



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 402**

51 Int. Cl.:
C07C 209/84 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06790058 .9**
96 Fecha de presentación : **25.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1919853**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2008**

54 Título: **Retirada de iones metálicos de disoluciones de hidróxidos de onio y sales de onio.**

30 Prioridad: **02.09.2005 US 223247**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2011

73 Titular/es: **SACHEM, Inc.**
821 East Woodward
Austin, Texas 78704, US

72 Inventor/es: **Niinobe, Takao y**
Wilson, Wilfred Wayne

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 353 402 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 353 402 T3

DESCRIPCIÓN

Retirada de iones metálicos de disoluciones de hidróxidos de onio y sales de onio.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a la retirada de trazas de iones metálicos tales como aluminio de disoluciones de hidróxido de onio y/o sal de onio.

10 **Antecedentes**

Los hidróxidos de onio, tales como hidróxido de tetrametilamonio, se usan en procedimientos de semiconductores. Se requiere que tales hidróxidos de onio sean de pureza extremadamente alta. Por ejemplo, la especificación SEMI C46-0699 para el ion aluminio requiere que el contenido de aluminio sea menor de 10 partes por billón (ppb) en hidróxido de tetrametilamonio al 25%.

Las preocupaciones medioambientales y económicas impulsan el deseo de reciclar materiales, que incluyen materiales tales como los hidróxidos de onio usados en los procedimientos de semiconductores. Los materiales tales como los hidróxidos de onio y las sales de onio son el objeto de regulaciones medioambientales bastante estrictas. La producción de nuevos hidróxidos de onio y sales de onio es más cara que lo que lo es el reciclado de los hidróxidos de onio y sales de onio usadas. Sin embargo, el uso de materiales tales como hidróxidos de onio en el procesado de semiconductores inevitablemente contamina los hidróxidos de onio con materiales tales como aluminio y otros iones metálicos. Aunque se conoce la retirada de la mayor parte de los iones metálicos, incluyendo aluminio, hasta los niveles en el intervalo de partes por millón (ppm), ha resultado ser bastante difícil retirar metales tales como aluminio hasta niveles cercanos o por debajo de 1 ppb. Para cumplir esta especificación, ha sido generalmente necesario simplemente comenzar con nuevo material de hidróxido de onio, dado que ha sido imposible alcanzar tales bajos niveles de iones metálicos en disoluciones de hidróxido de onio recicladas. De este modo, ha sido difícil reciclar materiales tales como los hidróxidos de onio usados en el procesado de semiconductores para reutilización en el procesado de semiconductores. La retirada de metales tales como aluminio de disoluciones recicladas de hidróxido de onio o sal de onio ha sido un problema desde hace mucho tiempo, y sigue habiendo necesidad de tales métodos, si se van a reciclar satisfactoria y económicamente materiales como hidróxidos y sales de onio para su uso en las aplicaciones más exigentes, tales como en el procesado de semiconductores.

Sumario

La presente invención proporciona una solución al problema de reciclar disoluciones de hidróxido de onio alcanzando contenidos de ion metálico aceptables para la reutilización de las disoluciones recuperadas de hidróxido o sal de onio en las aplicaciones más exigentes.

Según una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para retirar iones metálicos disueltos de una disolución de hidróxido y/o sal de onio, que comprende:

proporcionar un medio de intercambio iónico ácido débil;

proporcionar una disolución que comprende iones magnesio;

formar un medio de intercambio iónico cargado con magnesio poniendo en contacto el medio de intercambio iónico con la disolución que comprende iones magnesio;

poner en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio con una disolución de hidróxido y/o sal de onio que contiene una primera cantidad de iones metálicos disueltos, en el que por lo menos una porción de los iones metálicos disueltos se retiran de la disolución de hidróxido y/o sal de onio; y

recoger la disolución de hidróxido y/o sal de onio después del contacto, en el que la disolución recogida contiene una segunda cantidad de iones metálicos disueltos más pequeña que la primera cantidad.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para reciclar una disolución de hidróxido de tetrametilamonio recuperada que contiene iones metálicos disueltos, que comprende:

proporcionar un medio de intercambio iónico ácido débil;

proporcionar una disolución que comprende iones magnesio;

formar un medio de intercambio iónico cargado con magnesio poniendo en contacto el medio de intercambio iónico con la disolución que comprende iones magnesio;

ES 2 353 402 T3

poner en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio con una disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada que contiene una primera cantidad de iones metálicos disueltos, en el que por lo menos una porción de los iones metálicos disueltos se retiran de la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio; y

