

(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10月3日(03.10.2024)



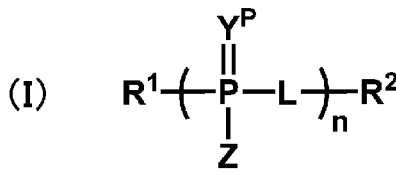
(10) 国際公開番号

WO 2024/203328 A1

- (51) 国際特許分類:  
C22B 3/38 (2006.01) C07F 9/38 (2006.01)  
B01D 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009753
- (22) 国際出願日: 2024年3月13日(13.03.2024)
- (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 2023-050476 2023年3月27日(27.03.2023) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 串田 陽 (KUSHIDA, Yo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 宏顕 (MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人クオリオ, 外 (QUALIO IP ATTORNEYS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 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,

(54) Title: METAL EXTRACTANT, METHOD FOR SEPARATING AND RECOVERING METAL IONS USING SAID METAL EXTRACTANT, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 金属抽出剤、及びこの金属抽出剤を用いた金属イオンの分離回収方法、並びに、化合物



(57) Abstract: Provided are a compound represented by formula (I), a metal extractant, and a method for separating and recovering metal ions using this metal extractant. In formula (I), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each represent a substituent having a molecular weight of 100 or more, and at least one of the substituents has a molecular weight of 160 or more. Y<sup>P</sup> represents an oxygen atom or a sulfur atom. Z represents a hydroxy group, a sulfanyl group or a hydroxyaryl group. L represents a single bond, but in cases where n is 2 or more, L sandwiched between two adjacent Ps represents a single bond or a linking group. n represents an integer of 1 to 6.

(57) 要約: 下記式 (I) で表される化合物及び金属抽出剤、この金属抽出剤を用いる金属イオンの分離回収方法。式 (I) 中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ分子量100以上の置換基を示し、そのうちの少なくとも一方の置換基は分子量160以上である。Y<sup>P</sup>は酸素原子又は硫黄原子を示す。Zはヒドロキシ基、スルファニル基又はヒドロキシアリアルキル基を示す。Lは単結合を示すが、nが2以上である場合、隣接する2つのPに挟まれるLは単結合又は連結基を示す。nは1~6の整数である。

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)）

## 明 細 書

発明の名称：

金属抽出剤、及びこの金属抽出剤を用いた金属イオンの分離回収方法、並びに、化合物

### 技術分野

[0001] 本発明は、水相中に存在する金属イオンを油相中に抽出する金属抽出剤、及びこの金属抽出剤を用いた金属イオンの分離回収方法、並びに、化合物に関する。

### 背景技術

[0002] 貴金属、希土類金属等の有価金属は精密機器に必須の元素であり、高純度で安定して供給、確保することが大きな課題となっている。これらの有価金属は、通常、複数種の金属との混合物として採掘されるため、目的とする有価金属を採掘混合物から単離精製（高純度化）する必要がある。また、鉱山から採掘できる有価金属にも限りがあるため、採掘に頼らずに産業廃棄物から有価金属を回収する技術も重要視されている。特に、電気自動車の普及に伴い、リチウムイオン電池（L i B）の廃棄量は年々増大している。L i Bには、コバルト、ニッケル等の金属元素を含む正極活物質が使用されており、コバルト、ニッケルの需要も大きく増加することが見込まれる。この潮流にともなう有価金属の需要増に対応するために、採掘量を増加させるのみならず、廃L i Bからの金属リサイクル技術の確立も望まれている。

[0003] 採掘混合物から目的とする有価金属の単離精製法、及び廃棄物からの金属リサイクル方法として、湿式抽出法（溶媒抽出法）が利用されている。湿式抽出法では、金属元素のイオン（単に金属イオンという。）を含む水溶液（水相）に金属抽出剤を含む有機相を接触させて混合、静置することで両相を分離させると、金属抽出剤が配位した金属イオンが有機相に移動（抽出）する。この有機相を取り出して、金属イオンを逆抽出し、必要により精製することで、目的とする金属の単離精製、及び（高純度の）金属としてのリサイ

クルが可能になる。

[0004] このような湿式抽出法に用いる金属抽出剤として、例えば、特許文献1には、分岐炭素原子数が4～6個であり且つ全炭素原子数が16～20の炭化水素基のフェニルホスホン酸モノエステルからなる金属抽出剤が記載されている。また、特許文献2には、金属抽出剤を含む有機相と水相とを多段階で接触させる湿式抽出法に用いる金属抽出剤として、アルキルホスホン酸モノアルキルエステルであって、2つのアルキル基がともに炭素数8～10のアルキル基（ただし、2つのアルキル基がともに炭素数8の同一のアルキル基となる場合を除く。）である金属抽出剤が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-184503号公報

特許文献2：特公昭61-58531号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1及び2に記載の金属抽出剤を湿式抽出法に用いると、水相中に存在する特定の金属イオンを油相に抽出して回収できることが記載されている。しかし、いずれの金属抽出剤においても、抽出する金属イオンの選択性（分離能）が十分ではなく、湿式抽出法において、水相から特定の金属イオンを選択的に分離抽出が可能となる選択性の高い金属抽出剤が望まれている。

そのうえ、特許文献1及び2に記載の金属抽出剤を湿式抽出法に用いると、水相と油相とを接触、混合させた後に水相と油相とが液相分離するのに長時間を要する。その結果、湿式抽出法の生産性（金属イオンの分離回収効率）が低く、連続的な分離回収処理にも適さない。特に、特許文献2に記載の金属抽出剤は水相と油相とを多段階で接触させる必要があり、生産性に問題がある。そのため、水相と油相とを接触、混合させた後に速やかに液相分離

する分相速度の高速化を可能とする金属抽出剤も望まれている。

しかし、特許文献1及び2においては、金属イオンの選択性の更なる向上、及び分相速度の向上については、何ら検討されていない。

[0007] 本発明は、金属イオンを有する水相と油相とを速やかに分相させながらも、水相中に存在する特定の金属イオンを高選択性で油相に抽出できる金属抽出剤、及びこの金属抽出剤を用いた金属イオンの分離回収方法を提供することを課題とする。また、本発明は、上記の優れた特性を示す金属抽出剤となりうる化合物を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、湿式抽出法に用いる金属抽出剤について鋭意検討したところ、リン酸系化合物に由来する基本構造（ $-P(=Y^P)Z-$ ； $Y^P$ 及び $Z$ は後述する通りである。）を採用した上で、その基本構造中に少なくとも1つの活性水素原子を残存させるとともに特定の分子量を持つ2つの置換基を導入した化合物とすることにより、分相速度の高速化と選択性（分離能）の向上とを両立させることができ、一般的に分相速度を高めると分離抽出する金属イオンの選択性が低下するという従来の湿式抽出法の問題を解決できることを見出した。

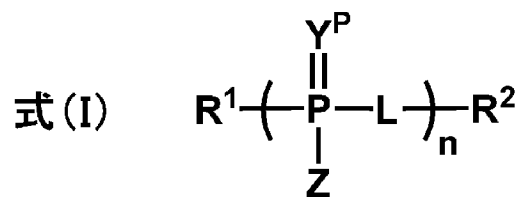
本発明はこれらの知見に基づき更に検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0009] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>水相中に存在する金属イオンを油相中に抽出する金属抽出剤であって、

下記式（1）で表される金属抽出剤。

[化1]



式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ分子量100以上の置換基を示し、そのうちの少なくとも一方の置換基は分子量160以上である。

$Y^P$ は、酸素原子又は硫黄原子を示す。

Zはヒドロキシ基、スルファニル基又はヒドロキシアリール基を示す。

Lは単結合を示し、ただし、nが2以上である場合、隣接する2つのPに挟まれるLは単結合又は連結基を示す。

nは1～6の整数である。

<2> $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のいずれか1種を含む置換基である、<1>に記載の金属抽出剤。

<3>nが1である、<1>又は<2>に記載の金属抽出剤。

<4> $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が分岐構造を有する置換基である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の金属抽出剤。

<5> $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が、分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基を含む置換基、又は炭素原子数が9以上である炭化水素基を含む置換基である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の金属抽出剤。

<6> $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が、分岐炭素原子を1個以上有し、かつ炭素原子数が9以上である炭化水素基を含む置換基である、<1>～<5>のいずれか1つに記載の金属抽出剤。

<7> $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が環構造を含む置換基である、<1>～<6>のいずれか1つに記載の金属抽出剤。

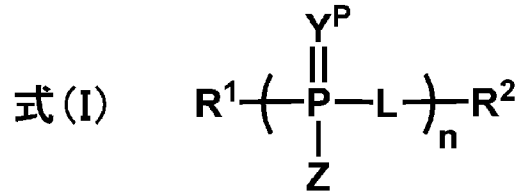
<8>金属イオンが周期表における第1族～第14族に属する金属元素のイオンである、<1>～<7>のいずれか1つに記載の金属抽出剤。

<9>金属イオンのうち周期表における異なる族に属する2種以上の金属イオンの抽出分離に用いる、<1>～<8>のいずれか1つに記載の金属抽出剤。

<10>複数種の金属イオンを含有する水相と、<1>～<9>のいずれか1つに記載の金属抽出剤を含有する油相とを混合する、金属イオンの分離回収方法。

< 1 1 > 下記式 ( I ) で表される化合物。

[化2]



式 ( I ) 中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ分子量 100 以上の置換基を示し、そのうちの少なくとも一方の置換基は分子量 160 以上である。 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  の少なくとも一方は分岐構造を有する置換基を示す。

$\text{Y}^{\text{P}}$  は、酸素原子又は硫黄原子を示す。

$\text{Z}$  はヒドロキシ基、スルファニル基又はヒドロキシアリール基を示す。

$\text{L}$  は単結合を示し、ただし、 $n$  が 2 以上である場合、隣接する 2 つの  $\text{P}$  に挟まれる  $\text{L}$  は単結合又は連結基を示す。

$n$  は 1 ~ 6 の整数である。

## 発明の効果

[0010] 本発明は、金属イオンを有する水相と油相とを速やかに分相させながらも水相中に存在する特定の金属イオンを高選択性で油相に抽出できる金属抽出剤、及びこの金属抽出剤を用いた金属イオンの分離回収方法を提供できる。また、本発明は、上記の優れた特性を示す金属抽出剤となりうる化合物を提供できる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1] 図 1 は実施例で合成した化合物 E-1 の  $^1\text{H-NMR}$  チャートである。

## 発明を実施するための形態

[0012] 本発明において、成分の含有量、物性等について、数値範囲を示して説明する場合、数値範囲の上限値及び下限値を別々に説明するときは、いずれかの上限値及び下限値を適宜に組み合わせて、特定の数値範囲とすることがで

きる。一方、「～」を用いて表される数値範囲を複数設定して説明するとき、数値範囲を形成する上限値及び下限値は、特定の数値範囲として「～」の前後に記載された特定の組み合わせに限定されず、各数値範囲の上限値と下限値とを適宜に組み合わせた数値範囲とすることができる。なお、本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、この化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、本発明の効果を損なわない範囲で、置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本発明において、置換又は無置換を明記していない置換基、連結基等（以下、置換基等という。）については、その基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。よって、本発明において、単に、ＹＹＹ基と記載されている場合であっても、このＹＹＹ基は、置換基を有しない態様に加えて、更に置換基を有する態様も包含する。これは置換又は無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、例えば後述する置換基G Zから選択される基が挙げられる。

本発明において、特定の符号で示された置換基等が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時若しくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

なお、本明細書において、「元素の周期表における異なる族に属する金属元素」を「異族金属元素」と称し、特に「周期表における同周期の異族金属元素」を「同周期異族金属元素」と称することがある。また、「異族金属元素のイオン」及び「同周期異族金属元素のイオン」をそれぞれ「異族金属イオン」及び「同周期異族金属イオン」と称することがある。

本発明において、含有量等を示す「ppm」は、特に断らない限り、質量

基準であり、「質量 ppm」を表す。

[0013] [金属抽出剤]

本発明の金属抽出剤は、後述する式(1)で表される化合物を含み、本発明の作用効果を損なわない範囲で適宜に他の成分を含んでもよい。また、本発明の金属抽出剤は、式(1)で表される化合物以外に金属イオンの抽出剤として機能する他の化合物(他の金属抽出剤)を含んでもよいが、式(1)で表される化合物は後述するように金属抽出剤として上述の優れた特性を示すため、式(1)で表される化合物を単独で含んでいることが好ましい。本発明において、本発明の金属抽出剤が式(1)で表される化合物を単独で含んでいるとは、式(1)で表される化合物のみを含む態様と、式(1)で表される化合物との合計に対して他の金属抽出剤を10質量%以下の含有量で含む態様とを包含する。

また、本発明の金属抽出剤及び式(1)で表される化合物の形態は、それぞれ、特に制限されず、粉末、顆粒状等の固体状でも、後述する有機溶媒に溶解させた液状(溶液)でもよい。

本発明の金属抽出剤は、水相中に存在する金属イオンを油相中に抽出する機能を示し、特に湿式抽出法に好適に用いることができる。本発明の金属抽出剤を湿式抽出法に用いると、水相中に存在する特定の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率(高抽出率)で油相に抽出することができる。特に、この金属抽出剤は、水相中に存在する複数種の金属イオンの中から特定の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で油相に抽出することもできる。

