｂ）において添加される少なくとも１つの磁気粒子は疎水化される。本発明による方法の好ましい一実施態様において、少なくとも１つの磁気粒子を疎水化するために要求される化合物は、粉碎中に、少なくとも１つのマグネタイトの添加前又は添加後に、及び／又は少なくとも１つの表面改質物質の添加前又は添加後に添加される。

【００８７】

本発明による方法の他の一実施態様において、少なくとも１つの磁気粒子を疎水化するための化合物は、工程（Ｂ）において、少なくとも１つの磁気粒子が、工程（Ｂ）において添加されないが、既に分離されるべきスラグに存在している場合に添加される。この実施態様において、既に分離されるべきスラグに存在している少なくとも１つの磁気粒子は疎水化される。

【００８８】

本発明による方法の特に好ましい一実施態様において、本発明によって処理されるべきスラグは、少なくとも１つの表面改質物質及び少なくとも１つの疎水化磁気粒子を同時に接触させる。他の好ましい一実施態様において、磁気粒子は、処理されるべきスラグと少なくとも１つの表面改質物質とを接触する前に疎水化される。

【００８９】

少なくとも１つの金属が、少なくとも１つの表面改質物質を使用する疎水化である場合に、有利には、その表面でも疎水化されている少なくとも１つの磁気粒子を使用する。

【００９０】

本発明による方法によって、"表面活性"及び"表面改質"の用語は同等に使用される。本発明の目的について、"表面改質物質"又は"表面活性物質"は、富化されるべき粒子の表面を、富化されるべきでない他の粒子の存在で、その後疎水性相互作用による疎水性粒子の

10

20

30

40

50

付着が生じる方法で、有利には第一の粒子の表面を疎水性にすることによって改質することができる物質である。本発明によって使用されうる表面改質物質は、少なくとも1つの金属に付着するようになり、少なくとも1つの金属の適した疎水化を生じる。

#### 【0091】

本発明による方法の工程(B)における使用のための好ましい表面改質化合物は、少なくとも1つの第一の材料に付着される、一般式(I)

#### 【化1】

### A-Z (I)

[式中、

Aは、直鎖又は分枝鎖の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{30}$ -ヘテロアルキル、場合により置換された $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、場合により置換された $C_6 \sim C_{30}$ -ヘテロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アラルキルの中から選択され、

Zは、一般式(I)の化合物が少なくとも1つの疎水性材料に結合する基である]の表面改質物質の群から選択される。

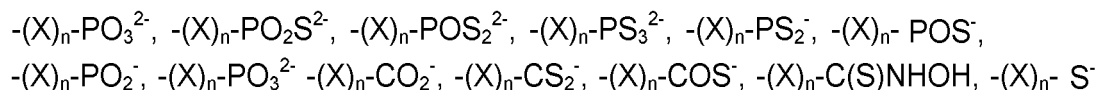
#### 【0092】

特に好ましい一実施態様において、Aは、直鎖又は分枝鎖の $C_4 \sim C_{12}$ -アルキル、より特に有利には直鎖の $C_4$ -アルキル又は $C_8$ -アルキルである。本発明によって存在してよいヘテロ原子は、N、O、P、S及びハロゲン、例えばF、Cl、Br及びIの中から選択される。

#### 【0093】

他の特に好ましい一実施態様において、Xは、

#### 【化2】



[式中、Xは、O、S、NH、 $CH_2$ からなる群から選択され、かつnは0、1又は2である]のアニオン基、適宜、水素、 $NR_4^+$ [式中R基は、それぞれ互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_8$ -アルキル、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である]から選択されるカチオンからなる群から選択される。挙げられたアニオン及び対応するカチオンは、本発明によって、一般式(I)の非電荷の化合物を形成する。

#### 【0094】

本発明の方法の工程(A)において使用される特に好ましい表面改質物質は、 $C_1 \sim C_{20}$ -キサンタン、例えばオクチルキサンタン、 $C_2 \sim C_{20}$ -ジチオカルバメート又はチオノカルバメート、及び $C_1 \sim C_{20}$ -ジチオホスフェートである。

#### 【0095】

分離されるべきスラグに存在する少なくとも1つの金属に選択的に付着する成分A及び/又は官能基Zは、一般に、前記の実施態様から選択されてよい。特に、官能基Zを有する一般式(I)による化合物の性質は、有利には、スラグの性質、該スラグに存在する化合物の性質及び量に関連して選択される。

#### 【0096】

好ましい一実施態様において、一般式(I)による化合物から選択される1つ以上の表面改質化合物を含む混合物は、本発明によるスラグを改質するために使用される。この混合物の組成は、通常当業者によって決定されてよい。

#### 【0097】

本発明によって使用される少なくとも1つの磁気粒子は、有利には鉄含有化合物、例えば酸化鉄である。適した鉄含有磁気化合物は、一般に当業者に公知である。

#### 【0098】

本発明による方法の特に好ましい実施態様において、少なくとも1つの磁気粒子は、磁気 $Fe_3O_4$ である。本発明の他の一実施態様において、少なくとも1つの磁気粒子は、少

10

20

30

40

50

なくとも1つのドーパントでドーブされてよい。適した及び好ましいドーパントは、C o、N i、Z n及びそれらの混合物からなる群から選択される。少なくとも1つのドーパントは、有利には、少なくとも1つの磁気粒子に関して、0.1～5質量%の量で存在する。少なくとも1つのドーパントの存在の1つの理由は、磁気材料の磁気特性の増加である。

#### 【0099】

マグネタイトは当業者に公知であり、かつ市販されている。さらに、マグネタイトの製造のための方法は当業者に公知である。さらに、製錬方法におけるマグネタイトの正の影響は、前記で議論されている。しかしながら、残留貴重品のための捕集剤としてのマグネタイト及び製錬添加剤の使用も、前記で議論されている。

10

#### 【0100】

本発明に従って使用される少なくとも1つの磁気粒子は、一般に、この粒子を少なくとも1つの第一の材料で効率的に凝集することが可能な平均直径である。好ましい一実施態様において、磁気粒子は、1nm～10mmの $d_{80}$ を有する。マグネタイトの粒径は、粉碎又はミリングによる方法の範囲内で減少してよい。

#### 【0101】

少なくとも1つの鉄含有磁気粒子、有利にはマグネタイトの使用の利点は、本発明による方法の工程(D)による磁気分離後に、所望される少なくとも1つの金属及び鉄含有化合物を含む凝集物が得られることであり、有利には、直接さらなる製錬方法に移されてよい。貴金属を得るための製錬方法において、一般に鉄は、高純度で貴金属を得るために添加されるべきである。本発明に関して、高い純度及び収率を得るための鉄の正確な量は、容易に調整されうる。

