

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】令和 4 年 6 月 15 日(2022.6.15)

【国際公開番号】WO2019/239151

【公表番号】特表 2021-528491(P2021-528491A)

【公表日】令和 3 年 10 月 21 日(2021.10.21)

【出願番号】特願 2021-519008(P2021-519008)

【国際特許分類】

C 0 7 D 2 3 3 / 6 4 (2 0 0 6 . 0 1)

10

C 0 7 F 9 / 5 4 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 F 9 / 3 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 C 3 1 1 / 4 9 (2 0 0 6 . 0 1)

B 0 1 D 1 1 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)

C 2 2 B 5 9 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C 2 2 B 3 / 0 6 (2 0 0 6 . 0 1)

C 2 2 B 3 / 1 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C 2 2 B 3 / 2 6 (2 0 0 6 . 0 1)

【 F I 】

C 0 7 D 2 3 3 / 6 4 1 0 6

20

C 0 7 F 9 / 5 4

C 0 7 F 9 / 3 0

C 0 7 C 3 1 1 / 4 9

B 0 1 D 1 1 / 0 4 B

B 0 1 D 1 1 / 0 4 1 0 1

B 0 1 D 1 1 / 0 4 1 0 3

C 2 2 B 5 9 / 0 0

C 2 2 B 3 / 0 6

C 2 2 B 3 / 1 0

C 2 2 B 3 / 2 6

30

【手続補正書】

【提出日】令和 4 年 6 月 7 日(2022.6.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

40

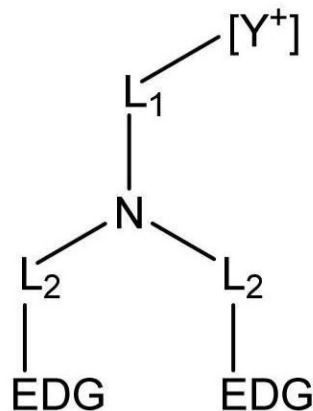
1 又は 2 以上の希土類金属の混合物から希土類金属を抽出するための方法であって、前記希土類金属の酸性溶液を、イオン性液体を含む組成物と向流的に接触させて、水相と、前記希土類金属が選択的に抽出された非水相とを形成するステップを含み、前記イオン性液体が、式：

[C a t ⁺] [X ⁻]

(式中、

[C a t ⁺] は、構造：

【化 1】



10

(式中、 $[Y^+]$ は、アンモニウム、ベンズイミダゾリウム、ベンゾフラニウム、ベンゾチオフェニウム、ベンゾトリアゾリウム、ボロリウム、シンノリニウム、ジアザピシクロデセニウム、ジアザピシクロノネニウム、1, 4 - ジアザピシクロ[2.2.2]オクタニウム、ジアザピシクロ - ウンデセニウム、ジチアゾリウム、フラニウム、グアニジニウム、イミダゾリウム、インダゾリウム、インドリニウム、インドリウム、モルホリニウム、オキサボロリウム、オキサホスホリウム、オキサジニウム、オキサゾリウム、イソ - オキサゾリウム、オキソチアゾリウム、ホスホリウム、ホスホニウム、フタラジニウム、ピペラジニウム、ピペリジニウム、ピラニウム、ピラジニウム、ピラゾリウム、ピリダジニウム、ピリジニウム、ピリミジニウム、ピロリジニウム、ピロリウム、キナゾリニウム、キノリニウム、イソ - キノリニウム、キノキサリニウム、キヌクリジニウム、セレナゾリウム、スルホニウム、テトラゾリウム、チアジアゾリウム、イソ - チアジアゾリウム、チアジニウム、チアゾリウム、イソ - チアゾリウム、チオフェニウム、チウロニウム、トリアジニウム、トリアゾリウム、イソ - トリアゾリウム及びウロニウム基から選択される基を含み；