5 recoger la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio, en el que la disolución recogida contiene una segunda cantidad de iones metálicos disueltos más pequeña que la primera cantidad.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para reciclar una disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada que contiene iones metálicos disueltos, que comprende:

proporcionar un medio de intercambio iónico ácido débil de carboxilato y cargar el medio de intercambio iónico en una columna;

15 proporcionar una disolución que comprende iones magnesio;

formar un medio de intercambio iónico cargado con magnesio poniendo en contacto el medio de intercambio iónico con la disolución que comprende ion magnesio, en el que la disolución que comprende iones magnesio pasa a través de la columna en una primera dirección;

20 lavar el medio de intercambio iónico poniendo en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio con una disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio sustancialmente libre de metales, en el que la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio sustancialmente libre de metales pasa a través de la columna en una segunda dirección opuesta a la primera dirección;

25 poner en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio lavado con la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada, en el que la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada pasa a través de la columna en la segunda dirección, en el que por lo menos una porción de los iones metálicos disueltos son retenidos en el medio de intercambio iónico; y

30 recoger la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio después del contacto, en el que la disolución recogida contiene una cantidad reducida de iones metálicos disueltos.

35 Según las reivindicaciones precedentes de los procedimientos de la presente invención, se pueden obtener contenidos de ion metálico menores de 1 ppb en disoluciones de hidróxido y/o sal de onio recicladas.

De este modo, la presente invención se refiere al problema de reciclar disoluciones de hidróxido y sal de onio para proporcionar disoluciones de hidróxido y sal de onio recicladas de alta pureza que contienen niveles de metales tales como aluminio en concentraciones aceptables para el uso de los materiales reciclados en usos exigentes, tales como procesado de semiconductores.

Breve descripción de los dibujos

45 La Fig. 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra las etapas de varias realizaciones de un procedimiento según la invención.

Se debe apreciar que las etapas y estructuras del procedimiento descrito aquí puede que no proporcionen un sistema completo o flujo de procedimiento para llevar a cabo un procedimiento de reciclado para disoluciones de hidróxido y/o sal de onio, tal como se usaría en una instalación de reciclado para tales materiales. La presente invención se puede practicar junto con técnicas y aparatos usados actualmente en la técnica, y solo se incluyen muchos de los comúnmente practicados materiales, aparatos y etapas del procedimiento cuando son necesarios para el entendimiento de la presente invención.

55 Descripción detallada

Como se advirtió, la presente invención se refiere a un procedimiento para purificar una disolución de sal de onio y/o hidróxido de onio, y en particular, para reducir el contenido de metal de disoluciones de hidróxido y/o sal de onio. Las disoluciones de hidróxido y/o sal de onio a las que se aplica el presente procedimiento se pueden recuperar de, por ejemplo, procesado de semiconductores y de otros procedimientos que incluyen el uso de disoluciones de hidróxido y/o sal de onio. En una realización, la presente invención es aplicable a disoluciones de hidróxido de onio. En una realización la presente invención es aplicable a disoluciones de sal de onio. En una realización, las sales de onio se pueden convertir a hidróxidos de onio, y los hidróxidos de onio se pueden purificar por procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Tales procedimientos de conversión incluyen aquellos descritos en la patente de EE.UU. No. 6.508.940 de los presentes solicitantes, así como en las comúnmente cedidas patentes de los EE.UU. Nos. 6.787.021; 6.217.743; 6.207.039; 5.968.338; 5.951.845; 5.910.237; 5.868.916; 5.853.555; y 5.833.832, a las descripciones de las cuales nos podemos referir para las enseñanzas que se relacionan con la conversión de sales de onio en hidróxidos de onio y a la purificación de los hidróxidos de onio por diversos métodos. Aunque esos

ES 2 353 402 T3

procedimientos y descripciones se refieren a la conversión y purificación de hidróxidos de onio, la presente invención principalmente se refiere a reciclar tales disoluciones de sal de onio y/o hidróxido de onio, y en particular a reducir el contenido de ion metálico de las disoluciones recicladas de sal de onio y/o hidróxido de onio a niveles aceptables para la reutilización de las disoluciones de sal de onio y/o hidróxido de onio en las industrias más exigentes, tales como la industria de semiconductores. En una realización, la presente invención es aplicable a mezclas de hidróxidos y sales de onio en una disolución, de ahí la referencia a hidróxido “y/o” sal de onio, en esta descripción.