本発明においては、水相中に存在する複数種の金属イオンのうち油相に抽出することができる金属イオンとしては、理想的には特定の金属イオン1種であるが、2種以上の金属イオンとなることもある。2種以上の金属イオンの場合であってもそのうちの1種の金属イオンを、他の金属イオン(油相に抽出されたものを含む。)に対して、高選択性で、好ましくは高回収率で油相に抽出する(分離回収する)ことができる。例えば、有価金属元素のイオ

ンとして、2種以上の異族金属イオン、例えば、周期表の第1族～第14族に属する2種以上の金属イオン、望ましくは2種以上の異族金属イオン、特に望ましくは同周期異族金属イオンであるコバルトイオン及びニッケルイオンを、油相に抽出しつつも、そのうちの1種の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で油相に抽出することができる。

同周期異族金属イオンは、物理的挙動及び化学的挙動が類似するため、いずれか一方を高選択性で分離回収することは容易ではなかいが、式(1)で表される化合物を金属抽出剤として用いる本発明においては、物理的挙動及び化学的挙動が類似する同周期異族金属イオン、特に近年のリチウムイオン電池の急速な普及によって要求される第9族に属する金属イオン（特にコバルトイオン）と第10族に属する金属イオン（特にニッケルイオン）とについて、両者を抽出しながらも、そのうちの1種の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で回収することができる。そのため、本発明は、電気自動車の更なる普及、ひいては持続可能な社会の構築に大きく貢献できる。

[0014] 本発明において、金属イオンを高選択性で抽出できるとは、水相中に存在する複数種の金属イオンのうち特定の金属イオン1種のみを抽出できることを意味する。また、油相に2種以上の金属イオンを抽出する場合、金属イオンを高選択性で抽出できるとは、抽出された2種以上の金属イオンにおいて、抽出目的とする特定の金属イオン（通常、1種）の抽出量が、他の金属イオンの合計抽出量に対する比率  $\left[ \frac{\text{特定の金属イオンの抽出量}}{\text{他の金属イオンの合計抽出量}} \right]$  として、3.0以上の割合（分離能、選択比）で、他の金属イオンから抽出分離できることを意味する。上記比率（選択比）は、好ましくは4.0以上であり、より好ましくは5.0以上であり、更に好ましくは6.0以上である。上限としては、特に限定されないが、例えば、50とすることができる。

[0015] また、本発明において、金属イオンを高回収率で抽出できるとは、抽出された金属イオンのうち最大抽出量で抽出された金属イオン（抽出目的とする特定の金属イオン）について、当該金属イオンの油相への抽出量が、当該金

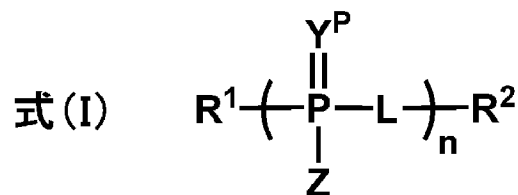
属イオンの（抽出前の）水相中の含有量に対する比率〔（金属イオンの油相への抽出量）／（当該金属イオンの水相中の含有量）〕として、60%以上の割合で、抽出できることを意味する。上記比率（回収率）は、好ましくは80%以上であり、より好ましくは90%以上である。上限としては、特に限定されず、理想的には水相中に存在する当該金属イオンの全量（100%）であり、例えば、99%以下であることが好ましく、95%以下又は90%以下とすることもできる。具体的な抽出量としては、水相中に存在する金属イオンの含有量にもよるが、例えば、30,000質量ppm以下とすることができ、20,000質量ppm以下とすることが好ましい。

[0016] 本発明において、水相と油相とを接触、混合させた後に速やかに液相分離（分相）するのに要する時間は、金属イオン若しくは金属抽出剤の含有量、水相及び油層の液量、混合条件等によって一義的に決定されない。水相と油相とが速やかに液相分離するとは、例えば、後述する実施例における条件で、両相の混合を停止してから5分経過までに（5分経過時に）目視で相界面が確認できる状態に両相が分離することをいう。本発明において、水相と油相との接触、混合後に両相の液相分離が完了する（目視で相界面が確認できる状態になる）までに要する時間を分相時間といい、水相と油相との接触、混合後に両相が液相分離する速さを分相速度という。

[0017] （式（1）で表される化合物）

本発明の金属抽出剤は、下記式（1）で表される化学構造を有する化合物（本発明の化合物ということがある。）からなる。この化合物は、上述のように、金属抽出剤として優れた特性を示す。

[化3]



[0018] 式（1）において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ分子量100以上の置換基を示

し、そのうちの少なくとも一方の置換基は分子量160以上である。すなわち、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ、分子量が100以上の置換基であって、そのうちの少なくとも一方の置換基の分子量が160以上である。上記式(1)中の基本構造である「 $-P(=Y^P)Z-$ 」( $Y^P$ 及び $Z$ は後述する通りである。)に特定の分子量を持つ2つの置換基 $R^1$ 及び $R^2$ を結合させた化合物は上述の優れた作用効果を示す金属抽出剤となる。

上記基本構造を有する式(1)で表される化合物としては、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、更にこれら酸基の少なくとも1個の酸素原子を硫黄原子に置き換えた酸基を1~6個有する化合物が挙げられる。例えば、式(1)の $n$ が1である化合物としては、リン酸エステル化合物( $R^1O-P(=O)(Z)-OR^2$ )、ホスホン酸エステル化合物( $R^1-P(=O)(Z)-OR^2$ 、 $R^1O-P(=O)(Z)-R^2$ )若しくはホスフィン酸化合物( $R^1-P(=O)(Z)-R^2$ )等のリン酸系化合物、上記各リン酸系化合物における少なくとも1個の酸素原子を硫黄原子に変換したチオリン酸系化合物等が挙げられる。なお、上記各化合物中の「 $Z$ 」は式(1)の $Z$ と同義である。式(1)で表される、 $n$ が1である化合物は、金属抽出剤の選択性と分相速度とをより高い水準で両立できる点で、リン酸系化合物であることが好ましく、リン酸エステル化合物、ホスホン酸エステル化合物であることがより好ましく、ホスホン酸エステル化合物であることが更に好ましく、ホスホン酸モノエステル化合物であることが特に好ましい。

[0019]  $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基は、いずれも、100以上の分子量を有するものを採用する。そのうえで、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基のうち少なくとも一方の置換基の分子量を、160以上に設定する。 $R^1$ としてとりうる置換基と $R^2$ としてとりうる置換基とが、いずれも100以上の分子量を有し、かつ、そのうちの少なくとも一方が160以上の分子量を有していることにより、上記式(1)で表される化合物は分相速度が速くても高い選択性を示す金属抽出剤となる。

$R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基の分子量は、金属抽出剤の選択性及び分

相速度の点で、120以上であることが好ましく、160以上であることがより好ましく、200以上であることが更に好ましい。一方、置換基の分子量の上限は、特に制限されず適宜に決定することができ、例えば、400以下とすることができ、350以下であることが好ましい。

金属抽出剤の選択性と分相速度とを高い水準で両立できる点で、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる両置換基の分子量が160以上であることが好ましい。 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基のうち分子量が160以上である置換基は、金属抽出剤の選択性と分相速度とをより高い水準で両立できる点で、200以上の分子量を有することが好ましく、220以上の分子量を有することがより好ましく、240以上の分子量を有することが更に好ましい。分子量が160以上である置換基における分子量の上限は、特に制限されず、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基の分子量の上記上限値とすることができ、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基の分子量がいずれも160以上である場合、少なくとも一方の置換基が上記分子量を有することが好ましい。

本発明において、置換基の分子量は、当該置換基を構成する原子の原子量の合計量をいう。ただし、置換基が構造中に重合鎖を有している場合は後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の数平均分子量とする。

[0020]  $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基は、上述の分子量を満たしていれば、各置換基を構成する炭素原子の総数は、特に制限されず適宜に決定される。例えば、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基の総炭素原子数（以下、単に炭素原子数という。）は、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、いずれも、8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、12以上であることが更に好ましく、14以上であることが特に好ましい。一方、炭素原子数の上限は、特に制限されず適宜に決定することができ、例えば、30以下とすることができ、24以下であることが好ましい。

$R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基のうち分子量が160以上である置換基の炭素原子数は、金属抽出剤の選択性と分相速度とをより高い水準で両立で

きる点で、12以上であることが好ましく、14以上であることがより好ましく、15以上であることが更に好ましく、16以上であることが特に好ましい。分子量が160以上である置換基における炭素原子数の上限は、特に制限されず、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基の炭素原子数の上記上限値とすることができる。

[0021]  $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基としては、特に限定されず、各種の置換基、及び置換基を組み合わせた基が挙げられる。本発明において、上記「各種の置換基」は単独で $R^1$ 及び $R^2$ になる置換基をいい、上記「置換基を組み合わせた基」は複数の置換基を組み合わせて構成した置換基をいう。なお、上記「各種の置換基」と上記「置換基を組み合わせた基」とを明確に区別するため、便宜的に、上記「各種の置換基」を「単独の置換基」といい、上記「置換基を組み合わせた基」を「複合置換基」ということがある。なお、複合置換基は、それを構成する単独の置換基のうち必要数の単独の置換基から通常水素原子を除去して複数の単独の置換基を結合して形成したものである。

複合置換基において、特定の置換基が別の置換基で置換される位置は、特に制限されず、適宜に決定できる。例えば、フェニル基を別の置換基で置換する場合、その置換位置は、フェニル基の結合位置に対して、2位～4位のいずれでもよい。

本発明において、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基は、可能な限り単独の置換基として解釈する。例えば、2-エチルヘキシル基はエチル基がヘキシル基を置換した複合置換基と解釈することもできるが、分岐鎖のアルキル基と解釈する。また、ヘキシルオキシ基はヘキシル基と酸素原子とを組み合わせた複合置換基と解釈することもできるが、アルコキシ基と解釈する。

[0022]  $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基（単独の置換基及び複合置換基を含む。）は、炭素原子及び水素原子のみで構成される炭化水素基でもよく、また、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を少なくとも1種含むヘテロ原子含有置換基であってもよい。 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基の少なく

とも一方がヘテロ原子含有置換基であることが好ましい。ヘテロ原子含有置換基は、ヘテロ原子として、酸素原子又は硫黄原子を含むことが好ましく、酸素原子を含むことが好ましい。また、ヘテロ原子含有置換基が含むヘテロ原子数は、特に限定されず、1～4個とすることができ、1個であることが好ましい。ヘテロ原子含有置換基において、ヘテロ原子は置換基のいずれに存在していてもよく、例えば、置換基を構成する原子鎖の内部又はその末端に存在していてもよい。本発明において、ヘテロ原子の1個は、置換基を構成する原子鎖の末端に存在し、かつ上記式(1)におけるPに結合していることが好ましい。

ヘテロ原子含有置換基としては、特に制限されず、例えば、後述する、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、ヘテロ環チオ基等の単独の置換基、又は、これらの単独の置換基とアリール基とを組み合わせた基（環構造を含む置換基）等の複合置換基が挙げられる。

[0023] R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としてとりうる単独の置換基としては、特に限定されず、適宜の置換基が挙げられ、例えば、後述する置換基G Zから選択される基（ただし、炭素数、分子量は置換基G Zのものを採用せず、上述したものとする。）が挙げられる。なかでも、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基等の炭化水素基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基等が好ましく、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基がより好ましく、アルキル基又はアルコキシ基が更に好ましい。

[0024] 単独の置換基としてとりうる、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基としては、いずれも、直鎖、分岐鎖、環状鎖のいずれでもよいが、金属抽出剤の選択性と分相速度とをより高い水準で両立できる点で、分岐鎖がより好ましい。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基の分子量及び炭素原子数は、いずれも、上述の範囲を満たす。

単独の置換基としてとりうる、アリール基、ヘテロ環基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基及びアミノ基としては、後述する置換基G Zにおける対応する各基と同じである。

単独の置換基としてとりうるアルコキシ基及びアルキルチオ基を構成するアルキル基は、いずれも、単独の置換基としてとりうるアルキル基と同じである。

[0025] R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としてとりうる複合置換基としては、特に制限されず、(単独の)置換基、例えば置換基G Zから選択される置換基を複数個組み合わせた基が挙げられる。複合置換基を構成する単独の置換基の数は、特に制限されず、2～6個とすることができ、2～4個であることが好ましい。

複合置換基としては、例えば、炭化水素基同士を組み合わせた基(アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基とアリール基とを組み合わせた基)、アルコキシ基又はアルキルチオ基とアリール基とを組み合わせた基、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基とアミノ基とを組み合わせた基等が挙げられる。なお、複合置換基内にアルキル基に結合した酸素原子又は硫黄原子を含む場合、酸素原子及び硫黄原子はアルコキシ基又はアルキルチオ基に由来する各原子として解釈する。例えば、実施例で合成した化合物E-4及びE-5における複合置換基「アルキル基-酸素原子-フェニル基-」は、アルコキシ基とフェニル基とを組み合わせた基と解釈し、アルキル基とフェノキシ基とを組み合わせた基とは解釈せず、またアルキル基と酸素原子とフェニル基とを組み合わせた基とは解釈しない。上記解釈は複合置換基内にアルケニル基又はアルキニル基に結合した酸素原子等を含む場合についても同じである。

[0026] 複合置換基としては、金属抽出剤の選択性と分相速度とをより高い水準で両立できる点で、環構造を含むものが好ましい。複合置換基が含む環構造としては、特に制限されず、例えば、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基等に由来する環構造が挙げられ、アリール基、芳香族ヘテロ環基に由来する環構造が好ましく、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、アリール

