(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
2014 年 2 月 27 日(27.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/030396 A1

(51) 国際特許分類:
C22B 58/00 (2006.01) *C07D 233/64* (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01) *C22B 3/26* (2006.01)
C07C 237/06 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062482

(22) 国際出願日: 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013)

(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 2012-181886 2012 年 8 月 20 日(20.08.2012) JP

(71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎６－１０－１ Fukuoka (JP). 住友金属鉱山株式会社(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋５－１１－３ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 後藤 雅宏(GOTO, Masahiro); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 久保田 富生子(KUBOTA, Fukiko); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 馬場 雄三(BABA, Yuzo); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (JP).

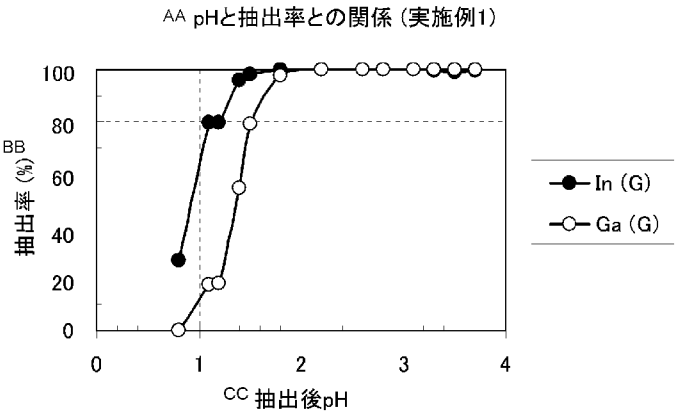
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, VN, ZA, ZM, ZW.

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

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR ISOLATING VALUABLE METAL

(54) 発明の名称 : 有価金属分離方法



AA Relationship between pH and extraction rate (embodiment 1)
BB Extraction rate (%)
CC Post-extraction pH

(57) **Abstract**: Provided is a method that selectively extracts and, at a low cost, recovers indium from an acidic solution containing indium and gallium. The present invention is a method that is for isolating a valuable metal and that, by means of subjecting an acidic solution containing indium and gallium to a solvent extraction that is by means of an extraction agent comprising an amide derivative represented by a general formula, extracts indium from the acidic solution. In the formula, R^1 and R^2 each indicate the same or a different alkyl group, R^3 indicates a hydrogen atom or an alkyl group, and R^4 indicates a hydrogen atom or any given group, other than an amino group, bonded to the α-carbon as an amino acid. The general formula preferably has a glycine unit, a histidine unit, a lysine unit, an aspartic acid unit, or an N-methylglycine unit.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/030396 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

インジウム、ガリウムを含有する酸性溶液からインジウムを選択的に抽出し、低コストで回収する方法を提供する。 本発明は、インジウム及びガリウムを含有する酸性溶液を下記一般式で表されるアミド誘導体からなる抽出剤による溶媒抽出に付し、酸性溶液からインジウムを抽出する有価金属分離方法である。式中、R^1及びR^2は、それぞれ同一又は別異のアルキル基を示し、R^3は水素原子又はアルキル基を示し、R^4は水素原子、又はアミノ酸としてα炭素に結合される、アミノ基以外の任意の基を示す。下記一般式は、グリシン単位、ヒスチジン単位、リジン単位、アスパラギン酸単位又はノルマル－メチルグリシン単位を有することが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： 有価金属分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、有価金属分離方法に関し、より詳しくは、インジウム及びガリウムを含有する酸性溶液からインジウムを効率よく抽出し、ガリウムと分離する方法に関する。

背景技術

[0002] インジウムは半導体素子やタッチパネルなどの透明導電膜の材料として亜鉛や錫との合金ターゲットやペーストの形で供給され、幅広く用いられている。

[0003] ところで、鉱石に含まれるインジウムの量はごくわずかであり、しかも偏在して存在することから、インジウムを安定して供給することは容易でない。また、インジウムを含有する鉱石は、インジウムの量に比べ、鉛や亜鉛を大過剰に含むことが多いため、インジウムを回収する際、インジウムと、鉛や亜鉛とを効率よく分離することが大きな課題である。

[0004] このため、鉱石からインジウムを得ることのほか、市中の廃電子基板や製造工程で発生した不良品、さらに有効に使い終わったターゲット材などを回収し、これらからリサイクルしてインジウムを得ることも行われている。しかしながら、廃電子基板等をリサイクルしてインジウムを得る場合においても、廃電子基板等には、インジウムのほか、ガリウムをはじめとした多種類の有価金属が共存するため、インジウムとガリウムとを効率よく分離するという課題が依然として残る。

[0005] インジウムの抽出方法として、インジウム及びガリウムを含有する被抽出溶液として、亜鉛製錬の亜鉛浸出残査処理工程における２段中和処理によって得られた溶液を用い、この被抽出溶液のｐＨを２．４～３．６に調整し、別途、有機溶剤にキレート剤を加え、さらに、このキレート剤のプロトンの一部をアルカリ土類元素で置換した有機相を有する抽出用有機溶媒を用意し

、これら両液を混合することによって上記被抽出溶液中のインジウム，ガリウムを抽出分離することが提案されている（特許文献１参照）。しかしながら、酸を用いて浸出した溶液、例えばｐＨ２未満の低いｐＨの溶液に対し、特許文献１に記載の方法をそのまま適用することができず、ｐＨを調整するための中和剤のコストや中和設備、処理に手間を要する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０００－２１２６５８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、インジウム、ガリウムを含有する酸性溶液からインジウムを選択的に抽出し、低コストで回収する方法を提供することを目的とする。

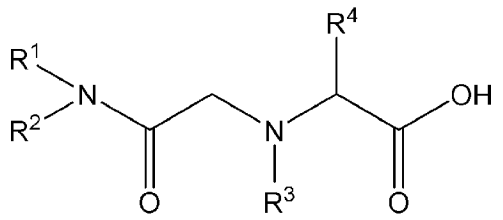
[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（Ｉ）で表されるアミド誘導体からなる有価金属抽出剤を提供することで上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0009] 具体的には、本発明では、以下のようなものを提供する。

[0010] （１）本発明は、インジウム及びガリウムを含有する酸性溶液を下記一般式（Ｉ）で表されるアミド誘導体からなる抽出剤による溶媒抽出に付し、酸性溶液からインジウムとガリウムとを分離する有価金属分離方法である。

[化1]



(I)

（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ同一又は別異のアルキル基を示す。アルキル基は直鎖でも分鎖でも良い。Ｒ[3]は水素原子又はアルキル基を示す。Ｒ[4]は

水素原子、又はアミノ酸としてα炭素に結合される、アミノ基以外の任意の基を示す。）

[0011] （２）また、本発明は、前記アミド誘導体がグリシンアミド誘導体、ヒスチジンアミド誘導体、リジンアミド誘導体、アスパラギン酸アミド誘導体及びノルマルーメチルグリシン誘導体のいずれか１以上である、（１）に記載の有価金属分離方法である。

[0012] （３）また、本発明は、前記アミド誘導体が前記グリシンアミド誘導体であり、前記酸性溶液のｐＨを０．７以上１．９以下の範囲に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、（２）に記載の有価金属分離方法である。

[0013] （４）また、本発明は、前記アミド誘導体が前記ヒスチジンアミド誘導体であり、前記酸性溶液のｐＨを０．７以上３．０以下の範囲に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、（２）に記載の有価金属分離方法である。

