

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5487506号  
(P5487506)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int.Cl.		F 1	
<b>C09K</b> 3/00	(2006.01)	C09K 3/00	108B
<b>C07C</b> 231/02	(2006.01)	C07C 231/02	
<b>C22B</b> 3/26	(2006.01)	C22B 3/00	J
<b>C22B</b> 59/00	(2006.01)	C22B 59/00	
<b>B01D</b> 11/04	(2006.01)	B01D 11/04	B

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-153161 (P2010-153161)	(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成22年7月5日(2010.7.5)	(73) 特許権者	000226666 日信化学工業株式会社 福井県越前市北府二丁目17番33号
(65) 公開番号	特開2012-12368 (P2012-12368A)	(73) 特許権者	505374783 独立行政法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成24年1月19日(2012.1.19)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
審査請求日	平成25年1月11日(2013.1.11)	(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類金属抽出剤の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)

【化1】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに同一又は異種のアシル基であり、少なくとも一方は炭素数6以上の直鎖又は分岐鎖状のアシル基を示す。)

で表されるジアルキルジグリコールアミド酸からなる希土類金属抽出剤を合成する方法であって、前記ジアルキルジグリコールアミド酸の原料であるジグリコール酸無水物とジアルキルアミンとを、溶媒抽出における有機相を形成する有機溶媒として、ジアルキルジグリコールアミド酸を溶解可能な無極性又は低極性溶媒を合成溶媒に用い、ジグリコール酸無水物(A)とジアルキルアミン(B)とのモル比 $B/A$ を1.0以上として反応させることを特徴とする希土類金属抽出剤の合成方法。

【請求項2】

前記有機溶媒が、トルエン、キシレン、ヘキサン、イソドデカン、ケロシン及び高級アルコールから選ばれることを特徴とする請求項1記載の希土類金属抽出剤の合成方法。

【請求項3】

ジアルキルジグリコールアミド酸の原料であるジグリコール酸無水物（A）と、ジアルキルアミン（B）とのモル比 $B/A$ が、 $1.0 \leq B/A \leq 1.2$ の範囲で反応させることを特徴とする請求項1又は2記載の希土類金属抽出剤の合成方法。

【請求項4】

合成溶媒を、反応後にジアルキルジグリコールアミド酸濃度 $C_0$ が $0.1 \text{ mol/L} \leq C_0 \leq 1.5 \text{ mol/L}$ となる量使用して反応させることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の希土類金属抽出剤の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類元素、特に軽希土類元素（La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu）の中の少なくとも2種以上から、又は該軽希土類元素の中の少なくとも1種以上とそれ以外の希土類元素（Yを含む）の少なくとも1種以上とから特定の希土類元素を抽出・分離するための希土類金属抽出剤の合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、希土類元素は、希土類磁石や蛍光体、更にはニッケル水素電池などの電子・電気材料に幅広く用いられている。しかし、その希土類元素の供給の現状として、産出国がほぼ限定されていること、価格の安定性を欠くこと、更には近い将来需要が供給を上回ることも予想されることから、希土類元素の資源的な危機が叫ばれている。そのため、現在、それらに用いられる希土類元素使用量の削減及びその代替開発に関して様々な取組みがなされている。同時に、製品の生産時に発生する工程内スクラップや、市中より回収された電子・電気製品から有価物である希土類元素の再生（リサイクル）、更には、新たな希土類鉱床の探査や開発が強く求められている。

【0003】

希土類元素の分離方法として、イオン交換樹脂等を用いたカラム抽出法（固-液抽出法）や溶媒抽出法（液-液抽出法）などが知られている。カラム抽出法（固-液抽出法）は、溶媒抽出法に比べ、装置が単純であり、操作性が簡単ではあるが、抽出容量が小さく、迅速な処理ができないことから、溶液中における抽出すべき金属の濃度が低い場合、即ち、抽出すべき金属が不純物である場合の除去や排水処理などに多く用いられる。一方、溶媒抽出法（液-液抽出法）は、カラム抽出法に比べ、装置がより複雑であり、操作性も簡単ではないが、抽出容量が大きく、迅速な処理が可能のため、工業的な金属元素の分離精製に用いられている。希土類元素の分離・精製には、連続的な工程により効率的に大量処理することが求められるため、それが可能な溶媒抽出法が主に用いられている。