基に由来する環構造がより好ましい。環構造を含む複合置換基としては、具体的には、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基、アルコキシ基又はアルキルチオ基とアリール基とを組み合わせた基等が好ましく、アルコキシアリール基がより好ましく、アルコキシフェニル基が更に好ましい。

[0027]  $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基としては、それぞれ、上述の中でも、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基の単独の置換基、又はアルコキシ基若しくはアルキルチオ基とアリール基とを組み合わせた環構造を含む複合置換基が好ましい。

上記好ましい置換基のうち、アルコキシ基、アルキルチオ基、及び環構造を含む複合置換基は、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、分子量が160以上である置換基であることが好ましい。

[0028]  $R^1$ としてとりうる置換基と $R^2$ としてとりうる置換基との組み合わせとしては、特に限定されず、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる上記置換基同士を適宜に組み合わせることができる。

例えば、置換基の分子構造については、特に制限されないが、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基は、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、分岐構造を有している置換基を含む組み合わせ（少なくとも一方の置換基が分岐構造を有している置換基である組み合わせ）が好ましく、分岐構造を有している置換基同士の組み合わせ、分岐構造を有している置換基と環構造を含む置換基（特に複合置換基）との組み合わせがより好ましい。ここで、分岐構造を有している置換基としては、特に限定されないが、上述のなかでも、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の炭化水素基、炭化水素基を含む単独の置換基若しくは複合置換基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基等の単独の置換基、又は、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基とアリール基とを組み合わせた基等の複合置換基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、又は、アルコキシ基とアリール基とを組み合わせた基がより好ましい。

本発明において、分岐構造を有している置換基は、分子量が160以上の

置換基又は炭素原子数が12個以上の置換基でなくてもよいが、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、分子量が160以上の置換基又は炭素原子数が12個以上の置換基であることが好ましい。

[0029] また、置換基の種類については、特に制限されないが、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基同士の組み合わせとしては、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、単独の置換基同士の組み合わせ、又は単独の置換基と複合置換基との組み合わせが好ましい。

単独の置換基同士の組み合わせにおいては、同じ（種類の）置換基同士を組み合わせてもよく、異なる（種類の）置換基同士を組み合わせてもよい。同じ置換基同士の組み合わせとしては、例えば、アルキル基同士、アルケニル基同士、アルキニル基同士、アルコキシ基同士又はアルキルチオ基同士の組み合わせが挙げられる。上記同じ置換基同士の組み合わせにおいて、組み合わせられる単独の置換基の炭素鎖は同じでも異なってもよいが、いずれも分岐鎖であることが好ましい。また、組み合わせられる単独の置換基の炭素原子数は同じでも異なってもよい。

[0030] 一方、異なる置換基同士の組み合わせとしては、一方の置換基がアルコキシ基又はアルキルチオ基である組み合わせが好ましく、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基と、アルコキシ基又はアルキルチオ基との組み合わせがより好ましく、アルキル基とアルコキシ基との組み合わせが更に好ましい。上記異なる置換基同士の組み合わせにおいて、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基の炭素鎖とアルコキシ基又はアルキルチオ基を構成するアルキル基の炭素鎖とは同じでも異なってもよいが、いずれも分岐鎖であることが好ましい。また、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基の炭素原子数と、アルコキシ基又はアルキルチオ基を構成するアルキル基の炭素原子数は同じでも異なってもよい。異なる置換基同士の上記好ましい組み合わせにおいて、アルコキシ基及びアルキルチオ基は、金属抽出剤の選択性と分相速度とをより高い水準で両立できる点で、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基に対して分

子量及び炭素原子数が大きいことが好ましく、分子量が160以上である置換基に相当することがより好ましい。

[0031] 単独の置換基と複合置換基との組み合わせとしては、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基と、環構造を含む複合置換基との組み合わせが好ましく、アルキル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基と、アルコキシ基及びアリール基を組み合わせた複合置換基との組み合わせがより好ましい。

[0032]  $R^1$ としてとりうる置換基と $R^2$ としてとりうる置換基との組み合わせとしては、上述の組み合わせのなかでも、アルコキシ基同士の組み合わせ、アルキル基とアルコキシ基との組み合わせ、アルコキシ基とアルコキシアリール基との組み合わせが、特に好ましい。

[0033] 式(1)で表される化合物において、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる置換基は、それぞれ、上述の置換基を適宜に選択することができるが、置換基の分子構造及び炭素原子数に着目すると、金属抽出剤の選択性と分相速度とを高い水準で両立できる点で、 $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が、分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基を含む置換基、又は、炭素原子数が9以上である炭化水素基を含む置換基である形態が好ましく、 $R^1$ 及び $R^2$ のいずれもが、分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基を含む置換基、又は、炭素原子数が9以上である炭化水素基を含む置換基である形態がより好ましい。

本発明において、特定の基又は環構造を含む置換基は、特定の基又は環構造のみからなる置換基と、特定の基又は環構造とこれら以外の基、原子若しくは構造（詳細は後述する）とから構成される置換基とを包含する。例えば、炭化水素基を含む置換基は、炭化水素基のみからなる置換基（炭化水素基そのもの）と、この炭化水素基と例えば酸素原子とからなる炭化水素オキシ基等とを包含する。

[0034] 分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基としては、特に限定されないが、通常、分岐構造を持つアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基のうち分岐炭素原子（第3級炭素原子）を3個以上有するものが挙げられる。

この炭化水素基中に存在する分岐炭素原子の数は、3個以上であれば特に限定されず、例えば、3～8個とすることができ、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、3～6個であることが好ましく、4～6個であることがより好ましい。分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基の分子量及び炭素原子数は、特に制限されず、上記範囲内で適宜に選択されるが、分子量は160以上、炭素原子数は12個以上であることが好ましい。分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基としては、分岐構造を持つアルキル基のうち分岐炭素原子を3個以上有するものが好ましく、例えば、2, 5, 7, 7-テトラメチルオクタン、2-(1, 3, 3-トリメチル-1-ブチル)-5, 7, 7-トリメチル-オクタン等が挙げられる。

[0035] 炭素原子数が9以上である炭化水素基としては、特に限定されないが、上述の炭化水素基の中でも、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。炭素原子数が9以上である炭化水素基の分子量は、127以上であれば特に制限されないが、上記範囲内で適宜に選択されることが好ましい。

炭素原子数が9以上である炭化水素基は直鎖でも分岐鎖でもよいが、分岐鎖であることが好ましい。炭素原子数が9以上である炭化水素基が分岐鎖である場合、分岐炭素原子数は、1個以上であれば特に制限されず、1個又は2個である態様と、3個以上である態様とが挙げられる。分岐炭素原子数を3個以上有する態様において、分岐炭素原子数は、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、上記分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基の分岐炭素原子数と同じであることが好ましい。

炭素原子数が9以上である炭化水素基としては、炭素原子数が9以上であるアルキル基が好ましく、分岐炭素原子を1個以上有し、かつ炭素原子数が9以上である分岐鎖のアルキル基がより好ましい。炭素原子数が9以上である直鎖のアルキル基としては、例えば、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基等が挙げられる。炭素原子数が9以上で、分岐炭素原子を1個又は2個有するアルキル基として

は、例えば、1-エチル-1-メチルヘキサン、8-メチルノナン、2-ブチルオクタン、2-ヘキシルデカン、2-エチルデカン、2-オクチルデカン、2-ヘキシルドデカン、2-オクチルドデカン、2-デシルテトラデカン等が挙げられる。炭素原子数が9以上で、分岐炭素原子を3個以上有するアルキル基としては、例えば、2-(1, 3, 3-トリメチル-1-ブチル)-5, 7, 7-トリメチル-オクタン等が挙げられる。

[0036] 上記炭化水素基を含む置換基を構成する炭化水素基以外の原子、基等は、特に制限されず、後述する置換基G Zから選択される基（炭化水素基以外の置換基）、上記ヘテロ原子等が挙げられる。なかでも、上記炭化水素基と酸素原子又は硫黄原子とを含む基が好ましく、具体的には、アルコキシ基、アルキルチオ基が挙げられる。

[0037] 本形態において、 $R^1$ としてとりうる置換基と $R^2$ としてとりうる置換基との組み合わせとしては、特に限定されず、いずれか一方の置換基が分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基を含む置換基又は炭素原子数が9以上である炭化水素基を含む置換基であればよく、これらの置換基と、 $R^1$ 及び $R^2$ としてとりうる上記置換基のうち分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基を含む置換基及び炭素原子数が9以上である炭化水素基のいずれにも該当しない置換基とを、適宜に組み合わせることができる。上記のいずれにも該当しない置換基としては、分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基を含む置換基又は炭素原子数が9以上である炭化水素基を含む置換基によって一義的に決定ではないが、例えば、炭素原子数8の直鎖アルキル基が挙げられる。

[0038] 式(1)において、 $Y^P$ は、酸素原子又は硫黄原子を示し、酸素原子が好ましい。

[0039] 式(1)において、Zはヒドロキシ基、スルファニル基（メルカプト基）又はヒドロキシアリール基を示す。Zとしてとりうる基の好ましい第1態様としては、ヒドロキシ基又はスルファニル基であることが好ましく、ヒドロキシ基であることがより好ましい。一方、Zとしてとりうる基の好ましい第2態様としては、ヒドロキシ基又はヒドロキシアリール基であることが好ま

しい。

Zとしてとりうるヒドロキシアリール基としては、少なくとも1つのヒドロキシ基を有するアリール基であればよく、アリール基としては、後述する置換基G Zにおけるアリール基が挙げられ、フェニル基が好ましい。アリール基に導入するヒドロキシ基の数は、特に制限されず、1~4個とすることができ、1個又は2個であることが好ましい。ヒドロキシ基を導入するアリール基の位置は、特に制限されず、アリール基の結合位置に対して適宜に位置に設定できる。例えば、フェニル基である場合、結合位置に対して2位~4位のいずれでもよく、2位が好ましい。ヒドロキシアリール基としては、例えば、2-、3-若しくは4-ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、トリヒドロキシフェニル基、テトラヒドロキシフェニル基等が挙げられ、金属抽出剤の選択性及び分相速度の点で、2-、3-若しくは4-ヒドロキシフェニル基が好ましい。

Zとしてとりうる各基は、それぞれ、塩を形成していてもよい。塩を形成するカチオンとしては、特に制限されず、例えば、金属カチオン、特に第1族又は第2族の金属カチオン、有機カチオン等が挙げられる。有機カチオンとしては、特に限定されないが、アンモニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。

[0040] 式(1)において、Lは、単結合を示す。ただし、nが2以上である場合、隣接する2つのPに挟まれるLは単結合又は連結基を示す。

Lとしてとりうる連結基としては、特に制限されず、例えば、アルキレン基(炭素数は1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~4が更に好ましい)、アルケニレン基(炭素数は2~6が好ましく、2~3がより好ましい)、アリーレン基(炭素数は6~24が好ましく、6~10がより好ましい)、酸素原子、硫黄原子、イミノ基( $-NR^N-$ :  $R^N$ は水素原子、炭素数1~6のアルキル基若しくは炭素数6~10のアリール基を示す。)、カルボニル基又はこれらの組み合わせに係る基等が挙げられる。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子若し

くはイミノ基、又はこれらの組み合わせに係る基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。ここで、アルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖、分岐鎖、環状鎖のいずれでもよいが、直鎖又は分岐鎖が好ましい。

組み合わせに係る基において、組み合わせる基、連結基若しくは原子の数は、特に制限されないが、例えば、2～15個とすることができ、2～10個とすることが好ましく、2～5個とすることがより好ましい。また、組み合わせる基、連結基若しくは原子の種類数は、特に制限されないが、例えば、2種以上とすることができ、2種又は3種とすることが好ましい。

上記連結基の連結原子数は、特に限定されないが、15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く、6以下であることが更に好ましく、4以下であることが特に好ましい。下限としては、1以上である。上記連結原子数とは隣接する2つのP間を結ぶ最少の原子数をいう。上記連結基を構成する原子の数（構成原子数）は、特に限定されないが、例えば、3～30とすることができ、3～20であることが好ましく、3～10であることがより好ましい。例えば、連結基が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ である場合、分子構造を構成する原子の数は6となるが、連結原子数は2となる。

なお、式(1)で表される化合物が2以上の連結基を有する場合、少なくとも1つの連結基が上記連結原子数及び構成原子数を満たしていればよく、すべての連結基が上記連結原子数及び構成原子数を満たしていることが好ましい。

[0041] 式(1)において、 $n$ は、1～6の整数である。

$n$ の好ましい第1態様としては、 $n$ は1～3の整数が好ましい。

$n$ の好ましい第2態様としては、 $n$ は1及び3～6の整数が好ましい。

第1態様及び第2態様において、 $n$ は1であることがより好ましい。

なお、 $n$ が2～6の整数である場合、 $n$ 個の $\text{Y}^{\text{P}}$ 、 $\text{Z}$ 及び $\text{L}$ は、それぞれ、同じでも異なってもよい。

[0042] 式(1)で表される化合物は、式中の、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ と、 $\text{Y}^{\text{P}}$ と、 $\text{Z}$ と、 $\text{L}$ と、 $n$ とを適宜に組み合わせて形成することができ、各符号の好ましいもの同