20

#### 【0102】

好ましい一実施態様において、少なくとも1つの磁気粒子は、少なくとも1つの疎水性化合物によって表面で疎水化される。前記のように、少なくとも1つの疎水性化合物は、本発明による方法の工程(A)及び/又は(B)のあらゆる工程で添加されてよい。他の一実施態様において、既に疎水化された磁気粒子を導入してよい。

#### 【0103】

分離されるべきスラグ中に既に存在し、及び/又は本発明による方法の工程(B)において添加されてよい少なくとも1つの磁気粒子は、該粒子の表面特性が、疎水化した磁気粒子の接触角が、有利には30°より大きい、有利には60°より大きい、特に有利には160°より大きい方法で改質される方法で疎水化される。

30

#### 【0104】

少なくとも1つの磁気粒子を疎水化するための疎水性化合物は、有利には、一般式(I)

#### 【化3】



[式中、

Bは、直鎖又は分枝鎖の $C_2$ -又は $C_3 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_2$ -又は $C_3 \sim C_{30}$ -ヘテロアルキル、場合により置換された $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、場合により置換された $C_6 \sim C_{30}$ -ヘテロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アラルキルの中から選択され、かつ

40

Zは、一般式(II)の化合物が少なくとも1つの磁気粒子に結合する基である]の化合物の中から選択される。

#### 【0105】

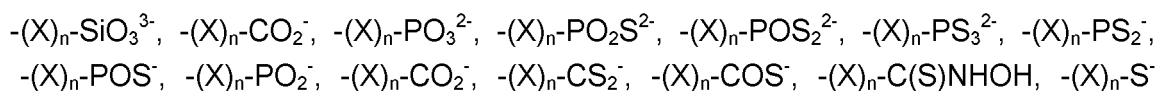
特に好ましい一実施態様において、Bは、直鎖又は分枝鎖の $C_6 \sim C_{18}$ -アルキル、有利には $C_8 \sim C_{12}$ -アルキル、より特に有利には直鎖の $C_{12}$ -アルキルである。本発明によって存在してよいヘテロ原子は、N、O、P、S及びハロゲン、例えばF、Cl、Br及びIの中から選択される。

#### 【0106】

50

他の特に好ましい一実施態様において、Yは、

【化4】



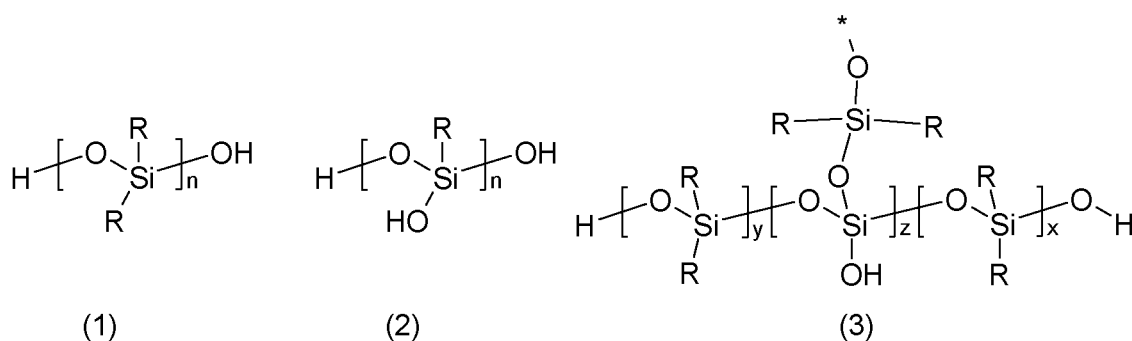
[式中、Xは、O、S、NH、CH<sub>2</sub>からなる群から選択され、かつnは0、1又は2である]のアニオン基、並びに適宜、水素、NR<sub>4</sub><sup>+</sup>[式中R基は、それぞれ互いに独立して、水素又はC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、アルカリ金属又はアルカリ土類金属又は亜鉛である]からなる群から選択されるカチオン、及び-(X)<sub>n</sub>-Si(OZ)<sub>3</sub>[式中nは0、1又は2であり、Zは荷電、水素又は短鎖アルキル基である]からなる群から選択される。

10

【0107】

さらに好ましい疎水性化合物は、遊離OH基を有するモノシロキサン、オリゴシロキサン又はポリシロキサン、例えば

【化5】



20

[式中、n、x、y及びzは、互いに独立して1~100であり、かつRは、互いに独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>を有する直鎖又は分枝鎖のアルカリ基である]である。

【0108】

式(3)において、\*は、-SiOR<sub>2</sub>を含む他の成分への結合を意味する。

【0109】

一般式(II)のより特に好ましい疎水化物質は、ケイ素を基礎とする、シリコーン油、又は例えば*in situ*でドデシルシロキサン又は他のアルキルトリクロロシロキサンもしくはアルキルトリアルコキシシランの加水分解から得られるシロキサン、ホスホン酸、例えばオクチルホスホン酸、カルボン酸、例えばラウリル酸、オレイン酸もしくはステアリン酸、部分的に重合したシロキサン(シリコーン油として公知)、又はそれらの混合物である。

30

【0110】

疎水性物質は、一般に、分離されるべき混合物、少なくとも1つの表面改質物質、及び少なくとも1つの磁気粒子を含む混合物に添加されてよい。他の実施態様において、疎水性物質は、少なくとも1つの磁気粒子に、前記混合物への添加前に添加される。有利には、ケイ素を基礎とする疎水性物質の場合において、少なくとも1つの磁気粒子をもたらず接触前に、適した前駆体と水との一定期間、例えば1秒~72時間の接触からなる、*in situ*で活性剤を生じる中間工程が、追加されてよい。

40

【0111】

本発明による方法の工程(B)の可能な一実施態様において、少なくとも1つの磁気粒子は、分散液中で分離されるべき混合物を含む混合物に添加される。本発明による方法の工程(B)の他の可能な一実施態様において、少なくとも1つの磁気粒子は、あらゆる分散剤なしに分離されるべき混合物を含む混合物に添加される。第一の実施態様が好ましい。

【0112】

少なくとも1つの磁気粒子が分散液中で添加される場合に、少なくとも1つの磁気粒子を完全に溶解しない、一般に全ての分散媒体が使用されてよい。分散に適した分散媒体は

50



、例えば、水、水溶性有機化合物及びそれらの混合物からなる群から選択され、特に有利には水である。使用される同一の分散媒体、有利には水を使用して、分離されるべき混合物を分散することが特に好ましい。

【0113】

本発明によって、磁気粒子を前分散するための分散媒体の量は、一般に、容易に攪拌できる及び／又は運搬できるスラリー又は分散液が得られるように選択されてよい。好ましい一実施態様において、処理されるべき混合物の量は、スラリー又は分散液の合計に対して、10～60質量％である。

