

優先権主張

優先権主張

国名 アルゼンチン共和国
出願日 1973年3月27日
出願番号 第247269号

昭和49年 3月27日

特許 願
特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ニセインコンボツブ セイン フンリホウホク
二成分混合物の成分の分離方法

2. 発明者

住所 アルゼンチン共和国リオ・ネグロ州サン・カルロス・
ド・バリロツチ市（番地なし）セントロ・アトミコ・
バリロツチ内

氏名 コンラッド・エフエ・バロツト （外4名）

3. 特許出願人

住所 アルゼンチン共和国ブエノス・アイレス州
ブエノス・アイレス市アベニダ・デル・リベルタドル 8250番
名称 コミッショナ・ナショナル・ド・エネルギア・アトミカ・
アンド・コンパニア・メタルジカ・オーストリア・アルゼンチナ

代表者 （追つて補充）

国籍 アルゼンチン共和国

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 方式
新大手町ビル206号室 審査
電話 東京(270)6641番

氏名 (2770) 井理士 湯 浅 恭 三
(外2名)

明 細 書

1. [発明の名称]

二成分混合物の成分の分離方法

2. [特許請求の範囲]

分離すべき2つの主成分の二成分相の状態図が
モノテクトイックを現わしそしてそれらの密度が
異なる場合についての多成分混合物中の成分の分
離方法において；その混合物を融解しそしてモノ
テクトイックの及び／又は固／液転移の温度より
高い温度にまでそれを加熱し；その混合物をその
最高温度から冷却し、モノテクトイック転移の及
び／又は固／液転移に達する冷却速度を制御し；
その混合物を予じめ定めた時間モノテクトイック
及び／又は固／液転移の温度に維持し；その混合
物をモノテクトイック転移及び／又は固／液転移

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-62812

④3公開日 昭50.(1975) 5.29

②1特願昭 49-33603

②2出願日 昭49.(1974) 3.27

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

7225 42

6919 42

⑤2日本分類

10 M3

10 A4

⑤1 Int. Cl²

C22B 19/32

C22B 9/02

の温度より低い温度まで冷却し、この冷却は制御
された速度でなされ；その材料を到達した低温か
らモノテクトイック転移の及び／又は固／液転移
の温度まで加熱し、その加熱速度を制御し；その
混合物をモノテクトイックの及び／又は固／液転
移の温度と予じめ定めた時間維持し；その混合物
をモノテクトイックの及び／又は固／液転移の温
度より高い最高温度まで加熱し、加熱は制御した
速度で行ないそしてその新しい最高温度は出発最
高温度より高いことも、同一のことも、より低い
こともある、ことを特徴とする方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は多成分混合物の2つの主成分を、その
2つの成分が2成分系においてモノテクトイック
(monotectic) 反応を有しそしてその密度の間

に差がある場合は、分離する工業的方法に関するものである。

この方法を主成分がZn/Pbの混合物の場合について記載するが、その範囲は同種のものすべてに及ぶ。

鉱石から金属を抽出する工業的方法は使用する方法及び原料鉱石の性質によつて異なる最終製品を生ずる。典型的な例は電熱法と電解法で得られるZnの純度の差である。電熱法の場合には、典型的で主要な不純物は原料鉱石に依存し、普通Pbである。

工業的に用いられる電熱法Zn中のPb含有量を減少させる方法の一つはドイツ特許DBP 1,142,704号に記載されているものであるが、これは第三の元素としてのNaの添加を必要とし、

多成分系において平衡にある相間の組成の差が、1以上の相を含む操作法、特に固/液型、の過程で偏析現象を生ずることはよく知られている。均一な組成を有する最終生成物が要求される場合には偏析を避けなければならないが、分離法においては好都合に助長された偏析を利用することができる。その典型的な例は化学において広く用いられている非金属溶液の分別蒸留及び帶溶融精製法である。分離は固体と液体との間に顕著な密度差がある場合いつそう効果的であり、望まれることは単に異なる組成の固体-液体の分離をうることである。この分離は遠心分離によつて強めることができる。

