

【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21日(2022.6.21)

【国際公開番号】WO2019/239149

【公表番号】特表2021-528490(P2021-528490A)

【公表日】令和3年10月21日(2021.10.21)

【出願番号】特願2021-519007(P2021-519007)

【国際特許分類】

C 07 F 9/54(2006.01)

10

C 07 F 9/30(2006.01)

C 07 C 311/48(2006.01)

C 07 C 303/40(2006.01)

B 01 D 11/04(2006.01)

C 07 D 233/61(2006.01)

C 01 F 17/17(2020.01)

C 22 B 59/00(2006.01)

C 22 B 3/06(2006.01)

C 22 B 3/26(2006.01)

【F I】

20

C 07 F 9/54

C 07 F 9/30

C 07 C 311/48

C 07 C 303/40

B 01 D 11/04 B

C 07 D 233/61 1 0 3

C 01 F 17/17

C 22 B 59/00

C 22 B 3/06

C 22 B 3/26

30

【手続補正書】

【提出日】令和4年6月13日(2022.6.13)

【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】

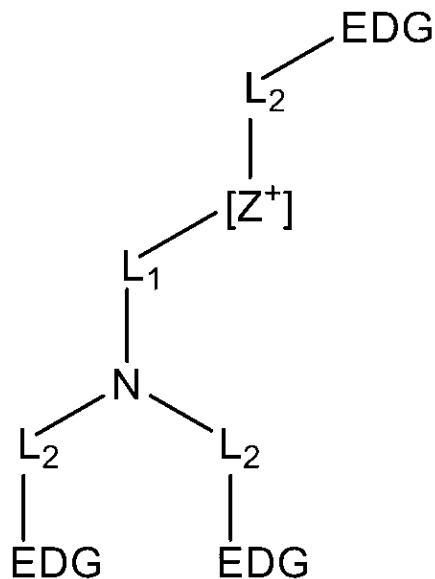
【特許請求の範囲】

【請求項1】

40

イオン性液体用のカチオン種 [Cat⁺] を調製するための方法であって、前記カチオン種が、構造：

【化 1】



10

20

30

40

50

(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し、

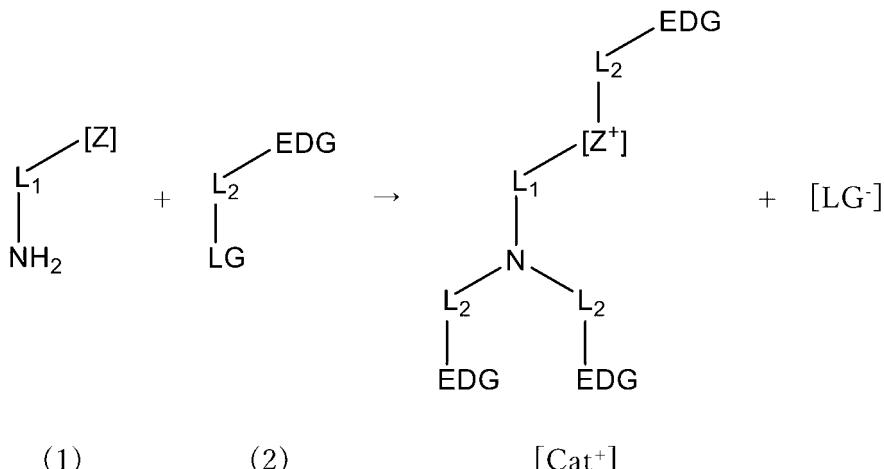
L_1 は、C₁₋₁₀アルカンジイル、C₂₋₁₀アルケンジイル、C₁₋₁₀ジアルカニルエーテル及びC₁₋₁₀ジアルカニルケトン基から選択される連結基を表し、

各 L_2 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し、

各EDGは、電子供与基を表す)

を有し、前記方法が、以下の反応：

【化 2】



(式中、 L G は、 脱離基を表す)