【0114】

本発明によって、磁気粒子の分散液は、当業者にすべて公知の方法によって製造される。好ましい一実施態様において、分散されるべき磁気粒子、及び適量の分散媒体又は分散媒体の混合物は、適した反応器中で合され、当業者に公知の装置によって、例えば機械プロペラ攪拌機によって、例えば1～80の温度で、有利には室温で攪拌される。

10

【0115】

本発明による方法の工程(A)と組み合わせられてよい工程(B)において、少なくとも1つの磁気粒子は、少なくとも1つの金属に付着するようになる。磁気粒子と少なくとも1つの金属との付着は、例えば少なくとも1つの金属が、磁気粒子、例えば酸化鉄又はあらゆる他の強磁性化合物と関連する場合に、磁気相互作用により、又は疎水化マグネタイト及び疎水化された少なくとも1つの金属の疎水性相互作用により、又は双方である。

【0116】

一般に、少なくとも1つの磁気粒子と、少なくとも1つの金属を除くスラグに存在する他の成分との間の結合相互作用がなく、その結果これらの成分は、互いに付着しない。従って、少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の付加組成物は、工程(B)後の混合物中でさらに他の成分と共に存在する。

20

【0117】

本発明の方法の工程(B)における接触は、およそ、当業者に全て公知の方法によってもたらされてよい。工程(B)は、バルクで又は分散液中で、有利には懸濁液中で、特に有利には水性懸濁液中で実施されてよい。本発明の方法の一実施態様において、工程(B)は、バルクで、すなわち分散媒体の不在で実施される。

【0118】

例えば、処理されるべき粉碎されたスラグ、少なくとも1つの表面改質物質及び／又は少なくとも1つの磁気粒子は、合されて、あらゆる分散媒体を使用せずに適量で混合される。適した混合装置は、当業者に一般に公知であり、例えばミル、例えばボールミルである。この実施態様において、工程(B)は、工程(A)において使用される装置と同一の装置で実施されてよい。

30

【0119】

さらに好ましい一実施態様において、工程(B)は、分散液中で、有利には懸濁液中で実施される。適した分散媒体は、工程(B)からの混合物が完全に溶解しない全ての分散媒体である。本発明の工程(B)によるスラリー又は分散液を製造するための適した分散媒体は、水、水溶性有機化合物、例えば炭素原子1～4個を有するアルコール、並びにそれらの混合物からなる群から選択され、有利には水である。

40

【0120】

本発明による方法の工程(B)が分散液中で実施される場合に、有利には、それぞれ分散される固体の全体量に対して、1～60質量％、有利には10～45質量％、特に有利には30～40質量％の固体含有率を有する分散液が使用される。

【0121】

本発明の方法の工程(B)は、一般に、1～80、有利には20～40の温度で、特に有利には周囲温度で実施される。

【0122】

少なくとも1つの表面改質物質は、一般に、所望される効果を達成するために十分であ

50

る量で使用され、所望されない他の材料の存在で少なくとも1つの金属を疎水化して、疎水化した貴金属と疎水性マグネタイトとの間の疎水性相互作用を生じる。好ましい一実施態様において、少なくとも1つの表面改質物質は、分離されるべき製錬スラグ5 g / t から分離されるべき製錬スラグ1000 g / t、特に有利には分離されるべき製錬スラグ50 g / t から分離されるべき製錬スラグ200 g / t、さらに有利には分離されるべき製錬スラグ80 g / t から分離されるべき製錬スラグ180 g / t の量で添加される。

【0123】

一般に、少なくとも1つの磁気粒子の量は、当業者によって、有利には少なくとも1つの第一の材料の全体量が、少なくとも1つの磁気粒子と凝集することによって分離される方法で決定される。本発明による方法の好ましい一実施態様において、少なくとも1つの磁気粒子は、それぞれの場合において分離されるべきスラグに関して、0.001 ~ 6 質量%、有利には0.05 ~ 4.5 質量%、特に有利には0.1 ~ 3 質量%の量で添加される。

10

【0124】

従って、本発明は、有利には、前記の方法に関し、その際少なくとも1つの磁気粒子は、分離されるべきスラグに関して、0.1 ~ 3 質量%の量で添加される。

【0125】

有利に使用される少なくとも1つの磁気粒子のこの特定の量に関連する明白な効果は、本発明による方法の工程(D)の後に得られる凝集物が、有利には、直接、さらなる処理工程、例えば製錬方法に移されてよいことである。

20

【0126】

本発明による方法の工程(A)又は工程(B)の後に、スラグのさらなる成分、並びに少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の凝集物を含む混合物が得られ、その際少なくとも1つの表面改質物質は、少なくとも1つの金属と少なくとも1つの磁気粒子との間に、場合により水性分散液中で、少なくとも部分的に位置する。

【0127】

工程(C)：

任意の工程(C)は、少なくとも1つの分散剤を工程(A)又は(B)において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得ることを含む。

【0128】

一実施態様において、工程(A)及び工程(B)がバルクで実施される場合に、工程(A)又は(B)の後で得られた混合物は、スラグのさらなる成分、並びに少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の粒子もしくは凝集物を含み、その際一実施態様において、少なくとも1つの表面改質物質は、少なくとも1つの金属と少なくとも1つの磁気粒子との間に位置する。工程(A)及び(B)がバルクで実施されるこの場合において、本発明の方法の工程(C)が有利には実施され、すなわち少なくとも1つの適した分散媒体が、工程(B)において得られた混合物に添加されて、適した濃度を有する分散液を得る。

30

【0129】

本発明の方法の工程(A)及び/又は(B)が分散液中で実施される本発明による第二の可能な及び好ましい実施態様において、工程(C)は実施されない。しかしながら、この実施態様においても、工程(C)を実施することができ、すなわち他の分散媒体を添加して、低い濃度を有する分散液を得る。

40

【0130】

適した分散媒体は、工程(A)及び(B)に関して前記で挙げられた全ての分散媒体である。特に好ましい一実施態様において、工程(A)及び(B)における分散媒体は水である。本発明による方法の工程(C)において添加される特に好ましい分散媒体は水であり、場合により、工程(A)に関して挙げられた少なくとも1つの極性有機溶剤と混合される。

【0131】

50

従って、工程（Ｃ）は、工程（Ａ）及び（Ｂ）からのバルクで存在する混合物を分散液に変換し、又は既に工程（Ａ）及び／又は（Ｂ）からの分散液中に存在する混合物を、分散媒体の添加によって低濃度の分散液に変換することを含む。

【０１３２】

本発明によって、工程（Ａ）及び／又は（Ｂ）において添加される分散媒体の量は、一般に、容易に攪拌できる及び／又は運搬できる分散液が得られるように選択されてよい。

【０１３３】

好ましい一実施態様において、本発明による方法の工程（Ｃ）において添加される分散媒体の量は、それぞれ分散される固体の全体量に対して、１～８０質量％、有利には１０～４５質量％、特に３０～４０質量％の固体含有率を有する分散液を得るために決定される。