本発明は、合金固化プロセスを支配する機構に基づいて、ある種の工業的使用の許容限界までの、

これはZn中に0.03%の残留濃度で残るため完全にはなくなるらない。

電熱法Znの精製(Pbの除去)のために最もしばしば用いられる工業的方法は気液系状態図に示される性質に訴えること(蒸留)であり、この方法によつて電解製品と同程度の純度のZnが得られる。

本発明の方法は、Zn/Pb系の具体的な場合、Pbの除去にかんする限り中程度の純度を得る役割を果たしそして固/液平衡状態図の性質並びに主要成分の2成分系の固/液転移を支配する運動論的現象にもとづくものである。本発明の方法の利点は融解潜熱と蒸発潜熱の差から生じ、このようにしてこの方法の経費は減小しそして装置の建設、操作及び維持は簡単になる。

多成分合金中の2つの主成分の分離を可能とする、方法に関するものである。この方法が有効であるためには、該成分が次の条件をみたすことが必要である：

(1) これらの成分が2成分系中でモノテクティク転移を現わすこと、および(2)それらの密度が異なることである。この方法を主成分としてZnおよびPbを有し、Pb含有量はモノテクティク組成物より大きくても小さくてもよい多成分合金の場合を例にとつて説明する。

本発明の主題である分離の方法は共融反応温度及び/又は固-液転移温度より高い温度と低い温度との間での精製すべき材料の連続的な冷却及び加熱に基づいており、最終結果として系に固有の理由から系が可能とする限界以下で所望の度合での成

分の分離が得られる。この方法は最高及び最低モノテクティク組成材料の両方に有効であることが示された。操作の最高及び最低温度並びに材料がモノテクティク温度及び／又は固／液転移温度に保たれる時間は広い範囲で変えることができる。更にこの方法は、成分の物理的分離が進む時に成分の一つに富む液体が除去されれば、Zn/Pb系の場合はPb、一層効果を増し、熱現象（拡散、対流）によつて再び均一化しようとする系の傾向は最低限に抑えられる。

（除去を伴い又は伴わない）この方法は最高及び最低モノテクティク材料の両方から出発して実質上最低モノテクティク組成物を得ることを可能とする。この方法は概念的に次のように記述できる：

いる。次のこの方法が逆方向に繰返される。即ち材料は T_2 より高い温度に向つて加熱される。加熱速度は広い範囲で変えることができそしてモノテクティク温度及び／又は固液転移温度に到達すると、材料はその温度に変化できる時間保たれる。この際材料は全部が転移することもしないこともある。そして全部の転移を許す場合は材料の温度は広い範囲で変えることのできる速度で温度 T_1' まで上げられる。 T_1' は初めの温度 T_1 よりそして後に述べる連続加熱の最高温度より高いこともあり、同じのこともあり、低いこともある。上記の方法を必要なだけ多くの回数繰返しそして常に上記の最高及び最低温度、加熱及び冷却速度、並びに材料がモノテクティク温度及び／又は固／液転移温度に保たれる時間を変化させ又は一定

2つの主要成分がA及びBでありその最初の組成がXA及びXBである材料から出発する、初めの温度 T_1 から出発する。 $T_1 > T_M$ であり、ここに T_M は固／液転移のモノテクティク温度である。この材料を広い範囲で変えることのできるある冷却速度で冷却し、次いで材料の全部の転移を可能とすることもあり又は可能としないこともある変化させうるある時間の間モノテクティク温度及び／又は固／液転移温度に置かれる。材料の全部が転移される場合には、冷却は続いて温度 $T_2 < T_M$ まで下げられ、その際の冷却速度も広い範囲内でさまざまに変えることができる。温度 T_2 もまた広い範囲で変えることができるが、この方法は T_2 をモノテクティク温度又は固／液転移温度よりはるかに低くまで下げる必要はないことを示して

