

【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1区分

【発行日】令和4年6月20日(2022.6.20)

【国際公開番号】WO2019/239152

【公表番号】特表2021-528359(P2021-528359A)

【公表日】令和3年10月21日(2021.10.21)

【出願番号】特願2021-519009(P2021-519009)

【国際特許分類】

C 01 F 17/224(2020.01)
 C 07 F 9/54(2006.01)
 C 07 F 9/30(2006.01)
 C 07 C 311/49(2006.01)
 B 01 D 11/04(2006.01)
 C 01 F 17/17(2020.01)
 C 22 B 59/00(2006.01)
 C 22 B 3/26(2006.01)
 C 22 B 7/00(2006.01)
 C 22 B 3/06(2006.01)
 C 22 B 3/44(2006.01)

10

20

【F I】

C 01 F 17/224
 C 07 F 9/54
 C 07 F 9/30
 C 07 C 311/49
 B 01 D 11/04 B
 C 01 F 17/17
 C 22 B 59/00
 C 22 B 3/26
 C 22 B 7/00 G
 C 22 B 3/06
 C 22 B 3/44 101 A

30

40

【手続補正書】

【提出日】令和4年6月10日(2022.6.10)

【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】

希土類金属酸化物を希土類金属の混合物から調製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接触させて、水相と、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と、前記希土類金属を前記非水相から回収するステップと、回収された前記希土類金属を希土類金属酸化物に処理するステップとを含み、前記イオン性液体が、式：

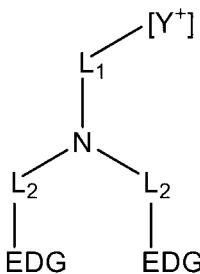
[Cat⁺] [X⁻]

(式中、

50

[Cat⁺] 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、ジアザビシクロデセニウム、ジアザビシクロノネニウム、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタニウム、ジアザビシクロ-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、

各 EDG は、電子供与基を表し、

L₁ は、C₁₋₁₀アルカンジイル、C₂₋₁₀アルケンジイル、C₁₋₁₀ジアルカニルエーテル及びC₁₋₁₀ジアルカニルケトン基から選択される連結基を表し、

各 L₂ は、C₁₋₂アルカンジイル、C₂アルケンジイル、C₁₋₂ジアルカニルエーテル及びC₁₋₂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】

希土類金属を非水相から、酸性ストリッピング溶液、(例えば塩酸水溶液又は硝酸水溶液)、好ましくは1以下のpH、かつ好ましくは0以上のpHを有する酸性ストリッピング溶液を用いてストリッピングすることによって回収し、回収された希土類金属を含む酸性ストリッピング溶液が得られる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

回収された希土類金属を希土類金属酸化物に処理するステップが、

回収された希土類金属を含む酸性ストリッピング溶液をシュウ酸と接触させて、希土類金属シュウ酸塩を得るステップと、

例えば、好ましくは少なくとも500の温度で行われる焼成によって、前記希土類金属シュウ酸塩を希土類金属酸化物に変換するステップと

を含み、例えば、回収された前記希土類金属を含む前記酸性ストリッピング溶液を、室温(例えば、15~30の温度)で前記シュウ酸と接触させる、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

希土類金属酸化物を磁石に処理するステップをさらに含む、請求項1~3のいずれかに記載の方法。

20

30

40

50

【請求項 5】

酸性溶液が第1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し、前記第1の希土類金属を前記非水相から回収し、回収された前記第1の希土類金属を希土類金属酸化物に処理するステップ

を含む、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

方法が、ステップ(a)において、酸性溶液から非水相を分離するステップと；

(b) 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、任意にそこから第2の希土類金属を回収するステップと
10
をさらに含み、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を有し、

任意で、前記第2の希土類金属を前記非水相から回収し、回収された前記第2の希土類金属を希土類金属酸化物に処理するステップをさらに含む、請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

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ムである；又は第1の希土類金属がユウロピウムであり、第2の希土類金属がランタンである、請求項5又は6に記載の方法。
20