20

30

各 EDG は、電子供与基を表し；

L_1 は、 C_{1-10} アルカンジイル、 C_{2-10} アルケンジイル、 C_{1-10} ジアルカニルエーテル及び C_{1-10} ジアルカニルケトン基から選択される連結基を表し；

各 L_2 は、 C_{1-2} アルカンジイル、 C_2 アルケンジイル、 C_{1-2} ジアルカニルエーテル及び C_{1-2} ジアルカニルケトン基から独立して選択される連結基を表す) を有するカチオン種を表し；

$[X^-]$ は、アニオン種を表す) を有する、前記方法。

【請求項 2】

例えば 2 ~ 10、好ましくは 3 ~ 8、より好ましくは 4 ~ 6 の抽出段階を含む一連の抽出段階において、酸性溶液及び組成物を向流的に接触させるステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 3】

酸性溶液及び組成物を、例えば遠心抽出機又は複合型ミキサセトラを使用して、各抽出段階において接触させて水相及び非水相に分離する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

組成物を、酸性溶液と、0.5 : 1 ~ 2 : 1、好ましくは 0.7 : 1 ~ 1.5 : 1、より好ましくは 0.8 : 1 ~ 1.2 : 1、例えば 1 : 1 の体積比で接触させる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

酸性溶液の流量が、100 ~ 10000 L / 時、好ましくは 200 ~ 7500 L / 時、よ

50

り好ましくは 250 ~ 5000 L / 時である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

酸性溶液を、35 ~ 100、好ましくは 40 ~ 70、より好ましくは 50 ~ 60 の温度で組成物と接触させる、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

希土類金属が抽出される酸性溶液が、2 ~ 4 の pH を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

方法が、例えば塩酸水溶液又は硝酸水溶液等の酸性ストリッピング溶液でストリッピングすることにより、非水相から希土類金属を回収するステップであって、前記酸性ストリッピング溶液が、好ましくは 1 以下の pH、かつ好ましくは 0 以上の pH を有する、前記ステップを含み、任意に、前記ストリッピングされた非水相を、向流抽出においてイオン性液体を含む組成物として使用するためにリサイクルするステップをさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 9】

イオン性液体を、例えば一連のストリッピング段階において、酸性ストリッピング溶液と向流的に接触させ、任意に、方法が、ストリッピングされた非水相を、向流抽出においてイオン性液体を含む組成物として使用するためにリサイクルするステップをさらに含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

20

酸性溶液が、第 1 の希土類金属及び第 2 の希土類金属を含み、かつ、方法が、
 (a) 前記第 1 の希土類金属を非水相に優先的に分配するステップを含み、好ましくは、ステップ (a) において、前記酸性溶液から前記非水相を分離するステップと；
 (b) 前記第 1 の希土類金属が枯渇した前記酸性溶液を、イオン性液体を含む組成物と接触させ、任意にそこから前記第 2 の希土類金属を回収するステップと
 をさらに含む、好ましくは、前記第 1 の希土類金属が、ステップ (a) において前記非水相から回収され、前記非水相が、ステップ (b) において前記組成物としてリサイクル及び使用され；並びに / 又は
 前記酸性溶液が、ステップ (a) において 3.5 未満の pH を有し、前記酸性溶液が、ステップ (b) において 3.5 超の pH を有する；

30

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

第 1 の希土類金属がジスプロシウムであり、第 2 の希土類金属がネオジウムである；又は第 1 の希土類金属がユーロピウムであり、第 2 の希土類金属がランタンである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

L₁ を各 L₂ に連結する窒素、及び EDG の 1 つが、共に金属に配位する場合、前記窒素、L₂、前記 EDG 及び前記金属により形成される環が、5 員又は 6 員環、好ましくは 5 員環である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