を実施するステップを含み、密閉反応器中、少なくとも 100 °C の温度で実施される、前記方法。

【請求項2】

以下の要件のうち 1 又は 2 以上を含む、請求項 1 に記載の方法。

前記方法が、100～180、好ましくは115～170、より好ましくは125～145の温度で実施される：

反応が、0.5～24時間、好みしくは1～12時間、より好みしくは2～6時間実施される；及び

前記方法が、105～500 kPa、好ましくは200～400 kPa、より好ましくは250～350 kPaの圧力で実施される：

【請求項3】

式(2)の化合物が、式(1)の化合物と比較して1～6モル当量、好ましくは2～4モル当量、より好ましくは2.5～3.5モル当量の量で使用される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

反応が、塩基、好ましくは窒素含有塩基、より好ましくはトリメチルアミン等のトリアルキルアミンの存在下で実施され、前記塩基が好ましくは、式(1)の化合物と比較して1～10モル当量、好ましくは2～8モル当量、より好ましくは3～5モル当量の量で使用される、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

反応が、トリクロロメタン等のプロトン性溶媒の存在下で実施される、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

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

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1～5のいずれかに記載の方法。

【請水項 / 】

C₁ - C₂ 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；

より好ましくは、-CH₂-及び-C₂H₄-から選択される連結基を表す、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

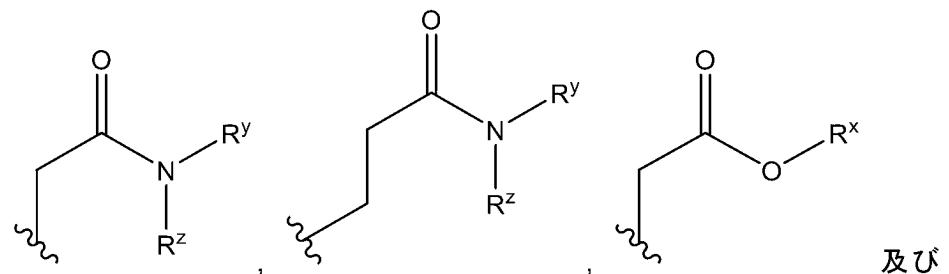
各EDGが、

-CO₂R^X、-OC(O)R^X、-CS₂R^X、-SC(S)R^X、-S(O)OR^X、-OS(O)R^X、-NR^XC(O)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C₁～C₆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)NR^YR^Z（式中、R^X、R^Y及びR^Zは、C₃～C₆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、

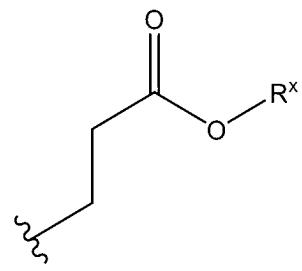
例えば、各-L₂-EDGが、

【化3】



10

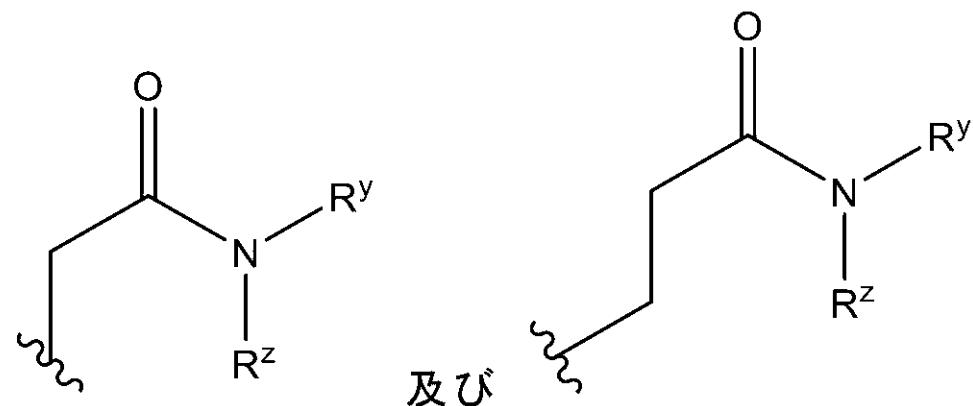
20



30

から、好ましくは

【化4】



40

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

50

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1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