士を組み合わせることで形成することが好ましい。

ただし、式(1)で表される化合物は、塩基性化合物であってもよいが、少なくとも1つの活性水素原子を有している酸性化合物であること、すなわち式(1)で表される化合物が酸性金属抽出剤に相当することが、金属抽出剤として優れた選択性及び高い分相速度を示す点で、好ましい。化合物中の活性水素原子としては、例えば、ヒドロキシ基（フェノール性ヒドロキシ基を含む。）、スルファニル基中の水素原子を挙げることができる。活性水素原子は、 $R^1$ 、 $R^2$ 及びLのいずれに存在していてもよいが、上記Z中に存在していることが好ましい。化合物中に存在するヒドロキシ基の数は、1個以上であればよく、1～4個とすることができ、1個又は2個であることが好ましい。式(1)で表される化合物において、活性水素原子を含む基が塩を形成して活性水素原子がカチオンに変換されていてもよい。このようなカチオンとしては、特に制限されず、上記Zで説明したカチオンが挙げられる。

[0043] 式(1)で表される化合物は、水相中に存在する特定の金属イオン（抽出対象とする金属イオン）に対して、多座配位子として機能するものでもよいが、選択性及び分相速度の点で、単座配位子として機能するものが好ましい。

[0044] 式(1)で表される化合物の分子量は、特に制限されないが、例えば、350～50,000とすることができ、油相への溶解性等の点で、400～10,000であることが好ましく、500～1,000であることがより好ましい。本発明において、式(1)で表される化合物が重合鎖を有する場合、その分子量については、特に断らない限り、ゲルパーミアエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の数平均分子量をいう。

#### — 分子量の測定 —

オリゴマーの分子量の測定法としては、基本として下記条件1又は条件2（優先）の方法により測定した値とする。ただし、オリゴマーの種類によっ

ては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

(条件1)

カラム：TOSOH TSKgel Super AWM-H (商品名、東ソー社製) を2本つなげる

キャリア：10mM LiBr / N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0 ml / min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI (屈折率) 検出器

(条件2)

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel Super HZ2000 (いずれも商品名、東ソー社製) をつないだカラムを用いる。

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0 ml / min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI (屈折率) 検出器

[0045] 式(1)で表される化合物のpKaは、特に限定されず、適宜の値を採ることができ、0.1~1.2であることが好ましい。pKaは、中和滴定法によって測定できる。

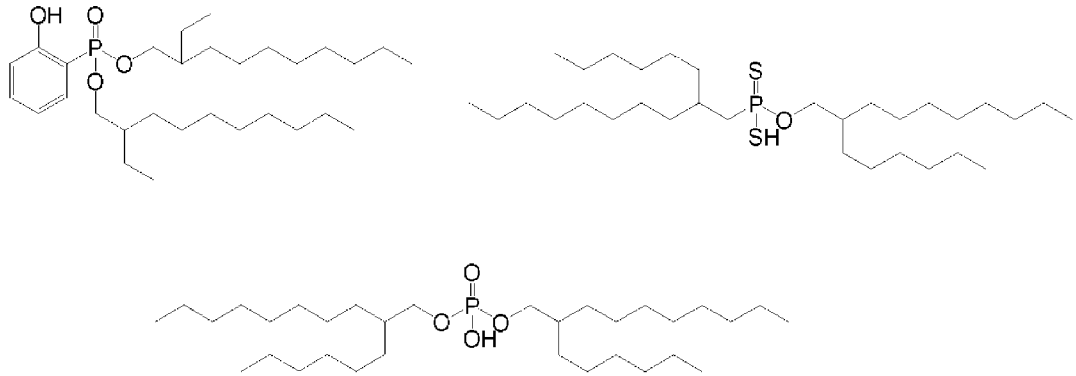
式(1)で表される化合物は、置換基を有していてもよく、有していてもよい置換基としては、例えば、後述する置換基GZから選択される基が挙げられる。

式(1)で表される化合物は、公知の合成方法、例えば特許文献1に記載の合成方法、後述する実施例で説明する合成方法等を参照して、合成できる。

。

[0046] 式(1)で表される化合物の具体例としては、実施例で合成したもの以外にも下記に示すものを挙げるができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0047] [化4]



[0048] - 置換基G Z -

アルキル基（好ましくは炭素数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等、本発明においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味であるが、ここでは別記する。）、アリール基（好ましくは炭素数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、アラルキル基（好ましくは炭素数7～23のアラルキル基、例えば、ベンジル、フェネチル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20のヘテロ環基で、より好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5又は6員環のヘテロ環

基である。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基及び脂肪族ヘテロ環基を含む。例えば、テトラヒドロピラン環基、テトラヒドロフラン環基、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル、ピロリドン基等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)、ヘテロ環オキシ基(上記ヘテロ環基に-O-基が結合した基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~26のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等)、ヘテロ環オキシカルボニル基(上記ヘテロ環基に-O-CO-基が結合した基)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ(-NH<sub>2</sub>)、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20のスルファモイル基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、好ましくは炭素数1~20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、オクタノイル、ヘキサデカノイル、アクリロイル、メタクリロイル、クロトノイル、ベンゾイル、ナフトイル、ニコチノイル等)、アシルオキシ基(アルキルカルボニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルカルボニルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基を含み、好ましくは炭素数1~20のアシルオキシ基、例え

ば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、オクタノイルオキシ、ヘキサデカノイルオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、クロトノイルオキシ、ニコチノイルオキシ等)、アリーロイルオキシ基(好ましくは炭素数7~23のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、ヘテロ環チオ基(上記ヘテロ環基に-S-基が結合した基)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~20のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~22のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルシリル基(好ましくは炭素数1~20のアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等)、アリールシリル基(好ましくは炭素数6~42のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等)、アルコキシシリル基(好ましくは炭素数1~20のアルコキシシリル基、例えば、モノメトキシシリル、ジメトキシシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等)、アリーロキシシリル基(好ましくは炭素数6~42のアリーロキシシリル基、例えば、トリフェニロキシシリル等)、ホスホリル基(好ましくは炭素数0~20のリン酸基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$ )、ホスホニル基(好ましくは炭素数0~20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$ )、ホスフィニル基(好ましくは炭素数0~20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$ )、ホスホン酸基(好ましくは炭素数0~20のホスホン酸基、例え

ば、 $-PO(OR^P)_2$ ）、スルホ基（スルホン酸基）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルファニル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。R<sup>P</sup>は、水素原子又は置換基（好ましくは置換基GZから選択される基）である。

また、これらの置換基GZで挙げた各基は上記置換基GZが更に置換していてもよい。

上記アルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルケニレン基、アルキニル基及び／又はアルキニレン基等は、環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよい。

#### [0049] [金属イオンの分離回収方法]

本発明の金属イオンの分離回収方法（以下、本発明の分離回収方法ということがある。）は、複数種の金属イオンを含有する水相と、本発明の金属抽出剤を含有する油相とを混合する方法であり、これにより、本発明の金属抽出剤が配位した特定の金属イオンを水相から油相に移動（抽出）させて、高選択性で、好ましくは高回収率で、分離回収することができる。ここで、油相に抽出させる金属イオンは、水相に含有する複数種の金属イオンの一部であってもよく、水相に含有する異族金属イオンの全種類であってもよい。本発明の分離回収方法は、有価金属元素のイオンとして、1種の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、油相に抽出することができるが、2種以上の異族金属イオン、例えば周期表における第1族～第14族に属する2種以上の異族金属イオンのうちの1種の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、油相に抽出することができる。特に、本発明の分離回収方法は、周期表における第9族～第12族に属する2種以上の異族金属イオン、特に望ましくは同周期異族金属イオンであるコバルトイオン及びニッケルイオンであって、そのうちの1種の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、油相に抽出することができる。

本発明の分離回収方法は、本発明の金属抽出剤が、湿式抽出法において、水相に存在する複数種の金属イオン（群）のうち、2種以上の金属イオンを

一緒に油相に抽出するものの、そのうちの1種の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、抽出できるという特性、機能を見出して、2種以上の金属イオン、特に異族金属イオンを分離回収するという新たな用途に適用したものである。

[0050] <水相>

水相を形成する水は、特に限定されないが、(超)純水、イオン交換水等を用いることができる。

[0051] 水相に含まれる金属イオンは、周期表における第1族～第14族に属する金属元素のイオンを少なくとも2種含んでいれよく、第3族～第14族に属する金属イオンを少なくとも2種含んでいることが好ましく、第15族～第17族に属する金属イオンを含んでいてもよい。

本発明においては、第1族～第14族に属する金属イオンを2種以上含んでいることが好ましく、第3族～第14族に属する金属イオンを2種以上含んでいることがより好ましく、少なくとも1種の遷移金属元素(第3族～第12族に属する金属元素)のイオンを含んでいることが更に好ましい。少なくとも1種の遷移金属元素を含む態様においては、第4族～第12族に属する金属イオンを2種以上含んでいることが好ましく、第4族～第10族に属する金属イオンを2種以上含んでいることがより好ましく、第8族～第12族に属する金属イオンを2種以上含んでいることが更に好ましく、第9族～第12族に属する金属イオンを2種以上含んでいることが特に好ましく、第9族及び第10族に属する金属イオンを2種以上含んでいることが最も好ましい。各族に属する金属イオンは、特に制限されないが、周期表における第4周期～第6周期に属する金属イオンが好ましく、第4周期又は第5周期に属する金属イオンがより好ましい。また、金属イオンの種類数は、2種以上であれば特に制限されず、例えば、2～15種とすることができ、2～8種であることが好ましく、2～5種であることがより好ましい。

複数の金属イオンの組み合わせは、特に制限されないが、例えば、族同士の組み合わせとしては、第9族と第10族とを含む組み合わせ、第9族と第

12族とを含む組み合わせ、第9族と第11族とを含む組み合わせ、第9族と第10族と第12族とを含む組み合わせ、第4族と第9族とを含む組み合わせ、第7族と第9族と第10族とを含む組み合わせ、第7族と第8族と第9族と第10族とを含む組み合わせとの組み合わせ等が挙げられる。

本発明においては、各族に属する金属イオンは2種以上でもよいが、1種であることが高い選択性を示す点で、好ましい。

[0052] 金属イオンの具体的な組み合わせとしては、例えば、Co及びNiを含む組み合わせ、Co及びZnを含む組み合わせ、Co及びCuを含む組み合わせ、Rh及びNiを含む組み合わせ、Zr及びRhを含む組み合わせ、Mn、Co及びNiを含む組み合わせ、Mn、Fe、Co及びNiの組み合わせ等が挙げられる。

水相に含まれる複数種の金属イオンは、同族の金属イオンを含んでいてもよく、異族金属イオンを含んでいてもよい。水相に含まれる異族金属イオンの種類数は、2種以上であればよく、例えば、2～4種であることが好ましく、2種であることがより好ましい。

[0053] 各族に属する金属元素は特に限定されず適宜の原子を用いることができる。例えば、

第1族に属する金属元素としては、Li、Na、Rb、Csが好ましく挙げられる。

第2族に属する金属元素としては、Mg、Ca、Sr、Baが好ましく挙げられる。

第3族に属する金属元素としては、Sc、Yが好ましく挙げられる。

第4族に属する金属元素としては、Ti、Zr、Hfが好ましく挙げられる。

第5族に属する金属元素としては、V、Nb、Taが好ましく挙げられる。

第6族に属する金属元素としては、Cr、Mo、Wが好ましく挙げられる。

第7族に属する金属元素としては、Mn、Tcが好ましく挙げられる。

第8族に属する金属元素としては、Fe、Ru、Osが好ましく挙げられる。

第9族に属する金属元素としては、Co、Rh、Irが好ましく挙げられる。

第10族に属する金属元素としては、Ni、Pd、Ptが好ましく挙げられる。

第11族に属する金属元素としては、Cu、Ag、Auが好ましく挙げられる。

第12族に属する金属元素としては、Zn、Cd、Hgが好ましく挙げられる。

第13族に属する金属元素としては、Al、Ga、In、Tlが好ましく挙げられる。

第14族に属する金属元素としては、Ge、Sn、Pbが好ましく挙げられる。

第15族に属する金属元素としては、Sb、Biが好ましく挙げられる。

第16族に属する金属元素としては、特に限定されず、Teが好ましく挙げられる。

[0054] 複数種の金属イオンとしては、適宜に準備することができ、例えば、各種金属塩（典型元素の硝酸、硫酸等の無機酸若しくは酢酸等の有機酸等の塩）、採掘された金属（イオン）の混合物、金属廃棄物からの回収物、その他の廃棄物、例えば廃電池（LiB）からの金属回収物等、更にこれらの混合物等を用いることができる。廃LiBからの金属回収物としては、公知の方法、例えば湿式処理、電気分解等による回収物が挙げられる。

[0055] 水相中における複数種の金属イオンの総含有量は、特に限定されず適宜に設定されるが、例えば、1,000~1,000,000質量ppmとすることができ、1,000~100,000質量ppmであることが好ましく、1,000~80,000質量ppmであることがより好ましく、2,0

00~60, 000質量ppmであることが更に好ましい。

金属イオンのうち第9族~第12族に属する金属イオンの合計含有量は、特に限定されず適宜に設定されるが、例えば、1,000~80,000質量ppmとすることができ、1,000~60,000質量ppmであることが好ましく、2,000~60,000質量ppmであることがより好ましい。

金属イオンのうち第3族~第7族及び第13族~第16族に属する金属イオンの合計含有量は、特に限定されず適宜に設定されるが、例えば、1,000~60,000質量ppmとすることができ、1,000~30,000質量ppmであることが好ましい。