Hidróxidos de onio y sales de onio orgánicos

En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio puede comprender una sal de onio orgánica y/o hidróxido de onio orgánico. Los hidróxidos y sales de onio orgánicos apropiados para la presente invención incluyen hidróxidos de onio orgánicos tales como hidróxidos de amonio cuaternario, hidróxidos de fosfonio cuaternario, hidróxidos de sulfonio terciario, hidróxidos de sulfoxonio terciario e hidróxidos de imidazolio, y las correspondientes sales. Aquí, cualquier referencia a “hidróxido y/o sal de onio” se refiere a uno o ambos hidróxido de onio orgánico y/o sal de onio orgánica, a menos que clara y específicamente se limite a uno o el otro.

En la siguiente descripción de hidróxidos de onio y sales de onio ejemplares, las realizaciones específicas mostradas a continuación son los hidróxidos. Se debe entender que en la siguiente descripción, a menos que se limite específicamente a hidróxidos de onio, están incluidas las correspondientes sales de onio. Los de experiencia media en la técnica entenderán que la sal de onio se puede determinar basado en la descripción relacionada con los hidróxidos de onio, con los ajustes apropiados para la carga del anión que forma la sal de onio. Esto es, cuando la sal se forma de un ion de onio (catión) de una sola carga y un anión de una sola carga, tal como un haluro, habrá un solo ion onio por cada anión, y cuando la sal se forma de un anión de onio de una sola carga y un anión doblemente cargado, tal como un sulfato, SO_4^- , habrá dos iones de onio por cada anión doblemente cargado.

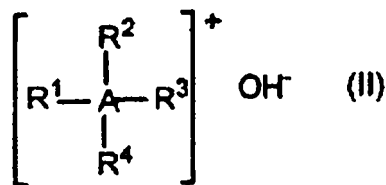
Los aniones apropiados para las sales de onio incluyen aniones de ácidos comunes. Tales aniones incluyen, por ejemplo, un ion haluro, un anión sulfato, hidrogenosulfato o alquilsulfato, un anión carboxilato, un anión nitrato, un anión carbonato, bicarbonato o alquilcarbonato, un anión fosfato, hidrogenofosfato o dihidrogenofosfato, un anión sulfonato, un anión alquilsulfonato. Lo más a menudo el anión será un haluro, y más a menudo, cloruro. De este modo, en una realización, en las siguientes estructuras, el grupo OH puede ser reemplazado por un grupo “X”, en el que la X representa el anión, y “x” puede ser un valor no entero, tal como 1/2 o 1/3. En otra realización, el número de restos onio se puede seleccionar para equilibrar un número entero de grupos “X” según se necesite para obtener una sal neutra equilibrada.

En una realización, los hidróxidos de onio generalmente pueden estar caracterizados por la fórmula I:



En la que A es un grupo onio y x es un número entero igual a la valencia de A. Los ejemplos de grupos onio incluyen grupos amonio, grupos fosfonio, sulfonio, sulfoxonio y grupos imidazolio. Como se advirtió anteriormente, un anión apropiado puede ser el sustituto del hidróxido para formar la correspondiente sal de onio.

En una realización, los hidróxidos y sales de amonio cuaternario y los hidróxidos y sales de fosfonio cuaternario pueden estar caracterizados por la fórmula II:



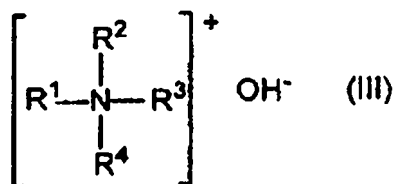
en la que A es un átomo de nitrógeno o fósforo, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno independientemente grupos alquilo que contienen de 1 a 20, o de 1 a 10 átomos de carbono, grupos hidroxialquilo o alcoxialquilo que contienen de 2 a 20 o de 2 a 10 átomos de carbono, grupos arilo o grupos hidroxiarilo substituidos o sin substituir que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo, o R^1 y R^2 o R^3 junto con A pueden formar un grupo heterocíclico con tal de que si el grupo heterocíclico contiene un grupo $\text{C}=\text{A}$, R^3 es el segundo enlace. Como se advirtió anteriormente, en el caso de las sales de onio, el grupo OH^- se reemplaza con un anión apropiado.

Los grupos alquilo R^1 a R^4 pueden ser lineales o ramificados, y los ejemplos específicos de grupos alquilo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isoctilo, nonilo, decilo, isodecilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, hexadecilo y octadecilo. R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden

ES 2 353 402 T3

ser también grupos hidroxialquilo que contienen de 2 a 5 átomos de carbono tales como hidroxietilo y los diferentes isómeros de hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo. En una realización, R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente grupos alquilo y/o hidroxialquilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de grupos alquilo incluyen etoxietilo, butoximetilo, butoxibutilo. Los ejemplos de varios grupos arilo e hidroxiarilo incluyen fenilo, bencilo y grupos equivalentes en los que los anillos benceno han sido substituidos con uno o más grupos hidroxilo. Los grupos arilo o hidroxiarilo pueden estar substituidos con, por ejemplo, grupos alquilo de C₁-C₂₀. Lo más a menudo, de R¹ a R⁴ son alquilo inferior, tal como metilo: Como se advirtió anteriormente, un anión apropiado puede substituir al hidróxido para formar la sal de onio correspondiente.