に保つことによつて、材料の著しい精製が達成される。この方法は1kg以下の塊（実験室規模）についても工業的な規模の塊についても有効であることが示された。各サイクルにおける最高及び最低温度並びにモノテクティク及び／又は固液／転移温度の保持時間の選定基準は、プロセスの各段階において、最も効果的又は好都合であると考えられる分離の機構を与えることである。これはすべて塩浴炉、輻射炉及び上記の操作の実施に要する熱量を与えることのできる加熱手段のような既知の装置を用いて熱の除去及び供給を行なつて操作することができ、使用するエネルギーは何でもよい。

この方法は、全分離工程の間連続的又は非連続的な液体状態の材料の計量された取出を可能とす

る高温弁又は開口を通して型の低い部分からより重い成分に富む材料を除去することを企図する。型の上部から精製された材料を液体状態でそして該材料を上昇させる手段（真空、吸引ポンプ等）により又は単に型を傾けることによつて取出すことも企図している。

Zn/Pb系の具体例では、最終的な結果は塊の低部に鉛に富む材料が入ることであり、一方残りは出発原料より高い純度のZnである。このことは上記のような処理を施した材料の標本についての写真1a及び1bにおいて観察できる。

写真1aは該標本の上部を写真1bは下部を示す。上部では下部よりもPbに富む粒子の量が少いことが明瞭に観察される。下端の周辺にPbに富む相で占められた空洞が認められ、これは標本が

た時に（塊全体の10%以下で）塊の下部帯域から材料を除去し次いで材料に熱的サイクルを施す場合を表わす。Pb 0.04重量%の同一の最終濃度が材料の除去を行わない場合に約140サイクルで得られ、一方1回の材料の除去を行なった場合には98サイクルを必要とするだけである。両方の場合とも塊中の平均初期濃度は1.2重量%以上（ほぼ1.4%）であつた。

より密度の高い元素に極めて富む材料の除去を行なうことの重要性は最終サイクルの同一数について得られた最終濃度において観察される。熱処理条件については、我々は加熱及び冷却の23サイクルを材料に施した場合に塊のある帯域でPb 0.28重量%の純度が得られると考えている。他方同一数のサイクルを次の方法で適用するとする：

受けた冶金学的処理によつて沈みそして分離したものと考えられる。

操作の値の典型的な例は $T_1=430^{\circ}\text{C}$ 、 $T_2=400^{\circ}\text{C}$ から1回の加熱及び冷却サイクルの合計時間が14分；共融温度における滞留時間は加熱、冷却とも6分であり、Pb含有量が1.4重量%以上であるZnから出発して数サイクルの後Pbの百分率が0.04重量%以下の純度を有する材料が得られた。

精製プロセスの間により密度の高い材料の除去を行なうことの重量性は第1図の曲線に示され、この図はいま考えている例についてサイクル数の関数としての問題の塊の帯域におけるPbの重量百分率を表わす。上方の曲線は材料の除去を行わない場合を表わし、一方下方の曲線は材料がある濃度（例示の場合にはPb 0.20重量%）に達し

10サイクル、次いで塊の下部から塊全体の約10%程度の量で材料を除去し、次いで初めと同様なサイクルを更に13回行なう。その場合Pb 0.082重量%の純度が得られる。

本出願の方法に記載の元素の分離において別の機構が働らく。理解の便のために第2図の状態図にはモノテクトイック反応を示す二成分系に典型的な平衡相の状態図が示されている、更に本明細書で述べている場合には、元素Bは元素Aよりも密度が高いと仮定しており、Zn/Pb系に適用するためには元素AをZnで元素BをPbでおきかえればよい。