【請求項 8】

希土類金属が抽出される酸性溶液が2～4のpHを有し、

組成物が前記酸性溶液に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の体積比で添加され、

前記組成物を前記希土類金属の前記酸性溶液と接触させる前に、前記組成物が、前記希土類金属の前記酸性溶液と同じpHを有する酸性溶液で平衡化され、

前記酸性溶液を前記組成物と1～40分間、好ましくは5～30分間接触させる、並びに／又は

方法が、前記希土類金属の前記酸性溶液と前記組成物を接触させ、物理的に混合するステップを含む、
30

請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

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1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

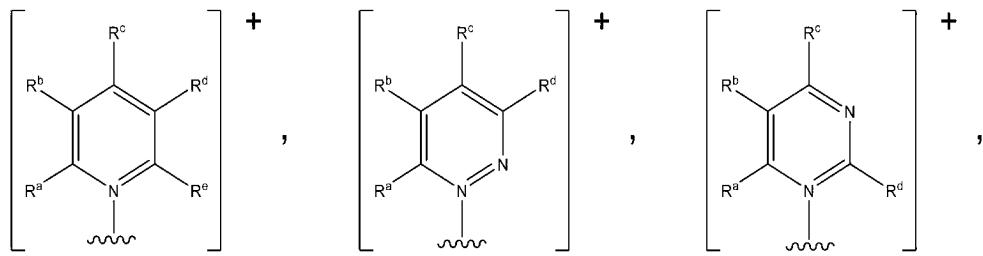
[Y⁺]が、

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

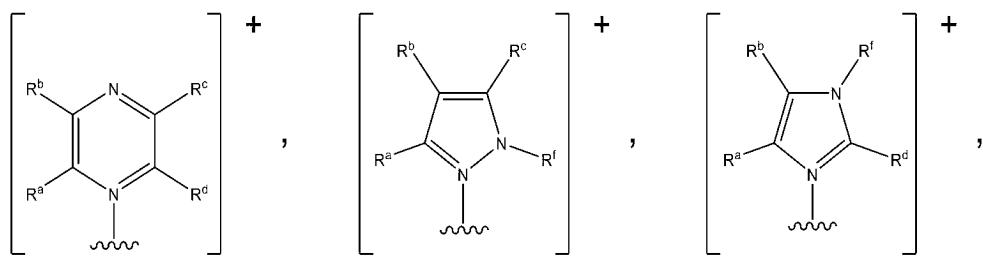
(式中、R^a、R^b及びR^cは、置換されていてもよいC₁-30アルキル、C₃-8シクロアルキル及びC₆-10アリール基からそれぞれ独立して選択される)から選択される非環式カチオン；
40

又は

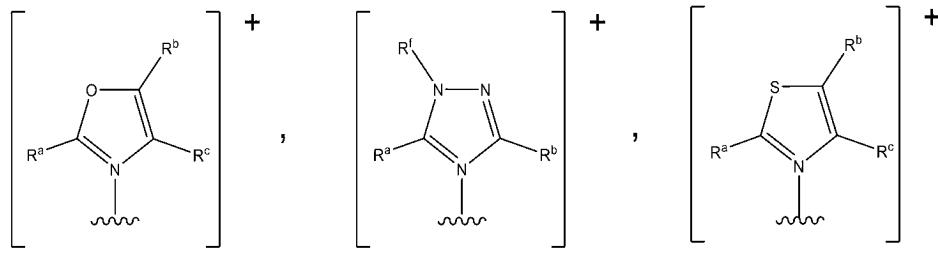
【化2】



10



20



30

(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、置換されていてよいメチレン鎖-(CH₂)_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;