10

【０１３４】

本発明の工程（Ｃ）における分散媒体の添加は、本発明によって、当業者に公知の全ての方法によって実施されてよい。

【０１３５】

工程（Ｄ）：

本発明の方法の工程（Ｄ）は、工程（Ａ）の混合物から粒子を、又は工程（Ｂ）又は（Ｃ）の混合物から凝集物を、磁場の適用によって分離することを含む。

【０１３６】

本発明による方法の一実施態様において、工程（Ｄ）は、工程（Ａ）又は（Ａ１）の混合物からそれぞれ磁場の適用によって粒子を分離することを含む。この実施態様において、処理されるべきスラグは、処理されるべき少なくとも１つの金属及び磁気物質、例えば鉄含有酸化物を含む。前記成分は、特に工程（Ａ）又は（Ａ１）の後にそれぞれ粒子で存在する。

20

【０１３７】

本発明による方法の第二の実施態様において、工程（Ｄ）は、工程（Ｂ）又は（Ｃ）の混合物から磁場の適用によって凝集物を分離することを含む。この実施態様において、工程（Ａ）の後に得られた粉碎されたスラグは、さらに、本発明による工程（Ｂ）において処理されて、磁気凝集物を得る。

【０１３８】

一般に、工程（Ｄ）は、分散液から磁気粒子を分離するために適している任意の磁気装置、例えばドラム分離器、高密度又は低密度時期分離器、連続ベルト型分離器等で実施されてよい。

30

【０１３９】

工程（Ｄ）は、適した実施態様において、工程（Ｄ）の混合物が存在する反応器中に永久磁石を導入することによって実施される。好ましい一実施態様において、非磁気材料から構成される導流壁、例えば分離器の壁が、永久磁石と処理されるべき混合物との間に存在する。好ましい一実施態様において、工程（Ｄ）は、少なくとも部分的に、内部で永久磁石で覆われた反応器中で導入される。これらの永久磁石は、機械的に調整されてよい。他の実施態様によって、工程（Ａ）、（Ａ１）、（Ｂ）又は（Ｃ）において得られた混合物の添加は、機械的に調整される。

40

【０１４０】

好ましい一実施態様において、磁気分離装置は、分散剤、例えば水で分離する間に、磁気選鉱物を洗浄することを可能にする。この洗浄は、有利には、磁気選鉱物から不活性材料を除去させて、高品質の貴重品を導く。

【０１４１】

好ましい一実施態様において、工程（Ｄ）は、連続的に又は半連続的に実施され、その際有利には処理されるべき混合物は、有利には分散液中で分離器を流れる。処理されるべき分散液の流速は、一般に、分離された磁気凝集物の有利な収率を得るために調整される。好ましい一実施態様において、処理されるべき分散液の流速は、１０ｍｍ／秒～１００

50

0 mm / 秒である。

【0142】

工程(D)によって処理された分散液のpH値は、一般に、中性又は弱塩基性であり、pH値は約6～8である。好ましい一実施態様において、工程(A)又は(B)において得られる分散液のpH値の調整は必要ない。

【0143】

本発明の方法の工程(D)は、あらゆる適した温度、例えば10～60、有利には周囲温度で実施される。

【0144】

連続又は半連続方法において、混合物は、有利には、乱流によって混合され、かつ有利にはさらに攪拌されない。

【0145】

磁気凝集物は、磁気表面及び/又は磁気分離が本発明によって、当業者に公知の全ての方法によって実施される装置から分離されうる。

【0146】

好ましい一実施態様において、磁気凝集物は、適した分散媒体でのフラッシングによって除去される。適した分散媒体は前記で記載されている。好ましい一実施態様において、水は、分離された磁気凝集物を洗い流すために使用される。

【0147】

分離される磁気凝集物は、後で、当業者に公知の方法によって、脱水及び/又は乾燥されてよい。磁気凝集物は、適した固体含有率、特に含水率が、有利には30質量%未満に達するまで脱水される。

【0148】

本発明による方法は、工程(A)～(D)を含み、その際少なくとも1つの磁気粒子及び少なくとも1つの金属を含む粒子又は凝集物が得られる。特に好ましい一実施態様において、これらの粒子又は凝集物は、直接処理に適しており、少なくとも1つの金属を純粋な形で得る。

【0149】

本発明は、さらに、工程(D)の後に、次の工程(E)：  
(E)さらに、製錬、抽出及び/又は湿式化学精製によって工程(D)からの粒子又は凝集物を処理する工程  
を実施する、本発明による方法に関する。

【0150】

工程(D)において得られる磁気粒子又は凝集物は、有利には、少なくとも1つの貴金属である少なくとも1つの金属に加えて磁気物質又は磁気粒子を含む鉄を含む。鉄が、少なくとも1つの金属を純粋な形で得るための溶融方法及び/又は製錬方法のために実質的に必要であるために、本発明による方法の工程(D)において得られる粒子又は凝集物は、製錬方法及び/又は溶融方法において直接処理されてよい。

【0151】

貴金属が、鉄含有磁気粒子との組合せで第一の材料として使用される場合において、他の鉄含有化合物のさらなる添加を必要としない。代わりに、貴金属で導かれる磁気酸化鉄粒子は、酸化鉄の代わりに供給される炉に添加され、そうでなければ前記方法に添加される。

【0152】

本発明は、さらに、工程(D)の後に、次の工程(F)：  
(F)工程(D)からの凝集物を開裂し、及び適宜、製錬、抽出及び/又は湿式化学精製による、少なくとも1つの金属を処理する工程  
を実施する、本発明による方法に関する。

【0153】

本発明による方法の任意の工程(F)は、有利には、凝集物が少なくとも1つの金属と

10

20

30

40

50

少なくとも１つの磁気粒子との間の疎水性相互作用によって工程（Ｂ）において形成される場合に、導入される。従って、これらの凝集物は、製錬、溶融及び／又は精製によってさらに処理されてよい少なくとも１つの金属を得るために開裂される必要がある。

【０１５４】

凝集物の開裂は、有利には、破壊的な又は非破壊的な方法で、有利には非破壊的な方法で、すなわち分散液に存在する個々の成分が化学的に変換しない方法で実施される。

【０１５５】

開裂は、有利には、少なくとも１つの金属磁気粒子が再利用できる形で回収されうる方法で、追加の生成物を開裂するために適している、当業者に公知の全ての方法によって実施されてよい。

10

【０１５６】

好ましい一実施態様において、本発明による開裂は、有機溶剤、塩基性化合物、酸性化合物、酸化剤、還元剤、表面活性化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される物質で、追加の生成物を処理することによって作用される。好ましい一実施態様において、開裂は、臨界ミセル濃度の範囲の濃度を有する生分解性界面活性剤の使用によって生じる。