[Z⁺]が、

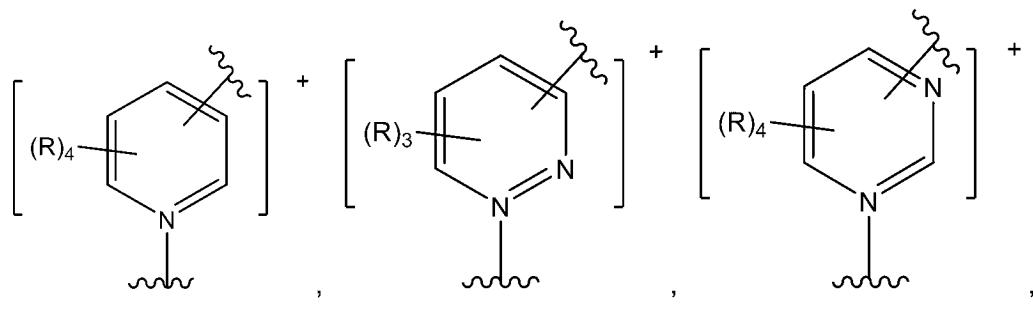
[- N (R^a) (R^b) -]⁺、[- P (R^a) (R^b) -]⁺及び[- S (R^a) -]⁺

(式中、R^a及びR^b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)