[0014] （５）また、本発明は、前記アミド誘導体が前記ノルマルーメチルグリシン誘導体であり、前記酸性溶液のｐＨを０．７以上２．３以下の範囲に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、（２）に記載の有価金属分離方法である。

[0015] （６）また、本発明は、前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤にｐＨが０．６以下０の酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで、前記インジウムを含有する前記酸性溶液を得る、（１）から（５）のいずれかに記載の有価金属分離方法である。

[0016] （７）また、本発明は、前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤に酸性溶液を混合し、次いで、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで前記抽出剤からガリウムを除去した後に前記逆抽出を行う、（６）に記載の有価金属分離方法である。

[0017] （８）また、本発明は、前記アミド誘導体が前記グリシンアミド誘導体で

あり、前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤にｐＨが１．１以上１．４以下の酸性溶液を混合し、次いで、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで前記抽出剤からガリウムを除去した後に前記逆抽出を行う、（７）に記載の有価金属分離方法である。

[0018] （９）また、本発明は、前記アミド誘導体が前記ヒスチジンアミド誘導体であり、前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤にｐＨが１．５以上１．８以下の酸性溶液を混合し、次いで、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで前記抽出剤からガリウムを除去した後に前記逆抽出を行う、（７）に記載の有価金属分離方法である。

[0019] （１０）また、本発明は、前記アミド誘導体が前記ノルマルーメチルグリシン誘導体であり、前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤にｐＨが１．４以上１．８以下の酸性溶液を混合し、次いで、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで前記抽出剤からガリウムを除去した後に前記逆抽出を行う、（７）に記載の有価金属分離方法である。

[0020] （１１）また、本発明は、前記インジウム及びガリウムを含有する酸性溶液が、インジウム及びガリウムを含有するカドミウム不含有の部材に硫酸を混合し、前記部材からインジウム及びガリウムを浸出することによって得られる溶液である、（１）から（１０）のいずれかに記載の有価金属分離方法である。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、インジウム及びガリウムの両方を含む酸性溶液からインジウムを効率よく抽出できる。また、実操業における抽出段数を少なくでき、設備規模を圧縮できるため、インジウムとガリウムとを低コストで分離し、回収できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]合成例１に係るグリシンアミド誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す図である。

[図2]合成例１に係るグリシンアミド誘導体の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを示す

図である。

[図3]グリシンアミド誘導体からなる抽出剤を用いて、インジウム及びガリウムを含む酸性溶液からインジウムを抽出したときの結果を示す。

[図4]ヒスチジンアミド誘導体からなる抽出剤を用いて、インジウム及びガリウムを含む酸性溶液からインジウムを抽出したときの結果を示す。

[図5]ノルマルーメチルグリシン誘導体からなる抽出剤を用いて、インジウム及びガリウムを含む酸性溶液からインジウムを抽出したときの結果を示す。

[図6]図３～図５に示した結果を１枚に集約させた図である。

[図7]ヒスチジンアミド誘導体からなる抽出剤を用いたときの、ｐＨと、インジウム、ガリウム及び亜鉛の抽出率との関係を示す図である。

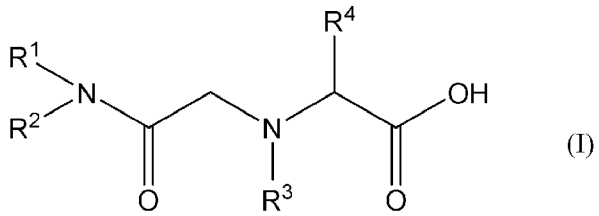
発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0024] ＜抽出剤＞

インジウムの抽出に用いる抽出剤は、下記一般式（Ｉ）で表されるアミド誘導体からなる。

[化2]



(I)

[0025] 式中、置換基Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ同一又は別異のアルキル基を示す。アルキル基は直鎖でも分鎖でも良い。Ｒ[3]は水素原子又はアルキル基を示す。Ｒ[4]は水素原子、又はアミノ酸としてα炭素に結合される、アミノ基以外の任意の基を示す。本発明ではアミドの骨格にアルキル基を導入することによって、親油性を高め、抽出剤として用いることができる。

[0026] 上記アミド誘導体は、グリシンアミド誘導体、ヒスチジンアミド誘導体、

リジンアミド誘導体、アスパラギン酸アミド誘導体及びノルマルーメチルグリシン誘導体（サルコシンアミド誘導体ともいう。）のいずれか１以上である。

[0027] アミド誘導体がグリシンアミド誘導体である場合、上記のグリシンアミド誘導体は、次の方法によって合成できる。まず、ＮＨＲ^{1}Ｒ^{2}（Ｒ^{1}，Ｒ^{2}は、上記の置換基Ｒ^{1}，Ｒ^{2}と同じ）で表される構造のアルキルアミンに２－ハロゲン化アセチルハライドを加え、求核置換反応によりアミンの水素原子を２－ハロゲン化アセチルに置換することによって、２－ハロゲン化（Ｎ，Ｎ－ジ）アルキルアセトアミドを得る。

[0028] 次に、グリシン又はＮ－アルキルグリシン誘導体に上記２－ハロゲン化（Ｎ，Ｎ－ジ）アルキルアセトアミドを加え、求核置換反応によりグリシン又はＮ－アルキルグリシン誘導体の水素原子の一つを（Ｎ，Ｎ－ジ）アルキルアセトアミド基に置換する。これら２段階の反応によってグリシンアルキルアミド誘導体を合成できる。

[0029] なお、グリシンをヒスチジン、リジン、アスパラギン酸、ノルマルーメチルグリシンに置き換えれば、ヒスチジンアミド誘導体、リジンアミド誘導体、アスパラギン酸アミド誘導体、ノルマルーメチルグリシン誘導体を合成できる。

[0030] ＜インジウムの抽出＞

上記方法によって合成した抽出剤を用いてインジウムイオンを抽出するには、インジウムイオンを含む酸性水溶液のｐＨを調整し、次いで、上記抽出剤を成分とする有機溶液に加えて混合する。これによって、有機相に目的の有価金属イオンを選択的に抽出することができる。なお、上記の抽出剤は、必要に応じて公知の希釈剤等を用いて適切な濃度に調整することで分離性能を向上し操業を安定させることができる。

[0031] インジウムイオンを抽出した後の有機溶媒は、上記酸性水溶液よりｐＨを低く調整した酸性溶液を逆抽出始液として加えて撹拌することにより、目的のインジウムイオンを有機溶媒に抽出して分離し、さらに、有機溶媒から目

的のインジウムイオンを逆抽出することで目的のインジウムイオンを水溶液中に回収することができる。逆抽出溶液としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸を希釈した水溶液が好適に用いられる。また、有機相と水相の比率を適宜変更することによって、インジウムイオンを濃縮することもできる。

[0032] 有機溶媒は、抽出剤及び金属抽出種が溶解する溶媒であればどのようなものであってもよく、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独でも複数混合しても良く、１－オクタノールのようなアルコール類を混合しても良い。

[0033] 抽出剤の濃度は、インジウムやガリウムの濃度によって適宜設定できる。また、撹拌時間及び抽出温度は、インジウムイオンの酸性水溶液、及び抽出剤の有機溶液の条件によって適宜設定すればよい。

[0034] インジウム及びガリウムを含有する酸性水溶液から、インジウムを効率的に回収するためには、インジウムやガリウムを含む酸性水溶液にアルカリや酸などを添加して、インジウムが抽出されガリウムの抽出が抑制されるｐＨ範囲内に調整すればよい。