【０１５７】

任意の製錬、溶融及び／又は精製は、工程（Ｆ）、及び当業者に公知である方法によって実施される。好ましい一実施態様において、製錬、抽出及び／又は精製は、工程（Ｆ）において実施される。

20

【０１５８】

特に、第一の一実施態様（変法１）において、本発明は、有利には、少なくとも次の工程：

- （Ａ）スラグを粉砕して粒子を得る工程、
- （Ｃ）適宜、少なくとも１つの分散剤を前記（Ａ）において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程、及び
- （Ｄ）磁場の適用によって工程（Ａ）又は（Ｃ）の混合物から粒子を分離する工程を含む、本発明による方法に関する。

【０１５９】

方法工程（Ａ）、場合により（Ｃ）及び（Ｄ）を含む本発明による方法のこの好ましい第一の実施態様は、有利には、ゆっくりな冷却によって得られ、還元条件下で生じるスラグが分離されるべきである場合に導入される。

30

【０１６０】

特に、第二の一実施態様（変法２）において、本発明は、有利には、少なくとも次の工程：

- （Ａ）スラグを粉砕して粒子を得る工程、
- （Ａ１）少なくとも１つの分散剤を前記（Ａ）において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程、
- （Ｂ）工程（Ａ）の粉砕されたスラグと少なくとも１つの磁気粒子とを、適宜少なくとも１つの分散剤の存在で接触して、少なくとも１つの金属及び少なくとも１つの磁気粒子を磁気相互作用による凝集物の形成をもたらす工程、
- （Ｄ）磁場の適用によって工程（Ｂ）又は（Ｃ）の混合物から凝集物を分離する工程を含む、本発明による方法に関する。

40

【０１６１】

方法工程（Ａ）、（Ａ１）、（Ｂ）及び（Ｄ）を含む本発明による方法のこの好ましい第二の実施態様は、有利には、還元条件下で生じた急速に冷却（急冷）されたスラグによって得られるスラグが、分離されるべきである場合に導入される。

【０１６２】

特に、第三の実施態様（変法３）において、本発明は、有利には、少なくとも次の工程（Ａ）スラグを粉砕して粒子を得る工程、

50

(B) 適宜、工程(A)の粉碎したスラグと少なくとも1つの磁気粒子及び/又は少なくとも1つの表面改質物質とを、適宜少なくとも1つの分散剤の存在で接触して、磁気及び/又は疎水性相互作用によって少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の凝集物の形成をもたらす工程、

(C) 適宜、少なくとも1つの分散剤を工程(A)又は(B)において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程、並びに

(D) 工程(A)の混合物からの粒子又は工程(A)、(B)もしくは(C)の混合物からの凝集物を、磁場の適用によって分離する工程を含む、本発明による方法に関する。

【0163】

方法工程(A)、(B)場合により(C)及び(D)を含む本発明による方法のこの好ましい第三の実施態様は、有利には、還元条件下で生じた急速に冷却(急冷)されたスラグによって得られるスラグが、分離されるべきである場合に導入される。

【0164】

本発明は、さらに、スラグの分離のための、特に少なくとも1つの金属のスラグからの分離のための少なくとも1つの磁気粒子の使用に関する。

【0165】

特に、本発明は、少なくとも1つの磁気粒子が、鉄又は酸化鉄を含む、本発明による使用に関する。

【0166】

スラグ、スラグに存在する成分、分離されるべき金属、及び他の条件の一般の実施態様及び好ましい実施態様は、本発明による方法に関して前記で記載される。

【0167】

実施例

PGMは、Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Hg、Rh、Ru、特にAu、Pt、Pd、Rh、さらに好ましくはPt、Pd、Rhである貴金属の略語である。

【0168】

実施例1:

実施例1を、既に疎水化されたマグネタイトを使用して実施し、表面改質物質を添加して、貴重品、例えばPd、Pt及びRhである少なくとも1つの金属を疎水化する。

【0169】

27質量%のSiO<sub>2</sub>、26質量%のCaO、34質量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4質量%のMgO、3質量%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、3質量%のZrO<sub>2</sub>、2質量%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1質量%のCeO<sub>2</sub>、1質量%未満のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、17ppmのPt、12ppmのPt及び2.5ppmのRhの組成を有する300gの電気炉スラグを、60分間、ボールミル中で、300mlの水及び500gのジルコニアボール(1.7~2.2mmのサイズ)の存在で、粉碎する。その材料を、粉碎後に100µmのふるいによってふるい分けする。細かい破片(100µm未満の粒径)を、さらに5分間、100g/tのオクチルキサンタンで、及び2g/100gの疎水性マグネタイト(E 8707 H、Lanxess)で処理する。そのスラリーを、20質量%の固体含有率まで水で混合し、そして高強度フィルターを介してポンプで吸い出し、そして磁気化合物を磁氣的に除去する。

【0170】

分離後に、2.66gの磁気濃縮物を、630ppmのPt、520ppmのPd及び95ppmのRhの濃度で製造し、収率を、Pt:95.6%、Pd:78.0%、Rh:<99%で算出した。

【0171】

実施例2:

実施例2を、疎水化されていないマグネタイトを使用して実施し、表面改質物質を添加せずに、貴重品、例えばPd、Pt及びRhである少なくとも1つの金属を分離する。

【0172】

10

20

30

40

50

27質量%の $\text{SiO}_2$ 、26質量%の $\text{CaO}$ 、34質量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4質量%の $\text{MgO}$ 、3質量%の $\text{P}_2\text{O}_5$ 、3質量%の $\text{ZrO}_2$ 、2質量%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、1質量%の $\text{CeO}_2$ 、1質量%未満の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、17ppmのPt、12ppmのPt及び2.5ppmのRhの組成を有する100gの電気炉スラグを、60分間、ボールミル中で、300mlの水及び500gのジルコニアボール(1.7~2.2mmのサイズ)の存在で、粉碎する。その材料を、粉碎後に100 $\mu\text{m}$ のふるいによってふるい分けする。細かい破片(100 $\mu\text{m}$ 未満の粒径)を、1g/100gの非疎水性マグネタイト(E8706、Lanxess)で処理する。そのスラリーを、20質量%の固体含有率まで水で混合し、そして磁気化合物を磁氣的に除去する。

【0173】

10

分離後に、1.67gの磁気濃縮物を、303ppmのPt、394.5ppmのPd及び76ppmのRhの濃度で製造し、収率を、Pt:48.4%、Pd:40.3%、Rh:48.4%で算出した。

【0174】

実施例3:

