

(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  
2024年8月22日(22.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/172017 A1

(51) 国際特許分類:

*B03D 1/012* (2006.01) *B03D 101/02* (2006.01)  
*C22B 15/00* (2006.01) *B03D 103/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/004785

(22) 国際出願日: 2024年2月13日(13.02.2024)

(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 2023-021779 2023年2月15日(15.02.2023) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社  
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP). 独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構 (JAPAN ORGANIZATION FOR METALS AND ENERGY SECURITY) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 牧口 孝祐 (MAKIGUCHI Kosuke); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 星野 寛明, 外 (HOSHINO Hiroaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

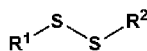
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLOTATION AGENT, AND METHOD FOR COLLECTING ARSENIC-FREE COPPER MINERAL

(54) 発明の名称: 浮選剤およびヒ素非含有銅鉱物の回収方法



(1)

(57) Abstract: Provided is a flotation agent that comprises a collection agent represented by formula (1) and is used for selectively collecting an arsenic-free copper mineral from a mixture containing an arsenic-containing copper mineral and the arsenic-free copper mineral. (In formula (1), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently represent a linear or branched alkyl group which has 1 to 16 carbon atoms and may have a cyclic structure.)

(57) 要約: ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物からヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収するために用いられる、下記式(1)で表される捕収剤を含む浮選剤。(前記式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、環状構造を有していてもよい、炭素数1以上16以下の直鎖状または分岐状のアルキル基である。)



WO 2024/172017 A1

## 明 細 書

発明の名称：浮選剤およびヒ素非含有銅鉱物の回収方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、浮選剤およびヒ素非含有銅鉱物の回収方法に関する。

### 背景技術

[0002] 我が国では、いわゆる鉱山国である外国（例えば、チリ、ペルーなどの南米各国）から銅精鉱を輸入して、国内で製錬して銅地金を生産している。海外で採掘された銅鉱石には、一般に、ヒ素を含有する銅鉱物（以下、単にヒ素含有銅鉱物ともいう）とヒ素を含有しない銅鉱物（以下、単にヒ素非含有銅鉱物ともいう）が含まれているが、近年では、銅精鉱中のヒ素の含有量が増加傾向にある。

[0003] 銅精鉱に含まれるヒ素は、製錬の過程でスラグや煙灰などに分配され、それらは製錬所で安定的な形態に固定して処理されるものの、ヒ素の含有量増加に起因した処理費用の上昇や製錬所内外の保管場所などの問題が懸念されている。このため、銅製錬工程の前段階である選鉱工程において、ヒ素含有銅鉱物を選択的に回収する技術が求められている。例えば、特許文献1には、ヒ素を含む銅精鉱を対象として、銅精鉱を90～120℃で加熱処理した後、ヒ素含有銅鉱物を浮遊させ、沈降する黄銅鉱や斑銅鉱などと分離する方法が示されている。

[0004] しかしながら、特許文献1の方法を実施するには、大量の銅精鉱を加熱する設備とエネルギーを必要とし、その分コストが増加するという問題があった。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-239553号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示の目的は、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上させることができる浮選剤、およびこの浮選剤を用いたヒ素非含有銅鉱物の回収方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0007] [1] ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物からヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収するために用いられる、下記式(1)で表される捕収剤を含む浮選剤。

[化1]



(前記式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、環状構造を有していてもよい、炭素数1以上16以下の直鎖状または分岐状のアルキル基である。)

[2] R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、炭素数5以上12以下の直鎖状または分岐状のアルキル基である、上記[1]に記載の浮選剤。

[3] R<sup>1</sup>は炭素数8の直鎖状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数8の直鎖状のアルキル基である、上記[1]または[2]に記載の浮選剤。

[4] R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、炭素数4以上12以下の分岐状のアルキル基である、上記[1]に記載の浮選剤。

[5] R<sup>1</sup>は炭素数4の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数4の分岐状のアルキル基である、上記[1]または[4]に記載の浮選剤。

[6] R<sup>1</sup>は炭素数8の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数8の分岐状のアルキル基である、上記[1]または[4]に記載の浮選剤。

[7] R<sup>1</sup>は炭素数12の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数12の分岐状のアルキル基である、上記[1]または[4]に記載の浮選剤。

[8] 前記ヒ素含有銅鉱物は、硫ヒ銅鉱、ルソン銅鉱およびヒ四面銅鉱からなる群より選択される1種以上を含む、上記[1]～[7]のいずれか1

つに記載の浮遊剤。

[9] 前記ヒ素非含有銅鉱物は、黄銅鉱、斑銅鉱、銅藍および輝銅鉱からなる群より選択される1種以上を含む、上記[1]～[8]のいずれか1つに記載の浮遊剤。

[10] ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物からヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収方法であって、前記混合物のスラリーに対して捕収剤を含む浮選剤を添加して、前記ヒ素含有銅鉱物を選択的に浮上させて選鉱し、前記ヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収する回収工程を有し、前記浮選剤が上記[1]～[9]のいずれか1つに記載の浮選剤である、ヒ素非含有銅鉱物の回収方法。

