

(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2015-510541

(P2015-510541A)

(43) 公表日 平成27年4月9日(2015.4.9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C22B 59/00 (2006.01)	C 22 B 59/00	Z A B 4 D 004
C22B 34/14 (2006.01)	C 22 B 34/14	4 D 038
C22B 11/00 (2006.01)	C 22 B 11/00	1 O 1 4 K 001
C22B 7/00 (2006.01)	C 22 B 7/00	C 5 H 018
C22B 3/24 (2006.01)	C 22 B 7/00	B 5 H 026

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

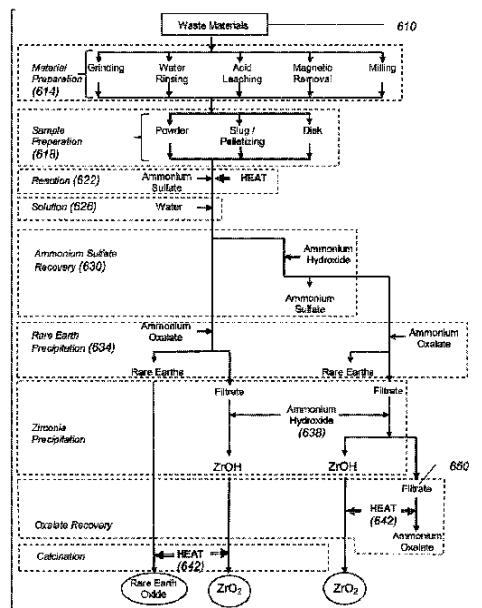
(21) 出願番号	特願2014-546109 (P2014-546109)	(71) 出願人	514140425 キシロン テクニカル セラミックス インク
(86) (22) 出願日	平成24年12月7日 (2012.12.7)		アメリカ合衆国 14802 ニューヨーク州, アルフレッド, ノースメインストリート 200
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月16日 (2014.7.16)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2012/068397	(74) 代理人	100085556 弁理士 渡辺 昇
(87) 國際公開番号	W02013/086288	(72) 発明者	バーリングーム, ニコラス エイチ アメリカ合衆国 14813 ニューヨーク州, ベルモント, サウスロード 6066
(87) 國際公開日	平成25年6月13日 (2013.6.13)		
(31) 優先権主張番号	61/630, 255		
(32) 優先日	平成23年12月7日 (2011.12.7)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	13/706, 546		
(32) 優先日	平成24年12月6日 (2012.12.6)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】希土類材料および酸化ジルコニウム材料のリサイクル方法

## (57) 【要約】

希土類ミネラルとジルコニアを、これらを含む廃棄物から再利用可能な形態で回収する方法を提供する。この方法は、硫酸アンモニウムの粉末と酸化物の廃棄物を含む粉末を混合する工程と、この混合物を加熱して廃棄物を残滓に分解する工程と、残滓を水に溶かす工程と、溶液から希土類成分を分離する工程と、分離された希土類成分（塩または溶液）を原料として使う工程とを備えている。さらに、回収で用いられる反応物質を適宜沈殿と濃縮の作業により回収する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

希土類とジルコニアを含む廃棄物から、再利用可能な形態で希土類ミネラルを回収する方法であって、

- a . 硫酸アンモニウムの粉末と酸化物の廃棄物を含む粉末とを混合する工程と、
- b . 上記混合物を、水溶液に溶け易い廃棄物残滓となるよう廃棄物残滓を分解するのに十分な温度で、焼く工程と、
- c . 上記残滓を水に溶かして、塩の形態の希土類を含む溶液を得る工程と、
- d . 少なくとも 1 つの分離方法を用いて上記溶液から希土類成分を分離する工程と、
- e . 分離された希土類成分を原料として用いる工程と、

を備えたことを特徴とする方法。

10

**【請求項 2】**

上記廃棄物が、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウムの酸化物及びその混合物からなる群から選択されたものと、ジルコニアとのコンパウンドを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

上記廃棄物が、溶射コーティング、電子ビーム蒸着、歯科材料のグリーンマシニング、キュービックジルコニアの宝石の製造の群から選択されたプロセスの副産物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 4】**

上記廃棄物がコーティングを含み、部品からのコーティングの除去が、

- a . コーティングされた部品を 400 °C 以上で加熱する工程と、
- b . コーティングされた部品の少なくとも一部に、十分な量の硫酸アンモニウムを供給して溶かし、上記部品の上記部分をほぼ覆う液層を形成する工程と、
- c . 400 °C 以上の温度を少なくとも 10 分間維持する工程と、
- d . 上記部品を上記加熱から離脱させ、冷却し洗浄する工程と、
- e . 上記 a ~ d の工程を繰り返して、上記部品から全てのコーティングを除去する工程と、

を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

**【請求項 5】**

さらに、磁気除去、酸浸出、水溶性物質を除去するための水洗浄からなる洗浄法の群の少なくとも 1 つを用いて、上記廃棄物を洗浄する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

上記酸化物材料と硫酸アンモニウムを、混合前に別々に微粉状にすることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

上記酸化物材料と硫酸アンモニウムを混合した後に、一緒に固めることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

40

**【請求項 8】**

上記酸化物材料と硫酸アンモニウムを、廃棄酸化物 6 モルに対して硫酸アンモニウムを少なくとも 1 モルの割合で、混合することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

上記希土類成分をイオン交換、溶媒抽出、分別結晶、及び沈殿の群から選択された方法を用いて、溶液から分離することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

上記希土類成分を、シュウ酸塩沈殿剤を用いて希土類を沈殿させることにより、溶液から分離することを請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

50

上記希土類沈殿物を、シュウ酸塩を含む溶液で少なくとも1回洗浄することを特徴とする請求項10に記載の方法。

**【請求項12】**

上記シュウ酸沈殿工程で生成された濾過液から、  
 a. 水酸化アンモニウムと反応させて、水和ジルコニア沈殿物を得、  
 b. 上記水和ジルコニア沈殿物を洗浄し、  
 c. 洗浄した水和ジルコニア沈殿物を約1000°Cでか焼して酸化ジルコニウムを得ることにより、

ジルコニアを回収することを特徴とする請求項10に記載の方法。

**【請求項13】**

さらに、硫酸アンモニウムの回収を含むことを特徴とする請求項10に記載の方法。

**【請求項14】**

さらに、シュウ酸アンモニウムの回収を含むことを特徴とする請求項13に記載の方法。  
 。

**【請求項15】**

上記溶液を180°C以上の温度でオートクレーブ処理することにより、希土類材料に先立って、溶液からジルコニウム成分を分離することを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項16】**