【0004】

溶媒抽出法とは、分離対象の金属元素を含む水溶液からなる水相と、特定の金属元素を抽出する金属抽出剤及び該金属抽出剤を希釈するための有機溶媒からなる有機相とを接触させることで、金属元素を金属抽出剤に抽出させることで分離する方法である。

【0005】

従来、その金属抽出剤としてはTBP（リン酸トリブチル）、カルボン酸（パーサティックアシッド10）、リン酸エステル、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物等が知られている。例えば、リン酸エステルとしては、ジ-2-エチルヘキシルリン酸 [di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA)]、ホスホン酸化合物としては2-エチルヘキシルリン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル [2-ethylhexylphosphoric acid-mono-2-ethylhexylester (PC-88A: 大八化学工業(株) 製商品名)]、ホスフィン酸化合物としてはビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸 [bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphoric acid (Cyanex 272: CYTEC Industries 社製商品名)] 等が市販され、一般的に使用されている。

10

20

30

40

50

## 【0006】

溶媒抽出法の分離効率は、金属抽出剤の分離性能、特に分離係数によって決まる。即ち、分離係数が大きいほど溶媒抽出法の分離効率は高くなり、分離工程の簡略化、分離設備の小規模化が可能となり、結果的に工程の効率化及びコストダウンに繋がる。一方、分離係数が小さい場合は、分離工程が複雑となり、分離設備の大規模化を招いてしまう。

## 【0007】

現在、市販され実用化されている金属抽出剤のうちで希土類元素に対する分離係数が大きいと言われるPC-88Aでも、原子番号が隣接した元素間の分離係数は小さく、例えば、希土類元素の中でも最も分離が困難とも言われるネオジム／プラセオジムの分離係数は2より小さく、約1.4である。この分離係数は、ネオジム／プラセオジムを分離するためには十分なものではなく、それらを十分な純度で分離するためには、大規模な設備が必要となり、多大なコストがかかることになる。そのため、これらの元素を効率的に分離するために、従来よりも分離係数の大きな抽出剤及び抽出・分離方法の開発が望まれている。

10

## 【0008】

希土類元素、特に軽希土類元素であるランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)に対し分離係数の大きな金属抽出剤として、ジアルキルジグリコールアミド酸が知られている(特許文献1:特開2007-327085号公報)。これを用いて溶媒抽出を行うことで、希土類元素、特に軽希土類元素の抽出・分離工程の効率化を図ることができる。実際、ジアルキルジグリコールアミド酸を用いた軽希土類元素の抽出・分離は、実験室レベルにおいて、良好な結果が得られている。

20

## 【0009】

また、金属抽出剤としてジアルキルジグリコールアミド酸を使用した場合の希土類元素の分離工程における実操業条件である希土類元素濃度( $C_A: 0.01 \text{ mol/L} \leq C_A \leq 0.7 \text{ mol/L}$ )、及びそれに対応する金属抽出剤濃度( $C_0: 0.1 \text{ mol/L} \leq C_0 \leq 1.5 \text{ mol/L}$ )における軽希土類元素の抽出・分離試験、更に、実操業装置の向流多段ミキサセトラを用いた軽希土類元素の抽出・分離試験において、良好な結果が確認されている。

## 【0010】

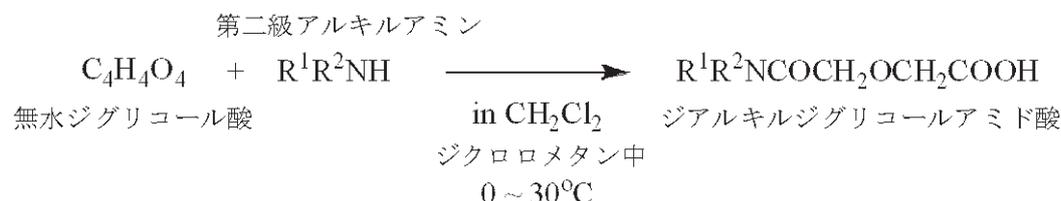
このように、ジアルキルジグリコールアミド酸は、金属抽出剤として軽希土類元素の分離性能において、良好な分離係数を示し、加えて、使用条件に関する検討もなされているが、その合成方法について十分な検討はなされていない。