モノテクトイック組成より高い組成（例えば第2図ではCE）の液体混合物が所定の抽出プロセスによつて得られるならば、平衡状態図の観察か

らこの液体混合物を液 L_1 と L_2 が共存するような温度にある時間保つならば最初の分離が得られることが判るであろう。これらの2つの液体は密度が異なるので、より密度の高い液体の沈降が生ずる。これは Zn に富むが高い Pb 含有量を有する材料から出発して電熱法によつて得られる Zn の精製に工業的に用いられる方法であり、両成分の部分分離が得られる。第2図を観察することによつて、この分離法はモノテクティク組成によつて定められる限界を有する、即ち B の含有量が G_M より低い材料は得られないと結論することができる。こうして、 Zn/Pb 系の場合には、そのモノテクティク組成は Pb 0.9重量%であり、 Zn は1.2と1.4重量%の範囲内の Pb 含有量で得られ、この値はこのタイプの工業用プロセスでは極めて

良好な値と考えられる。

さきに述べたように、本発明の方法はモノテクティク組成より低い B (Pb) 含有量まで主材料を精製することを可能とする。その作用機構は次の通りである：

I) 不均一液相の重力分離

これはモノテクティク組成に近い材料を得ることにかんして先に述べた機構である。勿論、これはモノテクティク以上の組成についてのみに有効でありそして第1の冷却の間は塊全部について示されるが、モノテクティク以上の濃度を有する塊の部分は少くなるので引続いて行なわれるサイクルにおいて各時間はその有効性が低下する。

II) 均一液相における重力分離

ック反応生成物、は一部は固体によつて捕捉されうるが、また一部は L_1 内を沈降しうる。 L_2 の落下する小球体はその間にゆ合合体してより大きな球体をつくることができ、その結果ストークスの法則によりより大きな限界速度で降下するので、いつそう有効な分離ができる。

IV) 固化前線における L_2 の生成及び下降

材料がモノテクティク組成に相当する量以下の元素 B の量を含みそして $k_0 < 1$ 、ただし k_0 は溶質分配係数である、ならば、固体による溶質の排除が固/液界面の前線における液体の濃度の増加をひき起す。この組成の増加はその帯域中で液体がモノテクティク組成に達するより大きな大きさのものになることができ、その後機構 III が作用する。

出発組成がモノテクティク組成に近い時、材料をそれが単一相の液体状態（即ち第2図の L_1 領域におけるように均一）にあるような温度に保つことによつて、混合物をつくる物質の密度の差のためそして熱力学によつて予見されるように、溶液成分の化学ポテンシャルにおける重力項のために液相の成分 A と B の間の密度差によつて濃度勾配がつけられる。この機構はあまり高くない濃度勾配をもつ A 中の B の連続的な分布を与える。

III) 固化の間にモノテクティク転移によつて起される L_2 の沈降

モノテクティクに近い組成を有する液体を固化する融液-固転移の間は α 、 L_1 及び L_2 が共存する（第2図参照）。液体 L_2 、モノテクティ

濃度の増加が液体が相界面の前線におけるモノテクティク組成をうるのに十分でない場合には、この場所で L_1 液は元素Bにより富むようになりそして組成に起因する対流が生じこれは密度の高い液体を塊の下方の帯域へ向けて運ぶ。

V) 相 α の再浮遊

液/固転移においては一般に固体は液体より密度が高い。しかし合金成分の密度が異なる合金を扱う時は、溶質含有量が液体の密度を固体の密度以上に増すことがあり得、こうして固体の再浮遊を生ずる。これがモノテクティク転移の際に生ずる時は、 L_2 の沈降から離れて、 α の再浮遊が生じ、こうして分離効率を増す。

他方材料が $\alpha + L_2$ の領域にある時は、相 L_2 が連続ならば α の再浮遊が生じ得る。この機構は、

固相が核を形成せずそして独立に生長するので、その作用は異なしい。

VI) 融解の間の L_2 の小球体の降下

材料の融解が生じるサイクルの部分において、最初に融解するのはサイクルの先行する部分の間に形成される L_2 小球体をもととしそして固体 α 中に捕捉される帯域である。次いでこれらの L_2 液体の帯域は主として相 α から成る周囲を包む材料と反応し始め、それにより L_1 と L_2 が共存する帯域が形成され、 L の降下が生じ、その間にそれは α と反応する。その概略を第3図に示す。