希土類廃棄物から希土類ミネラルを回収する方法であって、  
 a. 硫酸アンモニウム粉末と酸化物の廃棄物を含む粉末とを混合する工程と、  
 b. 上記混合物を、少なくとも一部が水溶液に溶解可能な廃棄物残滓となるよう廃棄物残滓を分解するのに十分な温度で、焼く工程と、  
 c. 上記残滓の水溶性の部分を水に溶かして、希土類成分を塩の形態で含有する溶液を得る工程と、  
 d. 希土類成分を少なくとも1つの分離法を用いて上記溶液から分離する工程と、  
 e. 分離された希土類成分を原料として用いる工程と、  
 を備えたことを特徴とする方法。

**【請求項17】**

上記希土類廃棄物が、電球式蛍光灯およびその他の蛍光体を含む製品から回収された蛍光体、希土類 鉄合金の磁石、マンガン酸ランタンの燃料電池電極、希土類を含有する触媒、希土類を含有する電子セラミック、NiMH電池により構成される群から選択された、プロセスの副産物であることを特徴とする請求項16に記載の方法。

**【請求項18】**

上記希土類廃棄物が、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

**【請求項19】**

上記酸化物廃棄物を、  
 a. 上記酸化物廃棄物を、より小さい部片に減じる工程と、  
 b. 上記小さい部片を飽和硫酸アンモニウム溶液に浸漬する工程と、  
 c. 上記部片を反応させる工程と、  
 d. 上記反応した部片を水で洗浄して少なくとも希土類材料を含有する外側層を除去する工程と、  
 を含むプロセスを用いことにより、得ることを特徴とする請求項16に記載の方法。

**【請求項20】**

廃棄物をすり潰す方法、および酸化物でない廃棄物を酸化物に変換する酸化条件で加熱方法から選択された少なくとも1つの方法により、廃棄物を利用可能な形態に変換することを特徴とする請求項16に記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 2 1】**

さらに、鉄屑材料の磁気除去、酸浸出、水溶性物質を除去するための水洗浄からなる洗浄からなる群から選択された少なくとも1つの方法を用いて、上記廃棄物を洗浄することを特徴とする請求項16に記載の方法。

**【請求項 2 2】**

上記酸化物材料と硫酸アンモニウムを混合前に別々に微粉状にすることを特徴とする請求項16に記載の方法。

**【請求項 2 3】**

上記酸化物材料と硫酸アンモニウムを混合した後に、一緒に固めることを特徴とする請求項16に記載の方法。

10

**【請求項 2 4】**

上記酸化物材料と硫酸アンモニウムを、廃棄酸化物6モルに対して硫酸アンモニウムを少なくとも1モルの割合で、混合することを特徴とする請求項16に記載の方法。

**【請求項 2 5】**

上記希土類沈殿物を、シュウ酸塩沈殿剤で少なくとも1回洗浄することを特徴とする請求項16に記載の方法。

**【請求項 2 6】**

a . シュウ酸沈殿の前に、希土類溶液を水酸化アンモニウムと反応させ、全ての希土類ミネラルを水酸化物として沈殿させ、

b . 上記水酸化物を回収し、

c . 上記濾過液を乾燥させて、硫酸アンモニウムを得ることにより、

硫酸アンモニウムを回収することを特徴とする請求項16に記載の方法。

20

**【請求項 2 7】**

上記水酸化物の沈殿物から分離された濾過液を回収し乾燥させることにより、シュウ酸アンモニウムを回収することを特徴とする請求項26に記載方法。

**【請求項 2 8】**

希土類ミネラルが、使用済の触媒材料を含む希土類廃棄物から回収されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

**【請求項 2 9】**

白金族金属が、使用済の触媒材料を含む希土類廃棄物から回収されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

30

**【請求項 3 0】**

処理されるべき上記材料が、触媒の基材を含むことを特徴とする請求項19に記載の方法。

**【請求項 3 1】**

希土類材料を含む外側層が白金族の金属を含むことを特徴とする請求項19に記載の方法。

**【請求項 3 2】**

ジルコン廃棄物からジルコニアを回収する方法であって、

a . 上記ジルコン廃棄物を少なくとも部分的に溶かして固化させる工程と、

b . 硫酸アンモニウムの粉末と上記ジルコン廃棄物を含む粉末を混合する工程と、

c . 上記混合物を、廃棄物残滓の少なくとも一部が水溶液に溶解可能となるよう廃棄物残滓を分解するのに十分な温度で、焼く工程と、

d . 上記残滓の水溶性の部分を水に溶かして、ジルコニアを塩の形態で含有する溶液を得る工程と、

e . 上記溶液から不溶成分を濾過して除去する工程と、

f . 水酸化アンモニウムを加えることにより、水和ジルコニアの沈殿を利用して、溶液からジルコニアを分離する工程と、

g . 水和ジルコニアを洗浄し、か焼することにより、原料として再利用可能なジルコニアを得る工程と、

40

50

を備えたことを特徴とする方法。

【請求項 3 3】

上記ジルコン廃棄物が金属鋳造作業の副産物であることを特徴とする請求項 3 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、廃棄物から希土類ミネラル（希土類）およびジルコニアを再利用可能な形で回収する方法および工程に関する。より具体的には、この方法は、硫酸アンモニウム粉末と酸化物系廃棄物（oxide waste material）を含む粉末とを混合する工程と、この混合物を、廃棄物を分解して水溶液に良く溶ける残滓にするのに十分な温度で焼いて、工程と、その残滓を水に溶かして、塩形態の希土類成分を含む水溶液を得る工程と、少なくとも 1 つの分離法を用いて、その水溶液から希土類成分を分離する工程と、この分離した希土類成分（塩または溶液）を後に原材料として利用する工程とを備えている。10

【背景技術】

【0 0 0 2】

希土類材料および酸化ジルコニウム材料は、広範な技術に不可欠である。防衛、製造、エネルギー、運輸、光学および電子等の重要な産業分野で希土類材料が大量に利用されている。ナビゲーション / 誘導システム、石油精製触媒、次世代自動車電池、風力タービンモーター、ジェットエンジン、小型ハードディスクドライブ、スピーカー、テレビおよびモニター、電球型蛍光灯および光ケーブル等の多くの技術において、希土類は不可欠な構成要素となっている。しかも、現時点では、採算の合う希土類の源は限られているため、希土類のリサイクルは産業にとって非常に重要になっている。しかし、希土類ミネラル全体のごく一部がリサイクルされているに過ぎない。ここに開示する実施例は、希土類含有材料およびジルコニア含有材料に特に適した、酸化物材料の簡単なリサイクル方法を提供する。20