[0035] インジウムの抽出率が低いｐＨ領域で抽出すると、インジウムの抽出量すなわち回収率が低下する。反対に、過剰に高いｐＨ領域で抽出すると、ガリウムも抽出され、インジウムとガリウムとの分離が不十分となる。

[0036] このため、工業的には抽出を多段階で行うことが多い。しかし、むやみに抽出段数を増加することは、設備投資やコストの点で好ましいとはいえない。特に本発明のようにスクラップや鉱石などからインジウムを分離しようとする分野においては、処理液量などから、抽出は多くても３～４段以下で行うのが実用的と考えられる。このためには、インジウムの抽出１段における抽出率は、５０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９５％以上であることがさらに好ましい。反対に、不純物であるガリウムの抽出率は、２０％以下であることが好ましく、１０％以下であることがより好ましい。

[0037] 本発明で用いる抽出剤の基本構造は同じであるが、細かな構造の相違により最適ｐＨ領域に細かな差が生じ、対象液や条件に応じて適宜使い分けることができる。

[0038] 例えば、抽出剤がグリシンアミド誘導体である場合、ｐＨを０．７以上１．９以下に調整することが好ましく、１．０以上１．２以下に調整することがより好ましい。

[0039] また、抽出剤がヒスチジンアミド誘導体である場合、ｐＨを０．７以上３．０以下に調整することが好ましく、１．１以上１．８以下に調整することがより好ましい。

[0040] また、抽出剤がノルマルーメチルグリシン誘導体である場合、ｐＨを０．７以上２．３以下に調整することが好ましく、１．２以上１．５以下に調整することがより好ましい。

[0041] ところで、インジウムを抽出した抽出後の有機溶液に、元の酸性溶液よりも低いｐＨの酸性溶液を逆抽出始液として接触させることで、抽出剤中のインジウムを逆抽出始液に分配させインジウムを回収すると同時に、抽出剤を再生できる。逆抽出始液のｐＨは、インジウムを高効率に回収できる点で低い方が好ましいが、低すぎると、回収率が一定以上には向上しないし、コストも増加する。また。ｐＨが低すぎると抽出剤の分解が促進されるなどの課題がある。このため、ｐＨは０．４以上０．８以下の範囲にあることが好ましい。

[0042] また、インジウムを抽出した抽出剤から上記の逆抽出を行うのに先立ち、抽出剤に酸性溶液を接触させて洗浄（スクラビングともいう。）することにより、抽出された一部のガリウムを抽出剤から分離でき、その結果逆抽出で得るインジウムの純度を向上することができる。この洗浄工程において添加する酸性溶液のｐＨは、インジウムの抽出率が９０～９５％以上となり、かつ、ガリウムの抽出率がほぼ０％となる範囲を目安にすると、グリシンアミド誘導体からなる抽出剤ではｐＨが１．１以上１．４以下であること、ヒスチジンアミド誘導体からなる抽出剤ではｐＨが１．５以上１．８以下である

こと、サルコシンアミド誘導体からなる抽出剤では、ｐＨが１．４以上１．８以下であることが好ましい。

実施例

[0043] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

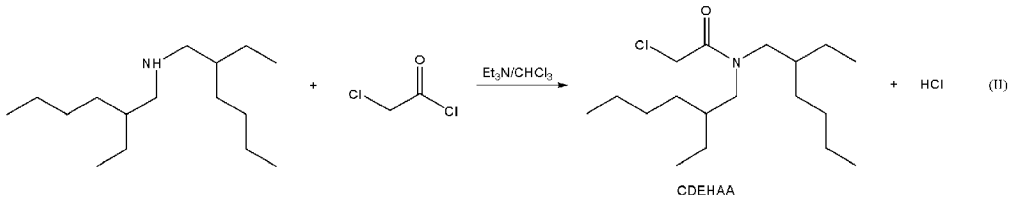
[0044] ＜合成例１＞ （グリシンアミド誘導体からなる抽出剤の合成）

抽出剤となるアミド誘導体の一例として、下記一般式（ＩＩＩ）で表されるグリシンアミド誘導体、すなわち、２つの２－エチルヘキシル基を導入したＮ－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－エチルヘキシル）アミノカルボニルメチル］グリシン（Ｎ－［Ｎ，Ｎ－Ｂｉｓ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ａｍｉｎｏｃａｒｂｏｎｙｌｍｅｔｈｙｌ］ｇｌｙｃｉｎｅ）（あるいはＮ，Ｎ－ジ（２－エチルヘキシル）アセトアミド－２－グリシン（Ｎ，Ｎ－ｄｉ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ａｃｅｔａｍｉｄｅ－２－ｇｌｙｃｉｎｅ）ともいい、以下「Ｄ２ＥＨＡＧ」という。）を合成した。

[0045] Ｄ２ＥＨＡＧの合成は、次のようにして行った。まず、下記反応式（ＩＩ）に示すように、市販のジ（２－エチルヘキシル）アミン２３．１ｇ（０．１ｍｏｌ）と、トリエチルアミン１０．１ｇ（０．１ｍｏｌ）とを分取し、これにクロロホルムを加えて溶解し、次いで２－クロロアセチルクロリド１３．５ｇ（０．１２ｍｏｌ）を滴下した後、１ｍｏｌ／ｌの塩酸で１回洗浄し、その後、イオン交換水で洗浄し、クロロホルム相を分取した。

次に、無水硫酸ナトリウムを適量（約１０～２０ｇ）加え、脱水した後、ろ過し、黄色液体２９．１ｇを得た。この黄色液体（反応生成物）の構造を、核磁気共鳴分析装置（ＮＭＲ）を用いて同定したところ、上記黄色液体は、２－クロロ－Ｎ，Ｎ－ジ（２－エチルヘキシル）アセトアミド（以下「ＣＤＥＨＡＡ」という。）の構造であることが確認された。なお、ＣＤＥＨＡＡの収率は、原料であるジ（２－エチルヘキシル）アミンに対して９０％であった。

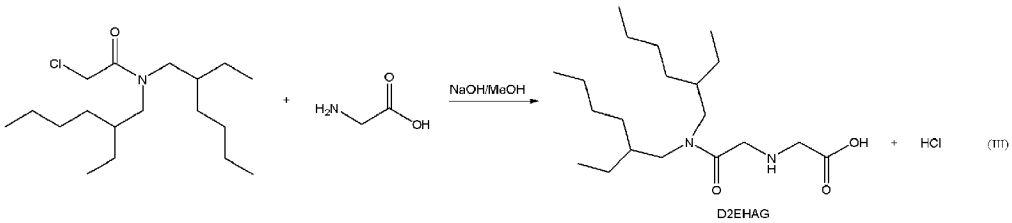
[化3]



[0046] 次に、下記反応式（ＩＩＩ）に示すように、水酸化ナトリウム８．０ｇ（０．２ｍｏｌ）にメタノールを加えて溶解し、さらにグリシン１５．０１ｇ（０．２ｍｏｌ）を加えた溶液を撹拌しながら、上記ＣＤＥＨＡＡ１２．７２ｇ（０．０４ｍｏｌ）をゆっくりと滴下し、撹拌した。撹拌を終えた後、反応液中の溶媒を留去し、残留物にクロロホルムを加えて溶解した。この溶液に１ｍｏｌ／ｌの硫酸を添加して酸性にした後、イオン交換水で洗浄し、クロロホルム相を分取した。