実施例3による方法を、追加のマグネタイトも、追加の表面改質物質も使用せずに実施する。

【0175】

27質量%の $\text{SiO}_2$ 、26質量%の $\text{CaO}$ 、34質量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4質量%の $\text{MgO}$ 、3質量%の $\text{P}_2\text{O}_5$ 、3質量%の $\text{ZrO}_2$ 、2質量%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、1質量%の $\text{CeO}_2$ 、1質量%未満の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、17ppmのPt、12ppmのPt及び2.5ppmのRhの組成を有する100gの電気炉スラグを、60分間、ボールミル中で、300mlの水及び500gのジルコニアボール(1.7~2.2mmのサイズ)の存在で、粉碎する。その材料を、粉碎後に100 $\mu\text{m}$ のふるいによってふるい分けする。その細かい破片(100 $\mu\text{m}$ 未満の粒径)を、20質量%の固体含有率まで水で混合し、そして磁気化合物を磁氣的に除去する。

20

【0176】

分離後に、1.67gの磁気濃縮物を、1880ppmのPt、2270ppmのPd及び390ppmのRhの濃度で製造し、収率を、Pt:14%、Pd:18%、Rh:17%で算出した。

30

【0177】

実施例4:

実施例3による方法を、追加のマグネタイトも、追加の表面改質も使用せずに実施する。

【0178】

300gの電気炉スラグを使用する。この電気炉スラグは、30~40%の $\text{SiO}_2$ 、30~40%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び/又は他の金属酸化物を含む。このスラグは、5%未満の硫化物を含む。このスラグは、5%未満の硫化物を含む。さらに、1.1%のFe及び0.1%のNiが存在し、及び22ppmのPt、22ppmのPd、5ppmのRh及び0.15ppmのAu、Pt、Pd、Rh及びAuを、貴金属(PGM)としてまとめる。

40

【0179】

スラグを、攪拌されたボールミルで、 $d_{80} = 130\mu\text{m}$ まで粉碎し、水で懸濁する(水中で20%の固体)。そのスラリーを、特に、細かい粒子及び非常に弱い磁気粒子を分離することができる磁気分離装置で処理する。分離後に、61~64%のPGMを、58oz/tの程度で磁気破片中で回収することができる。

【0180】

実施例5:

実施例3による方法を、追加のマグネタイトも、追加の表面改質も使用せずに実施する。

【0181】

50

300 gの電気炉スラグを使用する。この電気炉スラグは、30～40%の $\text{SiO}_2$ 、30～40%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び/又は他の金属酸化物を含む。このスラグは、5%未満の硫化合物を含む。さらに、1.1%のFe及び0.1%のNiが存在し、及び22 ppmのPt、22 ppmのPd、5 ppmのRh及び0.15 ppmのAu、Pt、Pd、Rh及びAuを、貴金属(PGM)としてまとめる。

#### 【0182】

スラグを、撹拌されたボールミルで、 $d_{80} = 9 \mu\text{m}$ まで粉碎し、水で懸濁する(水中で20%の固体)。そのスラリーを、特に、細かい粒子及び非常に弱い磁気粒子を分離することができる磁気分離装置で処理する。分離後に、68～72%のPGMを、144 oz/tの程度で磁気破片中で回収することができる。

10

#### 【0183】

実施例6:

実施例6を、疎水化されたマグネタイト及び表面改質物質を使用して実施し、貴重品、例えばPd、Pt及びRhである少なくとも1つの金属を分離する。

#### 【0184】

300 gの電気炉スラグを使用する。この電気炉スラグは、30～40%の $\text{SiO}_2$ 、30～40%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び/又は他の金属酸化物を含む。このスラグは、5%未満の硫化合物を含む。さらに、1.1%のFe及び0.1%のNiが存在し、及び22 ppmのPt、22 ppmのPd、5 ppmのRh及び0.15 ppmのAu、Pt、Pd、Rh及びAuを、貴金属(PGM)としてまとめる。

20

#### 【0185】

スラグを、撹拌されたボールミルで、 $d_{80} = 9 \mu\text{m}$ まで粉碎し、水で懸濁する(水中で20%の固体)。さらにスラグ100 gごとに0.5 gの疎水化マグネタイトを添加し、(E 8707、Lanxess)、100 g/tのアミルキサンタン(99%、Aldrich)を添加する。十分な切断エネルギーを導入して、疎水性マグネタイト、及び表面改質物質、及びPGMを含む粒子を合する。その後、そのスラリーを、特に、細かい粒子及び非常に弱い磁気粒子を分離することができる磁気分離装置で処理する。分離後に、77～82%のPGMを、60 oz/tの程度で磁気破片中で回収することができる。

#### 【0186】

実施例7: 急冷スラグを有するスラグの純粋な磁気分離(本発明による方法の工程A + C + D)

30

スラグは、28%の $\text{SiO}_2$ 、26%のCaO、35%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4%のMgO、3%の $\text{P}_2\text{O}_5$ 、3%の $\text{ZrO}_2$ 、2%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (又は他のFe-O種、例えば $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、1%の $\text{CeO}_2$ 、12 ppmのPt、17 ppmのPd、2.5 ppmのRhの組成を有する。このスラグを、急冷させ、これは、ホットスラグを水を有するコンクリート容器中に導入させることを意味する。300 gのこの材料を、300 mlの水及び500 gのジルコニアボール(1.7～2.2 mmのサイズ)の存在でボールミル中で粉碎する。その材料を、粉碎後に100  $\mu\text{m}$ のふるいによってふるい分けする。細かい破片( $d_{80} = 9 \mu\text{m}$ )を、工程A(すでに記載されているように粉碎する工程)、C(分散剤、この場合水を、15質量%の固体含有率まで添加する工程)、及びD(磁気分離工程)のみで記載された方法の実施態様によって処理する。

40

#### 【0187】

36%のPt、56%のPd及び12%のRhを、1577 ppmのPGMの全体の程度で磁氣的に回収させる。

#### 【0188】

実施例8: 急冷スラグを有するスラグの補助磁気分離(本発明による方法の工程A + A1 + BC + D)

スラグは、28%の $\text{SiO}_2$ 、26%のCaO、35%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4%のMgO、3%の $\text{P}_2\text{O}_5$ 、3%の $\text{ZrO}_2$ 、2%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (又は他のFe-O種、例えば $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、1%の $\text{CeO}_2$ 、12 ppmのPt、17 ppmのPd、2.5 ppmのRhの組成を

50



有する。

【0189】

このスラグを、急冷させ、これは、ホットスラグを水を有するコンクリート容器中に導入させることを意味する。

【0190】

300 gのこの材料を、300 mlの水及び500 gのジルコニアボール(1.7~2.2 mmのサイズ)の存在でボールミル中で粉砕する。その材料を、粉砕後に100  $\mu$ mのふるいによってふるい分けする。細かい破片( $d_{80} = 9 \mu$ m)を、工程A(すでに記載されているように粉砕する工程)、A1(分散剤、この場合水を、15質量%の固体含有率まで添加する工程)、工程B(表面改質していないマグネタイト、この場合3 g/100 g E 8706 (Lanxess)を添加する工程)、及びD(磁気分離工程)のみで記載された方法の実施態様によって処理する。表面改質していないマグネタイトの添加を、ミル(攪拌ボールミル、ボールミル、vertiミル等)の中で、又はt-チューブで、又は良好な混合及びいくつかの剪断の入力を確実にする他の可能な装置で行うことができる。