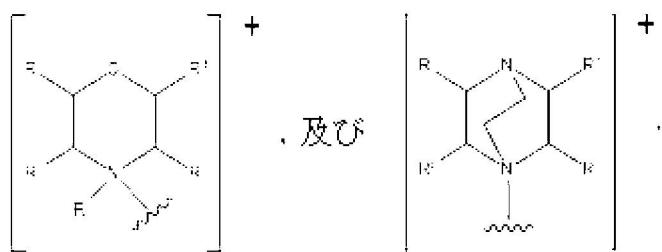
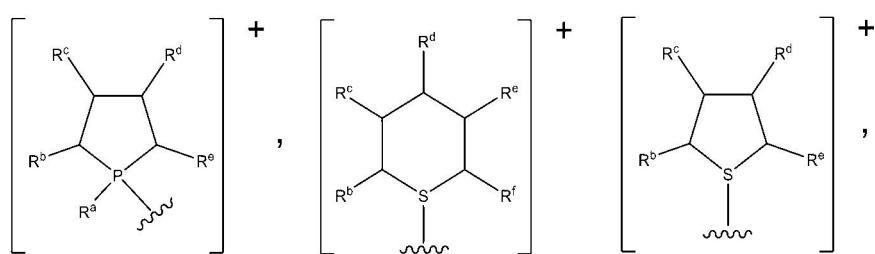
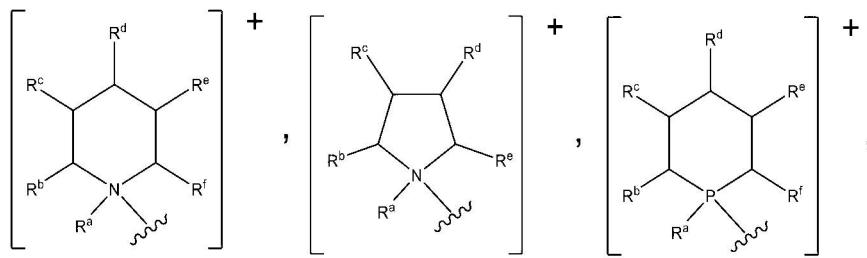
又は、式:

30

40

50

【化 3】



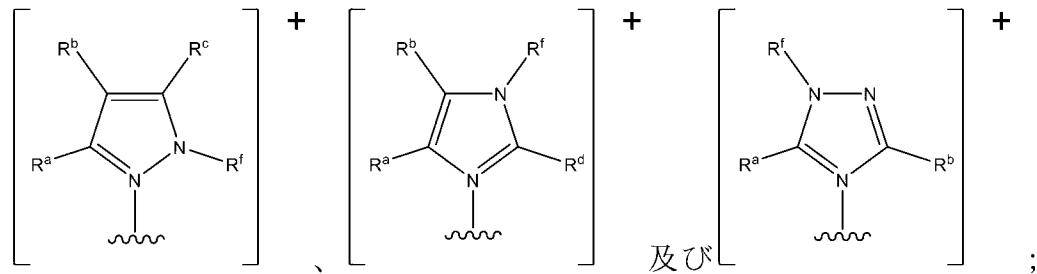
(式中、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及びR^fは、水素、並びに置換されていてもよいC₁-30アルキル、C₃-8シクロアルキル及びC₆-10アリール基からそれぞれ独立して選択され、若しくは、隣接する炭素原子に結合したR^a、R^b、R^c、R^d及びR^eのいずれか2つは、置換されていてもよいメチレン鎖-(CH₂)_q-（式中、qは3～6である）を形成する)を有する飽和ヘテロ環式カチオンを表す、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

30

【請求項11】

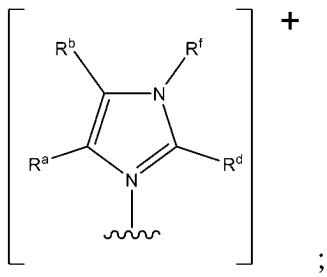
[Y⁺]が、

【化4】



から選択される環式カチオンを表し、好ましくは

【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C₁-5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C₁-5アルキル基から独立して選択される、請求項1_0に記載の方法。

【請求項12】

L₁が、

C₁-10アルカンジイル及びC₁-10アルケンジイル基から選択される連結基；
好ましくは、C₁-5アルカンジイル及びC₂-5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、C₁-5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、-CH₂-、-C₂H₄-及び-C₃H₆-から選択される連結基を表す、請求項1～1_1のいずれかに記載の方法。

【請求項13】

各L₂が、

C₁-2アルカンジイル及びC₂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、C₁-2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、-CH₂-及び-C₂H₄-から独立して選択される連結基を表す、請求項1～1_2のいずれかに記載の方法。