40

[Y⁺] が、

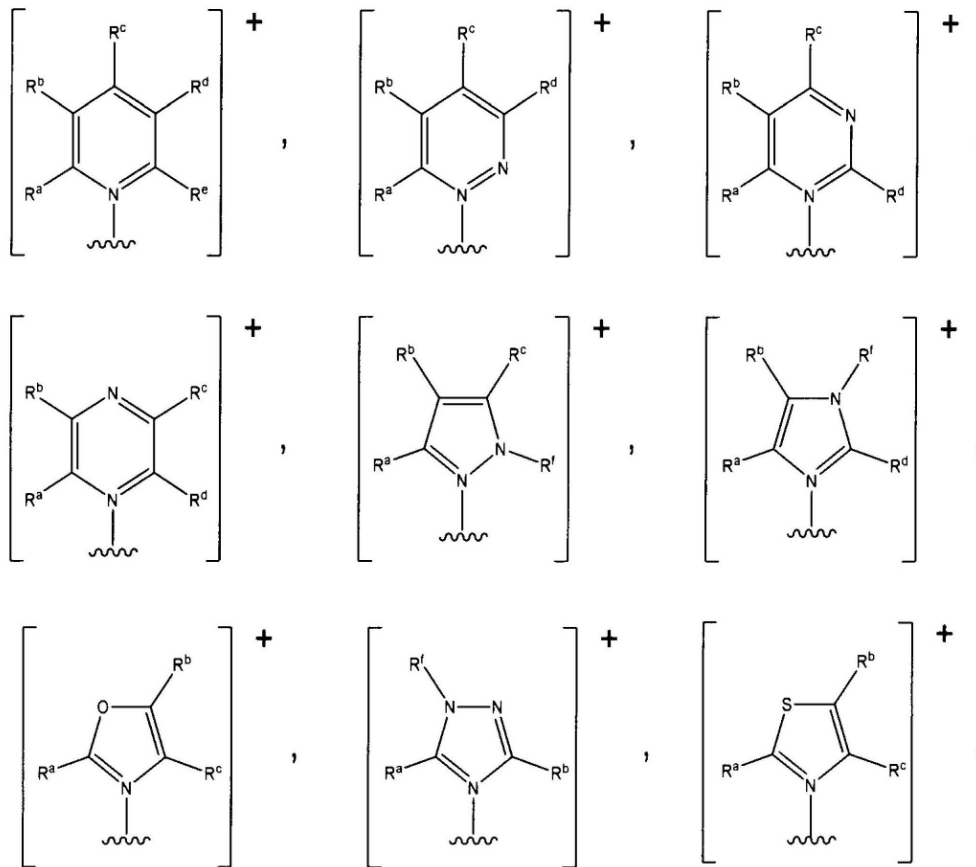
[- N (R^a) (R^b) (R^c)]⁺、[- P (R^a) (R^b) (R^c)]⁺ 及び [- S (R^a) (R^b)]⁺

(式中、R^a、R^b 及び R^c は、置換されていてもよい C₁ - 30 アルキル、C₃ - 8 シクロアルキル及び C₆ - 10 アリール基からそれぞれ独立して選択される) から選択される非環式カチオン；

又は

50

【化 2】



10

20

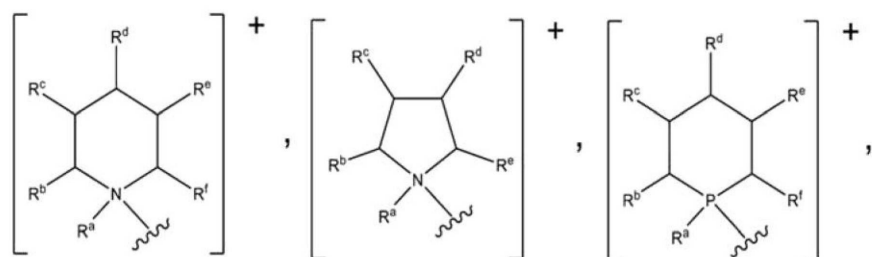
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f は、水素、並びに置換されていてもよい C_{1-30} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル及び C_{6-10} アリール基からそれぞれ独立して選択され、若しくは、隣接する炭素原子に結合した R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 及び R^e のいずれか2つは、置換されていてもよいメチレン鎖 - $(CH_2)_q$ - (式中、 q は3 ~ 6である)を形成する)から選択される環式カチオン；
又は、式：