10

【0191】

44%のPt、63%のPd及び69%のRhを、330 ppmのPGMの全体の程度で磁氣的に回収させる。表面改質していないマグネタイトは、PGMを含有する濃縮物から除去されず、品質の低下をもたらす。

【0192】

実施例9：急冷スラグを有するスラグの補助磁気分離(本発明による方法の工程A + A1 + B + D)

スラグは、28%のSiO<sub>2</sub>、26%のCaO、35%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4%のMgO、3%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、3%のZrO<sub>2</sub>、2%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(又は他のFe-O種、例えばFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、1%のCeO<sub>2</sub>、12 ppmのPt、17 ppmのPd、2.5 ppmのRhの組成を有する。

20

【0193】

このスラグを、急冷させ、これは、ホットスラグを水を有するコンクリート容器中に導入させることを意味する。

【0194】

300 gのこの材料を、300 mlの水及び500 gのジルコニアボール(1.7~2.2 mmのサイズ)の存在でボールミル中で粉砕する。その材料を、粉砕後に100  $\mu$ mのふるいによってふるい分けする。細かい破片( $d_{80} = 9 \mu$ m)を、工程A(すでに記載されているように粉砕する工程)、A1(分散剤、この場合水を、15質量%の固体含有率まで添加する工程)、工程B(木商品を所望されない他の酸化物、この場合650 g/tのC<sub>8</sub>-キサンテート(BASF R & D 試料)及び疎水性マグネタイト(E 8707 H、シリコン油で疎水化されたマグネタイト、Lanxess)、100 gのスラグごとに3 gの疎水性マグネタイトの存在で貴重品を選択的に疎水化する捕集剤を添加する工程)、及びD(磁気分離工程)のみで記載された方法の実施態様によって処理する。捕集剤及び疎水性マグネタイトの添加を、ミル(攪拌ボールミル、ボールミル、vertiミル等)の中で、又はt-チューブで、又は良好な混合及びいくつかの剪断の入力を確実にする他の可能な装置で行うことができる。疎水性マグネタイトの最適な分散のために、0.01%のLutensol XL 80を界面活性剤として添加した。

30

40

【0195】

83%のPt、88%のPd及び88%のRhを、1362 ppmのPGMの全体の程度で磁氣的に回収させる。マグネタイトは、PGMを含有する濃縮物から除去されず、品質の低下をもたらす。しかしながら、マグネタイトを、磁気分離工程の後に洗い流すことによって洗浄して、品質を向上できる。

【0196】

実施例10：ゆっくりと冷却したスラグを有するスラグの磁気分離(本発明による方法

50

の工程 A + C + D )

スラグは、28%の $\text{SiO}_2$ 、26%の $\text{CaO}$ 、35%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4%の $\text{MgO}$ 、3%の $\text{P}_2\text{O}_5$ 、3%の $\text{ZrO}_2$ 、2%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (又は他の $\text{Fe}-\text{O}$ 種、例えば $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、1%の $\text{CeO}_2$ 、12ppmのPt、17ppmのPd、2.5ppmのRhの組成を有する。

【0197】

そのスラグを、スラグを数日RTに曝すことによってRTまでゆっくりと冷却させた。

【0198】

300gのこの材料を、300mlの水及び500gのジルコニアボール(10mmのサイズ)の存在でボールミル中で粉砕する。その材料を、粉砕後に100 $\mu\text{m}$ のふるいによってふるい分けする。細かい破片( $d_{90} = 9\mu\text{m}$ )を、工程A(すでに記載されているように粉砕する工程)、C(分散剤、この場合水を、15質量%の固体含有率まで添加する工程)、及びD(磁気分離工程)のみで記載された方法の実施態様によって処理する。78%のPt、77%のPd及び79%のRhを、2333ppmのPGMの全体の程度で磁氣的に回収させる。

10

【0199】

実施例11: ゆっくりと冷却したスラグを有するスラグの補助磁気分離(本発明による方法の工程A + A1 + B + D)

300gのこの材料を、300mlの水及び500gのジルコニアボール(1.7~2.2mmのサイズ)の存在でボールミル中で粉砕する。その材料を、粉砕後に100 $\mu\text{m}$ のふるいによってふるい分けする。細かい破片( $d_{90} = 9\mu\text{m}$ )を、工程A(すでに記載されているように粉砕する工程)、A1(分散剤、この場合水を、15質量%の固体含有率まで添加する工程)、工程B(本商品所望されない他の酸化物、この場合100g/tの $\text{C}_8$ -キサンテート(BASF R & D 試料)及び疎水性マグネタイト(E8707H、シリコン油で疎水化されたマグネタイト、Lanxess)、100gのスラグごとに1gの疎水性マグネタイトの存在で貴重品を選択的に疎水化する捕集剤を添加する工程)、及びD(磁気分離工程)のみで記載された方法の実施態様によって処理する。捕集剤及び疎水性マグネタイトの添加を、ミル(攪拌ボールミル、ボールミル、vertiミル等)の中で、又はt-チューブで、又は良好な混合及びいくつかの剪断の入力を確実にする他の可能な装置で行うことができる。疎水性マグネタイトの最適な分散のために、0.01%のLutensol XL 80を界面活性剤として添加した。

20

30

【0200】

83%のPt、83%のPd及び86%のRhを、1506ppmのPGMの全体の程度で磁氣的に回収させる。マグネタイトは、PGMを含有する濃縮物から除去されず、品質の低下をもたらす。しかしながら、マグネタイトを、磁気分離工程の後に洗い流すことによって洗浄して、品質を向上できる。

【手続補正書】

【提出日】平成25年2月7日(2013.2.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも次の工程:

(A) スラグを粉砕して粒子を得る工程、

(B) 工程(A)の研磨したスラグと少なくとも1つの磁気粒子及び適宜少なくとも1つの表面改質物質とを、適宜少なくとも1つの分散剤の存在で接触させて、磁気及び/又は疎水性相互作用によって少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの磁気粒子の凝集物の

形成をもたらす工程、

(C)適宜、少なくとも1つの分散剤を工程(A)又は(B)において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程、並びに

(D)磁場の適用によって工程(B)又は(C)の混合物から凝集物を分離する工程を含む、少なくとも1つの金属及び他の成分を含むスラグから、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Mo、Ni、Mn、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの金属を分離するための方法。