### 発明の効果

[0008] 本開示によれば、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上させることができる浮選剤、およびこの浮選剤を用いたヒ素非含有銅鉱物の回収方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例および比較例で用いた簡易浮選試験機（ハリモンドチューブ）を示す概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、実施形態に基づき詳細に説明する。

[0011] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、所定の構造を持つジスルフィド化合物を捕収剤として含む浮選剤を用いると、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上させることができることを見出し、かかる知見に基づき本発明を完成させるに至った。

[0012] まず、実施形態の浮選剤について説明する。

[0013] 実施形態の浮選剤は、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物からヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収するために用いられる、下記式(1)

で表される捕収剤を含む。

[0014] [化2]



[0015] 上記式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、環状構造を有していてもよい、炭素数1以上16以下の直鎖状または分岐状のアルキル基である。

[0016] 上記式(1)で表される捕収剤は、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上させることができるため、銅とヒ素との分離選択性が優れている。

[0017] 上記式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同じアルキル基でもよいし、互いに異なるアルキル基でもよい。

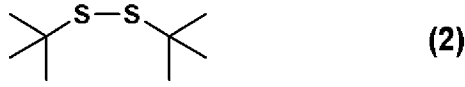
[0018] また、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上させる観点から、上記式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、炭素数5以上12以下の直鎖状または分岐状のアルキル基であることが好ましく、R<sup>1</sup>は炭素数8の直鎖状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数8の直鎖状のアルキル基であること、すなわち式(1)はジ-n-オクチルジスルフィドであることがより好ましい。

[0019] また、上記混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上させる観点から、上記式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、炭素数4以上12以下の分岐状のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは、R<sup>1</sup>が炭素数4の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数4の分岐状のアルキル基であること、R<sup>1</sup>が炭素数8の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数8の分岐状のアルキル基であること、またはR<sup>1</sup>が炭素数12の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数12の分岐状のアルキル基であることである。

[0020] 式(1)において、R<sup>1</sup>が炭素数4の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数4の分岐状のアルキル基である場合、式(1)は下記式(2)で表され

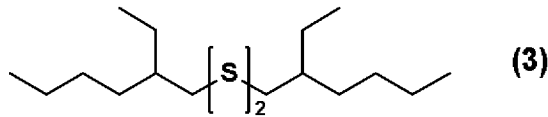
る化合物であることが好ましい。

[0021] [化3]

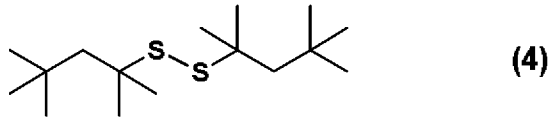


[0022] 式(1)において、 $R^1$ が炭素数8の分岐状のアルキル基であり、 $R^2$ が炭素数8の分岐状のアルキル基である場合、式(1)は下記式(3)で表される化合物または下記式(4)で表される化合物であることが好ましい。

[0023] [化4]

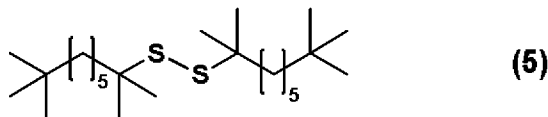


[0024] [化5]



[0025] 式(1)において、 $R^1$ が炭素数12の分岐状のアルキル基であり、 $R^2$ が炭素数12の分岐状のアルキル基である場合、式(1)は下記式(5)で表される化合物であることが好ましい。

[0026] [化6]



[0027] ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物に対する上記式(1)で表される捕収剤の添加量は、混合物1 t当たり、50 g以上でもよく、60 g以上でもよく、70 g以上でもよい。捕収剤の添加量が混合物1 t当たり50 g以上であると、ヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上させることができる。

[0028] また、上記式(1)で表される捕収剤の添加量は、混合物1 t当たり、2000 g以下でもよく、1500 g以下でもよく、1300 g以下でもよい。

。捕収剤の添加量が混合物1 t 当たり2000 g 以下であると、ヒ素非含有銅鉱物の良好な回収率を維持しながら、混合物から回収するヒ素非含有銅鉱物の選択性を向上できる。

[0029] また、捕収剤の添加量は、溶液（水）に対する捕収剤の溶解度の上限の0.25倍以上4倍以下であってもよい。

[0030] なお、捕収剤の上記添加量は銅精鉱をベースにしたものであり、銅鉱石の場合は銅鉱石に含まれるヒ素含有銅鉱物やヒ素非含有銅鉱物の割合が低くなるため、それに応じて適宜添加量を調整すればよい。

[0031] また、浮選剤は、上記式（1）で表される捕収剤に加えて、抑制剤、起泡剤などの各種添加剤をさらに含んでもよい。また、浮選剤は、上記添加剤を含まずに、上記式（1）で表される捕収剤のみから構成されてもよい。