各族に属する金属イオンの含有量は、特に限定されず適宜に設定されるが、例えば、1,000~60,000質量ppmとすることができ、1,000~50,000質量ppmであることが好ましく、2,000~30,000質量ppmであることがより好ましい。なお、各族に属する金属イオンを2種以上含む場合、各族に属する金属イオンの含有量は合計含有量とする。

[0056] 本発明において、水相が異族金属イオンを含有する場合、ある族に属する金属イオンの含有量は、その他の族に属する金属イオンの含有量に対して多くても少なくてもよい。本発明の分離回収方法は、高選択性で金属イオンを分離回収できるため、互いに異なる族に属する金属イオンの含有量を特定の比率に設定する必要はない。その一例を挙げると、特定の族に属する金属イオン（例えば、最大抽出量で抽出される金属イオン）の含有量に対する他の1つの族に属する金属イオン（例えば、最大抽出量で抽出される金属イオン以外の金属イオン（抽出されない金属イオンを含む。））の含有量の質量比 [特定の族に属する金属イオンの含有量：他の1つの族に属する金属イオンの含有量] は、例えば、100：1~10,000とすることができ、100：10~5,000とすることが好ましく、100：50~1,000とすることがより好ましく、100：70~250とすることが更に好ましい

。

[0057] 水相のpHは、特に制限されず適宜に設定されるが、金属イオンの溶解性、錯イオンの形成等を考慮すると、例えば、0.1～10とすることが好ましく、2.0～9.0とすることがより好ましい。

水相のpHは、例えば、酸又はアルカリを用いて調整することができる。酸としては、公知のものを特に限定されることなく用いることができ、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、有機リン酸、有機スルホン酸等の有機酸が挙げられる。アルカリとしては、公知のものを特に限定されることなく用いることができ、無機アルカリ、有機アルカリを挙げることができる。無機アルカリが好ましい。無機アルカリとしては、例えば、第1族又は第2族の金属の水酸化物、炭酸塩等の金属アルカリ、更にはアンモニア水、塩化アンモニウム等が挙げられる。有機アルカリとしては、有機アンモニウム塩等が挙げられる。

水相の温度は、特に制限されず、例えば、10～60℃とすることができる。

[0058] 水相は、必要に応じて、金属イオンに配位する配位子（化合物）又は配位子を発生させる化合物等を含有していてもよい。

水相は、水中に、金属イオンを溶解して調製することができる。水相の調製条件は、特に限定されない。例えば、調製温度は10～60℃とすることができる。

水相は、上記金属イオンに加え、マスク剤を含んでもよい。マスク剤は公知のものを特に限定なく使用することができる。例えば、アンモニア等の単座配位子、ジチゾン等のキレート剤等が挙げられる。

[0059] <油相>

本発明の分離回収方法には、上述の水相に対して、本発明の金属抽出剤を1種又は2種以上含有する油相（有機相）を用いる。

本発明の金属抽出剤は、有機溶媒に対する溶解性を示して油相中に存在して水相と油相との界面近傍に存在する金属イオンに配位結合し、この金属イ

オンを油相に移動させる機能を示す。本発明において、有機溶媒に対する溶解性とは、後述する含有量で金属抽出剤が有機溶媒に溶解可能な性質を意味する。

[0060] 油相を形成する有機溶媒は、特に限定されず、適宜の有機溶媒を用いることができる。例えば、アルコール溶媒、エーテル溶媒、炭化水素系溶媒（芳香族溶媒、脂肪族溶媒）、ハロゲン溶媒等が挙げられる。中でも、炭化水素系溶媒が好ましく、石油の分流成分である各種溶媒がより好ましく、芳香族系、パラフィン系、ナフテン系、ケロシン、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油の炭化水素系溶媒が更に好ましい。

[0061] 油相中における金属抽出剤の含有量は、金属イオンの含有量、金属イオンへの配位量等を考慮して適宜に設定される。例えば、油相中の含有量は、20～10,000ミリモル/L (mM) とすることができ、50～1,000ミリモル/Lとすることが好ましく、100～500ミリモル/Lとすることがより好ましい。

油相の温度は、特に制限されず、例えば10～60℃とすることができる。

[0062] 油相は、本発明の酸性金属抽出剤の他に適宜の成分を含有していてもよい。

油相は、有機溶媒に、金属抽出剤を溶解して調製することができる。油相の調製条件は、特に限定されず、例えば、調製温度を10～60℃とすることができる。

[0063] (接触、混合)

本発明の分離回収方法においては、上記水相と油相とを混合し、静置する。

このときの混合条件及び静置条件は、特に制限されず、適宜に設定できる。例えば、混合は各種の混合装置を用いて行うことができる。混合装置としては、磁気攪拌子（スターラーチップ）を用いた方法、メカニカルスターラーを用いた方法、更に、ミキサー等を用いた方法が挙げられる。攪拌条件（

攪拌速度、攪拌時間等)は、水相と油相とを混合できる条件(金属抽出剤が金属イオンに配位結合する条件)であればよく、金属イオン及び金属抽出剤との組み合わせ、混合温度、更には混合装置に応じて適宜に設定される。例えば、攪拌速度としては、磁気攪拌子等の回転数として、80rpm以上とすることができ、100~200rpmとすることが好ましい。攪拌時間としては、攪拌条件等により一義的に決定されないが、例えば、10分~24時間とすることができ、本発明においては、水相と油相とを高い分相速度で分相できるため、攪拌速度を高速に設定することもでき、また攪拌時間を長く設定することもできる。混合温度は、特に制限されず、例えば10~60℃とすることができ、

静置条件は、水相と油相とが二層に分離する条件であれば、特に制限されず適宜に設定できる。湿式抽出法における静置時間は、通常、混合停止後10分~24時間に設定される。しかし、本発明においては、水相と油相とを高い分相速度で分相できるため、静置時間を通常よりも短時間に設定して、湿式抽出法の生産性を高めることができる。この場合の静置時間としては、例えば、混合停止後、5分未満とすることができ、4分未満であることが好ましい。静置温度は、特に制限されず、例えば10~60℃とすることができ、

[0064] 水相と油相との混合において、水相と油相との混合割合は、金属イオンの含有量(濃度)、金属抽出剤の含有量(濃度)等に応じて適宜に設定され、一義的に決定されない。例えば、上記各濃度を満たす水相及び油相を混合する場合、水相100mLに対して油相を50~2,000mLの割合とすることができ、80~1,000mLの割合とすることが好ましく、80~200mLの割合とすることが好ましい。一方、水相に存在する金属イオンに着目すると、金属イオンの総含有量(モル)に対して、金属抽出剤が0.5~20モル倍となる割合で油相を混合することが好ましく、金属抽出剤が0.5~10モルとなる割合で油相を混合することがより好ましい。また、金属抽出剤が配位しうる金属イオンの総含有量に対する金属抽出剤の含有量(

混合量ともいう。金属イオンの総モル数に対する金属抽出剤のモル数の割合（モル比）としては、例えば、0.5～10.0当量とすることができ、0.5～6.0当量であることが好ましい。ここで、金属抽出剤が配位しうる金属イオンとは、金属抽出剤が配位して油相に抽出される金属イオンをいう。

[0065] 水相と油相との混合において、混合系のpHを調整することもできる。ここで、抽出する特定の金属イオンに対して設定されるpHは、一義的ではなく、金属抽出剤のpKa、金属抽出剤と金属イオンの錯体形成定数、金属イオンの配位数等を考慮して、適宜に決定される。混合系のpHとしては、0.01～14とすることが好ましく、例えば、0.1～10とすることがより好ましく、選択性及び分相速度の点で、更に回収率の点で、0.5～7.0とすることが更に好ましく、1.0～6.5とすることが特に好ましく、2.5～6.5とすることが最も好ましい。第9族に属する金属イオンと第10族に属する金属イオンとを分離回収する場合、水相のpHは、上記範囲のうち、3.0～6.5とすることが最も好ましい。

pHの調製は、上述の酸若しくはアルカリ、又はその水溶液等を用いて行うことができるが、アンモニア又はアンモニウム塩を用いないことが好ましい態様の1つである。

水相と油相との混合において、混合系のpHを調整する場合、上述の、水相と油相との混合、及び混合後の静置は、pHを調整した後に行う。

[0066] このようにして水相と油相とを混合し、静置して得られる、水相と油相とが相分離した二相分離流体（溶媒抽出相、溶媒抽出系）は、水相と油相とが接触した状態で互いに層状に相分離して存在している。そして、上述の複数種の金属イオンのうち、金属抽出剤が配位結合した金属イオンが油相に存在（移動）している。

油相に抽出される金属イオンの種類数は、理想的には1種であるが、2種以上となることもあり、この場合、例えば、2～10種とすることができ、2～6種であることが好ましく、2種又は3種であることがより好ましい。

複数種の金属イオンのうち油相に抽出される2種以上の金属イオンとしては、特に制限されないが、例えば、上述の、水相に含まれる2種以上の異族金属イオン（組み合わせ）と同じであることが好ましい。

[0067] 本発明の分離回収方法における上記水相と油相とを混合、静置する簡便な方法により、複数種の金属イオンのうち特定の金属イオンを、高選択性で、好ましくは高回収率で、抽出して分離回収、抽出することができ、特に、2種以上の金属元素のイオンを抽出しつつも、そのうちの1種の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、分離回収することができる。

[0068] 高選択性で、好ましくは高回収率で、分離回収できる1種の金属イオンは、金属イオンの族若しくは周期、更には含有量、金属抽出剤の種類等により、一義的に決定されない。例えば、第9族に属する金属イオンと第10族に属する金属イオンとを油相に抽出する場合、第9族に属する金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、分離回収でき、特に第9族に属する金属イオンとしてCoイオン及び第10族に属する金属イオンとしてNiイオンを抽出する場合、Coイオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、分離回収できる。また、第9族に属する金属イオンと第11族に属する金属イオンとを油相に抽出する場合、第11族に属する金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、分離回収できる。更に、第9族に属する金属イオンと第10族に属する金属イオンと第12族に属する金属イオンとを油相に抽出する場合、第10族に属する金属イオンは通常抽出されず、第12族に属する金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、分離回収できる。

[0069] 本発明の分離回収方法は、上述のようにして、水相中に存在する複数種の金属イオンから1種又は2種以上の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、油相に抽出でき、回収できる。特に、本発明の分離回収方法は、2種以上の金属イオンを抽出しながら、そのうちの1種の金属イオンを高選択性で、好ましくは高回収率で、回収することができる。そのため、油相から逆抽出した2種以上の金属イオンを含む水相を、更に本発明の分離回収方法に供することにより、回収率を大きく損なうことなく、1種の金属イオン

の選択性を更に高めることができ、結果的に、高純度の金属イオンを好ましくは高回収率で回収できる。

このような本発明の分離回収方法は2種以上の金属イオンの抽出方法ということもできる。

[0070] 本発明の分離回収方法において、金属抽出剤は単独で金属イオンに配位して、この金属イオンを油相に抽出することができるため、水相及び油相は、金属イオンに配位する化合物又は配位子を発生させる化合物等の、本発明の金属抽出剤と協働して金属イオンの抽出に作用する化合物、例えば公知の金属抽出剤等を含有していなくてもよい。本発明の分離回収方法においては、通常、必須成分として特定の金属イオンを含有する水相と、必須成分として本発明の金属抽出剤を含有する油相とを用いる。

[0071] 本発明の分離回収方法は、上述の水相と油相とを混合、静置する工程以外の工程を有していてもよい。例えば、pHを調整する前に水相と油相とを予め混合（予備混合）する工程、水相と油相とを混合、静置する工程で得られた油相から金属イオンを逆抽出（単離）する工程（油相から金属イオンを逆抽出して金属抽出剤を回収する工程）、逆抽出した金属イオンを化合物（塩）として回収する工程、逆抽出した金属イオン又はその化合物を精製する工程、回収した金属抽出剤を精製する工程、更には、元素の周期表における第1族又は第2族に属する金属元素のイオンを予め除去する工程等が挙げられる。油相から金属イオンを逆抽出（単離）する方法としては、公知の方法を特に制限されることなく適用することができる。例えば、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸を用いて、液相を酸性、例えば、pH 2～4とすることにより、行うことができる。逆抽出した金属イオンを化合物として回収する方法としては、公知の方法を特に制限されることなく適用することができる。

[0072] なお、本発明の分離回収方法は、バッチ式処理でおこなっても連続式処理で行ってもよい。

本発明の分離回収方法を実施する装置としては、特に制限されず、公知の機器を使用することができる。例えば、分液ロート、ミキサーセトラ等が

挙げられる。また、フロー合成装置、エマルションフロー装置等の送液装置を用いた接触、混合装置を使用することもできる。連続式処理における接触、混合、静置の条件等は、上述の各条件を適用することができる。なお、流通させる水相の使用量は、上述の、水層と油相との混合割合よりも多く設定することもできる。

### 実施例

[0073] 以下に、実施例に基づき本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。

以下の実施例において組成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。本発明において「室温」とは25℃を意味する。