30

## 【0011】

既知のジアルキルジグリコールアミド酸の合成方法は、下記反応式に従う。

## 【化1】



40

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに同一又は異種のアシル基であり、少なくとも一方は炭素数6以上の直鎖又は分岐鎖状のアシル基を示す。)

## 【0012】

まず、無水ジグリコール酸をジクロロメタン中に懸濁させ、無水ジグリコール酸に対して等molよりも若干少ない量の第二級アルキルアミンをジクロロメタン中に溶解させて、両者を0~30℃で混合する。無水ジグリコール酸が反応すると溶液が透明になり、そこで反応を終了する。次いで、純水洗浄による水溶性不純物の除去、脱水剤(硫酸ナトリウム)による水の除去、濾過、溶媒の除去を経て、更に、ヘキサンを用いて再結晶を複数

50

回行うことで精製し、目的の生成物が得られる（特許文献1：特開2007-327085号公報）。

【0013】

この合成方法において合成溶媒に用いられるジクロロメタンは、化審法、労働安全衛生法、大気汚染防止法、水質汚濁防止法、PRT法などに規定された有害な物質であり、使用しないことが好ましい。

【0014】

また、前記の既知の合成方法では、合成量が数gというスケールでしか合成していないため、90%以上の収率を得ることができるが、数kgやそれ以上のスケールでの合成の場合、その収率の低下は顕著となる。実際、数百gのスケールの合成であっても、その収率は80%を下回り、その収率の低下が問題である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2007-327085号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、前記問題点を解決するためになされたものであり、従来の合成方法における合成溶媒であるジクロロメタンを用いることなく、更に、合成物の収率向上及び合成過程の効率化を図ることができる希土類金属抽出剤の合成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、希土類金属抽出剤であるジアルキルジグリコールアミド酸を合成する際、その原料であるジグリコール酸無水物とジアルキルアミンとを、溶媒抽出における有機相を形成する有機溶媒として、ジアルキルジグリコールアミド酸を溶解可能な無極性又は低極性溶媒を合成溶媒に用いて反応させることでジアルキルジグリコールアミド酸を得ることを見出し、この方法がジアルキルジグリコールアミド酸を合成するに際し、高収率で、かつ効率的であることを知見し、本発明をなすに至った。

30

【0018】

従って、本発明は、下記の希土類金属抽出剤の合成方法を提供する。

請求項1：

下記一般式(1)

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、互いに同一又は異種のアシル基であり、少なくとも一方は炭素数6以上の直鎖又は分岐鎖状のアシル基を示す。)

40

で表されるジアルキルジグリコールアミド酸からなる希土類金属抽出剤を合成する方法であって、前記ジアルキルジグリコールアミド酸の原料であるジグリコール酸無水物とジアルキルアミンとを、溶媒抽出における有機相を形成する有機溶媒として、ジアルキルジグリコールアミド酸を溶解可能な無極性又は低極性溶媒を合成溶媒に用い、ジグリコール酸無水物(A)とジアルキルアミン(B)とのモル比B/Aを1.0以上として反応させることを特徴とする希土類金属抽出剤の合成方法。

請求項2：

前記有機溶媒が、トルエン、キシレン、ヘキサン、イソドデカン、ケロシン及び高級アルコールから選ばれることを特徴とする請求項1記載の希土類金属抽出剤の合成方法。

50

請求項 3 :

ジアルキルジグリコールアミド酸の原料であるジグリコール酸無水物 (A) と、ジアルキルアミン (B) とのモル比  $B/A$  が、 $1.0 \leq B/A \leq 1.2$  の範囲で反応させることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の希土類金属抽出剤の合成方法。

請求項 4 :

合成溶媒を、反応後にジアルキルジグリコールアミド酸濃度  $C_0$  が  $0.1 \text{ mol/L} \leq C_0 \leq 1.5 \text{ mol/L}$  となる量使用して反応させることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の希土類金属抽出剤の合成方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明の希土類金属抽出剤の合成方法によれば、軽希土類元素の分離性に優れたジアルキルジグリコールアミド酸を有害なジクロロメタンを用いることなく、効率よく、かつ高い収率で合成できるため、工業的利用価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図 1】実施例 1 で合成した反応生成物の  $^1\text{H-NMR}$  チャートである。