[0032] 混合物に含まれるヒ素含有銅鉱物は、ヒ素を含有する銅鉱物である。具体的には、化学組成としてヒ素（As）元素を含む銅鉱物である。例えば、硫ヒ銅鉱（Enargite、 $Cu_3AsS_4$ ）、ルソン銅鉱（Luzonite、 $Cu_3AsS_4$ ）、ヒ四面銅鉱（Tennantite、 $Cu_6[Cu_4(Fe, Zn)_2]As_4S_{13}$ ）、ジロー鉱（Giraudite、 $Cu_6[Cu_4(Fe, Zn)_2]As_4Se_{13}$ ）、ゴールドフィールド鉱（Goldfieldite、 $Cu_6Cu_4Te_2(Sb, As)_4S_{13}$ ）、銀ヒ四面銅鉱（Argentotennantite、 $Ag_6[Cu_4(Fe, Zn)_2]As_4S_{13}$ ）などが挙げられる。なかでも、ヒ素含有銅鉱物が硫ヒ銅鉱、ルソン銅鉱およびヒ四面銅鉱からなる群より選択される1種以上を含んでいても、混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率は良好である。

[0033] また、混合物に含まれるヒ素非含有銅鉱物は、ヒ素を含有しない銅鉱物である。具体的には、化学組成としてヒ素元素を含まない銅鉱物である。例えば、黄銅鉱（Chalcopyrite、 $CuFeS_2$ ）、斑銅鉱（Bornite、 $Cu_5FeS_4$ ）、銅藍（Covellite、 $CuS$ ）、輝銅鉱（Chalcocite、 $Cu_2S$ ）などが挙げられる。ヒ素非含有銅鉱物が黄銅鉱、斑銅鉱、銅藍および輝銅鉱からなる群より選択される1種以上を含ん

でも、混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率は良好である。

[0034] なお、ヒ素含有銅鉱物は、ヒ素非含有銅鉱物との片刃粒子を含んでいてもよい。また、ヒ素非含有銅鉱物は、ヒ素含有銅鉱物との片刃粒子を微量（例えば0.1wt%以下）含んでいてもよい。また、ヒ素非含有銅鉱物は、不純物として微量（例えば0.1wt%以下）のヒ素を含んでいてもよい。

[0035] また、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物は、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とが混合されたものであればよい。例えば、粉砕されて微粒化されたヒ素含有銅鉱物の微粒子と粉砕されて微粒化されたヒ素非含有銅鉱物の微粒子とが混合された混合物でもよい。また、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む銅精鉱でもよく、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む銅鉱石でもよい。

[0036] 混合物に含まれるヒ素含有銅鉱物の微粒子およびヒ素非含有銅鉱物の微粒子について、平均粒径が10 $\mu$ m以上であると、ヒ素含有銅鉱物が気泡に吸着しやすくなり、混合物から選択的にヒ素非含有銅鉱物を回収しやすくなる。

[0037] また、上記混合物におけるヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物との混合比率は、選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率が低下しなければ限定されるものではない。例えば、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とが同じ割合でもよいし、ヒ素含有銅鉱物がヒ素非含有銅鉱物より多くてもよいし、ヒ素含有銅鉱物がヒ素非含有銅鉱物より少なくてもよい。

[0038] 次に、実施形態のヒ素非含有銅鉱物の回収方法について説明する。

[0039] 実施形態のヒ素非含有銅鉱物の回収方法は、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物からヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収する方法であり、上記実施形態の浮選剤を用いる。ヒ素非含有銅鉱物の回収方法は、回収工程を有する。

[0040] ヒ素非含有銅鉱物の回収方法における回収工程では、混合物のスラリーに対して捕収剤を含む浮選剤を添加して、ヒ素含有銅鉱物を選択的に浮上させ

て選鉱し、ヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収する。混合物のスラリーに添加する浮選剤は、上記式（１）で表される捕収剤を含む浮選剤である。ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物に水を加えることで、混合物のスラリーを製造できる。

[0041] 浮選剤を添加する混合物のスラリーとは、水溶液中にヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む鉱物（例えば、ヒ素含有銅鉱物粒子やヒ素非含有銅鉱物粒子などの鉱物粒子）が懸濁した流動体である。ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物に加える水は、特に制限されるものではなく、例えば蒸留水でもよく、水道水や天然水でもよい。また、水道水や天然水などの水を逆浸透膜（RO膜）フィルターでろ過して得られる水（以下、単にRO水ともいう）でもよい。

[0042] 混合物に加える水の添加量は、混合物をスラリー化できれば特に限定されるものではなく、例えば混合物1gに対して2mL以上500mL以下でもよい。

[0043] また、浮選剤を添加する混合物のスラリーの温度は、ヒ素含有銅鉱物を浮選できる温度であれば特に限定されるものではなく、例えば常温（20℃以上25℃以下程度）でもよい。

[0044] 実施形態のヒ素非含有銅鉱物の回収方法では、ヒ素含有銅鉱物を混合物のスラリーの上面側へ浮上させて選鉱しながら、ヒ素非含有銅鉱物を混合物のスラリー中に滞留させて回収する、いわゆる逆浮選プロセスを行う。

[0045] ヒ素非含有銅鉱物の回収方法は、混合物のスラリーに空気や窒素を吹き込むことで、スラリー中の鉱物粒子のうち、疎水性粒子は気泡に容易に付着して浮上する一方、親水性粒子は気泡に容易には付着せずにスラリー中に滞留することを利用した分離法である。

[0046] 式（１）で表される捕収剤は、ヒ素非含有銅鉱物に比べてヒ素含有銅鉱物に選択的に吸着する部位、および気泡に付着しやすい疎水基の部位を有する。そのため、式（１）で表される捕収剤によって、選択的にヒ素含有銅鉱物（粒子）を気泡に付着させてスラリー上面に浮上させることによって、浮鉱