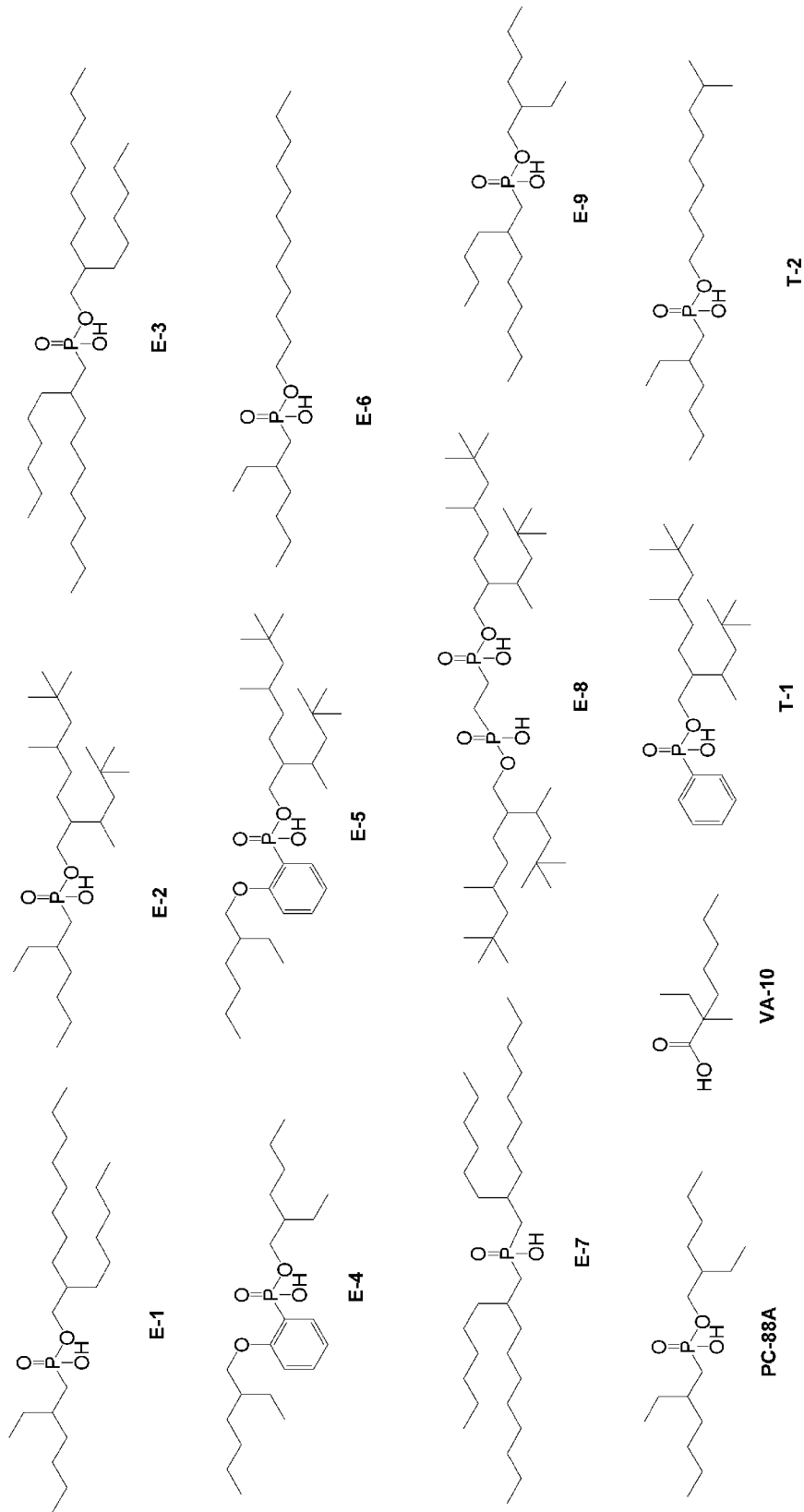
[0074] [化合物の合成及び準備]

下記に示す化合物を合成又は準備した。

なお、下記に示すPC-88A（（2-エチルヘキシル）ホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル）は市販品（東京化成工業社製）を用いた。また、下記に示すVA-10は市販品（Versatic acid 10、ヘキシオン社製）を用いた。

[0075]

[化5]



[0076] <化合物E-1の合成>

以下のようにして、化合物E-1を合成した。

すなわち、1 L三口ナスフラスコに、亜リン酸ジエチル（東京化成工業社製）89 g、テトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬社製）450 gを加え、よく攪拌した。三口ナスフラスコを氷冷しながら、水素化ナトリウム（富士フィルム和光純薬社製）23.2 gを更に加えて、氷冷のまま20分間攪拌した。その後、反応液を昇温し、リフラックス状態で30分間攪拌した。次いで、三口ナスフラスコを氷冷しながら、得られた反応液に、1-ブromo-2-エチルヘキサン（東京化成工業社製）70.0 gを20分かけて滴下した後、内温45℃で24時間攪拌した。こうして得られた反応液に水を300 g追加した後、トルエンで抽出を行い、溶媒を減圧留去して、黄色液体を107 g得た。

[0077] 次いで、1 L三口ナスフラスコに、得られた黄色液体、ジクロロメタン（富士フィルム和光純薬社製）400 gを加え、よく攪拌した。三口ナスフラスコに、ブromotrimethylsilane（東京化成工業社製）113 gを更に加えて、室温で4時間攪拌した。得られた反応液から溶媒を減圧留去した後、メタノール（富士フィルム和光純薬社製）を530 g加え、内温40℃で3時間攪拌した。こうして得た反応液に、水酸化ナトリウム水溶液（4 mol/L）を200 mL加えた後、水層をトルエンで2回洗浄した。得られた水溶液に濃塩酸を65 mL加え、トルエンで抽出した後、溶媒を減圧留去して、化合物Aを43.6 g（収率62%、2工程）得た。

500 mL三口フラスコに、化合物Aを20.0 g、ファインオキシコール1600K（分岐 $C_{16}H_{33}OH$ 、日産化学工業社製）25.0 g、及びテトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬社製）120 gを加えて攪拌後、リフラックス状態まで昇温した。そこへ、ジシクロヘキシルカルボジイミド（富士フィルム和光純薬社製）23.4 gをテトラヒドロフラン120 gに溶解させた溶液を、3時間かけて滴下した後、4時間攪拌した。得られた反応溶液を室温に戻し、白色固体をろ過にて除去して得られたろ液から溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をトルエンに溶解させ、水で洗浄したのち

、溶媒を減圧留去し、うす黄色の液体である化合物E-1を32.0g（収率74%）得た。

[0078] こうして合成した化合物E-1を以下のようにして同定した。

すなわち、化合物E-1を重クロロホルムに溶解し、<sup>1</sup>H-NMRを測定（装置：BLUKER400）して、得られたチャートを図1に示す。

$\delta$  (ppm) : 9.65 (1H, br s), 3.89 (2H, t, J = 5.6 Hz), 1.80-1.21 (36H, m), 0.91-0.86- (12H, m)

また、HPLC-MSより得られたm/z 419は、[M+H<sup>+</sup>]と一致した（E-1の精密分子量418）。

以上のことから、得られた化合物が上記E-1で示す構造であると同定した。

[0079] <化合物E-2～E-6及びE-9の合成>

化合物E-1の合成において、1-ブロモ-2-エチルヘキサン又はファインオキシコール1600Kを、上記化学式及び下記表1に示すR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>に対応する基を導くハロゲン化物又はアルコールに変更したこと以外は、化合物E-1の合成と同様にして、化合物E-2～E-6及びE-9をそれぞれ合成した。

[0080] <化合物E-7の合成>

500mL三口ナスフラスコにファインオキシコール1600K（分岐C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH、日産化学工業社製）30.0g、四臭化炭素（富士フィルム和光純薬社製）49.2g、ジクロロメタン（富士フィルム和光純薬社製）160gを加え、氷浴で冷却しながら攪拌した。得られた反応溶液に、トリフェニルホスフィン（富士フィルム和光純薬社製）48.7gとジクロロメタン130gからなる溶液を10分間かけて滴下した。その後、反応溶液を室温に昇温し、2時間攪拌した。この溶液に、4M水酸化ナトリウム溶液を加え、ジクロロメタンで抽出した後、溶媒を減圧留去し、生成物（分岐C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Br）をうす黄色の液体として得た（収率90%）。

300 mL三口ナスフラスコにマグネシウム（富士フィルム和光純薬社製）1.9 g、ジエチルエーテル100 gを加え、室温で攪拌した。そこへ、上述の生成物22.0 gを滴下し、Grignard試薬を発生させた。続いて、反応液の温度を15℃以下に保ちながら亜リン酸ジブチル5.0 gを加えた後、反応液を昇温し、リフラックス状態で5時間攪拌した。得られた反応液を氷浴で冷却しながら、10%硫酸を滴下し、有機層を15%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2つの水酸基をそれぞれ置換した分岐 $C_{16}H_{33}$ 基を2つ有する亜リン酸を無色透明な液体として得た（収率84%）。

200 mL三口ナスフラスコに過酸化水素水（富士フィルム和光純薬社製）78 g、上述の亜リン酸を10.0 g加え、室温で攪拌した。その後、反応液を65℃に昇温し、24時間攪拌した。飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を100 g加えたのち、トルエンで抽出した後、溶媒を減圧留去し、化合物E-7を無色透明な液体として得た（収率96%）。

[0081] <化合物E-8の合成>

1 L三口ナスフラスコにエチレジホスホン酸（東京化成工業社製）17.4 g、ファインオキシコール180（分岐 $C_{18}H_{37}OH$ 、日産化学工業社製）49.5 g、テトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬社製）200 gを加え、リフラックス状態で攪拌して溶解させた。

これとは別に、500 mLメスシリンダーに、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC、富士フィルム和光純薬社製）41.6 g及びテトラヒドロフラン180 gを投入、混合して、DCC溶液を準備した。

このDCC溶液を上述の三口ナスフラスコ内へ3時間かけて滴下し、滴下終了後から更に5時間攪拌した。得られた溶液を室温で放冷し、析出した白色結晶をろ過にて除去し、トルエンで洗浄した。ろ液から溶媒を減圧留去し、化合物E-8を無色透明な液体として得た（収率98%）。

[0082] <化合物T-1の合成>

化合物T-1は、特許文献1の実施例1を参考にして、合成した。

## [0083] &lt;化合物 T-2 の合成&gt;

化合物 E-1 の合成において、ファインオキシコール 1600K をイソデシルアルコールに変更したこと以外は、化合物 E-1 の合成と同様にして、化合物 T-2 を合成した。得られた化合物 T-2 を化合物 E-1 と同様にして同定した。

[0084] 上述のようにして合成した各化合物を化合物 E-1 と同様にして同定した。

合成又は準備した化合物について、その化合物の分子量、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>に対応する置換基の分子量及び炭素原子数を、それぞれ、表 1 に示す。なお、表 1 においては、化学式の基本構造中の「P」原子に対して、左側の置換基を R<sup>1</sup>、右側の置換基を R<sup>2</sup>としている。

[0085] [表1]

表 1

| No.    | 化合物<br>分子量 | R <sup>1</sup> |     | R <sup>2</sup> |     |
|--------|------------|----------------|-----|----------------|-----|
|        |            | 総炭素<br>原子数     | 分子量 | 総炭素<br>原子数     | 分子量 |
| E-1    | 419        | 8              | 113 | 16             | 241 |
| E-2    | 447        | 8              | 113 | 18             | 270 |
| E-3    | 531        | 16             | 225 | 16             | 241 |
| E-4    | 399        | 14             | 205 | 8              | 129 |
| E-5    | 539        | 14             | 205 | 18             | 270 |
| E-6    | 363        | 8              | 113 | 12             | 185 |
| E-7    | 515        | 16             | 225 | 16             | 225 |
| E-8    | 695        | 18             | 270 | 18             | 270 |
| E-9    | 363        | 12             | 169 | 8              | 129 |
| PC-88A | 306        | 8              | 113 | 8              | 129 |
| VA-10  | 172        | -              | -   | 9              | 127 |
| T-1    | 411        | 6              | 77  | 18             | 270 |
| T-2    | 335        | 8              | 113 | 10             | 157 |

[0086] [金属イオン含有水溶液の調製]

1 L メスフラスコに、硫酸コバルト (II) 七水和物 (富士フィルム和光

純薬社製)を81.1g、及び硫酸ニッケル(II)七水和物(富士フィルム和光純薬社製)を81.3g加え、超純水でメスアップした後に、40℃で、攪拌して溶解させ、金属イオン含有水溶液(W1)を調製した。

また、表2-1の「抽出前の水相における金属イオン濃度(ppm)」欄に示す金属イオンの組み合わせで超純水に各硫酸塩を溶解させて、金属イオン含有水溶液(W2)～(W4)をそれぞれ調製した。

調製した金属イオン含有水溶液(W1)～(W4)のpHをpHメーター(SK-620pH11、サトテック社製)を用いて測定した結果を以下に示す。

金属イオン含有水溶液(W1) : 6.6

金属イオン含有水溶液(W2) : 6.2

金属イオン含有水溶液(W3) : 6.5

金属イオン含有水溶液(W4) : 7.0

#### [0087] <金属抽出剤溶液(油相)の調製>

100mLメスフラスコに、合成又は準備した各化合物を加え、ケロシン(富士フィルム和光純薬社製)を用いて、室温で、メスアップすることで、各化合物を金属抽出剤として含有する金属抽出剤溶液(Y1)～(Y9)及び(Yc1)～(Yc4)(濃度450mM)をそれぞれ調製した。