この機構は相 L_2 が完全に溶解するまで働き、そしてこの理由から L_2 小球体が大きい程遙かに効果的であろう。

相 α がより高い熔融温度を有するものであるから、材料の固化及び融解の両方において作用する。

この機構が働くためには、液体内で核形成が生ずる時のように、固体が液体の中で自由であることが必要である。固体が型の壁の上で核を形成しそして熱の移動方向と逆の方向に内側へ向つて生長する時、存在する結晶を破壊する多重機構が作用して、これらの結晶は再浮遊の条件下におかれることがある。この機構は若干の観点ではAllen及びIsserowが記述している機構とある種の関係を持つているが、そこでは(モノテクティクスに関する本明細書の場合と異なり) U/A 型共融混合物の分離が促進される。しかしながら、該共融混合物については、

写真2は6回目のサイクルにおいて融解の間水中で焼戻された Zn/Pb の標本におけるこの機構の作用を示す顕微鏡写真である。

これらの機構が最高の効率で働くために、合計サイクル時間、最高及び最低温度、加熱及び冷却速度及びその効果により適する融解及び固化の割合が選ばれ、これはサイクルによつて変えることができる。

本発明の具体的内容を要約して列記すれば次の通りである。

- 1) (特許請求範囲と同文)
- 2) 成分の所定の分離度を得るために多数回のサイクルの繰返しを必要とする、上記(1)の方法。
- 3) Zn と Pb が主成分であり、 Pb の組成は Zn/Pb 系のモノテクティクの組成の上又は下

にある多成分重鉛混合物から鉛を分離しそして
出発組成と Zn 中に Pb 0.04 % 以下の組成との
間の組成を有する材料の帯域と出発組成と Zn 中
に Pb 90 % 以上を有する組成との間で変化する
鉛及び鉛組成物を鉛の蓄積が行なわれる部分で
除去するのが有利な部分との物理的分離を得、
加熱及び冷却サイクル数、並びに最高及び最低
温度、加熱及び冷却速度及びモノテクトイック
温度及び／又は固／液転移温度における滞留時
間を変えることによつて異なる純度が得られ、
該加熱及び冷却速度、最高及び最低温度及び滞
留時間はこの方法の与えられた段階で最も効果
的及び／又は最も好都合な単一又は複数の分離
機構に従つて選ばれる、ことを特徴とする、上
記各項のいずれかの方法。

4) 更にその方法の過程でより密度の高い成分を
連続的又は非連続的に除去することを特徴とす
る、上記各項のいずれかの方法。

4. [図面の簡単な説明]

写真1a、1bは本発明の具体化の一例である
Zn/Pb系について本発明の方法に従つて処理し
た材料の標本の写真であり、1aは塊の上部の高
純度のZnの部分を示し、1bは塊の下部のPbに
富む部分を示す。