(フロス ( f r o t h ) ) はヒ素が濃縮した高ヒ素銅精鉱となる。これにより、ヒ素非含有銅鉱物は、沈鉱 (テール ( t a i l i n g ) ) に濃縮され、沈鉱はヒ素が低減した低ヒ素銅精鉱となる。

[0047] 浮鉱には、ヒ素含有銅鉱物が多く含まれる。また、浮鉱には、ヒ素含有銅鉱物だけでなく、他の鉱物、不純物、少量のヒ素非含有銅鉱物などが含まれていてもよい。一方、沈鉱には、ヒ素非含有銅鉱物が多く含まれる。また、沈鉱には、ヒ素非含有銅鉱物だけでなく、他の鉱物、不純物、少量のヒ素含有銅鉱物などが含まれていてもよい。

[0048] このように、上記式 ( 1 ) で表される捕収剤を含む浮選剤を混合物のスラリーに添加し、ヒ素含有銅鉱物を選択的に浮上させて選鉱し、混合物のスラリーに沈殿しているヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収することで、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物との混合物から、ヒ素非含有銅鉱物を多く含む濃縮物を得ることができる。こうして、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物との混合物から、ヒ素含有量が少ない、またはヒ素が含まれていない銅鉱物を効率よく回収することができる。

[0049] 以上説明した実施形態によれば、式 ( 1 ) で表される捕収剤を含む浮選剤を用いると、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上させることができる。

[0050] 以上、実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本開示の概念および特許請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本開示の範囲内で種々に改変することができる。

## 実施例

[0051] 次に、実施例および比較例について説明するが、本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

[0052] 鉱物標本として、ヒ素含有銅鉱物およびヒ素非含有銅鉱物を検討対象として採用した。具体的には、ヒ素含有銅鉱物として、鉱物標本名＝硫ヒ銅鉱を鉱物標本 1 に設定し、ヒ素非含有銅鉱物として、鉱物標本名＝黄銅鉱を鉱物標本 2 に設定した。F R I T S C H 製のディスクミルを使用して、各鉱物標

本を粉碎し、75  $\mu\text{m}$  でふるい分けられたものを試験試料とした。

[0053] 各試験試料の品位分析として、日本電子株式会社製 JXA-8500F を用いた電子線マイクロアナライザ分析によって、各元素濃度を測定した。鉱物標本 1 の結果を表 1 に示し、鉱物標本 2 の結果を表 2 に示す。

[0054] [表1]

元素	Cu	S	Fe	O	C	Si	As	Sb	Ti	Al	Ca
mass %	42.30	21.10	14.90	6.93	5.23	4.37	3.49	0.60	0.48	0.36	0.19

[0055] [表2]

元素	Cu	S	Fe	O	C	Si	Al	Ca	Mg
mass %	29.60	22.60	32.10	8.29	2.24	2.92	0.63	0.81	0.88

[0056] (実施例 1)

捕収剤としてジ-n-オクチルジスルフィドを用い、捕収剤を純水に分散させて、浮選剤として 0.1 wt % のジ-n-オクチルジスルフィド水溶液を作製した。また、5 g の鉱物標本 1 (ヒ素含有銅鉱物) および 120 mL の純水をビーカーに投入した後、鉱物標本 1 および純水を 5 分間攪拌した。

[0057] 次に、0.5 mL の浮選剤をビーカーにさらに投入して、ビーカー内の溶液を 3 分間攪拌した。次いで、汎用的な起泡剤として、メチルイソブチルカルピノール (MIBC) の 0.2 wt % 溶液を 1.0 mL 加えて、2 分間攪拌した。その後、3 分間静置して得られたスラリー 10 を図 1 に示す簡易浮選試験機 1 (ハリモンドチューブ) に投入した。

[0058] 次いで、簡易浮選試験機 1 を構成する管 2 の下方から栓 4 を介してスラリー 10 に窒素 20 を導入し、気泡 11 を発生させて、浮選処理による分離を行った。具体的には、高疎水性粒子 12 であるヒ素含有銅鉱物の粒子の多くは、気泡 11 に付着して浮上し、浮上した気泡 11 は上方で破裂し、管 2 に接続している管 3 内に沈降し、堆積した (浮鉱 A、フロス)。一方で、気泡 11 に付着しなかった粒子は、管 2 内で滞留した (尾鉱 B、テーリング)。

[0059] そして、鉱物標本 1 の浮鉱率として、簡易浮選試験機 1 に投入した鉱物標

本 1 の全量に対する浮鉱 A の量を算出した。

[0060] 続いて、鉱物標本 1 を鉱物標本 2（ヒ素非含有銅鉱物）に代えた以外は同様に、鉱物標本 2 の浮鉱率として、簡易浮選試験機 1 に投入した鉱物標本 2 の全量に対する浮鉱 A の量を算出した。そして、分離効率（鉱物標本 1 の浮鉱率／鉱物標本 2 の浮鉱率）を求めた。分離効率の結果を表 3 に示す。分離効率が大きいほど、すなわち、鉱物標本 1 の浮鉱率が高く、鉱物標本 2 の浮鉱率が低いほど、ヒ素非含有銅鉱物の回収率が高い。