#### [0088] [実施例1]

30mLバイアル管に、調製した金属イオン含有水溶液(W1)10mLに対して、抽出剤溶液(Y1)を10mL加えて、スターラーチップ(直径6mm、長さ20mm)により25℃で30分攪拌(回転数:150rpm)した(予備混合)。このときの、配位しうる金属イオン(抽出された金属イオンと同義であり、実施例1ではCo及びNi)の総含有量に対する化合物E-1の混合量(単位:当量)は0.78であった。その後、10M水酸化ナトリウム水溶液又は10M塩酸を加えて、混合液のpHを表2-2の「

混合時 pH」欄に示す値に調整し、更に 25℃で 30 分間攪拌（回転数：150 rpm）した後、同温度で 1 時間静置した。有機相（油相）と水相とが 2 相に分離したことを確認し、分液して水相を取り出して、金属イオンの分離回収を行った。

なお、混合液の pH は pH メーター（SK-620 pH II、サトテック社製）を用いて測定した。

実施例 1 で抽出された金属イオンを表 2-2 の「抽出された金属イオン」欄の「種類」欄に示し、最大抽出量で抽出された金属イオンを表 2-2 の同欄の「最大抽出イオン」欄に示す。

[0089] <実施例 2～12 及び比較例 1～4>

実施例 1 において、金属イオン含有水溶液及び抽出剤溶液を表 2-1 の「水相」欄及び表 2-2 の「油相」欄（以下、表 2-1 と表 2-2 を併せて表 2 という。）に示す組み合わせに変更するとともに、水相と油相との混合時の pH を表 2-2 の「混合時 pH」欄に示す値に設定して混合、静置したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2～12 及び比較例 1～4 の金属イオンの分離回収を行った。各実施例において、抽出された金属イオンを表 2-2 の「抽出された金属イオン」欄の「種類」欄に示し、最大抽出量で抽出された金属イオンを表 2-2 の同欄の「最大抽出イオン」欄に示す。

[0090] 実施例及び比較例で用いた各水相、及び抽出後の各水相に対して、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）装置（Optima 7300 D（商品名）、パーキンエルマー社製）を用いて、溶存金属イオンの含有量をそれぞれ定量した。実施例及び比較例で用いた各水相の溶存金属イオンの含有量の測定値を表 2-1 の「抽出前の水相における金属イオン濃度（ppm）」欄に、また各実施例及び比較例における混合後の各水相の溶存金属イオンの含有量の測定値を表 2-1 の「抽出後の水相における金属イオン濃度（ppm）」欄に、それぞれ、示す。なお、表中の金属イオン濃度における「,」は桁数の区切りを示すものであり、小数点を示すものではない。

[0091] <評価 1：選択性（分離能）の評価>

各実施例及び比較例において、上記抽出前の水相における金属イオン濃度と抽出後の水相における金属イオン濃度とから各金属イオンの抽出量（差分、単位：ppm）を算出し、最大抽出量の金属イオンの抽出量（ppm）を他の金属イオンの合計抽出量（ppm）で除して、抽出量の比率として選択比を算出した。その結果を表2-2の「選択比」欄に示す。

本試験において、選択比は、大きな値ほど特定の金属イオンの選択性（分離能）に優れていることを示し、3.0以上が合格である。

[0092] <評価2：分相速度>

各実施例及び比較例において、25℃で30分間攪拌後に同温度で静置したときに、2相に分離するまでの経過時間を計測して、水相と油相との分相速度を評価した。

本試験において、経過時間が短いほど分相速度が高いことを示し、評価基準「D」以上が合格レベルである。

— 評価基準 —

- A： 2分未満
- B： 2分以上、 3分未満
- C： 3分以上、 4分未満
- D： 4分以上、 5分未満
- E： 5分以上、 10分未満
- F： 10分以上

[0093]

[表2-1]

表 2-1

| No.   | 水相 | 抽出前の水相における金属イオン濃度 (ppm) |        |        |        |        | 抽出後の水相における金属イオン濃度 (ppm) |        |    |    |    |
|-------|----|-------------------------|--------|--------|--------|--------|-------------------------|--------|----|----|----|
|       |    | Co                      | Ni     | Zn     | Cu     | Rh     | Co                      | Ni     | Zn | Cu | Rh |
| 実施例1  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 15,200 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例2  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 14,900 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例3  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 15,400 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例4  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 15,400 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例5  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 16,000 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例6  | W2 | 17,000                  | 17,000 | 17,000 | 0      | 0      | 12,500                  | 17,000 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例7  | W3 | 17,000                  | 0      | 0      | 17,000 | 0      | 12,100                  | 0      | 0  | 0  | 0  |
| 実施例8  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 14,200 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例9  | W4 | 0                       | 17,000 | 0      | 0      | 17,000 | 0                       | 13,200 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例10 | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 15,000 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例11 | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 14,500 | 0  | 0  | 0  |
| 実施例12 | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 13,900 | 0  | 0  | 0  |
| 比較例1  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 11,000 | 0  | 0  | 0  |
| 比較例2  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 1,000  | 0  | 0  | 0  |
| 比較例3  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 8,400  | 0  | 0  | 0  |
| 比較例4  | W1 | 17,000                  | 17,000 | 0      | 0      | 0      | 0                       | 8,000  | 0  | 0  | 0  |

[表2-2]

| No.   | 抽出された金属イオン |         | 混合時<br>pH | 油相  | 金属抽出剤  | 選択比  | 分相<br>速度 |
|-------|------------|---------|-----------|-----|--------|------|----------|
|       | 種類         | 最大抽出イオン |           |     |        |      |          |
| 実施例1  | Co,Ni      | Co      | 5.6       | Y1  | E-1    | 9.4  | C        |
| 実施例2  | Co,Ni      | Co      | 5.2       | Y2  | E-2    | 8.1  | C        |
| 実施例3  | Co,Ni      | Co      | 5.9       | Y3  | E-3    | 10.6 | A        |
| 実施例4  | Co,Ni      | Co      | 4.2       | Y4  | E-4    | 10.6 | C        |
| 実施例5  | Co,Ni      | Co      | 4.8       | Y5  | E-5    | 17.0 | B        |
| 実施例6  | Co,Zn      | Zn      | 2.7       | Y2  | E-2    | 3.8  | C        |
| 実施例7  | Co,Cu      | Cu      | 3.5       | Y2  | E-2    | 3.5  | C        |
| 実施例8  | Co,Ni      | Co      | 5.7       | Y6  | E-6    | 6.1  | D        |
| 実施例9  | Ni,Rh      | Rh      | 5.9       | Y2  | E-2    | 4.5  | C        |
| 実施例10 | Co,Ni      | Co      | 6.4       | Y7  | E-7    | 8.5  | D        |
| 実施例11 | Co,Ni      | Co      | 3.8       | Y8  | E-8    | 6.8  | D        |
| 実施例12 | Co,Ni      | Co      | 3.1       | Y9  | E-9    | 5.5  | D        |
| 比較例1  | Co,Ni      | Co      | 4.6       | Yc1 | PC-88A | 2.8  | E        |
| 比較例2  | Co,Ni      | Co      | 6.1       | Yc2 | VA-10  | 1.1  | F        |
| 比較例3  | Co,Ni      | Co      | 4.1       | Yc3 | T-1    | 2.0  | E        |
| 比較例4  | Co,Ni      | Co      | 5.6       | Yc4 | T-2    | 1.9  | E        |

表 2-2

[0095] 表2に示す結果等から次のことが分かる。

湿式抽出法による金属イオンの分離回収において、従来の金属抽出剤である、PC-88A、VA-10、T-1及びT-2を用いた比較例1~4は、いずれも、金属イオン含有水溶液(W1)中に存在する2種の金属イオン

を油相に抽出している。しかも、Coだけでなく、Niも多量に抽出されているため、最大抽出量のCoイオンの選択比は低いものであった。そのうえ、比較例1～4は、いずれも、2相に分離するまでの経過時間が長く（分相速度が低く）、湿式抽出法の生産性に劣る。

[0096] これに対して、本発明の化合物E-1～E-9を金属抽出剤として用いた実施例1～12は、いずれも、金属イオン含有水溶液中に存在する金属イオンのうち2種の金属イオンを油相に抽出している。しかし、最大抽出量の金属イオン（実施例1～5、8及び10～12：Coイオン、実施例6：Znイオン、実施例7：Cuイオン、実施例9：Rhイオン）は、最大抽出量の金属イオン以外の金属イオンに対して高い選択比で、ほぼ全量を（高い回収率で）水相から油相に抽出できている。しかも、実施例1～12は、いずれも、2相に分離するまでの経過時間が短く（分相速度が高く）、湿式抽出法の生産性を高めることができる。

[0097] なお、本実験を水層の金属イオン濃度を1/5に減らしたこと以外は実施例1～12及び比較例1～4と同様にして実験を行ったところ、同様の結果が得られた。

このように、本発明の化合物は、金属抽出剤として湿式抽出法に用いると、水相中に存在する金属イオンを、水相と油相とを速やかに分相させながらも、高選択性、かつ高回収率で分離回収できることが分かる。しかも、物理的挙動及び化学的挙動が類似する異なる族に属する2種以上の金属イオンのなかから特定の金属イオン、特に遷移金属から回収可能な第9族及び第10族に属する金属イオンのうち1種の金属イオンを、水相と油相とを速やかに分相させながらも、高選択性、かつ高回収率で分離回収できることが分かる。

[0098] 以上の結果から、上記各実施例で得られた油相を通常の方法及び条件で逆抽出することにより、油相に高選択性、かつ高回収率で抽出された金属イオンを、高選択性を損なうことなく高い回収量で、しかも簡便かつ高生産性で分離回収できることが分かる。

ところで、複数の金属イオンを含有する水相から特定の金属イオンを回収する技術においては、一般的に、特定の金属イオンを高い選択性及び回収率で回収することは難しく、高い選択性を維持すると回収率が低下するため、所定の回収率を達成するためには複数回の分離回収操作を要するのが実情である。これに対して、本発明は、簡便な方法で、しかも高い生産性で、2種の異族金属イオンのうちの1種を高い選択性で、ほぼ全量を水相から油相に抽出できる。そのため、得られた油相から逆抽出工程等により、1種の金属イオンを高い回収率で、しかも選択性を更に向上させながら、簡便かつ少ない工程数で、しかも高い生産性で、回収することができる点においても、上記実情を鑑みると、本発明の技術的意義は大きい。

[0099] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

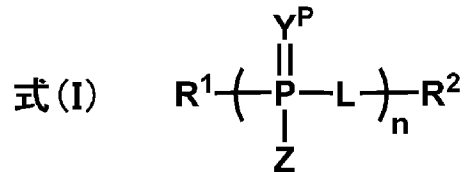
[0100] 本願は、2023年3月27日に日本国で特許出願された特願2023-050476に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

## 請求の範囲

[請求項1] 水相中に存在する金属イオンを油相中に抽出する金属抽出剤であつて、

下記式（I）で表される金属抽出剤。

[化1]



式（I）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ分子量100以上の置換基を示し、そのうちの少なくとも一方の置換基は分子量160以上である。

Y<sup>P</sup>は、酸素原子又は硫黄原子を示す。

Zはヒドロキシ基、スルファニル基又はヒドロキシアリール基を示す。

Lは単結合を示し、ただし、nが2以上である場合、隣接する2つのPに挟まれるLは単結合又は連結基を示す。

nは1～6の整数である。

[請求項2] 前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方が窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のいずれか1種を含む置換基である、請求項1に記載の金属抽出剤。

[請求項3] 前記nが1である、請求項1に記載の金属抽出剤。

[請求項4] 前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方が分岐構造を有する置換基である、請求項1に記載の金属抽出剤。

[請求項5] 前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方が、分岐炭素原子を3個以上有する炭化水素基を含む置換基、又は炭素原子数が9以上である炭化水素基を含む置換基である、請求項1に記載の金属抽出剤。

[請求項6] 前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方が、分岐炭素原子を1個以上有

し、かつ炭素原子数が9以上である炭化水素基を含む置換基である、請求項1に記載の金属抽出剤。

[請求項7] 前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方が環構造を含む置換基である、請求項1に記載の金属抽出剤。

[請求項8] 前記金属イオンが周期表における第1族～第14族に属する金属元素のイオンである、請求項1に記載の金属抽出剤。

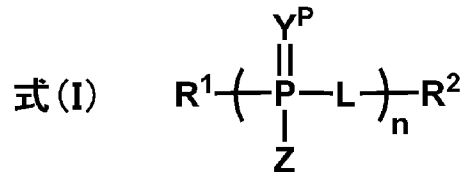
[請求項9] 前記金属イオンのうち周期表における異なる族に属する2種以上の金属イオンの抽出分離に用いる、請求項1に記載の金属抽出剤。

[請求項10] 前記金属イオンのうち周期表における異なる族に属する2種以上の金属イオンの抽出分離に用いる、請求項6に記載の金属抽出剤。

[請求項11] 複数種の金属イオンを含有する水相と、請求項1～10のいずれか1項に記載の金属抽出剤を含有する油相とを混合する、金属イオンの分離回収方法。

[請求項12] 下記式(1)で表される化合物。

[化2]



式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ分子量100以上の置換基を示し、そのうちの少なくとも一方の置換基は分子量160以上である。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方は分岐構造を有する置換基を示す。