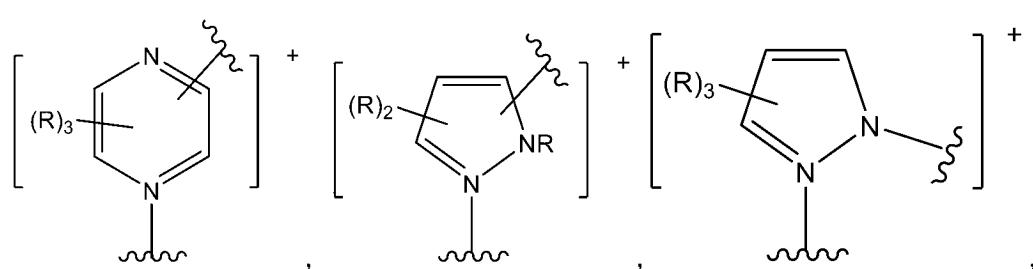
から選択される非環式カチオン、又は

10

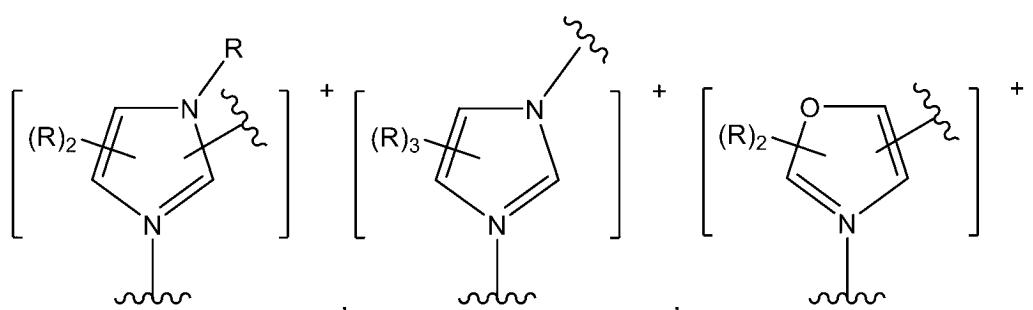
【化5】



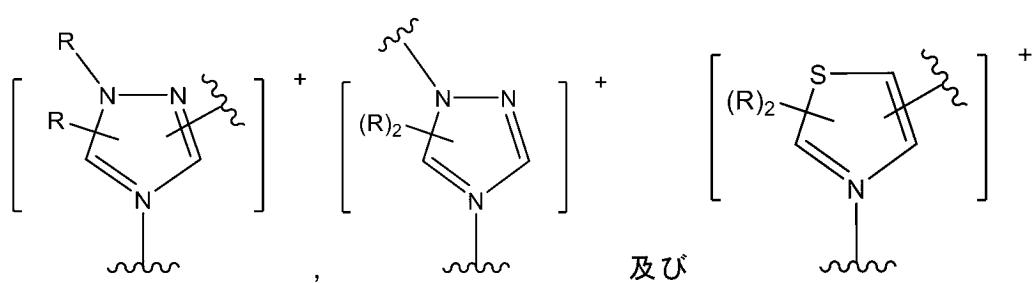
20



30



40



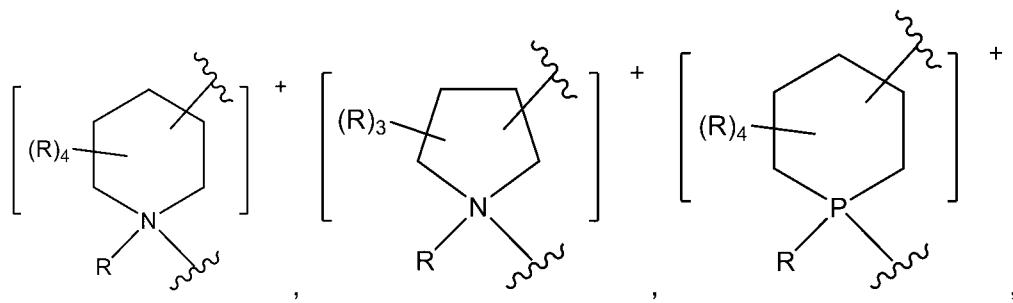
及び

(式中、R基は、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、又は隣接する炭素原子に結合したいずれかの2つのR基は、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)

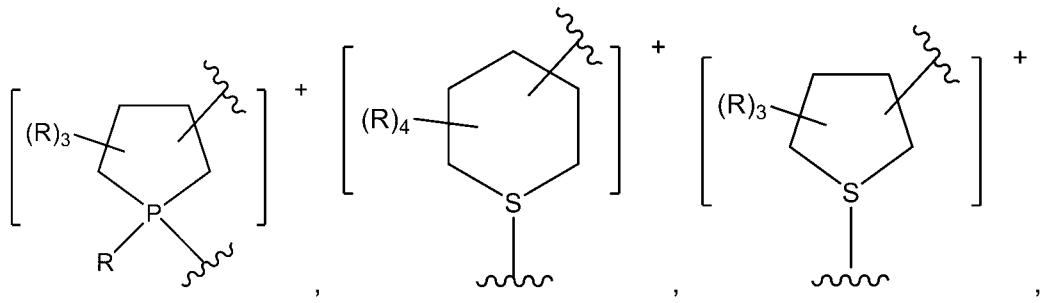
50

から選択される環式カチオン、又は式：

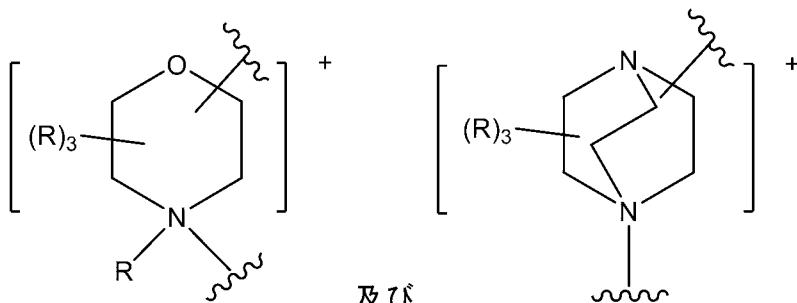
【化6】



10



20



及び

30

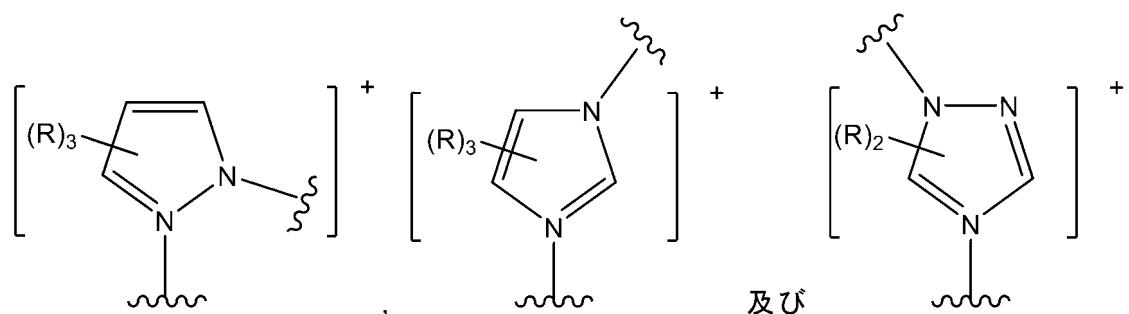
(式中、R基は、水素、並びに置換されていてもよいC₁ - C₁₀アルキル、C₃ - C₈シクロアルキル及びC₆ - C₁₀アリール基からそれぞれ独立して選択され、又は隣接する炭素原子に結合したいずれかの2つのR基は、置換されていてもよいメチレン鎖-(CH₂)_q-(式中、qは3~6である)を形成する)