[0061]（実施例 2）

捕収剤として、ジ n - オクチルジスルフィドをジ n - デシルジスルフィドに、浮選剤として、0.1 wt % のジ n - オクチルジスルフィド水溶液を 0.1 wt % のジ n - デシルジスルフィド水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例 1 と同様に、分離効率を求めた。

[0062]（実施例 3）

捕収剤として、ジ n - オクチルジスルフィドをジイソアミルジスルフィドに、浮選剤として、0.1 wt % のジ n - オクチルジスルフィド水溶液を 0.1 wt % のジイソアミルジスルフィド水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例 1 と同様に、分離効率を求めた。

[0063]（実施例 4）

捕収剤として、ジ n - オクチルジスルフィドをジシクロヘキシルジスルフィドに、浮選剤として、0.1 wt % のジ n - オクチルジスルフィド水溶液を 0.1 wt % のジシクロヘキシルジスルフィド水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例 1 と同様に、分離効率を求めた。

[0064]（実施例 5）

捕収剤として、ジ n - オクチルジスルフィドを上記式 (2)（ジ t e r t - ブチルジスルフィド）に、浮選剤として、0.1 wt % のジ n - オクチルジスルフィド水溶液を 0.1 wt % のジ t e r t - ブチルジスルフィド水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例 1 と同様に、分離効率を求めた。

## [0065] (実施例6)

捕収剤として、ジ-n-オクチルジスルフィドを上記式(3)(ビス(2-エチルヘキシル)ジスルフィド)に、浮選剤として、0.1wt%のジ-n-オクチルジスルフィド水溶液を0.1wt%のビス(2-エチルヘキシル)ジスルフィド水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例1と同様にして、分離効率を求めた。

## [0066] (実施例7)

捕収剤として、ジ-n-オクチルジスルフィドを上記式(4)(ジ-tert-オクチルジスルフィド)に、浮選剤として、0.1wt%のジ-n-オクチルジスルフィド水溶液を0.1wt%のジ-tert-オクチルジスルフィド水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例1と同様にして、分離効率を求めた。

## [0067] (実施例8)

捕収剤として、ジ-n-オクチルジスルフィドを上記式(5)(ジ-tert-ドデシルジスルフィド)に、浮選剤として、0.1wt%のジ-n-オクチルジスルフィド水溶液を0.1wt%のジ-tert-ドデシルジスルフィド水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例1と同様にして、分離効率を求めた。

## [0068] (比較例1)

捕収剤として、ジ-n-オクチルジスルフィドをPotassium Amyl Xanthate(PAX)に、浮選剤として、0.1wt%のジ-n-オクチルジスルフィド水溶液を0.1wt%のPAX水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例1と同様にして、分離効率を求めた。

## [0069] (比較例2)

捕収剤として、ジ-n-オクチルジスルフィドをジ-n-オクチルスルフィドに、浮選剤として、0.1wt%のジ-n-オクチルジスルフィド水溶液を0.1wt%のジ-n-オクチルスルフィド水溶液にそれぞれ代えた以外は、実施例1と同様にして、分離効率を求めた。

## [0070] [表3]

	分離効率
実施例 1	2.66
実施例 2	1.91
実施例 3	2.36
実施例 4	1.85
実施例 5	4.05
実施例 6	2.91
実施例 7	2.83
実施例 8	3.36
比較例 1	0.71
比較例 2	1.74

[0071] 表3に示すように、鉱物標本を用いた上記試験において、実施例1～8では、式(1)で表される捕収剤を含む浮選剤を用いたことから、式(1)で表される捕収剤を含まない浮選剤を用いた比較例1～2に比べて分離効率が高く、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物から選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収率を向上できた。

## [0072] (実施例9)

鉱石試料として、ヒ素含有銅鉱石を採用した。ボールミルを使用して、ヒ素含有銅鉱石を粉砕し、網下積算分布80%が75 $\mu$ mとなったサンプルを試験試料とした。

[0073] 試験試料の品位を以下の分析フローで求めた。まず、試験試料の重量測定を行い、次いで、マイクロウェーブ加熱・酸溶解を行い、メスアップを行って定容し、分析試料溶液を得た。次いで、分析試料溶液を、Agilent Technologies製のICP-OES 5110を用いて、ICP分析を行い、溶液中の元素濃度として定量分析した。具体的には、メスアップ後の溶液体積に、ICPで分析した各成分元素の溶液濃度を乗じたものを、酸溶解した試料の重量で除して、元素品位(wt%)とした。試験試料の原料であるヒ素含有銅鉱石の品位分析結果を表4に示す。

## [0074]

[表4]

元素	Fe	Cu	As
wt %	5.28	2.14	0.44

[0075] 250gの試験試料および750mLの純水を1Lアジテア式浮選機に投入した後、1mol/L水酸化ナトリウム水溶液で純水と試験試料のスラリーをpH10.5に調整し、5分間攪拌した。

[0076] 次に、1tの試験試料に対して0.05molの添加量となるように捕収剤であるジイソアミルジスルフィドをスラリーに投入して、スラリーを3分間攪拌した。次いで、汎用的な起泡剤として、メチルイソブチルカルビノールを1tの試験試料に対して10gの添加量となるようにスラリーに加え、スラリーを0.5分間攪拌した。