【図 2】比較例 1 で合成した反応生成物の  $^1\text{H-NMR}$  チャートである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における希土類金属抽出剤は、下記一般式 (1)

【化 3】



で表されるジアルキルジグリコールアミド酸である。

【0022】

ここで、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、互いに同一又は異種のアルキル基であるが、少なくとも一方は、炭素数 6 以上、好ましくは 6~18、より好ましくは 7~12 の直鎖又は分岐鎖状のア  
ルキル基である。炭素数が 6 未満の場合、親油性が十分でないため、有機相の安定性に欠  
くことになり、水相との分相性が不良となるばかりか、抽出剤自身の水相への溶解が無視  
できなくなり、抽出剤の役割を果たすことができない。また、炭素数が過剰に大きい場合  
には、その抽出剤の製造コストが高くなるにも拘わらず、基本性能である抽出能、分離能  
そのものの向上には寄与しない。なお、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  については、親油性が確保されるもの  
であれば、一方が炭素数 6 以上であれば他方は 6 未満であってもよい。例えば、より好適  
なものとして、2 つのオクチル基 ( $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ) を導入した化合物、N, N-ジオクチル  
-3-オキサペンタン-1, 5-アミド酸：ジオクチルジグリコールアミド酸 [N, N-  
ジオクチル-3-オキサペンタン-1, 5-アミック酸：ジオクチルジグリコールアミッ  
ク酸、N, N-dioctyl-3-oxapentane-1, 5-amic acid : dioctyldiglycolamic acid (以下、DODGAA と称する  
)] が挙げられる。

【0023】

本発明のジアルキルジグリコールアミド酸の合成方法では、ジアルキルジグリコールア  
ミド酸の原料であるジグリコール酸無水物とジアルキルアミンとを、溶媒抽出における有  
機相を形成する有機溶媒として、ジアルキルジグリコールアミド酸を溶解可能な無極性又  
は低極性溶媒を合成溶媒に用いて反応させる。例えば、まず、無水ジグリコール酸を溶媒  
抽出における有機相を形成する有機溶媒中に懸濁させ、次いで、ジアルキルアミンを溶媒  
抽出における有機相を形成する有機溶媒中に溶解させて、更に両者を混合することにより  
反応させることができる。ここで、ジアルキルアミンは、前記式 (1) で示されるジアル

10

20

30

40

50

キルジグリコールアミド酸中の $R^1$ 及び $R^2$ に対応するアルキル基を有する第二級アルキルアミンを用いる。

【0024】

ここで用いる合成溶媒の溶媒抽出における有機相を形成する有機溶媒としては、ジアルキルジグリコールアミド酸を溶解可能な無極性又は低極性溶媒（例えば、比誘電率が15以下）を用い、水への溶解度が低く、適度な抽出剤の溶解度をもち、比重が軽く、更に抽出能力が向上するのに適したものが選択される。例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、イソドデカン、ケロシン及び高級アルコール（例えば、炭素原子数5～8の直鎖のアルコール）等である。これらの有機溶媒を合成溶媒に用いることで、合成溶媒の除去を行う必要がなく、そのまま、又は必要に応じて所定の溶媒抽出の有機相の金属抽出剤濃度になるように溶媒を加えることにより、溶媒抽出の有機相として用いることができる。

10

【0025】

一方、溶媒抽出における有機相を形成する有機溶媒であるジアルキルジグリコールアミド酸を溶解可能な無極性又は低極性溶媒以外の合成溶媒の場合は、原料を混合し反応させた後、合成溶媒を除去する必要がある。

【0026】

本発明において、反応させるジグリコール酸無水物（A mol）とジアルキルアミン（B mol）との比率（ $B/A$ ）は1.0以上であり、 $1.0 \leq B/A \leq 1.2$ であることが好ましく、 $1.0 \leq B/A \leq 1.1$ であることがより好ましい。ここで得られる反応生成物には、目的のジアルキルジグリコールアミド酸と共に、未反応のジアルキルアミンが含まれる。従来方法においては、未反応のジアルキルアミンを取り除くため、再結晶を複数回実施していたが、ジアルキルアミンが残留したジアルキルジグリコールアミド酸を用いて溶媒抽出を行っても、その分離性及び分相性に何ら問題はなく、良好な抽出・分離が可能である。即ち、ジアルキルアミンが、金属抽出剤や溶媒抽出の有機相に残留していても、抽出・分離における阻害要因にならないため、不純物としてそれを除去する必要はなく、合成工程の簡略化を図ることができる。更に、再結晶による反応生成物のロスも少ないことから、収率も向上する。