を有する飽和ヘテロ環式カチオンを表し、

例えば、

〔Z⁺〕が、

【化7】

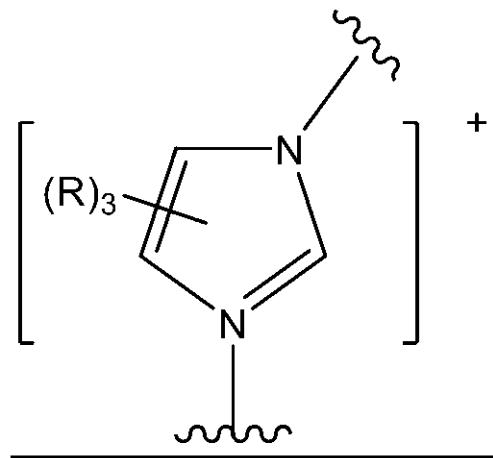


40

から選択される環式カチオンを表し、好ましくは環式カチオン

50

【化 8】



10

を表す、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 0】

- L G が、 - O S O 2 C F 3 (すなわち、 - O T f) 、 トシレート (- O T s) 又はメシレート (- O M s) 等の - S O 2 R 、 ハライド (- C l 、 - B r 及び - I 等) 、 - O R 、 - O R 2 + 、 - O N O 2 、 - P O (O R) 2 、 - N 2 + 、 - S R 2 + 、 及び - N R 3 + (式中、 R は、 H 、 C 1 - 6 アルキル及び C 4 - 10 アリール基から選択される) から選択される脱離基を表す、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 1 1】

式 [C a t +] [X -] を有するイオン性液体を調製するための方法であって、

請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の方法を使用して式 [C a t +] [L G -] を有するイオン性液体を調製するステップと、

L G - が X - と同じではない場合、以下の反応を実施するステップと



30

を含む、前記方法。

【請求項 1 2】

[X -] が、式(1)の化合物と比較して 1 ~ 2 . 5 モル当量、好ましくは 1 . 0 5 ~ 2 モル当量、より好ましくは 1 . 1 ~ 1 . 5 モル当量の量で使用される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

反応が、0 . 1 ~ 5 時間、好ましくは 0 . 2 5 ~ 3 時間、より好ましくは 0 . 5 ~ 2 時間実施される、及び / 又は

反応が、有機溶媒のプロトン性溶媒、好ましくはトリクロロメタン等のハロゲン化溶媒の存在下で実施される、

請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

40

【請求項 1 4】

[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, 50

4, 4 - トリメチルベンチル) ホスフィン酸、トシレート、過塩素酸、[A1 (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 - トリメチルベンチル) 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11 ~ 13のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

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、
請求項11 ~ 14のいずれかに記載の方法を使用してイオン性液体を調製するステップ；
と、

前記希土類金属の酸性溶液を、前記イオン性液体を含む組成物と接触させて、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；と
を含む、前記方法。

【請求項 16】

希土類金属を非水相から、例えば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)を用いてストリッピングすることによって回収するステップを含み、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、請求項15に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

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するステップを含む、請求項15又は16に記載の方法。

【請求項 18】

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17に記載の方法。

【請求項 19】

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、請求項15 ~ 18のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

組成物が、より低い粘性のイオン性液体及び/又は1若しくは2以上の有機溶媒をさらに含み、かつ、前記イオン性液体が、好ましくは前記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15 ~ 19のいずれかに記載の方法。