[0077] 次いで、アジテア式浮選機に空気を導入し、気泡を発生させて、16分間浮選処理による分離を行った。気泡に付着した試料は浮鉱として、気泡に付着せずスラリー中にとどまった試料を沈鉱として回収した。回収した試料の品位分析を行い、下記式(A)からヒ素含有銅鉱物の回収率、下記式(C)からヒ素非含有銅鉱物の回収率、下記式(D)から分離効率を求めた。また、下記式(B)からヒ素含有銅鉱物由来銅重量を求めた。

[0078] [数1]

ヒ素含有銅鉱物の回収率[%] = ヒ素含有銅鉱物由来銅回収率[%]

$$= \frac{\text{浮鉱中のヒ素含有銅鉱物由来銅重量 [g]}}{\text{給鉱中のヒ素含有銅鉱物由来銅重量 [g]}} \times 100 \quad (\text{A})$$

[数2]

ヒ素含有銅鉱物由来銅重量 [g]

$$= \text{ヒ素含有量 [g]} \times \text{硫ヒ銅鉱中の理論Cu/As比 [-]} \quad (\text{B})$$

## [数3]

ヒ素非含有銅鉱物の回収率 [%] = ヒ素非含有銅鉱物由来銅回収率 [%]

$$= \frac{\text{浮鉱中の銅重量 [g]} - \text{浮鉱中のヒ素含有銅鉱物由来銅重量 [g]}}{\text{給鉱中の銅重量 [g]} - \text{給鉱中のヒ素含有銅鉱物由来銅重量 [g]}} \times 100 \quad (\text{C})$$

## [数4]

$$\text{分離効率 [-]} = \frac{\text{ヒ素含有銅鉱物の回収率 [%]}}{\text{ヒ素非含有銅鉱物の回収率 [%]}} \quad (\text{D})$$

## [0079] (比較例3)

捕収剤として、ジイソアミルジスルフィドを一般的な硫化銅捕収剤 Xanthate の一種である Potassium Amyl Xanthate に代えた以外は、実施例9と同様にして、ヒ素含有銅鉱物の回収率、ヒ素非含有銅鉱物の回収率、および分離効率を求めた。

[0080] 実施例9および比較例3で得られた各回収率と分離効率の結果を表5に示す。ヒ素含有銅鉱物の回収率及び分離効率は高い方が好ましい。また、ヒ素含有銅鉱物の回収率が高くなれば、スラリー中のヒ素非含有銅鉱物（粒子）が濃縮され、沈鉱はよりヒ素が低減した低ヒ素銅鉱石となる点でも好ましい。

## [0081] [表5]

	ヒ素含有銅鉱物の 回収率 (%)	ヒ素非含有銅鉱物の 回収率 (%)	分離効率 (%)
実施例9	76	33	2.30
比較例3	77	49	1.57

[0082] 表5に示すように、鉱石試料を用いた上記試験において、実施例9では、式(1)で表される捕収剤を含む浮選剤を用いたことから、式(1)で表される捕収剤を含まない浮選剤を用いた比較例3に比べて、ヒ素非含有銅鉱物の回収率が低く抑えられ、ヒ素含有銅鉱物の回収率は同水準であることから、分離効率が高く、ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む銅鉱石から選択的に低ヒ素銅鉱石を得ることができた。

## 符号の説明

- [0083] 1 簡易浮選試験機  
2、3 管  
4 栓  
10 スラリー  
11 気泡  
12 高疎水性粒子  
20 窒素または空気  
A 浮鉱  
B 尾鉱

## 請求の範囲

[請求項1] ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物からヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収するために用いられる、下記式(1)で表される捕収剤を含む浮選剤。

[化1]



(前記式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、環状構造を有していてもよい、炭素数1以上16以下の直鎖状または分岐状のアルキル基である。)

[請求項2] R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、炭素数5以上12以下の直鎖状または分岐状のアルキル基である、請求項1に記載の浮選剤。

[請求項3] R<sup>1</sup>は炭素数8の直鎖状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数8の直鎖状のアルキル基である、請求項1に記載の浮選剤。

[請求項4] R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、炭素数4以上12以下の分岐状のアルキル基である、請求項1に記載の浮選剤。

[請求項5] R<sup>1</sup>は炭素数4の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数4の分岐状のアルキル基である、請求項1に記載の浮選剤。

[請求項6] R<sup>1</sup>は炭素数8の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数8の分岐状のアルキル基である、請求項1に記載の浮選剤。

[請求項7] R<sup>1</sup>は炭素数12の分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数12の分岐状のアルキル基である、請求項1に記載の浮選剤。