30

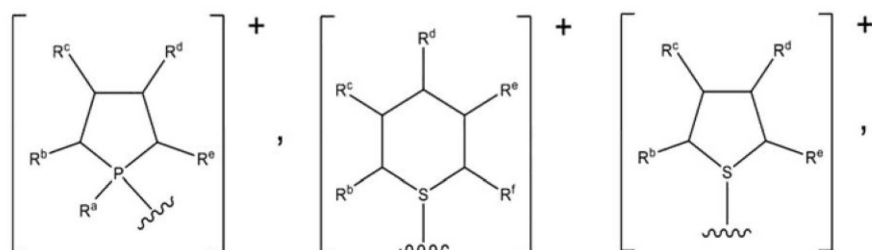
40

50

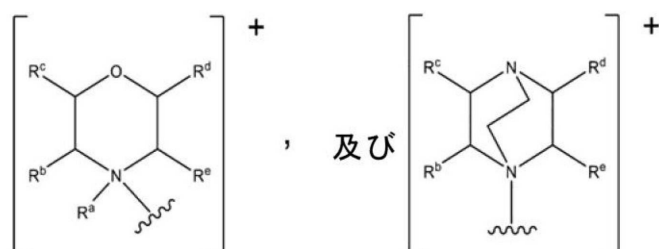
【化 3】



10



20



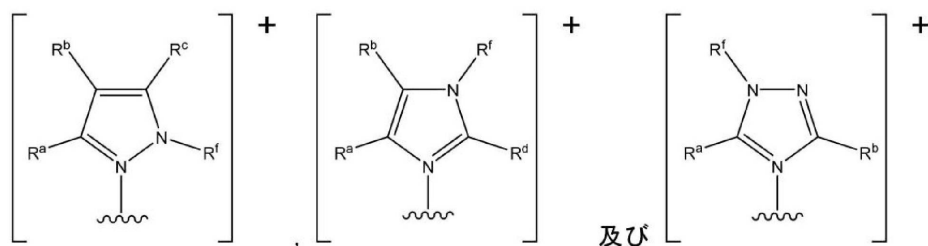
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f は、水素、並びに置換されていてもよいC1 - 30アルキル、C3 - 8シクロアルキル及びC6 - 10アリール基からそれぞれ独立して選択され、若しくは、隣接する炭素原子に結合した R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 及び R^e のいずれか2つは、置換されていてもよいメチレン鎖 - $(CH_2)_q$ - (式中、 q は3 ~ 6である)を形成する)を有する飽和ヘテロ環式カチオンを表す、請求項1 ~ 12のいずれかに記載の方法。

30

【請求項14】

[Y⁺]が、

【化 4】

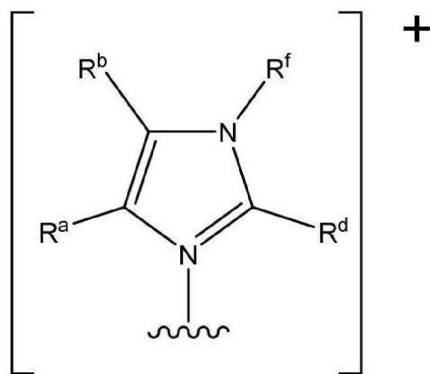


40

から選択される環式カチオンを表し、好ましくは

50

【化 5】



10

の環式カチオンを表し、式中、好ましくは、 R^f は置換 $C_1 - 5$ アルキル基であり、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f のうちの残りは、 H 及び非置換 $C_1 - 5$ アルキル基から独立して選択される、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