【発明の概要】

【0 0 0 3】

本明細書の実施例は、希土類ミネラルおよびジルコニアを含有する廃棄物から、再利用可能な形で希土類ミネラルを回収する方法を開示している。このような廃棄物は、溶射コーティング、電子ビーム蒸着、歯科材料のグリーンマシニング、キュービックジルコニウムの宝石の製造等、多くの産業の工程で生成される。本方法の基本的構成は、a ) 硫酸アンモニウム粉末と酸化物系廃棄物を含む粉末とを混合する工程と、b ) この混合物を、水溶液に良く溶ける廃棄物残滓に分解するのに十分な温度で焼く工程と、c ) その残滓を水に溶かして、塩形態の希土類成分を含む水溶液を得る工程と、d ) 少なくとも 1 つの分離法を用いて、その水溶液から希土類成分を分離する工程と、e ) この分離した希土類成分（塩または溶液）を原材料として利用する工程から成る。これらの廃棄物材料がコーティングに存在する場合は、この材料を、その表面を覆うように濃硫酸アンモニウム溶液で処理し、その後コーティング部分を加熱することにより、硫酸アンモニウムによってコーティングを選択的に消化し分裂させる（digest and disrupt）。ジルコニアは、上記工程（d ）において、沈殿その他の分離方法によって、廃棄物の濾過液（分離液；filtrate）からさらに回収可能である。この回収に用いられる反応剤も、工程（d ）で生成された濾過液から、適切な沈殿および濃縮によって回収可能である。3040

【0 0 0 4】

本明細書の実施例は、さらに、希土類ミネラルを含有するがジルコニアは含有しない廃棄物から、再利用可能な形で、希土類ミネラルを回収する方法を開示している。この種の廃棄物は、電球型蛍光灯、希土類を含有する触媒、希土類 鉄合金磁石、マンガン酸ランタンの燃料電池電極およびNiMH電池によって生じる。この種の材料がコーティングに存在する場合には、これらの廃棄物を含むコーティングを除去する方法も開示している。上記工程（d ）において希土類ミネラルを沈殿させるために、ジルコニアがない状態でシ50

ユウ酸塩沈殿剤 (oxalate precipitation agent) を用いる点を除けば、その工程は上記の方法と同じである。加えて、希土類廃棄物が非酸化物である場合は、硫酸アンモニウムと反応させる前に酸化させる必要がある。この種の材料がコーティング中に存在する場合には、その材料を飽和硫酸アンモニウム溶液で処理して、表面を硫酸アンモニウムで被覆し、その被覆された表面が選択的に化学的攻撃を受けるようにし、その材料を除去する。

#### 【0005】

本明細書はさらに、ジルコンからジルコニアを回収する方法を開示している。ジルコンは、金属の鋳造工程によって生じる典型的な廃棄物である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0006】

【図1】本明細書で開示される典型的プロセスを表すフローチャートである。

【図2】本明細書の実施例で回収された希土類酸化物のX線解析グラフである。

【図3】本明細書の実施例で回収された希土類酸化物のX線解析グラフである。

【図4】本明細書の実施例で回収された希土類酸化物のX線解析グラフである。

【図5】本明細書の実施例で回収された希土類酸化物のX線解析グラフである。

【図6】本明細書の実施例で回収された希土類酸化物のX線解析グラフである。

#### 【0007】

本発明は、本明細書に記載された様々な実施形態に限定されるものではない。記載された様々な実施の形態、例および均等物の範囲に含まれる、あらゆる代替物、変形および均等物を含むものである。一般的理解のために、図面には参照番号を付す。図面においては同一または類似の構成要素には、一貫して同一の参照番号を付す。図面の縮尺は必ずしも正確ではなく、特徴および態様を分かりやすく示すために、あえて縮尺を変えて描いている部分があることに留意されたい。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0008】

ここに開示された1つの実施形態にしたがって、廃棄物から希土類材料とジルコニアを回収する方法が提示される。回収される希土類とジルコニアは、原料として直接再利用可能である。これら廃棄物を製造する工程は、溶射コーティング、電子ビーム蒸着、歯科材料のグリーンマシニング、キューピックジルコニウムの宝石の製造を含む。これら廃棄物は、イットリア・ジルコニアや $Gd_2O_3 \cdot ZrO_2$ 等のコンパウンドによって特徴付けられる。場合によっては、1つの洗浄法または複数の洗浄法の組み合わせにより、洗浄することが求められる。この洗浄法は、鉄屑材料(stamp iron material)の磁気除去、酸浸出、水溶性物質を除去するための水洗浄を含む。

#### 【0009】

酸化物ではない材料は、酸化条件で加熱して酸化物に変換することが求められる。以下に示すように、制限されない例を含み、加熱工程において、種々の加熱時間、加熱温度が適用される。特別な時間と温度の組み合わせが開示されているが、等価条件下で加熱を実行することができることは、理解しておくべきである。例えば、低い温度での長い時間の加熱と、高い温度での短い時間の加熱は等価である。しかしながら、記載された温度をはるかに超える温度での加熱は、廃棄物の分解を妨げる望ましくない変化をもたらすこと留意すべきである。

#### 【0010】

酸化物と硫酸アンモニウムは、混合またはペレット化の前に個別に微粉末にする。そして、酸化アンモニウムと廃棄物酸化物のモル比を約1対6、より好ましくは約1.5対3.5で混合する。上記混合物をポート内で焼く。このポートは開放されていてもよいし、閉じられていてもよい。このポートは、パイレックス、アルミナ、グラファイトまたはステンレス鋼で作ることができる。ポートは、約150~700°C、好ましくは300~600°C、最も好ましくは350~500°Cで、連続窯、単独窯、圧力窯等の加熱装置内に置かれる。混合物は、回転窯で焼くこともできるが、この場合にはポート無しで焼く。混合物は、マイクロ波オーブンで焼くこともできる。この場合、廃棄物自身がマイク

10

20

30

40

50

口波感受性を持たないならば、カーボンブラック等のマイクロ波感受性をもつ物質を混合物に加えてもよいし、マイクロ波感受性を有する容器に入れて焼いてもよい。場合によっては、希土類廃棄物と硫酸アンモニウムの焼成を3回も繰り返す。

#### 【0011】

廃棄物がコーティングに含まれる場合には、十分な硫酸アンモニウムを構成要素のコーティング面に散布または供給して、溶かし、コーティングされた構成要素の表面を完全に覆う（または濡らす）ような液層を形成する。それから坩堝内でこの構成要素の部品を少なくとも400°Cになるまで加熱する。この温度は、約10分間保たれ、それから廃棄構成要素を取り出し、冷却し、洗浄する。洗浄工程はコーティングを完全に除去するまで複数回（場合によっては5回以上）繰り返される。

10

#### 【0012】

硫酸化の工程が完了したとき、水溶液に良く溶ける残滓は水に溶かされ、希土類ミネラルとジルコニアの塩を含む溶液が得られる。希土類成分はイオン交換、溶媒抽出、分別結晶、及び／又は沈殿等の方法により、溶液から分離される。例えば、過剰シウ酸（excess oxalic acid）やシウ酸アンモニウム等のシウ酸塩沈殿剤（oxalate precipitation agent）を用いた沈殿法は、適切である。希土類のシウ酸塩沈殿物を、約2%のシウ酸溶液で1回またはそれ以上洗浄する。最後に、希土類沈殿物を、約1000°Cでか焼(calcine)して、希土類酸化物を得る。