20

【0027】

$B/A > 1.2$ の場合、得られる反応生成物には、目的のジアルキルジグリコールアミド酸と共に、過剰の未反応ジアルキルアミンが含まれることがある。この場合は、溶媒抽出における分離性、分相性に問題は生じないため、抽出剤として用いることができるが、ジアルキルアミンを過剰に用いる意味がない。また、合成原料コストが高くなることから、効果的ではない。

30

【0028】

$B/A < 1.0$ の場合、反応生成物として目的のジアルキルジグリコールアミド酸は得られるが、ジグリコール酸無水物を過剰量にて反応させることになるため、反応生成物に未反応のジグリコール酸が残留することがある。ジグリコール酸が残留したジアルキルジグリコールアミド酸を金属抽出剤として用いて溶媒抽出を行うと、十分な分離性能が得られないばかりか、有機相、水相の界面にクラッドが発生し、白濁してしまうため、分相不良となり、正常な抽出・分離ができないことがある。これは、金属抽出剤であるジアルキルジグリコールアミド酸と共に残留したジグリコール酸が、希土類金属イオンと錯形成するため、良好な分離・抽出ができないことを示す。つまり、ジグリコール酸が抽出の阻害要因になっているためと考えられる。この場合、正常な抽出・分離ができる希土類金属抽出剤として、ジグリコール酸を含まないジアルキルジグリコールアミド酸を得るには、従来方法と同様に、未反応のジグリコール酸を除去する工程、即ち、水溶性のジグリコール酸を取り除くために合成溶媒を除去し、反応生成物を水洗することが必要となる。ただし、水洗を行うと、水への溶解度が非常に低いジグリコールアミド酸は、結晶化し、溶媒中に析出する（例えば、DODGAAの水への溶解度は、 $6.2 \times 10^{-6}$  mol/Lである）。ここで結晶化したジアルキルジグリコールアミド酸を希土類金属抽出剤として用いるためには、濾過、乾燥しなければならず、比率 $B/A$ が $1.0 \leq B/A \leq 1.2$ の場合

40

50

に比べ、多くの工程が必要となるため、効率的ではない。

【0029】

本発明の合成方法においては、合成溶媒を、反応後にジアルキルジグリコールアミド酸濃度  $C_0$  が  $0.1 \text{ mol/L} \leq C_0 \leq 1.5 \text{ mol/L}$  となる量使用して反応させることが好ましい。具体的には、例えば、合成反応によって生成するジアルキルジグリコールアミド酸の量を事前に原料の量から反応式によって化学量論量で算出し、ジアルキルジグリコールアミド酸金属抽出剤濃度  $C_0$  が  $0.1 \text{ mol/L} \leq C_0 \leq 1.5 \text{ mol/L}$ 、好ましくは  $0.2 \text{ mol/L} \leq C_0 \leq 1.0 \text{ mol/L}$  となるように合成溶媒量を調整する。これによって、溶媒抽出時において、有機相中の金属抽出剤が、実際の抽出工程において適用する所定の濃度になるように溶媒を加えるなどの濃度調整の必要がなく、そのまま溶媒抽出の有機相として用いることができる。

10

【0030】

抽出剤濃度  $C_0 < 0.1 \text{ mol/L}$  の場合、合成によりジアルキルジグリコールアミド酸は生成されるものの、実作業上の溶媒抽出において、その有機相の金属抽出剤濃度が低すぎるため、 $0.03 \text{ mol/L}$  以下の濃度の希土類水溶液しか処理できなくなってしまうおそれがある。その場合、分離設備の大規模化を招き、コスト高となる。また、実作業につり合うように、低い抽出剤濃度を高めるのは、非常に困難であり、効率的でなく、現実的ではない。