Y<sup>P</sup>は、酸素原子又は硫黄原子を示す。

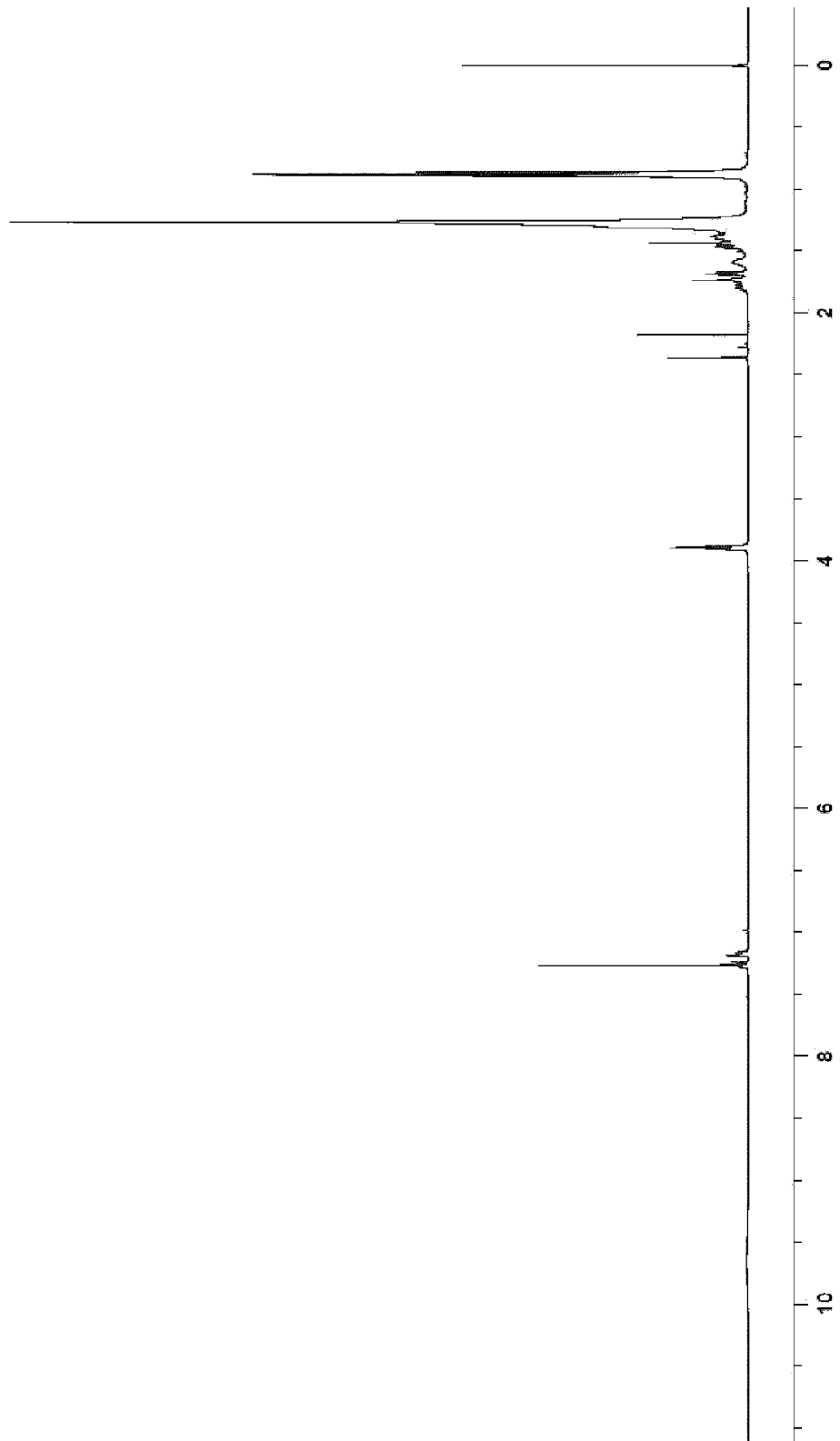
Zはヒドロキシ基、スルファニル基又はヒドロキシアリール基を示す。

。

Lは単結合を示し、ただし、nが2以上である場合、隣接する2つのPに挟まれるLは単結合又は連結基を示す。

nは1～6の整数である。

[圖1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009753

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C22B 3/38**(2006.01)i; **B01D 11/04**(2006.01)i; **C07F 9/38**(2006.01)i  
FI: C22B3/38; B01D11/04 B; C07F9/38 B CSP; C07F9/38 Z

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)

C22B3/38; B01D11/04; C07F9/38

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 4-7386 A (LION CORPORATION) 10 January 1992 (1992-01-10)<br>claims, example 3                                     | 1-12                  |
| X         | JP 2000-511234 A (ASARCO INCORPORATED) 29 August 2000 (2000-08-29)<br>claims, example 1                              | 1-6, 8-12             |
| X         | JP 54-112723 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRY LTD.) 03 September 1979<br>(1979-09-03)<br>claims, examples 1-8, fig. 2 | 1-6, 8-12             |
| X         | JP 8-27527 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) 30 January 1996 (1996-01-30)<br>claims, paragraphs [0007]-[0022]            | 1-5, 7-9, 11-12       |
| X         | JP 7-144103 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND. CO., LTD.) 06 June 1995<br>(1995-06-06)<br>claims, examples 1, 2       | 1-7, 11-12            |

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  
“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

**02 April 2024**

Date of mailing of the international search report

**16 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009753

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
| X                                      | JP 4-36372 A (LION CORPORATION) 06 February 1992 (1992-02-06)<br>claims, examples 5, 16-18         | 1-7, 11-12            |
| X                                      | JP 4-36373 A (LION CORPORATION) 06 February 1992 (1992-02-06)<br>claims, examples 1, 2, 4          | 1-7, 11-12            |
| X                                      | JP 53-14194 A (FREEPORT MINERALS CO.) 08 February 1978 (1978-02-08)<br>claims, example 1           | 1-5, 7-9, 11-12       |
| X                                      | CN 113801159 A (UNIV ZHENGZHOU) 17 December 2021 (2021-12-17)<br>pp. 2-3, paragraphs [0108]-[0158] | 1-5, 8-9, 11-12       |
| X                                      | JP 6-116280 A (KAO CORPORATION) 26 April 1994 (1994-04-26)<br>claims, paragraphs [0059]-[0040]     | 1-3, 5, 7-8, 11       |

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims of the present application are classified into the following two inventions.

Document 1: JP 4-7386 A (LION CORPORATION) 10 January 1992 (1992-01-10)

(Invention 1) Claims 1 to 11

For example, document 1 relates to a cobalt extractant made of phosphoric acid diester, and in example 3 (claims, example 3) discloses selectively separating cobalt from nickel from an aqueous solution into an organic phase using a kerosene solution of 2-methyl cyclohexyl[2-(1-methyl butyl)5-methyl octyl]phosphoric acid, and the invention of a metal extraction agent as described in any of claims 1 to 10, and the invention of a method of separation and recovery of metal ions as described in claim 11 lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature.

Thus, the invention in claims 1 to 11 is classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 12

As described above, claims 1 to 11 classified as invention 1 do not have any special technical features, and therefore, the invention of the compound described in claim 12 cannot be said to have any special technical features identical or corresponding to that of claims 1 to 11.

Thus, claim 12 is classified as invention 2.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

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

International application No.

**PCT/JP2024/009753**

| Patent document<br>cited in search report | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)   | Publication date<br>(day/month/year) |
|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| JP 4-7386 A                               | 10 January 1992                      | (Family: none)  |                                      |
| JP 2000-511234 A                          | 29 August 2000                       | US 5762683 A<br>example 1, pp. 6, 7<br>WO 1997/044499 A1<br>CA 2252849 A1<br>KR 10-2000-0015779 A |                                      |
| JP 54-112723 A                            | 03 September 1979                    | (Family: none)  |                                      |
| JP 8-27527 A                              | 30 January 1996                      | (Family: none)  |                                      |
| JP 7-144103 A                             | 06 June 1995                         | (Family: none)  |                                      |
| JP 4-36372 A                              | 06 February 1992                     | US 5258167 A<br>examples 5, 16-18, p. 8   |                                      |
| JP 4-36373 A                              | 06 February 1992                     | US 5258167 A<br>columns 6-14  |                                      |
| JP 53-14194 A                             | 08 February 1978                     | US 4172879 A<br>example 1, columns 18-20<br>GB 1535664 A<br>DE 2658842 A1<br>FR 2351055 A         |                                      |
| CN 113801159 A                            | 17 December 2021                     | (Family: none)  |                                      |
| JP 6-116280 A                             | 26 April 1994                        | (Family: none)  |                                      |

|  |  |                 |
|--|--|-----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C22B 3/38(2006.01)i; B01D 11/04(2006.01)i; C07F 9/38(2006.01)i<br>FI: C22B3/38; B01D11/04 B; C07F9/38 B CSP; C07F9/38 Z   |  |                 |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C22B3/38; B01D11/04; C07F9/38<br>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<br>日本国実用新案公報 1922 - 1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年<br>日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年<br>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<br>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<br>請求項の番号  |
| X  | JP 4-7386 A（ライオン株式会社）10.01.1992（1992-01-10）<br>特許請求の範囲、実施例3              | 1-12            |
| X  | JP 2000-511234 A（アサーコ・インコーポレーテッド）29.08.2000（2000-08-29）<br>特許請求の範囲、実施例1  | 1-6, 8-12       |
| X  | JP 54-112723 A（三菱化成工業株式会社）03.09.1979（1979-09-03）<br>特許請求の範囲、実施例1ないし8、第2図 | 1-6, 8-12       |
| X  | JP 8-27527 A（田中貴金属工業株式会社）30.01.1996（1996-01-30）<br>特許請求の範囲、段落0007ないし0022 | 1-5, 7-9, 11-12 |
| X  | JP 7-144103 A（石川島播磨重工業株式会社）06.06.1995（1995-06-06）<br>特許請求の範囲、実施例1、2      | 1-7, 11-12      |
| X  | JP 4-36372 A（ライオン株式会社）06.02.1992（1992-02-06）<br>特許請求の範囲、実施例5、16ないし18     | 1-7, 11-12      |
| X  | JP 4-36373 A（ライオン株式会社）06.02.1992（1992-02-06）<br>特許請求の範囲、実施例1、2、4         | 1-7, 11-12      |
| <input checked="" 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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |  |                 |
| 国際調査を完了した日<br>02.04.2024   | 国際調査報告の発送日<br>16.04.2024   |                 |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br>神田 和輝 4E 3439<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3877            |                 |

| C. 関連すると認められる文献 |  |                 |
|-----------------|--|-----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号  |
| X               | JP 53-14194 A (フリーポート・ミネラル・カンパニー) 08.02.1978 (1978 - 02 - 08)<br>特許請求の範囲、例 1         | 1-5, 7-9, 11-12 |
| X               | CN 113801159 A (鄭州大学) 17.12.2021 (2021 - 12 - 17)<br>第 2 及び 3 頁、[0108]ないし[0158]      | 1-5, 8-9, 11-12 |
| X               | JP 6-116280 A (花王株式会社) 26.04.1994 (1994 - 04 - 26)<br>特許請求の範囲、段落 0 0 2 9 ないし 0 0 4 0 | 1-3, 5, 7-8, 11 |

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

本願の請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

文献1：JP 4-7386 A（ライオン株式会社）10.01.1992（1992-01-10）

（発明1）請求項1ないし11

例えば文献1には、リン酸ジエステルからなるコバルト抽出剤に関し、その実施例3では、2-メチルシクロヘキシル〔2-(1-メチルブチル)5-メチルオクチル〕リン酸のケロシン溶液を用い、水溶液中から有機相中へとコバルトをニッケルから選択分離することが記載されており（特許請求の範囲、実施例3）、本願請求項1ないし10記載の金属抽出剤の発明、本願請求項11記載の金属イオンの分離回収方法の発明は文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。そして、これらの本願請求項1ないし11を発明1に区分する。

（発明2）請求項12

上記のとおり発明1に区分された請求項1ないし11は特別な技術的特徴を有しないので、本願請求項12記載の化合物の発明は本願請求項1ないし11と、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

よって、本願請求項12は発明2に区分する。

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2024/009753

| 引用文献             | 公表日        | パテントファミリー文献  | 公表日 |
|------------------|------------|--|-----|
| JP 4-7386 A      | 10.01.1992 | (ファミリーなし)  |     |
| JP 2000-511234 A | 29.08.2000 | US 5762683 A<br>EXAMPLE 1、第6及び7頁<br>WO 1997/044499 A1<br>CA 2252849 A1<br>KR 10-2000-0015779 A |     |
| JP 54-112723 A   | 03.09.1979 | (ファミリーなし)  |     |
| JP 8-27527 A     | 30.01.1996 | (ファミリーなし)  |     |
| JP 7-144103 A    | 06.06.1995 | (ファミリーなし)  |     |
| JP 4-36372 A     | 06.02.1992 | US 5258167 A<br>EXAMPLE 5、16ないし18、第8頁  |     |
| JP 4-36373 A     | 06.02.1992 | US 5258167 A<br>第6ないし14欄   |     |
| JP 53-14194 A    | 08.02.1978 | US 4172879 A<br>EXAMPLE 1、第18ないし20欄<br>GB 1535664 A<br>DE 2658842 A1<br>FR 2351055 A           |     |
| CN 113801159 A   | 17.12.2021 | (ファミリーなし)  |     |
| JP 6-116280 A    | 26.04.1994 | (ファミリーなし)  |     |