20

#### 【0013】

ジルコニアは、シウ酸沈殿法により生じた濾過液（分離液）を水酸化アンモニウムで処理して、水和ジルコニア（含水ジルコニア：hydrous zirconia）の沈殿物を形成することにより回収される。この沈殿物を洗浄し約1000°Cでか焼することにより、ジルコニア酸化物を得る。

20

#### 【0014】

シウ酸沈殿の前に、希土類溶液（例えば希土類ミネラルとジルコニアの塩を含んだ溶液）を、水酸化アンモニウムと反応させ、全ての希土類ミネラルとジルコニアを水酸化物として沈殿させることにより、硫酸アンモニウムを回収することができる。生成された濾過液を集め約60～100°Cで乾燥することにより、硫酸アンモニウムを得る。沈殿物を過剰シウ酸と反応させると、ジルコニアが溶液中に溶け出し、希土類がシウ酸塩沈殿物として残る。シウ酸塩沈殿工程で生成されたジルコニアを含む濾過液を水酸化アンモニウムと反応させて水和ジルコニアの沈殿物を形成することにより、この濾過液からジルコニアを回収する。この沈殿物は洗浄され1000°Cでか焼されることにより、酸化ジルコニアを得る。生成された濾過液を集め約60～100°Cで乾燥することにより、シウ酸アンモニウムを得る。

30

#### 【0015】

第2の実施形態によれば、ジルコニアが存在しない廃棄物から、原料として再利用可能な希土類ミネラルを回収する方法が開示されている。これら廃棄物を製造する工程または製品は、例えば、電球型蛍光灯や蛍光体（phosphor）を含有する他の製品のリサイクルからの蛍光体、チタン酸バリウムネオジム等の電子セラミック、希土類 鉄合金の磁石、マンガン酸ランタンの燃料電池電極およびNiMH電池を含んでいる。これら廃棄物は、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、プロメチウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの化合物により特徴付けられている。第1実施形態で求められた洗浄と準備の方法に加えて、この実施形態では、廃棄物の摺り潰し（グラインド：grinding）が求められることがある。特に希土類 鉄合金磁石では、この方法での更なる処理を受けやすい形態にするために、材料の酸化物への転換が求められる。これら希土類材料の回収方法は、第1実施形態に匹敵する。

40

#### 【0016】

ある場合、例えば、触媒のように廃棄物が多孔質の固体にコーティングされている場合には、材料をより小さい部分に切断し、すり潰し、または破壊して、飽和硫酸アンモニウム

50

ム溶液に浸漬する。それから約425°Cで約60分間反応させ、希土類ミネラルの硫酸化を行う。それから材料を水で洗浄し、希土類ミネラルを含む外側層を除去して集める。

#### 【0017】

さらに他の実施形態では、ジルコン（典型的な廃棄物は金属の鋳造からのものである）からジルコニアを回収する。この場合には、粉末状の鋳造廃棄物を硫酸アンモニウムと混合する。この混合時の硫酸アンモニウム対ジルコンのモル比は、2対1である。さらに7%の水を加えてペーストにする。この混合物を約425°Cで約60分間反応させる。その結果物を水に浸し、フィルター処理してアモルファスSiO<sub>2</sub>を分離する。硫酸ジルコニアウムの濾過液を水酸化アンモニウムと反応させて、水和ジルコニアの沈殿物を得る。この沈殿物を洗浄し、約1000°Cでか焼して、酸化ジルコニアウムを得る。

10

#### 【0018】

ジルコニアウムはイットリウムのコンパウンドの沈殿に先立って分離することもできる。1つの方法は、ジルコニア合金と硫酸アンモニウムの反応により生成された塩溶液を高圧オートクレーブ（高圧窯）で処理する（autoclave）方法である。120°Cのオートクレーブ温度はジルコニアウムを含んだ沈殿物を生成させる。この沈殿物を洗浄しか焼することにより酸化ジルコニアウムとなる。残りの濾過液をシュウ酸またはシュウ酸アンモニウムで処理して希土類のシュウ酸塩を得る。結果として得られた沈殿物を2%のシュウ酸溶液で1回から3回洗浄する。最後に、希土類沈下物を1000°Cでか焼して希土類酸化物を得る。

20

#### 【0019】

図1は、特に希土類とジルコニアウムの酸化物の回収に係る、数個の実施例と上述した開示内容に従って実施される工程を、概略的に示すフローチャートである。プロセスは、廃棄物の導入（610）で始まる。次に、必要ならば、材料を準備するための処理工序614が実行される。図示するように、この工程614は、グラインド（すり潰し）、洗浄、酸浸出、磁気粒子の除去、ミリング（製粉）を含むことができる。

次のステップ618で、廃棄物のサンプルを、粉末スラグ、ペレット形状またはディスク形状に固め（consolidate）、反応のために準備する。しかし、廃棄物の性質に適合する他の形状、固め技術を採用してもよい。1つの実施例では、酸化物材料と硫酸アンモニウムの混合材料をプレスすることによりスラグ、ペレット、ディスク等に固めてもよい。

30

#### 【0020】

ステップ622では、硫酸アンモニウムを準備された材料に加え、その混合材料が少なくとも反応可能となる時間、加熱する。ステップ626では反応した材料を加熱から取り出し、冷却し水で洗浄することにより、塩を得る。選択的なステップ630では、硫酸アンモニウムの回収を可能にし、より多くの廃棄物の処理に使用するために、実行するもので、水酸化アンモニウムを導入する。次のステップ634, 638では、沈殿等の分離作業を実行する。詳しく説明すると、開示された実施形態のいくつかでは、シュウ酸塩沈殿剤（例えば、過剰シュウ酸またはシュウ酸アンモニウム）を溶液に導入し、希土類ミネラルを沈殿させる。ステップ638で特徴付けられるように、ジルコニアウムリッチな濾過液（分離液）を水酸化アンモニウムで沈殿させ、主として水酸化ジルコニアウムを得る。この水酸化物を濾過し、洗浄しか焼することにより、酸化ジルコニアウムを得る。ステップ642は加熱工程を示す。ここでは、例えば、分離された材料をか焼して酸化物にする。ステップ650に示すように、シュウ酸アンモニウムを、上述したステップで用いるために回収する。例えば、硫酸アンモニウムは次のようにして回収される。すなわち、シュウ酸沈殿工程の前に、希土類溶液と水酸化アンモニウムを反応させて、全ての希土類ミネラルを水酸化物として沈殿させ、次に、濾過し、集め、乾燥させて硫酸アンモニウムを得る。さらに、シュウ酸アンモニウムは、水酸化物の沈殿物からの濾過液を集め乾燥させることにより、回収することができる。この回収は、プロセスが完了した後に行う。なぜなら、硫酸アンモニウムからのジルコニアウムと希土類の水酸化物の分離は、ジルコニアウムと希土類のシュウ酸塩反応より先行しなくてはならないからである。このシュウ酸塩反応は、溶液の形態でのシュウ酸ジルコニアウムとともに、希土類のシュウ酸塩の沈殿を生じさせる。