L_1 が、

$C_1 - 10$ アルカンジイル及び $C_1 - 10$ アルケンジイル基から選択される連結基；

20

好ましくは、 $C_1 - 5$ アルカンジイル及び $C_2 - 5$ アルケンジイル基から選択される連結基；

より好ましくは、 $C_1 - 5$ アルカンジイル基から選択される連結基；

さらにより好ましくは、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 及び $-C_3H_6-$ から選択される連結基を表す、請求項1～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

各 L_2 が、

$C_1 - 2$ アルカンジイル及び C_2 アルケンジイル基から独立して選択される連結基；

好ましくは、 $C_1 - 2$ アルカンジイル基から独立して選択される連結基；

より好ましくは、 $-CH_2-$ 及び $-C_2H_4-$ から独立して選択される連結基を表す、請求項1～15のいずれかに記載の方法。

30

【請求項17】

各EDGが、

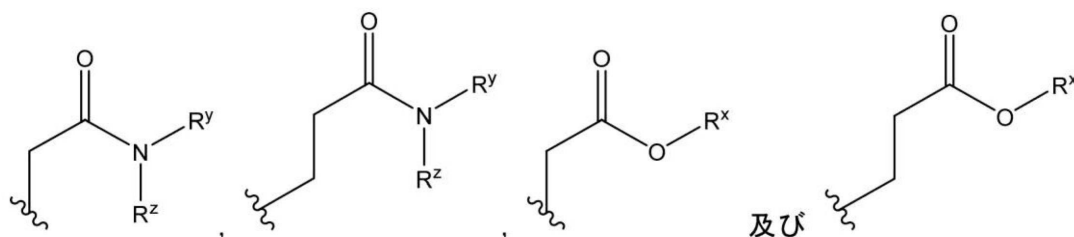
$-CO_2R^x$ 、 $-OC(O)R^x$ 、 $-CS_2R^x$ 、 $-SC(S)R^x$ 、 $-S(O)OR^x$ 、 $-OS(O)R^x$ 、 $-NR^xC(O)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(O)OR^y$ 、 $-OC(O)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)OR^y$ 、 $-OC(S)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)SR^y$ 、 $-SC(S)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)NR^yR^z$ 、 $-C(O)NR^yR^z$ 、 $-C(S)NR^yR^z$ （式中、 R^x 、 R^y 及び R^z は、 H 又は $C_1 - 6$ アルキルから独立して選択される）から独立して選択される電子供与基；

好ましくは、 $-CO_2R^x$ 及び $-C(O)NR^yR^z$ （式中、 R^x 、 R^y 及び R^z は、 $C_3 - 6$ アルキルからそれぞれ独立して選択される）から独立して選択される電子供与基を表し、例えば、

40

各 $-L_2-EDG$ が、

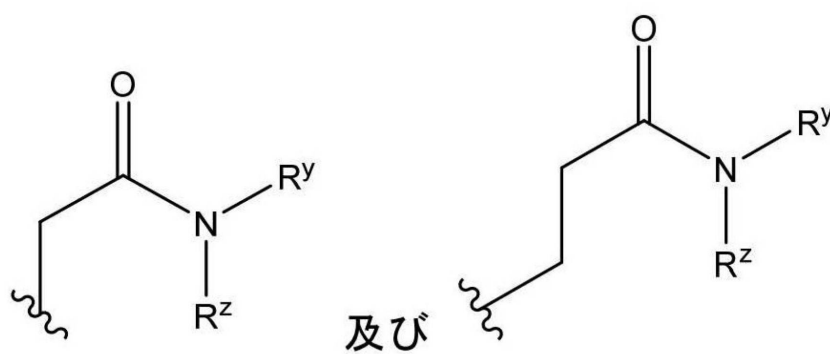
【化 6】



10

から、好ましくは

【化 7】



20

から独立して選択される電子供与基を表し、式中、 $R^y = R^z$ であり、 R^x 、 R^y 及び R^z は、 $C_3 - 6$ アルキル、好ましくは C_4 アルキル、例えば *i*-Bu からそれぞれ選択される、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 18】