写真2は本発明の方法の6回目のサイクルの融
解の間に焼戻されたZn/Pbの標本の顕微鏡写真
であり、成分の物理的分離の機構を示す。

第1図はZn/Pb系の塊の濃度のサイクル中
の変化途中で材料の一部の除去を行なう場合と行
なわない場合について比較した図である。

第2図はモノテクトイック反応を現わす二成分
系に典型的な平衡相の状態図である。

第3図は融解の間のL₂の小球体が固体αと反
応しながら下降する状態を示す図である。

特許出願人 コミッショナ・ナショナル・ド・
エネルギー・アトミカ・アンド・
コンパニア・メタルジカ・オーストラル・
アルゼンチナ

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三

代理人 弁理士 池 永 光 弥

代理人 弁理士 栗 田 忠 彦

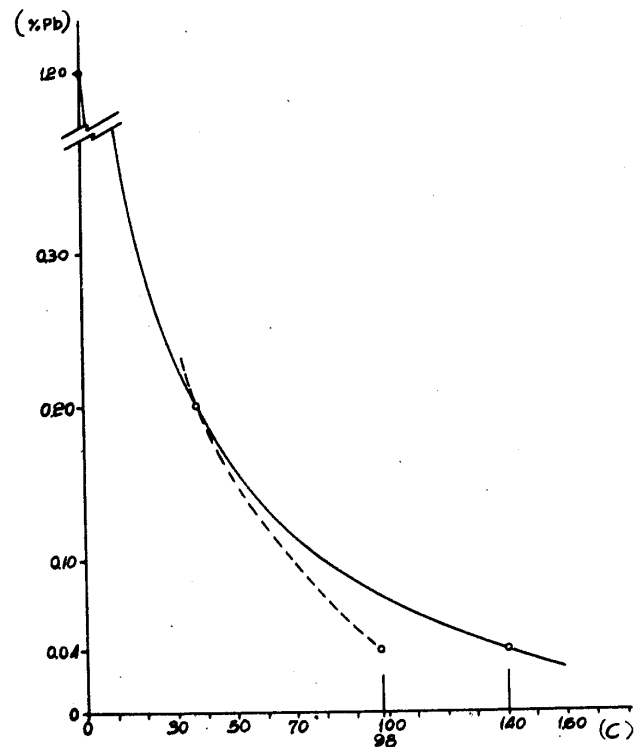


FIG.1

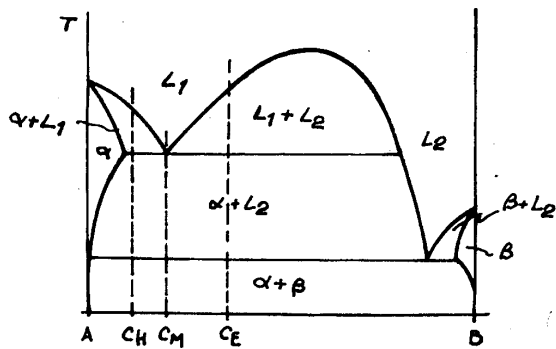


FIG. 2

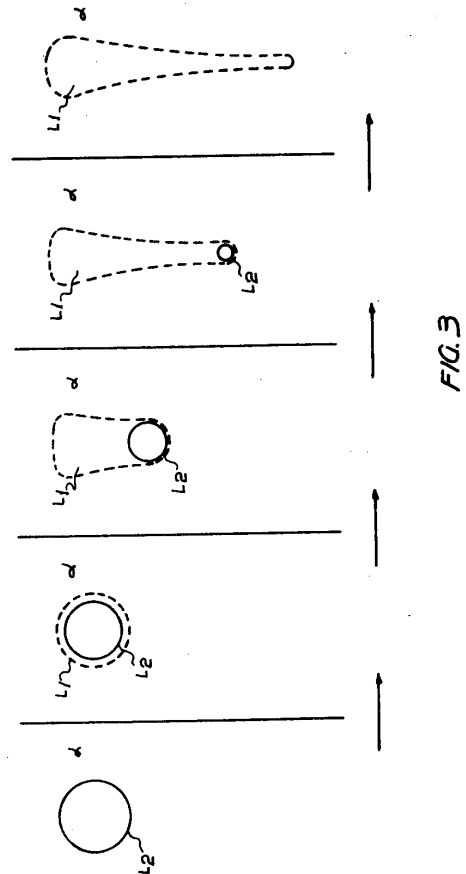


FIG. 3

5. 添付書類の目録

- (1) 委任状及訳文 各1通(追って補充)
- (2) 優先権証明書及訳文 各1通()
- (3) 明細書 1通
- (4) 図面 1通

6. 前記以外の発明者または代理人

(1) 発明者

住所 アルゼンチン共和国リオ・ネグロ州サン・カルロス・ド・バリロツチ市(番地なし)
セントロ・アトミコ・バリロツチ内
氏名 ロベルト・パスカル
住所 アルゼンチン共和国ブエノス・アイレス市
アベニダ・デル・リベルタードル 8250番
氏名 ミゲル・アンジェル・オーデロ
住所 同所
氏名 ダニエル・アイ・バツサロ
住所 アルゼンチン共和国チュバト州コモドロ・リバダビア, バリオ・ドン・ボスコ, カム
8番
氏名 ヘクトル・ホセ・ルツフォ