【0031】

一方、抽出剤濃度  $C_0$  を  $C_0 > 1.5 \text{ mol/L}$  とすることは、一般的な溶媒抽出法で用いられる有機溶媒に対するジアルキルジグリコールアミド酸の溶解度を考慮すると、通常は困難である。そのため、合成反応後、溶媒中に溶解できないジアルキルジグリコールアミド酸は、結晶化し、析出するおそれがある。その場合、これを溶解するには、エンターナーとなるべき溶媒や界面活性剤等を添加することで可能となるが、溶媒抽出の有機相としては、安定した操業を制御する条件がより複雑化するため効率的ではない。

20

【実施例】

【0032】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0033】

[実施例1、比較例1]

希土類金属抽出剤の合成とその抽出分離性

本発明の合成方法によってDODGAAを合成し、更に合成したDODGAAを用いて溶媒抽出法による混合希土類金属の分離性能を調べた。

30

【0034】

まず、無水ジグリコール酸  $34.8 \text{ g}$  ( $0.3 \text{ mol}$ ) を合成溶媒であるヘキサン  $400 \text{ mL}$  中に懸濁させ、別にジオクチルアミン  $72.4 \text{ g}$  ( $0.3 \text{ mol}$ ) をヘキサン  $100 \text{ mL}$  に溶解させた後、無水ジグリコール酸懸濁液を攪拌しながらジオクチルアミン溶液を滴下し、室温で攪拌しながら、無水ジグリコール酸が反応して溶液が透明になったことを確認し、反応生成物のヘキサン溶液を得た(実施例1)。

40

【0035】

一方、比較例1として、合成溶媒に、アセトンを用いた以外は、前記と同様の方法によって、反応生成物のアセトン溶液を得た。

【0036】

実施例1、比較例1で得られたそれぞれの反応生成物中の一部を取り出し、それぞれ減圧乾燥を行うことで溶媒を除去し、その後、 $^1\text{H-NMR}$  による同定を行った(図1、2)。これから、実施例1及び比較例1で得られたそれぞれの反応生成物は、DODGAAであることを確認した。

【0037】

また、抽出分離性能試験を行うため、実施例1、比較例1における反応生成物溶液中の

50

DODGAA濃度を合成原料と合成溶媒の量から算出し、それらをヘキサンで希釈することで、DODGAA濃度が0.3mol/Lの溶液を調製して有機相となる有機溶液とした。

【0038】

混合希土類金属水溶液として、濃度がPr:Nd=1:1(モル比)で、Pr+Nd=0.1mol/Lとなるように塩化プラセオジウムと塩化ネオジウムの混合水溶液を調製して水相となる水溶液とした。前記有機溶液100mLと水溶液100mLを分液漏斗に入れ、20℃で約20分間振盪し、抽出させ平衡に達した後、有機相と水相を分離した。更に、分離した有機相100mLと5N塩酸100mLを分液漏斗に入れ、20℃で約20分間振盪し、有機相に抽出された希土類元素を塩酸水溶液中に逆抽出した。水相と逆抽出した塩酸水溶液中のプラセオジウムとネオジウムの濃度をICP発光分析装置(ICP-7500:島津製作所(株)製商品名)で測定した。Nd/Pr分離係数及び分相状態の結果を表1に示す。

10

【0039】

【表1】

	合成溶媒	Nd/Pr分離係数	分相状態
実施例1	ヘキサン	2.5	分相良好
比較例1	アセトン	2.5	分相不良

20

【0040】

実施例1で得られた反応生成物の金属抽出剤としての分離性能を示すNd/Pr分離係数は良好であり、更にその分相状態も良好であった。一方、比較例1では、Nd/Pr分離係数については良好であるが、その分相状態は不良であり、溶媒抽出には不適であった。このことから、合成溶媒として溶媒抽出の有機相を構成する有機溶媒として、ジアルキルジグリコールアミド酸を溶解可能な無極性又は低極性溶媒を用いることで、溶媒を除去する必要がなく、効率的であることが明らかとなった。

【0041】

[実施例2～5、比較例2]

30

下記表2中、Aで示される量の無水ジグリコール酸をヘキサン40mL中に懸濁させ、別に下記表2中、Bで示される量のジオクチルアミンをヘキサン10mLに溶解させた後、無水ジグリコール酸懸濁液を攪拌しながらジオクチルアミン溶液を滴下させ、室温で攪拌しながら、無水ジグリコール酸が反応して溶液が透明になったことを確認し、反応生成物のヘキサン溶液を得た。用いた無水ジグリコール酸の量(Ammol)と、ジオクチルアミンの量(Bmmol)との比であるB/Aは、表2に示すとおりである。