[請求項8] 前記ヒ素含有銅鉱物は、硫ヒ銅鉱、ルソン銅鉱およびヒ四面銅鉱からなる群より選択される1種以上を含む、請求項1に記載の浮選剤。

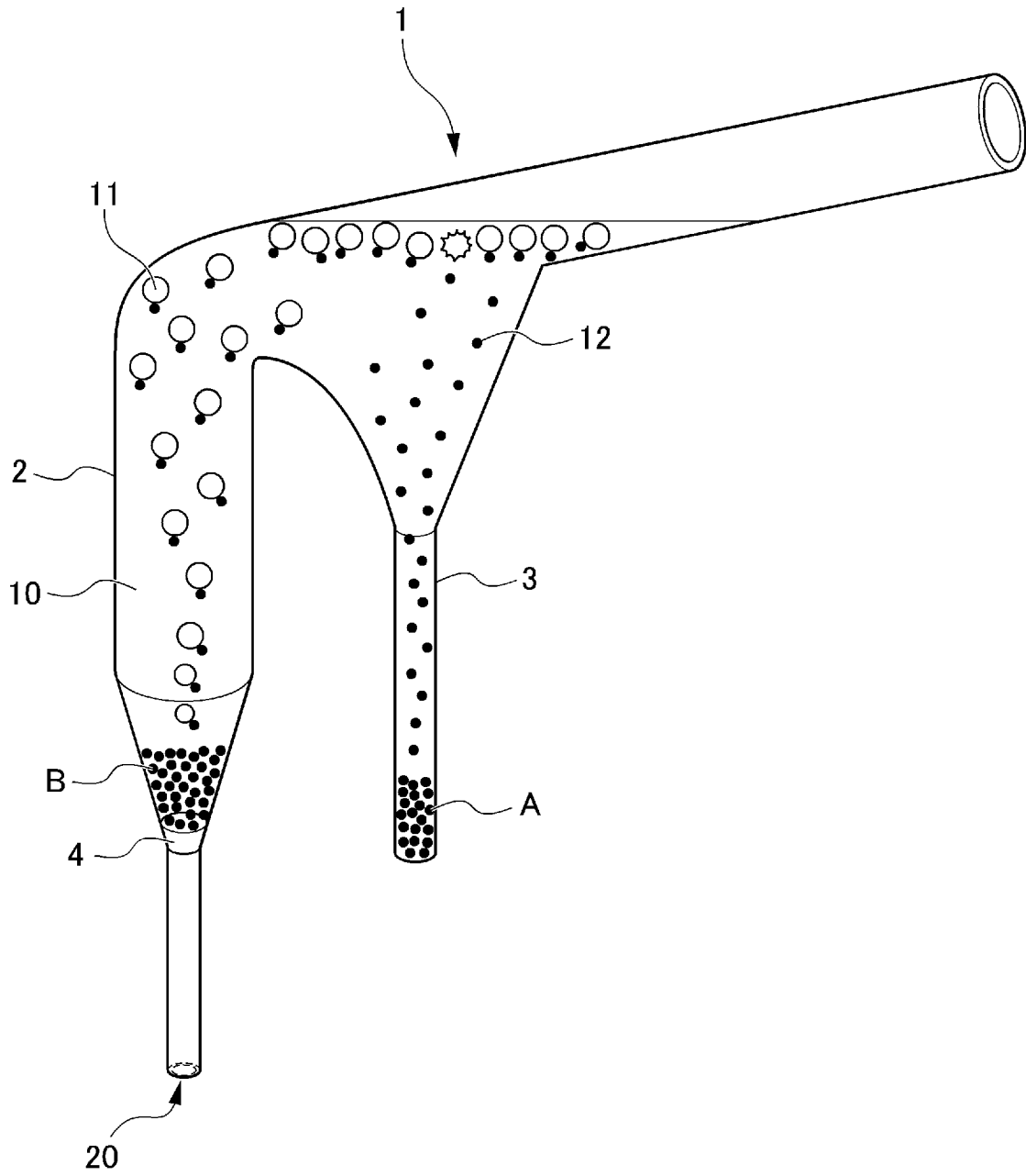
[請求項9] 前記ヒ素非含有銅鉱物は、黄銅鉱、斑銅鉱、銅藍および輝銅鉱からなる群より選択される1種以上を含む、請求項1に記載の浮選剤。

[請求項10] ヒ素含有銅鉱物とヒ素非含有銅鉱物とを含む混合物からヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収するヒ素非含有銅鉱物の回収方法であって、