【請求項2】

前記工程(D)の後に、次の工程(E)：

(E)さらに、製錬、抽出及び/又は湿式化学精製によって工程(D)からの凝集物を処理する工程

を実施する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記工程(D)の後に、次の工程(F)：

(F)工程(D)からの凝集物を開裂し、そして適宜、製錬、抽出及び/又は湿式化学精製によって少なくとも1つの金属を処理する工程

を実施する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記工程(A)中に導入されるスラグが、人工的に製造されたスラグである、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記スラグが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、それらの複合酸化物マトリックス及び混合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記少なくとも1つの磁気粒子を、工程(B)において、分離されるべきスラグに関して0.1～3質量%の量で添加する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記少なくとも1つの金属が、分離されるべきスラグの0.01～1000g/tの量でスラグ中に存在する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記少なくとも1つの磁気粒子が、鉄含有化合物である、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記工程(A)の後に

(A1)少なくとも1つの分散剤を、工程(A)において得られた混合物に添加して、適した濃度を有する分散液を得る工程

を含む工程(A1)を実施する、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

スラグの分離のための少なくとも1つの磁気粒子の使用。

【請求項11】

前記少なくとも1つの磁気粒子が、鉄又は酸化鉄を含む、請求項10に記載の使用。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/071244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B03C1/01  
ADD.

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)  
B03C

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

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

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 083 581 A (FISONS LTD) 13 September 1967 (1967-09-13) page 1, line 34 - line 64 page 2, line 60 - line 81 -----	1-10
X	US 3 754 713 A (ZANDER H ET AL) 28 August 1973 (1973-08-28) column 3, line 17 - line 55 -----	1-10
X	DE 392 182 C (FRIED KRUPP AKT GES GRUSONWERK) 17 March 1924 (1924-03-17) page 1, line 32 - page 2, line 3 -----	1-10
X	EP 1 805 329 A2 (RECCO B V [NL]; REUKEMA NON FERRO SCHEIDING B [NL]; SEPARATION SYSTEM) 11 July 2007 (2007-07-11) paragraph [0011] - paragraph [0024] -----	1-10
	-/--	

☒ 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 document 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

20 March 2012

Date of mailing of the international search report

28/03/2012

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Menck, Anja

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/071244

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/100180 A1 (BASF SE [DE]; DOMKE IMME [DE]; HIBST HARTMUT [DE]; MICHAILOVSKI ALEXEJ) 10 September 2010 (2010-09-10) page 1, line 5 - line 11 page 11, line 6 - page 12, line 5 -----	1-12
X	WO 2010/007157 A1 (BASF SE [DE]; DOMKE IMME [DE]; MICHAILOVSKI ALEXEJ [DE]; MRONGA NORBER) 21 January 2010 (2010-01-21) page 3, line 39 - page 6, line 7 page 9, line 5 - page 10, line 35 -----	1-12
X	EP 2 090 367 A1 (SIEMENS AG [DE]) 19 August 2009 (2009-08-19) paragraph [0042] - paragraph [0070] -----	1-12
A	US 4 834 898 A (HWANG JIANN-YANG [US]) 30 May 1989 (1989-05-30) figure (not numbered) -----	1-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/071244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1083581	A	13-09-1967	AT 262340 B 10-06-1968 BE 660249 A 25-08-1965 DE 1508171 A1 23-10-1969 FR 1455828 A 05-01-1967 GB 1083581 A 13-09-1967 JP 50003725 B 08-02-1975 SE 307776 B 20-01-1969
US 3754713	A	28-08-1973	AR 204684 A1 27-02-1976 BE 764902 A1 27-09-1971 CA 926367 A1 15-05-1973 DE 2015073 A1 07-10-1971 FR 2087874 A5 31-12-1971 GB 1352784 A 08-05-1974 NL 7104129 A 30-09-1971 US 3754713 A 28-08-1973 ZA 7101785 A 29-12-1971
DE 392182	C	17-03-1924	NONE
EP 1805329	A2	11-07-2007	AT 409239 T 15-10-2008 EP 1805329 A2 11-07-2007 NL 1026956 C2 06-03-2006 WO 2006041281 A2 20-04-2006
WO 2010100180	A1	10-09-2010	AR 076077 A1 18-05-2011 AU 2010220284 A1 08-09-2011 CA 2752881 A1 10-09-2010 CN 102341179 A 01-02-2012 EP 2403649 A1 11-01-2012 US 2011309003 A1 22-12-2011 WO 2010100180 A1 10-09-2010
WO 2010007157	A1	21-01-2010	AU 2009272672 A1 21-01-2010 EP 2313200 A1 27-04-2011 PE 05282011 A1 11-08-2011 US 2011120919 A1 26-05-2011 WO 2010007157 A1 21-01-2010
EP 2090367	A1	19-08-2009	AU 2009214166 A1 20-08-2009 CA 2715532 A1 20-08-2009 EP 2090367 A1 19-08-2009 EP 2242584 A2 27-10-2010 PE 00362010 A1 20-02-2010 US 2011000826 A1 06-01-2011 WO 2009101070 A2 20-08-2009
US 4834898	A	30-05-1989	CA 1321874 C 07-09-1993 JP 2227149 A 10-09-1990 US 4834898 A 30-05-1989 US 4906382 A 06-03-1990

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 イメ ドムケ

アメリカ合衆国 ニュージャージー ジャージーシティ ワシントンストリート 1 5 5

(72)発明者 ヴォルフガング ローデ

ドイツ連邦共和国 シュパイアー フリッツ・オーバー・シュトラッセ 2 1

(72)発明者 ラインホルト リーガー

ドイツ連邦共和国 ムターシュタット カール・マルクス シュトラッセ 1 3

(72)発明者 アレクセイ ミハイロフスキー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン オットー・ディル・シュトラッセ 1 6

(72)発明者 デニス レッシュ

ドイツ連邦共和国 アルトリープ アウグスト・クロワッサン・シュトラッセ 2 3

(72)発明者 シュテファン ドイアーライン

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン バイアンシュトラッセ 3 4

(72)発明者 イゴール シシュコフ

ドイツ連邦共和国 マンハイム ソフィエンシュトラッセ 1 8

(72)発明者 デイヴィッド エフ． ブラックウッド

アメリカ合衆国 ニュージャージー ロングヴァリー ミドルズワースファームロード 4

(72)発明者 ヘンリーク ユーニッケ

アメリカ合衆国 ニュージャージー ジャージーシティ ワシントンストリート 1 5 5

(72)発明者 フランク ボズィック

アメリカ合衆国 ニュージャージー クランベリー リートクドライブ 3 2

F ターム(参考) 4D004 AA43 BA05 CA04 CA07 CA09 CA10 CA15 CA34 CA40 CB13

CB44 CC03 CC11 CC15 DA03 DA10

4K001 AA01 AA04 AA09 AA10 AA14 AA17 AA19 AA20 AA24 AA26

AA28 AA30 AA41 BA12 CA01 CA04 DA00 DB00