【0042】

ここで得られたそれぞれの反応生成物のヘキサン溶液の一部を取り出し、それぞれ減圧乾燥を行うことでヘキサンを除去した後、<sup>1</sup>H-NMRによる同定を行ったところ、全てにおいて、DODGAAが検出されたが、実施例2、3及び5からは、少量のジオクチルアミン、比較例2からは、少量のジグリコール酸が確認された。

40

【0043】

また、抽出分離性能試験を行うため、前記方法における反応生成物溶液中のDODGAA濃度を合成原料と合成溶媒から算出し、それらをヘキサンで希釈することで、DODGAA濃度が0.3mol/Lの溶液を調製して有機相となる有機溶液とした。

【0044】

混合希土類金属水溶液として、濃度がPr:Nd=1:1(モル比)で、Pr+Nd=0.1mol/Lとなるように塩化プラセオジウムと塩化ネオジウムの混合水溶液を調製して水相となる水溶液とした。前記有機溶液100mLと水溶液100mLを分液漏斗に入れ、20℃で約20分間振盪し、抽出させ平衡に達した後、有機相と水相を分離した。更に

50

、分離した有機相100 mLと5 N塩酸100 mLを分液漏斗に入れ、20℃で約20分間振盪し、有機相に抽出された希土類元素を塩酸水溶液中に逆抽出した。水相と逆抽出した塩酸水溶液中のプラセオジウムとネオジウムの濃度をICP発光分析装置（ICP-7500：島津製作所（株）製商品名）で測定した。抽出剤の状態、Nd/Pr分離係数及び分相状態の結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

	A		B		B/A	抽出剤の状態	Nd/Pr分離係数	分相状態
	無水ジグリコール酸		ジオクチルアミン					
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)				
実施例2	3.5	30.2	8.4	34.8	1.15	液体	2.5	分相良好
実施例3	3.5	30.2	8.0	33.1	1.10	液体	2.5	分相良好
実施例4	3.5	30.2	7.3	30.2	1.00	液体	2.5	分相良好
実施例5	3.5	30.2	9.0	37.3	1.24	固体	2.5	分相良好
比較例2	3.9	33.6	7.3	30.2	0.90	液体	—	分相不良

10

【0046】

無水ジグリコール酸（A mmol）、ジオクチルアミン（B mmol）のモル比B/Aが $1 \leq B/A \leq 1.2$ である実施例2, 3, 4の場合、その金属抽出剤分離性能を示すNd/Pr分離係数及びその分相状態が良好であった。

【0047】

B/A > 1.2である実施例5の場合、Nd/Pr分離係数及びその分相状態は良好であるものの、反応生成物中の過剰すぎるジオクチルアミンが固化してしまい、他に比べ取扱い難くなった。一方、比較例2では、過剰である無水ジグリコール酸が抽出の阻害要因になってしまうため、分相状態は分相不良となり、Nd/Pr分離係数は測定不能であった。

20

30

【0048】

[実施例6～9]

無水ジグリコール酸46.4 g (0.4 mol)をヘキサンX mL中に懸濁させ、別にジオクチルアミン96.6 g (0.4 mol)をヘキサンY mLに溶解させた後、無水ジグリコール酸懸濁液を攪拌しながらジオクチルアミン溶液を滴下し、室温で攪拌しながら、無水ジグリコール酸が反応して溶液が透明になったことを確認し、反応生成物のヘキサン溶液を得た。反応溶媒であるヘキサン量X, Yは表3に示すとおりである。

【0049】

ここで得られた反応生成物のヘキサン溶液の一部を取り出し、減圧乾燥を行うことでヘキサンを除去した後、<sup>1</sup>H-NMRによる同定を行ったところ、全てにおいて、DODGAAが確認された。反応性生物であるDODGAAのヘキサン溶液中の濃度C<sub>0</sub>を表3に示す。