【請求項14】

各EDGが、

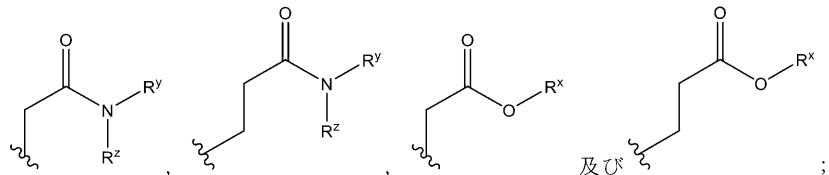
-CO₂R^X、-OC(O)R^X、-CS₂R^X、-SC(S)R^X、-S(O)OR^X
、-OS(O)R^X、-NR^XC(O)NRYRZ、-NR^XC(O)ORY、-OC(O)NRYRZ、
-NR^XC(S)ORY、-OC(S)NRYRZ、-NR^XC(S)RY、
-SC(S)NRYRZ、-NR^XC(S)NRYRZ、-C(O)NRYRZ
、-C(S)NRYRZ(式中、R^X、R^Y及びR^Zは、H又はC₁-6アルキルから独立して選択される)から独立して選択される電子供与基；

好ましくは、-CO₂R^X及び-C(O)NRYRZ(式中、R^X、R^Y及びR^Zは、C₃-6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、

各-L₂-EDGが、

【化6】

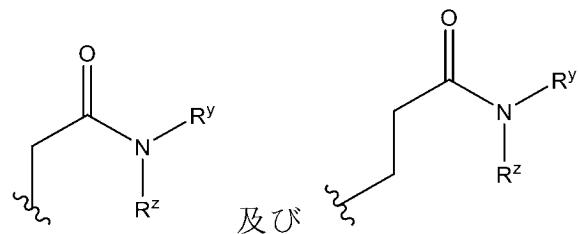


40

から、好ましくは

50

【化7】



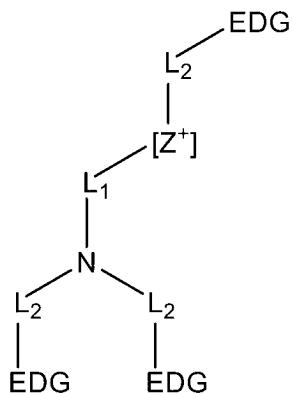
10

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、C₃-6アルキル、好ましくはC₄アルキル、例えば*i*-Buからそれぞれ選択される、請求項1～13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】

[Cat⁺]が、構造：

【化8】



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、ボロリウム、シンノリニウム、ジアザビシクロデセニウム、ジアザビシクロノネニウム、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタニウム、ジアザビシクロ-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、ピベリジニウム、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)

30

を有する1又は2以上のイオン種を表す、請求項1～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

[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

40

50

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ルミニン酸から選択される；
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(OCCF₃)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1～15のいずれかに記載の方法。 10

【請求項17】

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み、
例えば、

イオン性液体のカチオンが、組成物中に少なくとも0.001M、好ましくは0.005M～0.01M、例えば0.0075Mの濃度で存在し、及び／又は

イオン性液体のアニオンが、組成物中に少なくとも0.001M、好ましくは0.005M～0.01M、例えば0.0075Mの濃度で存在する、請求項1～16のいずれかに記載の方法。 20

【請求項18】

酸を使用して希土類金属をその源から浸出させることによって、前記希土類金属の酸性溶液を調製するステップを含み、前記希土類金属の源が、好ましくは鉱物又は廃棄材料であり、

好ましくは、

前記希土類金属の源を、例えば疎碎、中碎又は粉碎によって、浸出させる前に粉末にするステップをさらに含む、請求項1～17のいずれかに記載の方法。

【請求項19】

希土類金属源を第1の鉱酸に溶解するステップと、

塩基を添加して、希土類金属を塩として沈殿させるステップと、 30

前記塩を酸化物に変換するステップと、

前記酸化物をハロゲン化物塩に変換するステップと、

前記ハロゲン化物塩を第2の鉱酸に溶解して、希土類金属を含む酸性溶液を形成するステップと

を含む方法によって、希土類金属の酸性溶液を調製するステップをさらに含む、請求項1～8に記載の方法。