(2) 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室
氏名 (6355) 弁理士 池永光彌
住所 同所
氏名 (7523) 弁理士 栗田忠彦

手続補正書(方式)

昭和49年¹²月²日

特許庁長官 齋藤英雄 殿

1. 事件の表示

昭和49年特願第33603号

2. 発明の名称

二成分混合物の成分の分離方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

名称 コミツシヨン・ナショナル・ド・エネルジア・アトミカ

4. 代理人

(外1名)

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三

5. 補正命令の日付

昭和49年8月6日(発送日)

6. 補正の対象

(1) 委任状及び訳文

(2) 出願人の住所、特許名称及び代表者名を正確に記載した訂正願書

49.12.3

優先権主張

国名 アルゼンチン共和国

出願日 1973年3月27日

出願番号第 247269号

7. 補正の内容

別紙の通り。

但し、本願出願人は単一ではなく、二者でありました
ので、添附願書の通り補正します。

8. 添附書類の目録

- | | |
|------------------------|-----|
| (1) 委任状及訳文 | 各1通 |
| (2) 理由書 | 1通 |
| (3) 依頼信の写し及その訳文 | 各1通 |
| (4) 訂正願書 | 1通 |
| (5) 政府機関であることを証する書面及訳文 | 各1通 |
| (6) 法人証明書及訳文 | 各1通 |
| (7) 譲渡証書及訳文 | 各1通 |



(2000円)

特 許 願

昭和49年 3 月 27 日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 発明の名称

ニセイブコンゴラプ セイブン プンリホウホウ
二成分混合物の成分の分離方法

2. 発明者

住 所 アルゼンチン共和国リオ・ネグロ州サン・カルロス・
ド・バリロツチ市(番地なし)セントロ・アトミコ
バリロツチ内

氏名 コンラッド・エフエ・パロット (外4名)

3. 特許出願人

住 所 アルゼンチン共和国ブエノス・アイレス州
ブエノス・アイレス市アベニダ・デル・
リベルタール8250番

名 称 コミッシヨン・ナシヨナル・ド・エネルギア・アトミカ
(外1名)

代表者 ペドロ・エフエ・イララゴイチア

国 籍 アルゼンチン共和国

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室
電 話 東京(270) 6641番

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三
(外2名)

288

5. 添付書類の目録

- | | |
|---------------|------------|
| (1) 委任状及訳文 | 各1通(追つて補充) |
| (2) 優先権証明書及訳文 | 各1通() |
| (3) 明細書 | 1通 |
| (4) 図面 | 1通 |

6. 前記以外の発明者または特許出願人または代理人

(1) 発明者

住 所 アルゼンチン共和国リオ・ネグロ州サン・
カルロス・ド・バリロツチ市(番地なし)
セントロ・アトミコ・バリロツチ内

氏名 ロベルト・パスカル

住 所 アルゼンチン共和国ブエノス・アイレス市
アベニダ・デル・リベルタール8250番

氏名 ミゲル・アンジェル・オーデロ

住 所 同 所

氏名 ダニエル・アイ・パツサロ

住 所 アルゼンチン共和国チユバト州コモドロ・
リバダビア, バリオ・ドン・ボスコ, カム8番

氏名 ヘクトル・ホセ・ルツフォ

(2) 特許出願人

住 所 アルゼンチン共和国ブエノス・アイレス州
ブエノス・アイレス市ラバレ1430番

名 称 コンパニア・メタルルジカ・アウストラ・アルゼンチナ

代表者 ダニエル・アー・ブルネラ

国 籍 アルゼンチン共和国

(3) 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室

氏名 (6355) 弁理士 池 永 光 弥

住 所 同 所

氏名 弁理士 栗 田 忠 彦