前記混合物のスラリーに対して捕収剤を含む浮選剤を添加して、前記ヒ素含有銅鉱物を選択的に浮上させて選鉱し、前記ヒ素非含有銅鉱物を選択的に回収する回収工程を有し、

前記浮選剤が請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の浮選剤である、ヒ素非含有銅鉱物の回収方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/004785**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B03D 1/012</i> (2006.01)i; <i>C22B 15/00</i> (2006.01)i; <i>B03D 101/02</i> (2006.01)n; <i>B03D 103/02</i> (2006.01)n FI: B03D1/012; C22B15/00; B03D103:02; B03D101:02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B03D1/00-3/06, C22B15/00-15/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2022/044599 A1 (JAPAN OIL, GAS AND METALS NATIONAL CORPORATION) 03 March 2022 (2022-03-03) claim 1, paragraphs [0012]-[0045], fig. 1	1-10
Y	JP 2021-74640 A (KYUSHU UNIVERSITY) 20 May 2021 (2021-05-20) claim 1, paragraphs [0014]-[0039]	1-10
Y	US 4554137 A (SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION)) 19 November 1985 (1985-11-19) column 1, line 1 to column 4, line 3	1-10
A	JP 62-129160 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 11 June 1987 (1987-06-11)	1-10
A	JP 63-100961 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 06 May 1988 (1988-05-06)	1-10
A	US 5132008 A (PHILLIPS PETROLEUM CO.) 21 July 1992 (1992-07-21)	1-10
A	US 4618461 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 21 October 1986 (1986-10-21)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>16 April 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 May 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/004785**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/044599	A1	03 March 2022	US 2023/0338971 A1 claim 1, paragraphs [0030]- [0063], fig. 1	
				JP 7390632 B2	
				AU 2021330290 A1	
				CA 3190366 A1	
				CL 2023000511 A1	
				PE 20231719 A1	
-----					
JP	2021-74640	A	20 May 2021	(Family: none)	
-----					
US	4554137	A	19 November 1985	AU 2015483 A	
				CA 1215547 A	
				DE 107562 T1	
				EP 107562 A1	
				FI 833716 A	
				FR 2534493 A1	
				ZA 837622 B	
-----					
JP	62-129160	A	11 June 1987	AU 5543786 A	
				BR 8607004 A	
				CA 1268565 A	
				CN 86101495 A	
				FI 873288 A	
				MX 173645 B	
				NO 168408 B	
				PH 23458 A	
				PL 257989 A1	
				RO 100034 B1	
				RU 1839638 C	
				SE 461768 B	
				US 4676890 A	
				WO 87/03222 A1	
				YU 23086 A	
				ZA 861170 B	
				ZM 1586 A1	
				ZW 4186 A1	
-----					
JP	63-100961	A	06 May 1988	AU 5456486 A	
				BR 8606705 A	
				CA 1270076 A	
				CN 86101682 A	
				FI 870368 A	
				NO 168992 B	
				PH 23738 A	
				PL 257991 A1	
				RO 100591 B1	
				SE 500499 C2	
				SU 1582978 A3	
				US 4732668 A	
				US 4735711 A	
				WO 86/06983 A1	
				YU 23286 A	
				ZA 861169 B	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/004785</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				ZM	1286	A1	
				ZW	4086	A1	
US	5132008	A	21 July 1992	US	5180852	A	
US	4618461	A	21 October 1986	US	4699711	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B03D 1/012(2006.01)i; C22B 15/00(2006.01)i; B03D 101/02(2006.01)n; B03D 103/02(2006.01)n FI: B03D1/012; C22B15/00; B03D103/02; B03D101/02		
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）） B03D1/00-3/06, C22B15/00-15/14 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2022/044599 A1 (独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構) 03.03.2022 (2022-03-03) 請求項1, 段落0012-0045, 図1	1-10
Y	JP 2021-74640 A (国立大学法人九州大学) 20.05.2021 (2021-05-20) 請求項1, 段落0014-0039	1-10
Y	US 4554137 A (SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION)) 19.11.1985 (1985-11-19) 1欄1行-4欄3行	1-10
A	JP 62-129160 A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 11.06.1987 (1987-06-11)	1-10
A	JP 63-100961 A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 06.05.1988 (1988-05-06)	1-10
A	US 5132008 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 21.07.1992 (1992-07-21)	1-10
A	US 4618461 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 21.10.1986 (1986-10-21)	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 16. 04. 2024	国際調査報告の発送日 07. 05. 2024	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 目代 博茂 3M 9630 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/004785

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/044599	A1	03.03.2022	US	2023/0338971	A1	
					請求項1,段落0030-0063,図1		
				JP	7390632	B2	
				AU	2021330290	A1	
				CA	3190366	A1	
				CL	2023000511	A1	
				PE	20231719	A1	
-----							
JP	2021-74640	A	20.05.2021	(ファミリーなし)			
-----							
US	4554137	A	19.11.1985	AU	2015483	A	
				CA	1215547	A	
				DE	107562	T1	
				EP	107562	A1	
				FI	833716	A	
				FR	2534493	A1	
				ZA	837622	B	
-----							
JP	62-129160	A	11.06.1987	AU	5543786	A	
				BR	8607004	A	
				CA	1268565	A	
				CN	86101495	A	
				FI	873288	A	
				MX	173645	B	
				NO	168408	B	
				PH	23458	A	
				PL	257989	A1	
				RO	100034	B1	
				RU	1839638	C	
				SE	461768	B	
				US	4676890	A	
				WO	87/03222	A1	
				YU	23086	A	
				ZA	861170	B	
				ZM	1586	A1	
				ZW	4186	A1	
-----							
JP	63-100961	A	06.05.1988	AU	5456486	A	
				BR	8606705	A	
				CA	1270076	A	
				CN	86101682	A	
				FI	870368	A	
				NO	168992	B	
				PH	23738	A	
				PL	257991	A1	
				RO	100591	B1	
				SE	500499	C2	
				SU	1582978	A3	
				US	4732668	A	
				US	4735711	A	
				WO	86/06983	A1	
				YU	23286	A	
				ZA	861169	B	
				ZM	1286	A1	

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/004785

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
				ZW	4086	A1	
US	5132008	A	21.07.1992	US	5180852	A	
US	4618461	A	21.10.1986	US	4699711	A	