40

50

## 【0021】

ここに記載される実施形態に種々の変化や改良を加えることが当業者にとっては自明であることを理解すべきである。このような変化や改良は、本開示内容の精神及び範囲から離脱することなく、意図する利点を減じることなく実現できる。したがって、このような変化や改良は、次に記述する実施例を含めて、本願によってカバーされる。

## 実施例

## 【0022】

上記実施形態を、次の限定期的でない実施例において詳細に示す。

## 【0023】

10

実施例1： $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 安定化 $\text{ZrO}_2$ の廃棄物の回収

## 【0024】

20重量%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ の廃棄物材料をキューピックジルコニア宝石の製造工程から得た。この材料は、ボールミルの粉末からなる。この材料に硫酸アンモニウムを混合した。混合比は、1重量部の $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ に対して3重量部の硫酸アンモニウムである。米国メッシュで20～325の範囲のメッシュを用いて、841ミクロン～44ミクロンの範囲の粒子サイズを採用できるが、特に100メッシュ(149ミクロン以下)にして、さらなる処理のために適した粒子を提供する。第1のケースでは、材料をアルミニウム製の坩堝において500°Cで4時間焼いた。生成された残滓の約80%が水溶性であった。このことは、溶解されたジルコニア材料の処理のために本方法が好適であることを示している。第2のケースでは、材料をプレスしてスラグにし、アルミニウム製の坩堝において450°Cで1時間焼いた。生成された残滓の約99%が水溶性であり、このことは、材料固め(consolidation)が溶解された材料からの希土類ミネラルの回収を強化することを示している。第3のケースでは、材料をプレスして約0,25インチの厚さのディスクにし、450°Cに予熱されたアルミナ製の坩堝に移し、5分だけ反応させた。このケースでは、生成された残滓の約78%が水溶性であった。このことは、実質的な反応のためには短い反応時間だけが求められるということを示している。反応時間を「短い」と特徴付けることは、適切な材料固めと加熱条件であれば、数分間で反応が大方完了し、そのため反応時間はここに挙げた他の実施例のように1時間またはそれ以上の範囲にわたって延ばす必要がないことを意味している。換言すれば、適切な条件下では、反応は時間に関して非常に効率的に行われる。

20

## 【0025】

30

硫酸化された $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 安定化 $\text{ZrO}_2$ の廃棄物の溶液を用いて、過剰シュウ酸を加え、これによりシュウ酸ジルコニアの沈殿を禁じながら、シュウ酸イットリウムの沈殿を生じさせた。シュウ酸イットリウムを溶液から濾過し、シュウ酸溶液で洗浄し、それから乾燥し、1000°Cでか焼して、酸化イットリウムを得た。上記溶液のジルコニアリッチな部分を水酸化アンモニウムで沈殿させ、水和ジルコニアを最初に作った。これを濾過し、洗浄し1000°Cでか焼して、イットリウムが減じられた酸化物を形成した。これは、ジルコニアからの希土類ミネラルの分離を示している。

30

## 【0026】

40

上記の代りに、水酸化アンモニウムを、硫酸化された $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 安定化 $\text{ZrO}_2$ の廃棄物の溶液に加え、沈殿により、混合された $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ の水酸化物を得た。残りの濾過液を集めて60°Cで乾燥し、硫酸アンモニウムを得た。混合された $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ の水酸化物を溶液中で過剰なシュウ酸と混合し、これによりシュウ酸ジルコニアの沈殿を禁じながら、シュウ酸イットリウムを沈殿させた。このシュウ酸イットリウムを溶液から濾過し、シュウ酸溶液で洗浄し、それから1000°Cでか焼して、酸化イットリウムを生成した。ジルコニアリッチの濾過液は水酸化アンモニウムで沈殿させ、主として水酸化ジルコニアを得た。この水酸化物を濾過し、洗浄し、1000°Cでか焼して、イットリウムの含有量を減じた酸化ジルコニアを形成した。上記水酸化ジルコニアから分離された濾過液を集め、60°Cで乾燥して、シュウ酸アンモニウムを得た。これ

50

は、ジルコニウムからの希土類の分離のみならず、硫酸アンモニウムとシュウ酸アンモニウムの回収も示しており、これらは次の廃棄物処理に利用することができる。

#### 【0027】

上記の代りに、硫酸化された  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 安定化  $\text{ZrO}_2$  の廃棄物を、200 ~ 250 °Cで、消化弾の平衡気圧 (equilibrium pressure of in a digestion bomb) で、オートクレーブにより処理した (高圧加熱した)。沈殿が形成される全てのケースにおいて、沈殿物を、順に濾過して取り出し、洗浄し、1000 °Cでか焼した。その結果得られた酸化物をX線解析 (XRD) することにより、主として単斜晶ジルコニアにより構成されていることを測定した (図2参照)。これは、ジルコニアにイットリウムが存在していないことを示している。イットリウムが残留していれば、ジルコニアを正方晶及び / 又はキュービックに安定化させるからである。結果として生じた濾過液を濾過して取り出し、洗浄し、1000 °Cでか焼した。その結果得られた酸化物をX線解析し、検出されたピークに基づいて、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  であることを測定した (図3参照)。残留濾過液を水酸化アンモニウムで処理したところ、沈殿物の形成が無かった。これは、ジルコニウムとイットリウムの大部分または全てが、上述したステップにおいて除去されたことを意味する。これは、希土類材料の回収前にジルコニウムが除去されたことを意味する。

10

#### 【0028】

実施例2：粗粒子  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  電子ビーム蒸着廃棄物

#### 【0029】

粗粒子の電子ビーム蒸着廃棄物は、20メッシュまでひいて粉にし (mill)、硫酸アンモニウムと混合した。混合比は、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  1部に対して硫酸アンモニウム 1.2 5部である。この材料をアルミナ製の坩堝に搬送し、450 °Cで1時間焼いた。残滓の溶液は、約32%が水溶性であることを示した。反応しなかった残滓を硫酸アンモニウムと混合した。混合比は、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  1部に対して硫酸アンモニウム 1.5部である。この混合物をアルミナ製の坩堝内で450 °Cで1時間焼いた。この場合、残滓の41%が水溶性であった。反応しなかった残滓を硫酸アンモニウムと混合した。混合比は、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  1部に対して硫酸アンモニウム 2.5部である。この混合物をアルミナ製の坩堝内で450 °Cで1時間焼いた。この場合、残滓の90%が水溶性であった。上記3つの工程で、残滓の96%が水溶性となった。図4のピークに示すように、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  の存在をX線解析により確認した。このプロセスを繰り返すことにより、電子ビーム物理蒸着、熱バリアコーティング等で生じる粗粒子材料から希土類を回収できることが示された。

20

#### 【0030】

実施例3：ペロブスカイト結晶構造の燃料電池電極材料 ( $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{CeO}_2$  -  $\text{MnO}_2$ )