40

【0050】

ここで得られた反応生成物（DODGAA）のヘキサン溶液を有機相となる有機溶液としてそのまま用いて、抽出分離性能試験を下記のように行った。

【0051】

混合希土類金属水溶液として、濃度がPr:Nd=1:1（モル比）で、Pr+Ndが表4に示す濃度（mol/L）になるように塩化プラセオジウムと塩化ネオジウムの混合水溶液を調製して水相となる水溶液とした。前記有機溶液100 mLと水溶液100 mLを分液漏斗に入れ、20℃で約20分間振盪し、抽出させ平衡に達した後、有機相と水相を分

50

離した。更に、分離した有機相100 mLと5 N塩酸100 mLを分液漏斗に入れ、20℃で約20分間振盪し、有機相に抽出された希土類元素を塩酸水溶液中に逆抽出した。水相と逆抽出した塩酸水溶液中のプラセオジウムとネオジウムの濃度をICP発光分析装置（ICP-7500：島津製作所（株）製商品名）で測定した。抽出試験の結果として、Nd/Pr分離係数及び分相状態の結果を表4に示す。

【0052】

【表3】

	ヘキサン量 X (mL)	ヘキサン量 Y (mL)	DODGAA濃度 C <sub>0</sub> (mol/L)
実施例6	3200	800	0.1
実施例7	640	160	0.5
実施例8	320	80	1.0
実施例9	214	53	1.5

10

【0053】

【表4】

	混合希土類金属 濃度(mol/L)	Nd/Pr 分離係数	分相状態
実施例6	0.03	2.5	分相良好
実施例7	0.10	2.5	分相良好
実施例8	0.10	2.5	分相良好
実施例9	0.50	2.5	分相良好

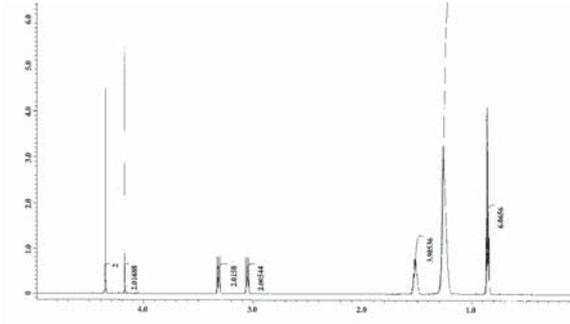
20

【0054】

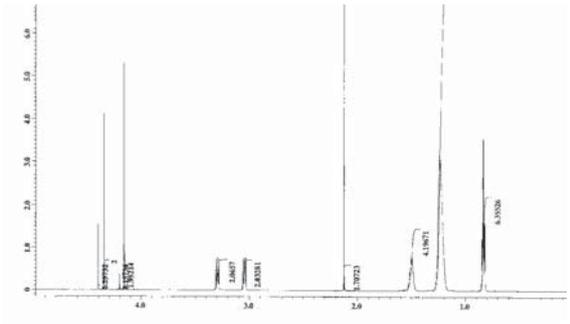
DODGAA濃度C<sub>0</sub>が0.1 mol/L ≤ C<sub>0</sub> ≤ 1.5 mol/Lである実施例6～9は高い分離係数が得られ、かつ分相が良好であった。

30

【 1】



【 2】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
 C 0 7 C 235/06 (2006.01) C 0 7 C 235/06
- (74)代理人 100124590  
 弁理士 石川 武史
- (72)発明者 榎 一晃  
 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
- (72)発明者 須ヶ原 泰人  
 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
- (72)発明者 大橋 徹也  
 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
- (72)発明者 久米 哲也  
 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
- (72)発明者 一花 征彦  
 福井県越前市北府二丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
- (72)発明者 長縄 弘親  
 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所内
- (72)発明者 下条 晃司郎  
 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所内

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 特開2007-327085 (JP, A)  
 特開昭54-046719 (JP, A)  
 特表2008-529014 (JP, A)  
 特開2001-113829 (JP, A)  
 特開平06-073045 (JP, A)  
 特開2006-069846 (JP, A)  
 PAJEWSKI, Robert et al., Pore formation in and enlargement of phospholipid liposomes by synthetic models of ceramides and sphingomyelin, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2005年, 13(1), 29-37  
 Anchor chain length alters the apparent mechanism of chloride channel function in SCMT R derivatives, Chemical Communications, 2003年, (3), 308-309

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 3/00  
 B 0 1 D 11/04  
 C 0 7 C 231/02  
 C 0 7 C 235/06  
 C 2 2 B 3/26  
 C 2 2 B 59/00  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )