

公告本

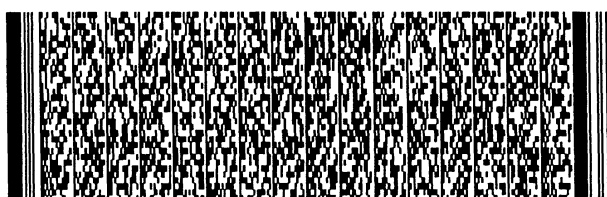
申請日期: 81.1.20	案號: 8110P876
類別: C07F 5/00	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

593325

一、 發明名稱	中文	有機金屬化合物之純化
	英文	PURIFICATION OF AN ORGANOMETALLIC COMPOUND
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 南 杭 傳 2. 約瑟夫 尼可拉斯 克里斯多夫 3. 提摩西 約翰 麥考克
	姓名 (英文)	1. NAM HUNG TRAN 2. JOSEPH NICHOLAS CHRISTOPHER 3. TIMOTHY JOHN MICHALEC
	國 籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國德州帕薩迪那市冷溪道7115號 2. 美國德州里古市象牙道3207號 3. 美國德州尼佛市教會街8102號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 荷蘭商艾克索諾貝爾公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. AKZO NOBEL N. V.
	國 籍	1. 荷蘭
	住、居所 (事務所)	1. 荷蘭亞罕市韋伯路76號
	代表人 姓名 (中文)	1. 彼得. 柯尼里斯. 夏克威克 2. 高特. 菲德
	代表人 姓名 (英文)	1. PIETER CORNELIS SCHALKWIJK 2. GUNTER FETT



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1999/05/21 60/135,376

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明之背景

現存各種敘述許多型式之用於有機金屬化合物(如三甲鋁)純化之技術之揭示，其包括以下：

日本專利公告08/12,678敘述使用冷卻管以自有機金屬化合物之熔化組合物沉澱所需之純形式有機金屬化合物。此技術處理被純化有機金屬化合物之淨組合物。

Chemical Abstracts，第106卷，84687 (1999)，敘述特別設計用於有向結晶之裝置適合有機金屬化合物之純化。

美國專利4,362,560敘述使用真空-熱分解步驟以由含鎂-砷廢料製造高純度鎂。

PCT國際專利公告WO 85/04405與WO 93/10125，英國專利2,123,423與2,201,418，及美國專利4,720,561與4,847,399，敘述有機金屬化合物及加成物形成劑之間形成加成物繼而藉熱解離。

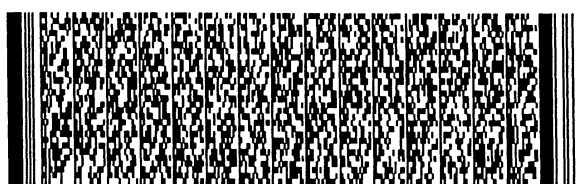
發明之概要

本發明係關於用於有機金屬化合物純化之再結晶技術，其中在冷卻條件下由含有機金屬化合物之溶劑將有機金屬化合物再結晶。

較佳具體實施例之說明

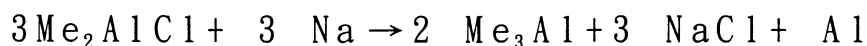
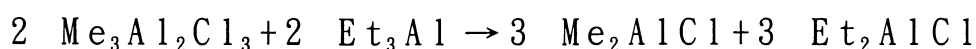
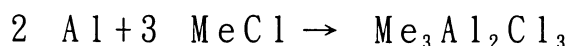
雖然特別地參考三甲鋁(TMAL)之純化而敘述，本發明亦可用於其他之有機金屬化合物，例如但不限於烷基中含1至約4個碳原子之鋁、鎂或銦之三烷基化合物。

例如，製備TMAL之常用方式為藉由分批進行以下之方程



五、發明說明 (2)

式(其中Me表示甲基及Et表示乙基):



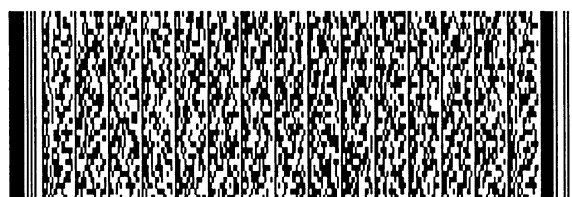
由於來自用於此方法之三乙鋁及甲基鋁-倍半氯化物試劑之雜質之存在，例如，得自以上型式之反應之TMAL產物一般含約50至約200 ppm之矽成為雜質。此雜質之最終來源為來自用於製造三乙鋁及甲基鋁-倍半氯化物之方法使用之鋁粉。

已發現可將此雜質成份之TMAL產物純化，例如，藉由將其溶於適當之烴溶劑中，如異戊烷、己烷、或庚烷，然後將生成溶液冷卻至約0 °C或更低之溫度以強迫TMAL自溶液再結晶析出。此再結晶步驟可在範圍為低真空至中壓之壓力(例如，約0 psia至約45 psia)有利地實行。有機金屬化合物(如TMAL)之溫度必須比所選擇溶劑之固化溫度高對本發明之用法為重要的。例如，由於矽雜質顯然如非結合矽烷及非錯合矽烷存在於TMAL中，這些雜質大多保留在溶劑中，例如，在TMAL已自其再結晶之後。然後藉傾析或過濾分離含雜質之液體及TMAL結晶，而且回收之TMAL結晶可以新鮮溶劑清洗。較佳為，最終步驟為熔化及蒸餾TMAL以自其去除最後殘量之溶劑。

以下之實例進一步描述本發明。

實例1

由異戊烷溶液(1次循環)經結晶自TMAL去除矽描述於此



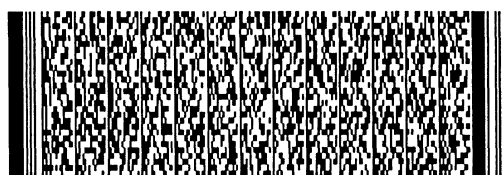
五、發明說明 (3)

實例中。在氮氣氣氛下將含約60 ppm之Si之TMAL(393克)加入1公升外套反應器。然後加入異戊烷(101克)，而且混合溶液。關閉混合器，然後經2小時將反應器冷卻至-23.5℃之溫度。在此溫度，僅TMAL結凍。然後使殘餘溶液(約100毫升)自反應器底部排出。然後將反應器加溫至室溫，並且對反應器中之TMAL取樣。樣品之ICP分析測定矽含量已降低至17.1 ppm。

實例2

由異戊烷溶液(2次循環)經結晶自TMAL去除矽示於此實例中。在氮氣氣氛下將含約60 ppm之Si之TMAL(414克)加入1公升外套反應器。然後加入異戊烷(190克)，而且混合溶液。關閉混合器，然後經2小時將反應器冷卻至-26℃之溫度。然後使殘餘溶液(約90毫升)自反應器底部排出。反應器在低溫靜置數小時，並且再度使殘餘液體(約200毫升)流出。然後將反應器加溫至室溫，並且對反應器中之TMAL取樣。將額外之異戊烷(220克)加入反應器，而且混合溶液數分鐘。然後經2小時將反應器冷卻至-28℃之溫度。然後使殘餘溶液(約200毫升)自反應器底部排出。反應器在低溫靜置數小時，並且再度使殘餘液體(約175毫升)流出。然後將反應器加溫至室溫，並且對反應器中之TMAL取樣。在第一次結晶循環後樣品之ICP分析測定矽含量已降低至10.4 ppm，而且在第二次結晶循環後進一步降低至3.4 ppm。

比較例3



五、發明說明 (4)

在此實例中，在氮氣氣氛下將含約60 ppm之Si之TMAL(97.85克)轉移至175毫升之厚壁加蓋試管中。將試管之80%沉入乾冰/丙酮浴中。在80-90%之TMAL變成結凍時，經套管去除殘留之液體(13.88克)。使TMAL熔化及取樣。試管之80%再度沉入乾冰/丙酮浴中。在80-90%之TMAL變成結凍時，經套管去除殘留之液體(8.09克)。使TMAL熔化及取樣。在第一次結晶循環後樣品之ICP分析測定矽含量僅降低至57.1 ppm，而且在第二次結晶循環後進一步降低至42.6 ppm。

比較例4

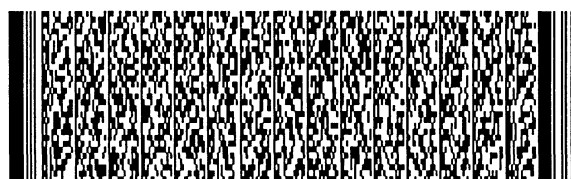
此實例描述藉蒸餾自TMAL去除矽。

將含60 ppm之Si之TMAL(1,868.2克)加入1加侖玻璃反應容器，其為亦含51英吋充填蒸餾管柱與冷凝器之蒸餾裝置之一部份。在氮氣氣氛下，在約800托耳蒸餾TMAL。使用20:1回流比以102℃至126℃之塔頂溫度取得20%之前段。然後對其餘之蒸餾將回流比設為1:1，其在126℃-127℃製造約1300克之產物(70%)。產物之ICP分析測定矽含量降低至6.3 ppm。

實例5

此實例亦描述藉蒸餾自TMAL去除矽。

在氮氣氣氛下及在室溫(25℃)使用1加侖反應容器，將己烷(992.0克)加入含60 ppm之Si之TMAL(1,308克)溶液中。在溶液混合5分鐘之後，使用乾冰丙酮浴經約2小時將反應漿液冷卻至-46.6℃。在此溫度，以液態己烷層覆蓋



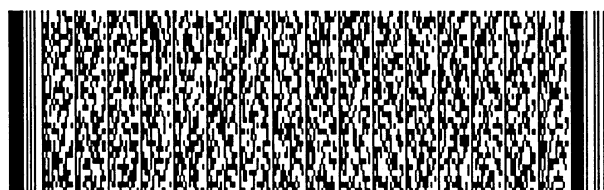
五、發明說明 (5)

含TMAL結凍塊之反應容器。自容器去除液體部份(632.9克)且丟棄。然後將反應器加溫至室溫，此時再度加入己烷(911.0克)。溶液然後如前冷卻至 -45.2°C 。再度自結凍之TMAL去除液體部份(1,443.0克)，並且將反應容器加溫至室溫，此時對TMAL取樣。結晶過程自複第3次。加入己烷(604.0克)，溶液冷卻至 -53.3°C 。自結凍之TMAL去除液體部份(586.7克)。將反應溶液中之漿液加溫至室溫，並且取樣。樣品之ICP分析顯示，在第二次及第三次結晶循環後，矽含量各已降低至13.45 ppm及1.56 ppm。在蒸餾結晶產物後，矽含量降低至0.80 ppm。

實例6

此實例亦描述使用如形成本說明書之一部份之圖式中所示之簡單1加侖結晶器自TMAL去除矽。

示於圖式中之1加侖結晶器包含：1)開放之乾冰/丙酮浴；2)將油加熱用之中央直立內管；3)通氣口；4)液體裝載口；及5)去除產物用之底閥。依照本實例，將含7 ppm之Si之及異戊烷(400毫升)之TMAL(2200克，3000毫升)轉移至結晶器中。TMAL及異戊烷藉由經底閥(5)之氮起泡而完全混合。在調溫加熱油(40°C)經內管循環時，然後以乾冰及丙酮(-79°C)充滿外部之開放外套。使TMAL自TMAL/異戊烷溶液結凍。在冷卻1小時後，自結晶器去除未結凍之TMAL/異戊烷(400 cc)。然後以新鮮異戊烷(200 cc)清洗結晶之TMAL，而且在冷卻30分鐘後去除異戊烷清洗液。清洗重複兩次。清洗後，使結晶之TMAL熔化過夜。然後將純



五、發明說明 (6)

化之TMAL(2900 cc)分餾蒸餾以去除異戊烷殘渣。蒸餾後，回收之TMAL(2470 cc)含0.6 ppm之Si。

以上之實例僅描述本發明之特定具體實施例，因此，不應視為限制之意義。尋求之保護範圍敘述於以下之申請專利範圍。

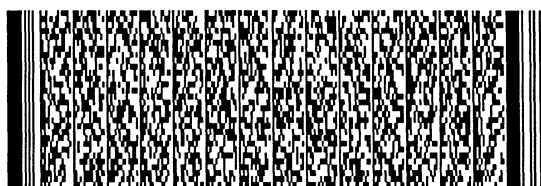


四、中文發明摘要 (發明之名稱：有機金屬化合物之純化)

以三甲鋁例示之有機金屬化合物可藉由以溶劑冷卻再結晶而純化。有機金屬化合物首先溶於溶劑中形成溶液，然後在冷卻條件下由溶劑將被純化之有機金屬化合物再結晶。

英文發明摘要 (發明之名稱：PURIFICATION OF AN ORGANOMETALLIC COMPOUND)

Organometallic compounds, as exemplified by trimethylaluminum, can be purified by recrystallization from a solvent by cooling. The organometallic compound is first dissolved in a solvent forming a solution and the purified organometallic compound is then recrystallized, under cooling conditions, from the solvent.



圖式

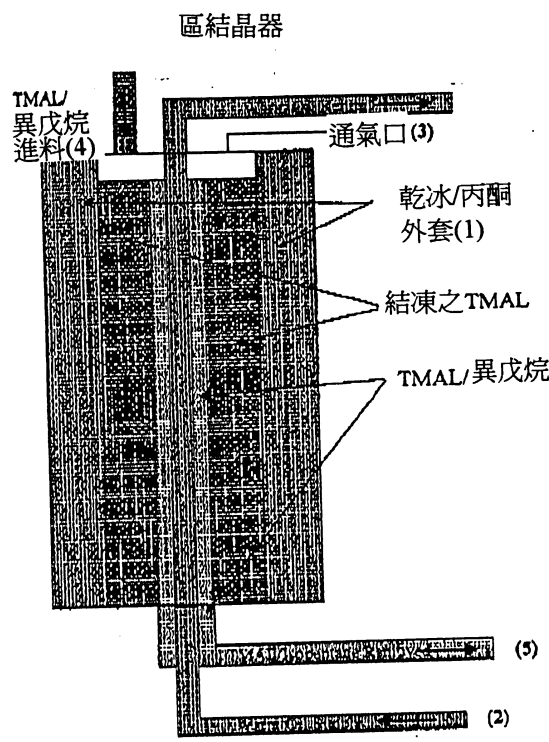


圖1

圖式簡單說明圖式簡要說明

圖為用於本發明實例6之1加侖結晶器。

圖式元件符號說明

- 1) 開放式乾冰/丙酮外套
- 2) 中央直立內管
- 3) 通氣口
- 4) 液體裝載口
- 5) 底閥



六、申請專利範圍

1. 一種純化有機金屬化合物之方法，其包含在溶劑（該溶劑之固化溫度係低於該有機金屬化合物之再結晶溫度）中冷卻鋁、鎂及／或銦之C1-4烷基有機金屬化合物之溶液至低於0℃之溫度，以造成有機金屬化合物自溶劑再結晶。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該化合物為鋁之三烷基化合物。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該化合物為三甲鋁。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該溶劑為烴溶劑。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在冷卻後，含雜質之溶劑藉傾析或過濾自結晶之純化化合物分離。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中結晶之純化化合物以新鮮溶劑清洗3次。
7. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中結晶之純化化合物以新鮮溶劑清洗然後蒸餾以進一步純化之。