#### 【0031】

ペロブスカイト結晶構造の燃料電池電極材料 ( $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{CeO}_2$  -  $\text{MnO}_2$ ) を硫酸アンモニウムと混合した。混合比は、硫酸アンモニウム 3部に対してペロブスカイト粉末 1部である。この混合物をプレスしてスラグにした。このスラグを450 °Cで1時間焼いた。その結果物は、脱イオン水に簡単に溶けた。これは、完璧な反応がなされたことを示している。希土類ミネラルをシュウ酸塩沈殿法を用いて分離した。

30

#### 【0032】

実施例4： $\text{CeO}_2$  を添加した  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (YAG) 蛍光体

#### 【0033】

YAG 蛍光体を硫酸アンモニウムと混合する。混合比は、蛍光体粉末 1部に対して、硫酸アンモニウム 3部である。この混合物をプレスしてスラグにした。混合物を475 °Cで1時間焼いた。その結果物である残滓は脱イオン水に簡単に溶かすことができた。これは、完璧な反応がなされたことを示している。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  希土類ミネラルはシュウ酸塩沈殿法を用いて残滓から分離した。これは、YAG 蛍光体の困難なリサイクルにこのプロセスを用いることを示す。

40

50

## 【0034】

実施例5：廃棄電球型蛍光灯の蛍光体

## 【0035】

電球型蛍光灯の廃棄物を破壊し、超音波浴にさらし、その蛍光体コーティングを除去する。ガラスを濾過して除き、蛍光体を回収し、硫酸アンモニウムと混合した。その混合比は、蛍光体1部に対して硫酸アンモニウム3部である。この混合物をプレスしてスラグにし、450°Cで1時間焼いた。結果物である残滓は脱イオン水に簡単に溶かすことができた。これは完璧な反応がなされたことを示している。希土類ミネラルはシュウ酸塩沈殿法により分離した。1000°Cでか焼した後、希土類酸化物として蛍光体の約48%を回収した。

10

## 【0036】

実施例6：小型NiMH電池からの希土類ミネラル

## 【0037】

典型的なNiMH電池は約7%の希土類要素を含んでいる。この希土類にはセリウム、ランタン、ネオジム、プラセオジムが含まれている。使用済の電池からNiMHの充填材を除去した。この充填材を1000°Cで焼いて酸化させ、NiOと希土類酸化物（酸化ニッケル）のコンパウンドに変換した。酸化された廃棄物を硫酸アンモニウムと混合した。その混合比は、1部の廃棄物に対して3部の硫酸アンモニウムである。この混合物をプレスしてスラグにした。このスラグを450°Cで1時間焼いた。この残滓は脱イオン水に溶けた。これは、NiOの殆どが反応しないまま、希土類材料の大部分が反応し溶解した結果である。これは、希土類ミネラルを溶液に抽出する、NiMH電池廃棄物の処理を示している。

20

## 【0038】

実施例7：希土類磁石の廃棄物

## 【0039】

希土類磁石の合金は、希土類要素を数%含んでいる。この希土類にはネオジム、サマリウム、セリウム、ランタン、プラセオジム、イッテルビウムが含まれている。最初に磁石廃棄物を破壊し、1000°Cで焼いて酸化させた。この酸化された材料は簡単に粉碎して粉末にすることができた。この酸化物の粉末を硫酸アンモニウムと混合した。その混合比は、酸化物粉末1部に対して、硫酸アンモニウム3部である。この混合物をプレスしてスラグにした。この混合物を400°Cで1時間焼き、脱イオン水に溶かした。希土類ミネラルの大部分は反応し溶解した。それから希土類をシュウ酸塩沈殿法により溶液から分離した。シュウ酸鉄の沈殿を禁じながらシュウ酸ネオジムを沈殿させるために、過剰なシュウ酸を加えた。薄紫のシュウ酸塩の結果物を濾過し、シュウ酸溶液で洗浄し、それから乾燥し、1000°Cでか焼して、酸化ネオジムを得た。

30

## 【0040】

実施例8：電子ビーム蒸着と熱バリアコーティングの除去（ストリッピング）

## 【0041】

電子ビーム蒸着と熱バリアコーティングは、7重量%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と93重量%のZrO<sub>2</sub>の超合金を含んでいる。これら材料を回収するために、最初にコーティングをそれぞれの部品から除去しなければならない。このコーティングされた部品を坩堝内で400°Cに加熱し、この構成要素の表面の頂部に十分な量の硫酸アンモニアを散布して、コーティングを溶かし、液層を形成し、構成要素を完全に覆う。上記温度を少なくとも10分間維持し、コーティングを除去し、冷却し、洗浄する。この処理は全てのコーティングを除去するため、5回繰り返す。

40

## 【0042】

実施例9：自動車とまきストーブの燃焼触媒

## 【0043】

自動車のハニカム触媒材料を細かくカットして飽和硫酸アンモニウムの溶液に浸し、425°Cで60分間加熱する。それから触媒材料を水で洗浄し、22%質量を減じる。こ

50

れは、外側の触媒層が除去された結果である。除去された材料は、質量で約 6 . 8 % が粒子状であり、残りが溶解された塩で構成されている。濾過により固体を溶液から分離し、セリウムをショウ酸による沈殿法により濾過液から分離する。ショウ酸セリウムの沈殿物を回収し 1000 °C でか焼して、酸化セリウムを得る。これは、図 5 の X 線解析により検出されたピークによって示されている。全基材質量の約 5 . 3 % を酸化セリウムとして回収する。

#### 【0044】

同様に、まきストーブの燃焼用ハニカム触媒材料は、大きな片に壊し、硫酸アンモニウムと混合する。混合比は、触媒材料 1 部に対して硫酸アンモニウム 2 部である。それから混合物を耐熱ガラスのビーカー内で 425 °C で約 60 分間反応させる。それから、触媒材料を水で洗浄する。最初の質量から約 4 % 質量が減じられている。これは、外側の触媒層が除去された結果である。除去された材料は、微粒子と溶解された塩により構成されている。固体を溶液から分離し、X 線解析により、触媒パラジウム、白金族金属（すなわち、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金）を含んでいることを測定する。図 6 に示すように、例えば X 線解析を用いて検出されたピークにより、パラジウムの存在を確認する。パラジウムを新鮮な王水に溶解することにより、さらに分離する。その溶液を濾過し、蒸発させ、900 °C で焼いて、パラジウム金属を得る。