[X⁻]が、

水酸化物、ハロゲン化物、過ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、硫酸、亜硫酸、スルホン酸、スルホンイミド、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、メチド、ホウ酸、カルボン酸、アゾレート、炭酸、カルバミン酸、チオリン酸、チオカルボン酸、チオカルバミン酸、チオ炭酸、キサントゲン酸、チオスルホン酸、チオ硫酸、硝酸、亜硝酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸及び過塩素酸、ハロメタレート (halometallates)、アミノ酸、ホウ酸、ポリフルオロアルコキシアリウム酸から選択される；

40

好ましくは、

ビストリフルイミド、トリフレート、ビス(アルキル)ホスフィン酸、例えばビス(2, 4, 4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸、トシレート、過塩素酸、[Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻、テトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-ホウ酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、及びヘキサフルオロリン酸のアニオンから選択される；

より好ましくは、

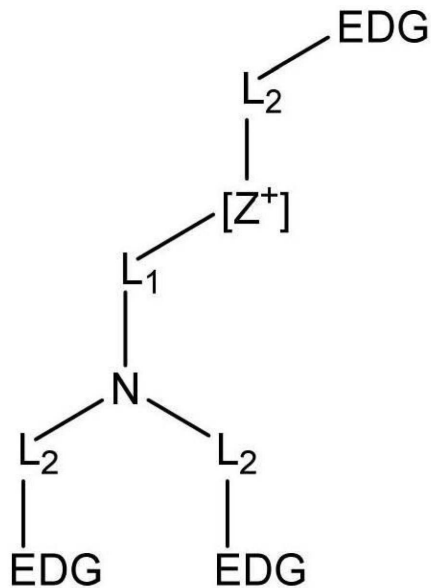
ビストリフルイミド、トリフレート及びビス(2, 4, 4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸のアニオンから選択される、1又は2以上のアニオン種を表す、請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

50

【請求項 19】

[Cat⁺] が、構造：

【化 8】



10

20

(式中、[Z⁺]は、アンモニウム、ベンズイミダゾリウム、ベンゾフラニウム、ベンゾチオフェニウム、ベンゾトリアゾリウム、ポロリウム、シンノリニウム、ジアザピシクロデセニウム、ジアザピシクロノネニウム、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタニウム、ジアザピシクロ-ウンデセニウム、ジチアゾリウム、フラニウム、グアニジニウム、イミダゾリウム、インダゾリウム、インドリニウム、インドリウム、モルホリニウム、オキサポロリウム、オキサホスホリウム、オキサジニウム、オキサゾリウム、イソ-オキサゾリウム、オキソチアゾリウム、ホスホリウム、ホスホニウム、フタラジニウム、ピペラジニウム、ピペリジニウム、ピラニウム、ピラジニウム、ピラゾリウム、ピリダジニウム、ピリジニウム、ピリミジニウム、ピロリジニウム、ピロリウム、キナゾリニウム、キノリニウム、イソ-キノリニウム、キノキサリニウム、キヌクリジニウム、セレナゾリウム、スルホニウム、テトラゾリウム、チアジアゾリウム、イソ-チアジアゾリウム、チアジニウム、チアゾリウム、イソ-チアゾリウム、チオフェニウム、チウロニウム、トリアジニウム、トリアゾリウム、イソ-トリアゾリウム及びウロニウム基から選択される基を表す)を有する1又は2以上のイオン種を表す、請求項1～18のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 20】

組成物が、低粘度イオン性液体及び/又は1若しくは2以上の有機溶媒をさらに含む、請求項1～19のいずれかに記載の方法。

40

50