このクロロホルム相に無水硫酸マグネシウム適量を加え脱水し、ろ過した。再び溶媒を減圧除去し、１２．５ｇの黄色糊状体を得た。上記のＣＤＥＨＡＡ量を基準とした収率は８７％であった。黄色糊状体の構造をＮＭＲ及び元素分析により同定したところ、図１及び図２に示すように、Ｄ２ＥＨＡＧの構造を持つことが確認された。上記の工程を経て、合成例１の抽出剤を得た。

[化4]



[0047] ＜合成例２＞ （ヒスチジンアミド誘導体からなる抽出剤の合成）

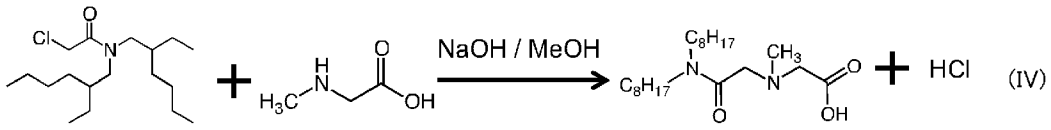
抽出剤となるアミド誘導体の他の一例として、下記一般式（ＩＶ）で表されるヒスチジンアミド誘導体、すなわち、２つの２－エチルヘキシル基を導入したＮ－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－エチルヘキシル）アミノカルボニルメチル］ヒスチジン（Ｎ－［Ｎ，Ｎ－Ｂｉｓ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ａｍｉ

ｎｏｃａｒｂｏｎｙｌｍｅｔｈｙｌ］ｈｉｓｔｉｄｉｎｅ）（あるいはＮ，Ｎ－ジ（２－エチルヘキシル）アセトアミド－２－ヒスチジン（Ｎ，Ｎ－ｄｉ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ａｃｅｔａｍｉｄｅ－２－ｈｉｓｔｉｄｉｎｅ）ともいい、以下「Ｄ２ＥＨＡＨ」という。）を合成した。

[0048] Ｄ２ＥＨＡＳの合成は、次のようにして行った。下記反応式（ＩＶ）に示すように、水酸化ナトリウム５．３ｇ（０．１３２ｍｏｌ）にメタノールを加えて溶解し、さらにサルコシン（Ｎ－メチルグリシン）１１．８ｇ（０．１３２ｍｏｌ）を加えた溶液を撹拌しながら、上記ＣＤＥＨＡＡ３６．３ｇ（０．１２ｍｏｌ）をゆっくりと滴下し、撹拌した。撹拌を終えた後、反応液中の溶媒を留去し、残留物にクロロホルムを加えて溶解した。この溶液に１ｍｏｌ／ｌの硫酸を添加して酸性にした後、イオン交換水で洗浄し、クロロホルム相を分取した。

このクロロホルム相に無水硫酸マグネシウム適量を加え脱水し、ろ過した。再び溶媒を減圧除去し、２６．８ｇの黄褐色糊状体を得た。上記のＣＤＥＨＡＡ量を基準とした収率は６０％であった。黄色糊状体の構造をＮＭＲ及び元素分析により同定したところ、Ｄ２ＥＨＡＳの構造を持つことが確認された。上記の工程を経て、合成例２の抽出剤を得た。

[化5]



(IV)

[0049] ＜合成例３＞ （ノルマル－メチルグリシン誘導体からなる抽出剤の合成）

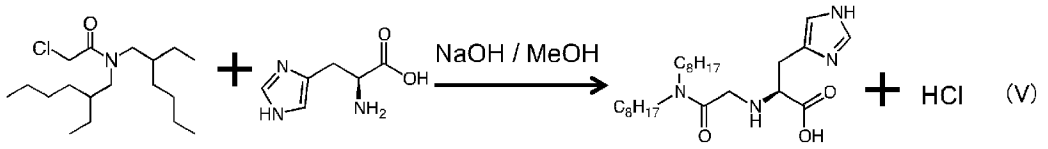
抽出剤となるアミド誘導体の他の一例として、下記一般式（Ｉ）で表されるノルマル－メチルグリシン誘導体、すなわち、２つの２－エチルヘキシル基を導入したＮ－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－エチルヘキシル）アミノカルボニルメチル］サルコシン（Ｎ－［Ｎ，Ｎ－Ｂｉｓ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ａｍｉｎｏｃａｒｂｏｎｙｌｍｅｔｈｙｌ］ｓａｒｃｏｃｉｎｅ）（あるい

はＮ，Ｎ－ジ（２－エチルヘキシル）アセトアミド－２－サルコシン（Ｎ，Ｎ－ｄｉ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ａｃｅｔａｍｉｄｅ－２－ｓａｒｃｏｃｉｎｅ）ともいい、以下「Ｄ２ＥＨＡＳ」という。）を合成した。

[0050] Ｄ２ＥＨＡＨの合成は、次のようにして行った。下記反応式（Ｖ）に示すように、水酸化ナトリウム１６ｇ（０．４ｍｏｌ）にメタノールを加えて溶解し、さらにヒスチジン３１．０ｇ（０．２ｍｏｌ）を加えた溶液を撹拌しながら、上記ＣＤＥＨＡＡ１３．２ｇ（０．０４ｍｏｌ）をゆっくりと滴下した。滴下終了後、アルカリ性条件を維持しながら撹拌した。撹拌を終えた後、反応液中の溶媒を留去し、残留物に酢酸エチルを加えて溶解した。この溶液を洗浄し、酢酸エチル相を分取した。

この酢酸エチル相に無水硫酸マグネシウム適量を加え脱水し、ろ過した。再び溶媒を減圧除去し、９．９ｇの黄褐色糊状体を得た。上記のＣＤＥＨＡＡ量を基準とした収率は５７％であった。黄褐色糊状体の構造をＮＭＲ及び元素分析により同定したところ、Ｄ２ＥＨＡＨの構造を持つことが確認された。上記の工程を経て、合成例３の抽出剤を得た。

[化6]



[0051] ＜インジウムの抽出＞

合成例１～３の抽出剤を用いて、インジウムの抽出分離を行った。

[0052] ［実施例１］

インジウムを８ｍｇ／ｌ含み、ガリウムを５ｍｇ／ｌ含む元液を３ｍｌづつ分取し、これに硫酸を添加してｐＨを０．８～３．７に調整した数種類の硫酸酸性溶液と、それと同体積（３ｍｌ）であり、合成例１に係る抽出剤の濃度が０．０１ｍｏｌ／ｌであるノルマルドデカン溶液を試験管に加えて２５℃恒温庫内に入れ、振とうした。このとき、硫酸溶液のｐＨは、濃度０．１ｍｏｌ／ｌの硝酸、硝酸アンモニウム及びアンモニアを用いて調整した。

[0053] 振とう後、水相を分取し、誘導プラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ）を用いてインジウム濃度及びガリウム濃度を測定した。また、有機相について、２ｍｏｌ／ｌの硝酸を用いて逆抽出した。そして、逆抽出相中のインジウム濃度及びガリウム濃度を、ＩＣＰ－ＡＥＳを用いて測定した。これらの測定結果から、インジウム及びガリウムの抽出率を、有機相中の物量／（有機相中の物量＋水相中の物量）で定義し、求めた。結果を図３に示す。図３の横軸は、硫酸酸性溶液のｐＨであり、縦軸は、インジウム又はガリウムの抽出率（単位：％）である。グラフ中、黒丸はインジウムの抽出率を示し、白丸はガリウムの抽出率を示す。

[0054] ［実施例２］

抽出剤として、合成例１に係る抽出剤の代わりに合成例２に係る抽出剤を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法にて、インジウム及びガリウムを含有する硫酸酸性溶液からインジウムを抽出した。結果を図４に示す。図４の横軸は、硫酸酸性溶液のｐＨであり、縦軸は、インジウム又はガリウムの抽出率（単位：％）である。グラフ中、黒三角はインジウムの抽出率を示し、白三角はガリウムの抽出率を示す。

[0055] ［実施例３］

抽出剤として、合成例１に係る抽出剤の代わりに合成例３に係る抽出剤を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法にて、インジウム及びガリウムを含有する硫酸酸性溶液からインジウムを抽出した。結果を図５に示す。図５の横軸は、硫酸酸性溶液のｐＨであり、縦軸は、インジウム又はガリウムの抽出率（単位：％）である。グラフ中、黒四角はインジウムの抽出率を示し、白四角はガリウムの抽出率を示す。

[0056] 合成例１～３の抽出剤を用いると、インジウム及びガリウムを含有する硫酸酸性溶液からインジウムを効率よく抽出できることが確認された（図３～図５）。また、抽出剤の種類による差異を検討すると、図６に示すように、インジウムの高濃度での抽出とガリウムの抽出抑制との両方を広いｐＨ範囲で両立できる点で、ヒスチジンアミド誘導体からなる抽出剤が、グリシンア

ミド誘導体又はノルマルーメチルグリシン誘導体からなる抽出剤に比べて工業的に好ましいと考えられる。

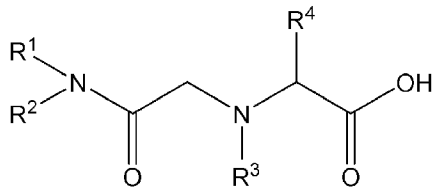
[0057] なお、そのほかにも、リジンアミド誘導体アスパラギン酸アミド誘導体を主成分とするアミノ酸による抽出剤が考えられるが、これらの抽出挙動は錯安定定数から考えると合成例１～３に係る抽出剤を用いた場合と同様な挙動を行い、インジウムを効率よく分離できると類推される。

[0058] 上述したとおり、本発明に係る抽出剤の中で、ヒスチジンアミド誘導体からなる抽出剤は、特に広いｐＨ範囲でインジウムとガリウムとを分離できる。この性質を利用し、ヒスチジンアミド誘導体からなる抽出剤を用いると、インジウムとガリウムを含有する酸性溶液に亜鉛も含有する場合に、亜鉛とインジウムとガリウムとを相互に分離することもできる。図７は、ｐＨと各種金属元素（インジウム、ガリウム、亜鉛）の抽出率との関係を示した図である。図７の記載から分かるとおり、インジウム、ガリウム、亜鉛を含有する酸性溶液のｐＨを順次上昇させながらインジウム、ガリウムを抽出し、亜鉛を抽出残液として残すことで３成分を分離できる。例えば、抽出しようとする酸性溶液のｐＨを０．８以上１．５以下に調整して抽出剤と接触させればインジウムが選択的に抽出される。次に、インジウムが抽出された後の酸性溶液のｐＨを２．６以上３．０以下に調整して前記とは別のヒスチジンアミド誘導体を用いた抽出剤と接触させれば、今度はガリウムが抽出され、抽出されなかった亜鉛と分離してインジウム、ガリウムがそれぞれ分離できる。また同様な考え方から、上記のインジウム、ガリウム、亜鉛を含有する酸性溶液のｐＨを例えば２．６～３．０程度に上昇してインジウムとガリウムを抽出し、次にｐＨを０．８～１．５に調整した新たな酸溶液を抽出剤に加えることでガリウムだけを選択的に逆抽出してインジウムを分離し、相互に分離することができる。

請求の範囲

［請求項1］ インジウム及びガリウムを含有する酸性溶液を下記一般式（Ｉ）で表されるアミド誘導体からなる抽出剤による溶媒抽出に付し、酸性溶液からインジウムとガリウムとを分離する有価金属分離方法。

［化1］



(I)

（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ同一又は別異のアルキル基を示す。アルキル基は直鎖でも分鎖でも良い。Ｒ[3]は水素原子又はアルキル基を示す。Ｒ[4]は水素原子、又はアミノ酸としてα炭素に結合される、アミノ基以外の任意の基を示す。）

［請求項2］ 前記アミド誘導体がグリシンアミド誘導体、ヒスチジンアミド誘導体、リジンアミド誘導体、アスパラギン酸アミド誘導体及びノルマルーメチルグリシン誘導体のいずれか１以上である、請求項１に記載の有価金属分離方法。

［請求項3］ 前記アミド誘導体が前記グリシンアミド誘導体であり、

前記酸性溶液のｐＨを０．７以上１．９以下の範囲に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、請求項２に記載の有価金属分離方法。

［請求項4］ 前記アミド誘導体が前記ヒスチジンアミド誘導体であり、

前記酸性溶液のｐＨを０．７以上３．０以下の範囲に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、請求項２に記載の有価金属分離方法。

［請求項5］ 前記アミド誘導体が前記ノルマルーメチルグリシン誘導体であり、

前記酸性溶液のｐＨを０．７以上２．３以下の範囲に調整しながら前記酸性溶液を前記溶媒抽出に付す、請求項２に記載の有価金属分離

方法。

[請求項6] 前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤にｐＨが０．６以下の酸性溶液を混合することで逆抽出を行い、その後、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで、前記インジウムを含有する前記酸性溶液を得る、請求項１から５のいずれかに記載の有価金属分離方法。

[請求項7] 前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤に酸性溶液を混合し、次いで、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで前記抽出剤からガリウムを除去した後に前記逆抽出を行う、請求項６に記載の有価金属分離方法。

[請求項8] 前記アミド誘導体が前記グリシンアミド誘導体であり、

前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤にｐＨが１．１以上１．４以下の酸性溶液を混合し、次いで、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで前記抽出剤からガリウムを除去した後に前記逆抽出を行う、請求項７に記載の有価金属分離方法。

[請求項9] 前記アミド誘導体が前記ヒスチジンアミド誘導体であり、

前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤にｐＨが１．５以上１．８以下の酸性溶液を混合し、次いで、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで前記抽出剤からガリウムを除去した後に前記逆抽出を行う、請求項７に記載の有価金属分離方法。

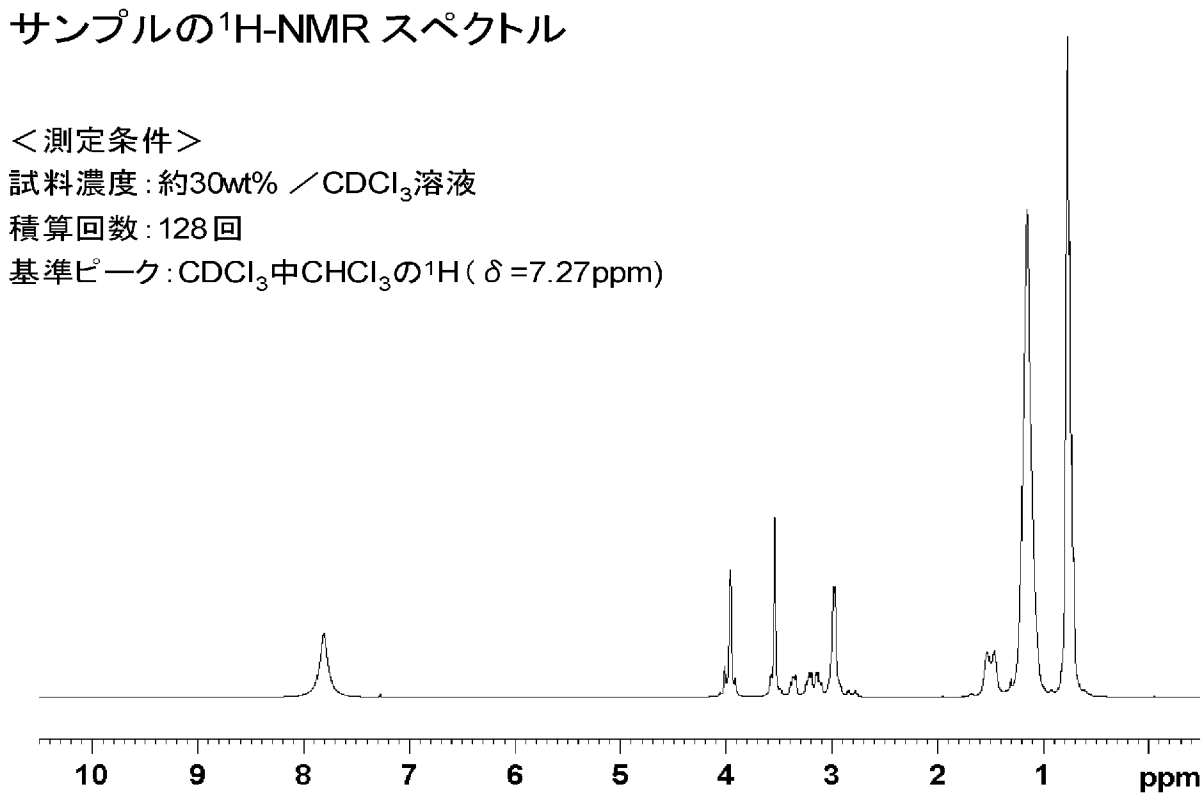
[請求項10] 前記アミド誘導体が前記ノルマルーメチルグリシン誘導体であり、

前記酸性溶液から前記インジウムを抽出した前記抽出剤にｐＨが１．４以上１．８以下の酸性溶液を混合し、次いで、前記抽出剤と前記酸性溶液とを分離することで前記抽出剤からガリウムを除去した後に前記逆抽出を行う、請求項７に記載の有価金属分離方法。

[請求項11] 前記インジウム及びガリウムを含有する酸性溶液は、インジウム及びガリウムを含有するカドミウム不含有の部材に硫酸を混合し、前記部材からインジウム及びガリウムを浸出することによって得られる溶

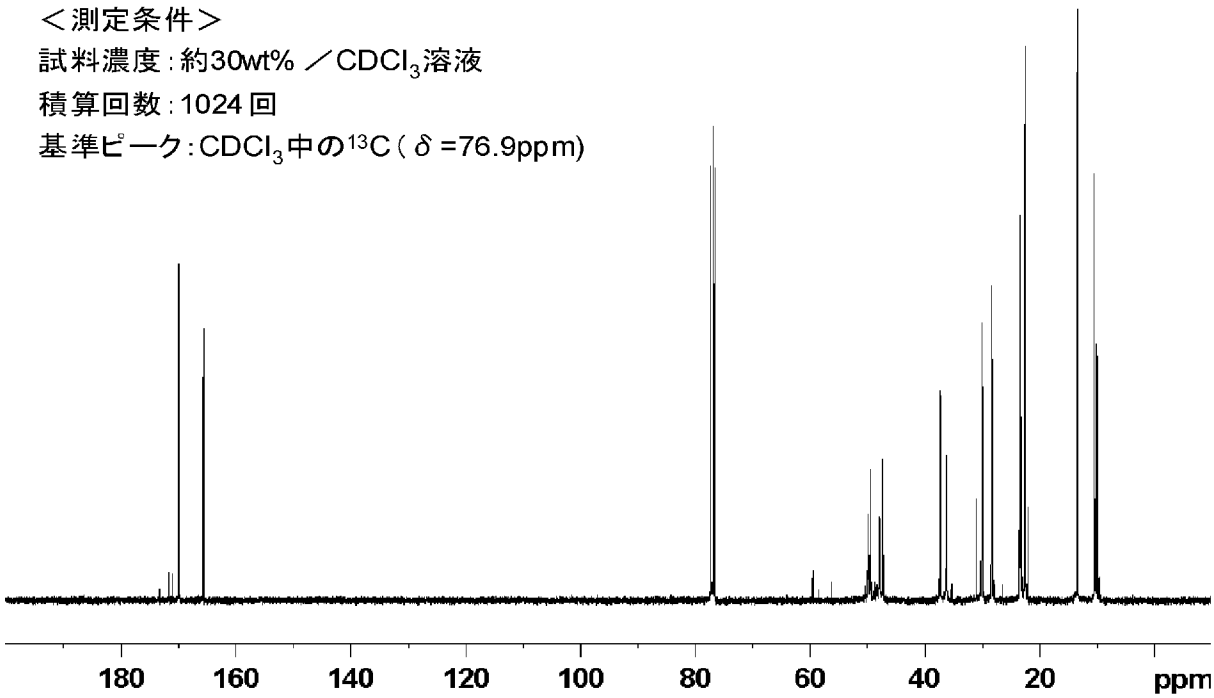
液である、請求項１から１０のいずれかに記載の有価金属分離方法。

[図1]

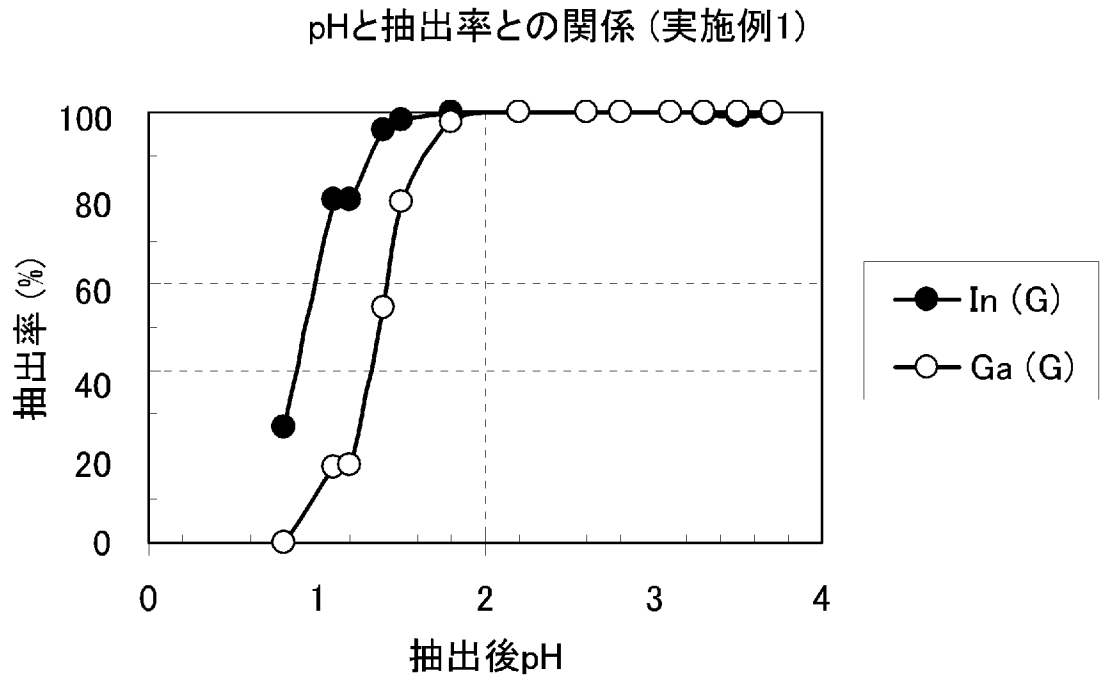

サンプルの1H-NMR スペクトル
＜測定条件＞
試料濃度：約30wt% ／CDCl3溶液
積算回数：128回
基準ピーク：CDCl3中CHCl3の1H（δ=7.27ppm)
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm

[図2]

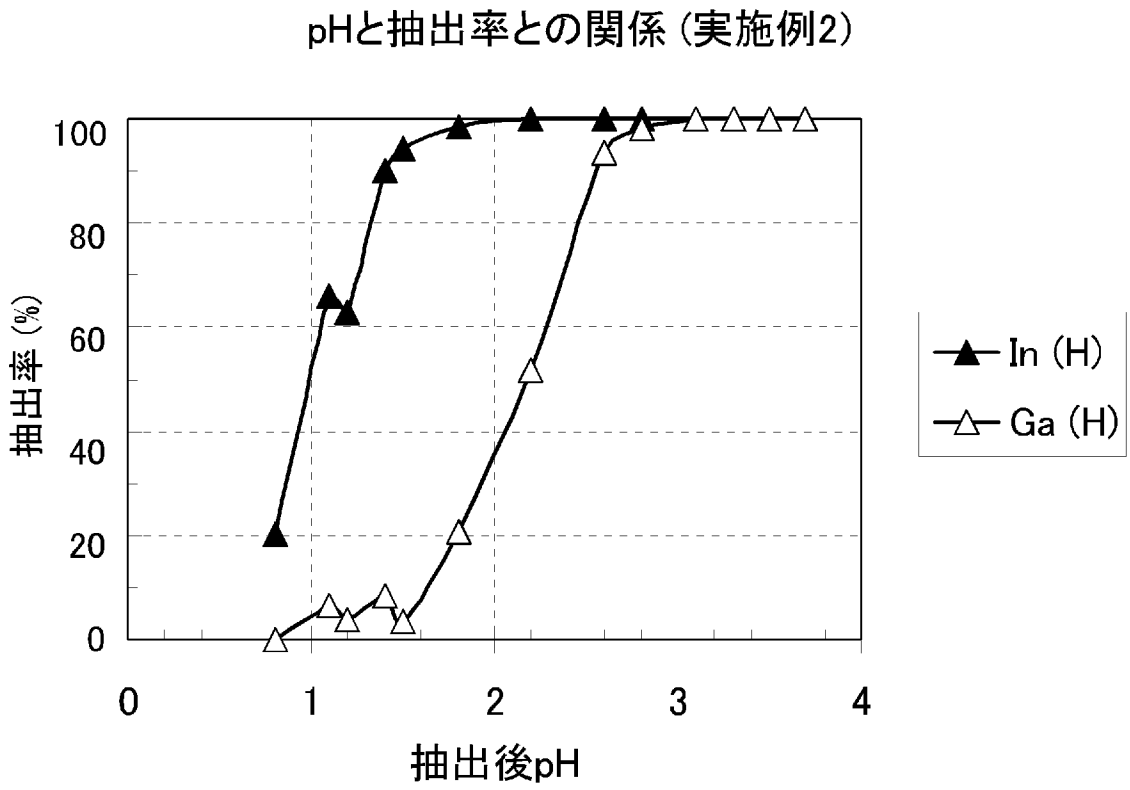
サンプルの^{13}C-NMR スペクトル



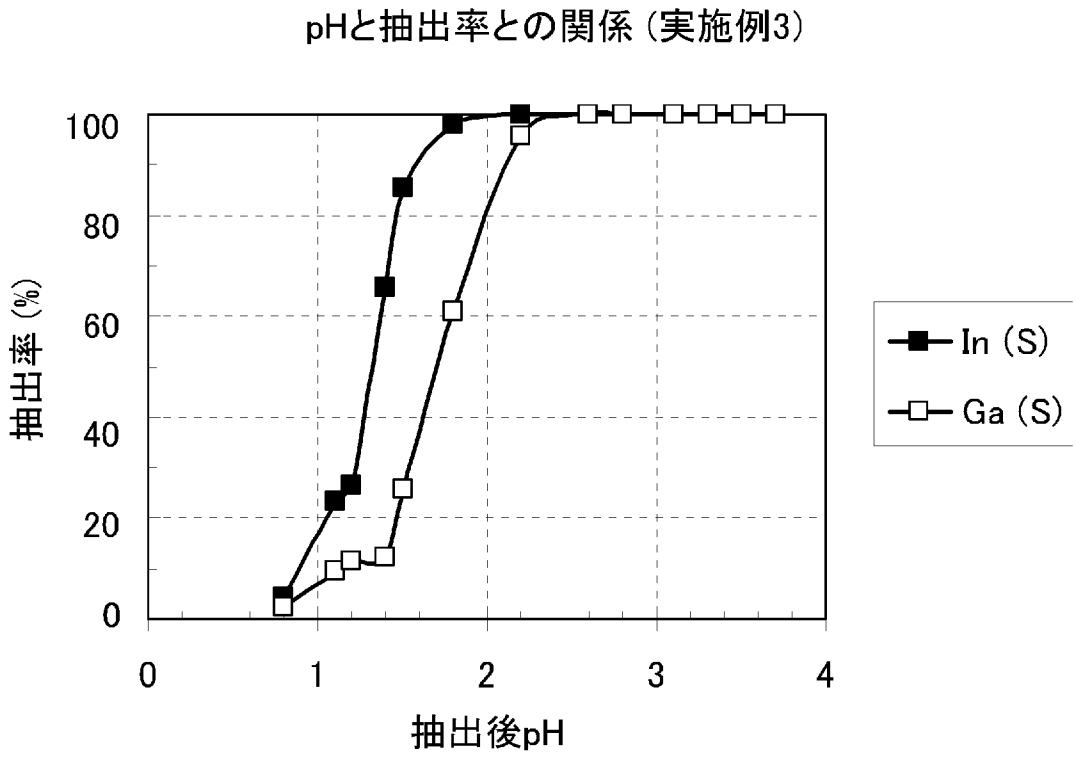
[図3]



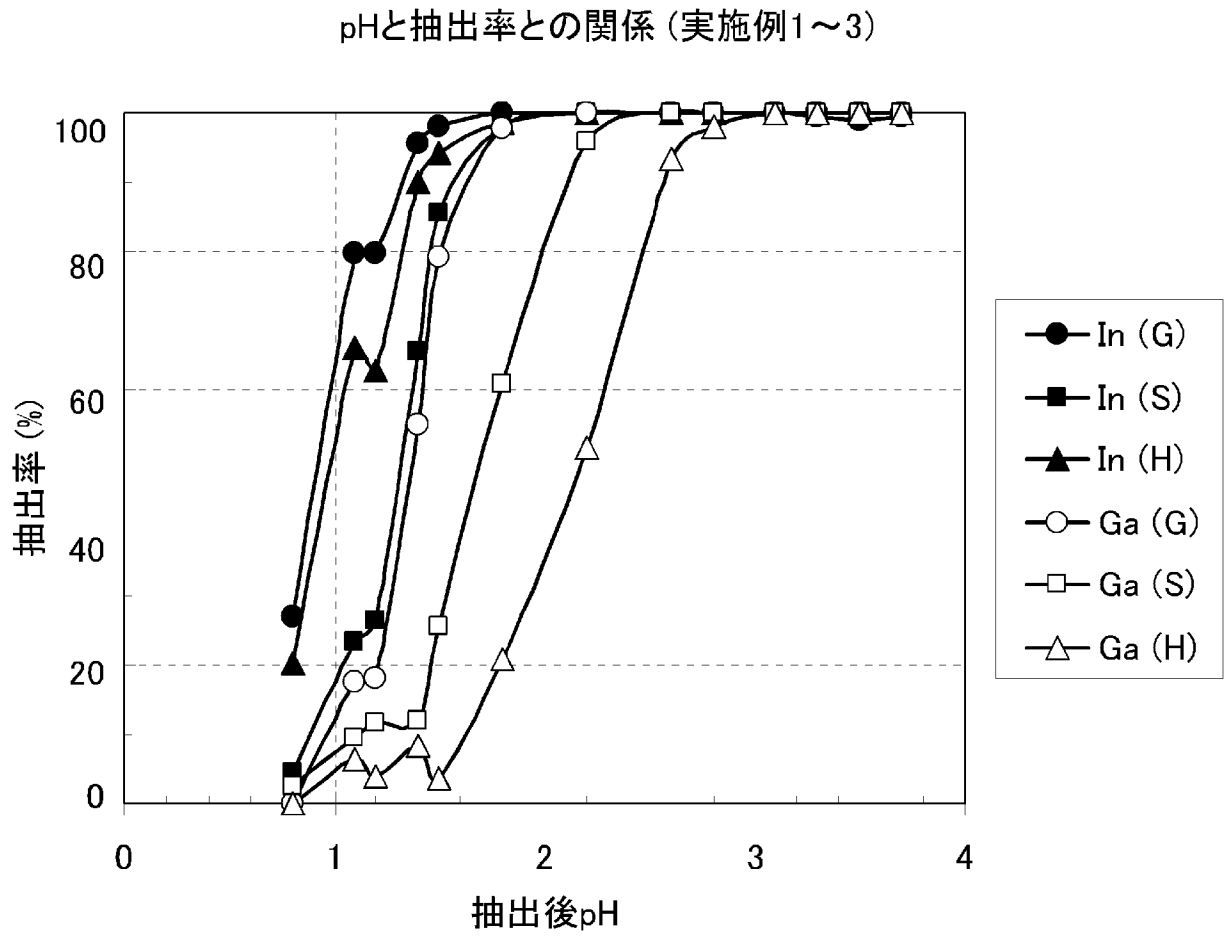
[図4]



[図5]

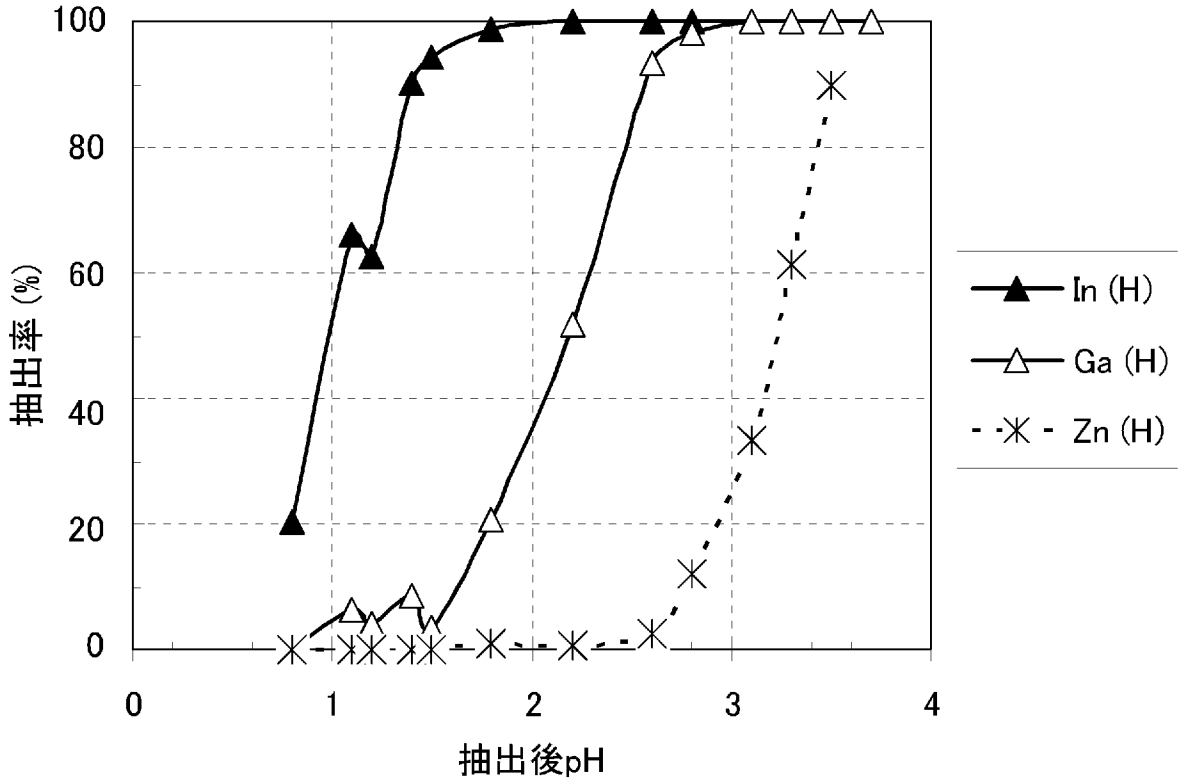


[図6]


pHと抽出率との関係（実施例1～3）
抽出率（%）
抽出後pH
0
20
40
60
80
100
0
1
2
3
4
In (G)
In (S)
In (H)
Ga (G)
Ga (S)
Ga (H)

[図7]

pHと抽出率との関係
〔抽出剤:ﾋｽﾁｼﾞﾝｱﾐﾄﾞ誘導体(合成例2)、金属:ｲﾝｼﾞｳﾑ、ｶﾞﾘｳﾑ、亜鉛〕



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/062482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22B58/00(2006.01)i, *B01D11/04*(2006.01)i, *C07C237/06*(2006.01)i, *C07D233/64*(2006.01)i, *C22B3/26*(2006.01)i, *C22B7/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22B58/00, B01D11/04, C07C237/06, C07D233/64, C22B3/26, C22B7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-102062 A (University of Miyazaki), 31 May 2012 (31.05.2012), (Family: none)	1-11
A	JP 04-48038 A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 February 1992 (18.02.1992), (Family: none)	1-11
A	MORIZONO Hirofumi et al., Liquid-liquid extraction of transition metal ions with an alkylhistidine extractant, Separation and Purification Technology, Vol.80 No.2, 2011. 07.29, p.390-395	1-11

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 July, 2013 (29.07.13)	06 August, 2013 (06.08.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６２４８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22B58/00(2006.01)i, B01D11/04(2006.01)i, C07C237/06(2006.01)i, C07D233/64(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22B58/00, B01D11/04, C07C237/06, C07D233/64, C22B3/26, C22B7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	JP 2012-102062 A (国立大学法人　宮崎大学) 2012.05.31, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 04-48038 A (株式会社大八化学工業所) 1992.02.18, (ファミリーなし)	1-11
A	MORIZONO Hirofumi et al., Liquid-liquid extraction of transition metal ions with an alkylhistidine extractant, Separation and Purification Technology, Vol.80 No.2, 2011.07.29, p.390-395	1-11

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 ２９．０７．２０１３	国際調査報告の発送日 ０６．０８．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　９２６５ 坂本　薫昭 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５