10

#### 【0045】

これら実施例は、触媒材料から希土類のみならず選択的に白金族金属をも抽出する方法の有用性を立証している。

20

#### 【0046】

実施例 10：希土類を含む電子廃棄物

#### 【0047】

$BaNd_2Ti_4O_{12}$  廃棄物は、電子テープ成形材料の製造の副産物である。この材料を一旦粉碎して微小の粒のテープ成形廃棄物にする。この材料を硫酸アンモニウムと混合した。混合比は、廃棄物 1 部に対して硫酸アンモニウム 3 部である。そして 10 % の水を加えてペーストにした。このペーストを耐熱ガラスのパン内で 425 °C で 60 分間反応させた。反応した材料を水で処理して濾過した。濾過された固体を X 線解析で測定し、 $BaSO_4$  であることを確認した。濾過液を過剰ショウ酸で処理し、その結果物である沈殿物を濾過し、乾燥し、1000 °C でか焼した。その結果物は X 線解析で測定したところ、 $Nd_2O_3$  であった。濾過液を水酸化アンモニウムで処理し、その沈殿物を濾過し、乾燥し、1000 °C でか焼した。その結果生じた材料は、X 線解析で測定したところ  $TiO_2$  であった。これは、バリウム及び / 又はチタニウムを含む希土類の電子セラミック材料のリサイクルを立証している。似た結果が鉛 ジルコニアチタン酸塩を含む希土類でも得られるだろう。

30

#### 【0048】

実施例 11：ジルコニアからのジルコン

#### 【0049】

ジルコン（金属铸造からの典型的な廃棄物である）をすり潰し、325 メッシュを通過させる前に熱分解させる。より詳しくは、すり潰したジルコンと、より粗い溶融した / 熱分解したジルコン（プラズマで作成された粉末からの  $ZrO_2$  と  $SiO_2$  のビーズ）を硫酸アンモニウムで処理した。その比は、 $Y_2O_3 - ZrO_2$  1 部に対して硫酸アンモニウム 3 部である。材料を混合し、約 7 % の水を加えてペーストにし、さらに耐熱ガラスのビーカーで混ぜた。それからこのペーストを 425 °C で 60 分間反応させた。それから反応した材料を水に浸し、濾過により固体を分離した。最初の分析では、すり潰したジルコンの 10 % 未満が反応した一方、溶融した材料の約 30 % が反応した。続いて、溶融した材料は 3 回反応させると、略全部のジルコニウムの抽出が達成された。残留材料は非結晶  $SiO_2$  の殻であった。達成された結果に基づくと、熱分解はリサイクル処理を向上させた。

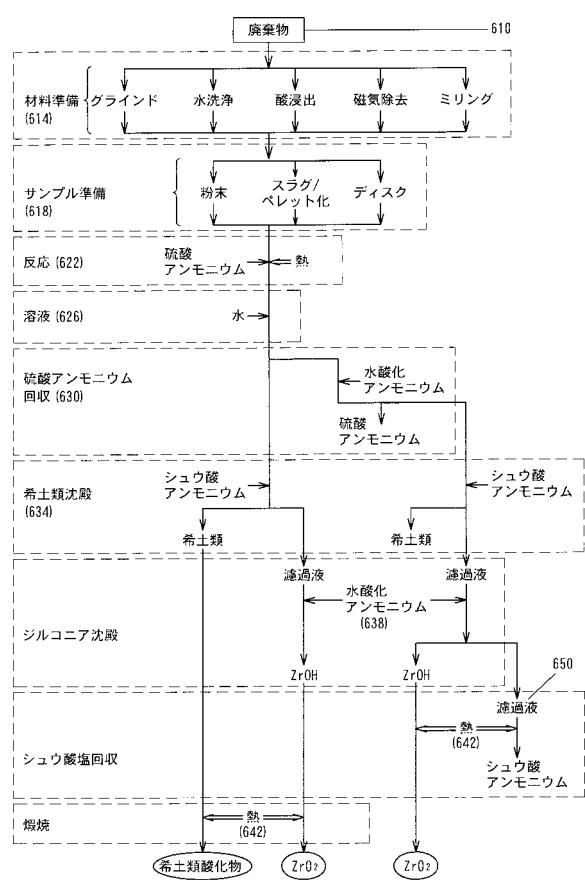
40

#### 【0050】

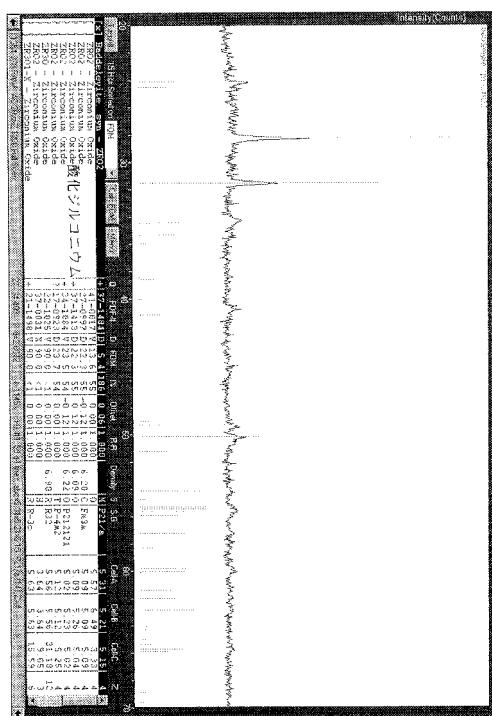
50

上述した種々の実施形態、実施例と他の特徴および作用、およびその代替は、改良され結合されて異なる方法又は適用となり得ることは理解されるだろう。また、種々の予見できなかった代替、変更または改良は、次の特許請求の範囲で、当業者によってなし得るだろう。

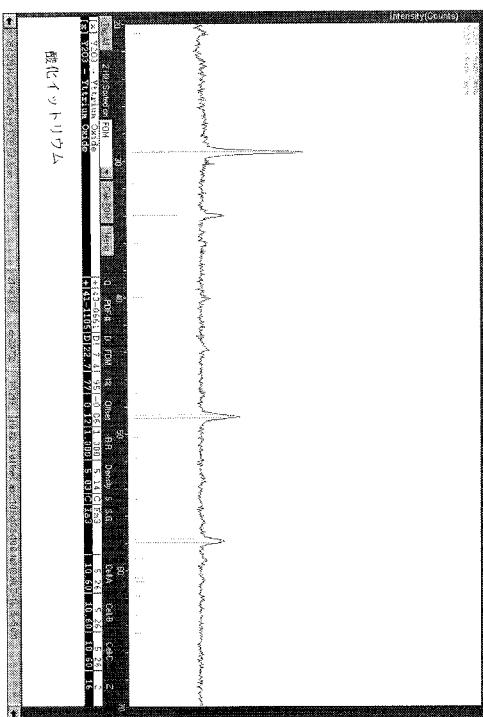
【図1】



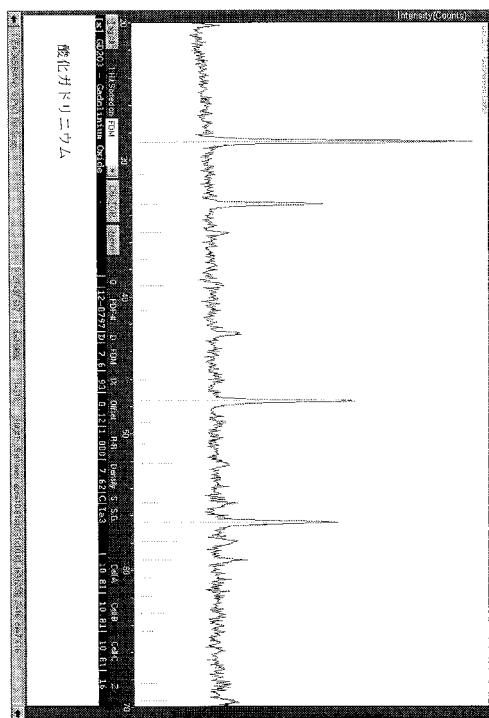
【図2】



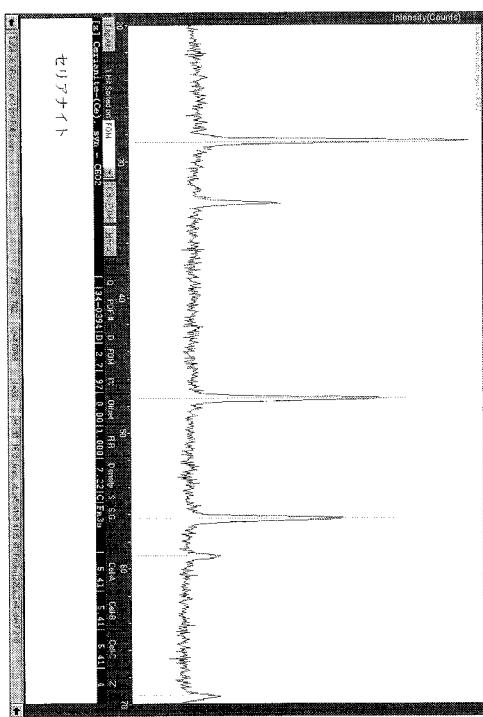
【図3】



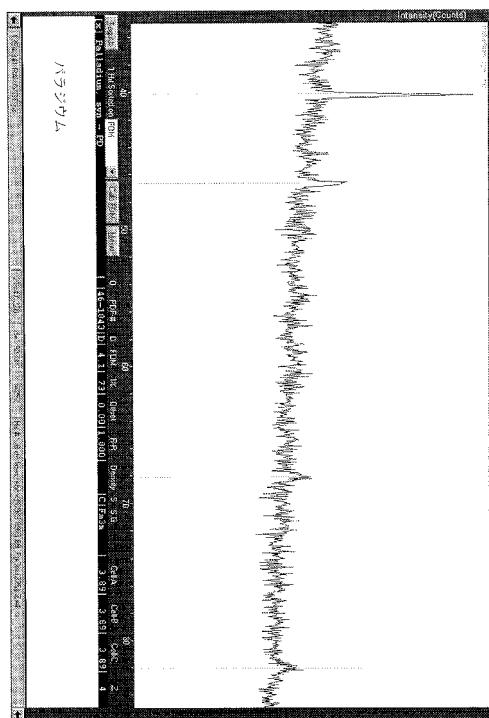
【図4】



【図5】



【図6】



## 【国際調査報告】

61400590012



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 12/68397

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC(8) - C01F 17/00; C01G 25/00; C01G 27/00 (2013.01)  
 USPC - 423/21.1; 423/21.5; 423/69; 423/81; 423/83  
 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)  
 IPC(8) - C01F 17/00; C01G 25/00; C01G 27/00 (2013.01)  
 USPC - 423/21.1; 423/21.5; 423/69; 423/81; 423/83

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Patents. Non-patent literature. Search term limited.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 Google. Google Scholar. PatBase.  
 Search terms: ammonium, ash, bake, baking, burn, calcining, calcine, dry, earth, fire, firing, granule, Isolate, oven, powder, purification, purify, rare, recover, roast, separate, sulfate, zirconium, zr

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,822,575 A (Ngian et al.) 18 April 1989 (18.04.1989); abstract; col 2, ln 12-21	1-33
A	US 2005/0180911 A1 (Belov et al.) 18 August 2005 (18.08.2005); para [0119]	1-33
A	US 2002/0184972 A1 (Williams et al.) 12 December 2002 (12.12.2002); para [0032]	1-33
A	US 2003/0113254 A1 (Belov et al.) 19 June 2003 (19.06.2003); para [0017]-[0021]	1-33
A	US 4,283,377 A (Fenner) 11 August 1981 (11.08.1981); entire document	1-33
A	US 5,129,945 A (Lyman et al.) 14 July 1992 (14.07.1992); entire document	1-33
A	US 6,255,242 B1 (Umemoto et al.) 3 July 2001 (03.07.2001); col 5, 6	1-33
A	FR 2668764 A1 (Dewitt) 8 November 1991 (06.11.1991); entire document	1-33
A	JP 2009083082 A (Ito) 23 April 2009 (23.04.2009); abstract	1-33
A	US 2011/0182786 A1 (Burba) 28 July 2011 (28.07.2011); entire document	1-33
A	US 3,389,005 A (Kloepfer et al.) 18 June 1968 (18.06.1968); col. 2, ln 62-66	1-33
A	US 6,296,824 B1 (Leppert) 02 October 2001 (02.10.2001); entire document	1-33

Further documents are listed in the continuation of Box C.

- \* 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

15 February 2013 (15.02.2013)

15 MAR 2013

Name and mailing address of the ISA/US  
 Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents  
 P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450  
 Facsimile No. 671-272-3201

Authorized officer:  
 Lee W. Young  
 PCT Helpdesk: 571-272-4300  
 PCT OSP: 571-272-7774

15.10.2014

## フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 B 3/20 (2006.01)	C 2 2 B 7/00	G
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B 3/00	K
H 0 1 M 4/88 (2006.01)	C 2 2 B 3/00	H
H 0 1 M 8/12 (2006.01)	C 2 2 B 3/00	P
C 0 2 F 1/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/88	Z
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	H 0 1 M 8/12	
	C 0 2 F 1/62	Z
	B 0 9 B 3/00	3 0 3 A
	B 0 9 B 3/00	3 0 4 J

(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,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,R,S,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,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,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,PA,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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. パイレックス

(72)発明者 バーリングーム , サミュエル

アメリカ合衆国 1 4 8 1 3 ニューヨーク州 , ベルモント , サウスロード 6 0 6 6

F ターム(参考) 4D004 AA16 AA22 AA23 AA47 AA50 AB03 BA05 CA04 CA10 CA13  
 CA14 CA15 CA30 CA40 CB15 CC03 CC11  
 4D038 AA08 AB77 AB79 AB81 BB11 BB17  
 4K001 AA31 AA39 AA40 AA41 BA22 CA05 CA11 DB22 DB26 DB35  
 5H018 AA06 AS01 BB00 BB01 BB03 BB05 BB06 BB11 BB12 BB13  
 BB16 EE03 EE13 HH05 HH08  
 5H026 AA06 BB00 BB01 BB06 BB08 EE13