En una realización, los hidróxidos y sales de amonio cuaternario que se pueden tratar según el procedimiento de la presente invención se pueden representar por la Fórmula III:

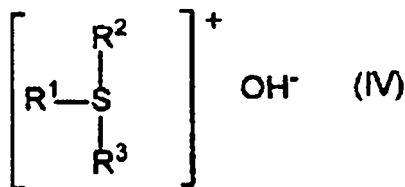


en la que R¹, R², R³, R⁴ e y son como se define en la Fórmula II. En una realización R¹-R⁴ son grupos alquilo y/o hidroxialquilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono. De este modo, en una realización, el hidróxido y/o sal de amonio comprende un hidróxido de tetraalquilamonio. Los ejemplos específicos de hidróxidos de amonio incluyen hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), hidróxido de tetraetilamonio (TEAH), hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de tetra-n-octilamonio, hidróxido de metiltrietilamonio, hidróxido de dietildimetilamonio, hidróxido de metilpropilamonio, hidróxido de metiltributilamonio, hidróxido de cetiltrimetilamonio, hidróxido de trimetilhidroxietilamonio, hidróxido de trimetilmetoxietilamonio, hidróxido de dimetildihidroxietilamonio, hidróxido de metiltrihidroxietilamonio, hidróxido de feniltrietilamonio, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de benciltrietilamonio, hidróxido de dimetilpirolidinio, hidróxido de dimetilpiperidinio, hidróxido de diisopropilimidazolinio, hidróxido de N-alquilpiridinio. En una realización, los hidróxidos de amonio cuaternario usados según esta invención son TMAH y TEAH. Como se advirtió anteriormente, cualquier anión apropiado puede substituir al hidróxido para formar la correspondiente sal de amonio.

Los ejemplos de hidróxidos y sales de fosfonio cuaternario representativos de la Fórmula III en la que A=P que se pueden emplear según la presente invención incluyen hidróxido de tetrametilfosfonio, hidróxido de tetraetilfosfonio, hidróxido de tetrapropilfosfonio, hidróxido de tetrabutilfosfonio, hidróxido de trimetilhidroxietilfosfonio, hidróxido de dimetildihidroxietilfosfonio, hidróxido de metiltrihidroxietilfosfonio, hidróxido de feniltrimetilfosfonio, hidróxido de feniltrietilfosfonio e hidróxido de benciltrimetilfosfonio.

Como se advirtió anteriormente, un anión apropiado puede substituir al hidróxido para formar la correspondiente sal de fosfonio.

En otra realización, los hidróxidos y sales de sulfonio terciario que se pueden emplear según la presente invención se pueden representar por la fórmula IV:



en la que R¹, R² y R³ son como se define en la fórmula II.

Los ejemplos de compuestos de sulfonio terciario representados por la Fórmula IV incluyen hidróxido de trimetilsulfonio, hidróxido de trietilsulfonio, hidróxido de tripropilsulfonio. Como se advirtió anteriormente, un anión apropiado puede substituir al hidróxido para formar la correspondiente sal de sulfonio.

ES 2 353 402 T3

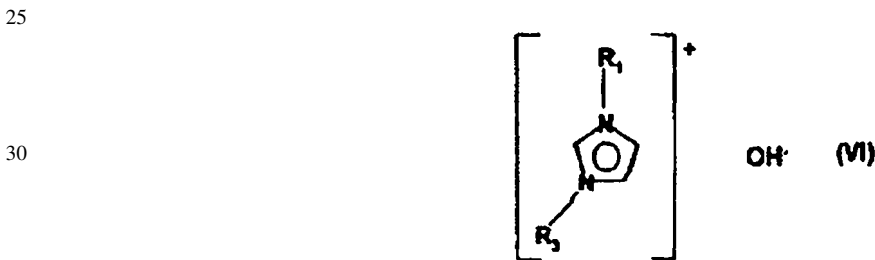
En otra realización, los hidróxidos y sales de sulfoxonio terciario que se pueden emplear según la presente invención se pueden representar por la fórmula V:



15 en la que R¹, R² y R³ son como se define en la Fórmula II.

Los ejemplos de hidróxidos de sulfoxonio terciario representados por la Fórmula V incluyen hidróxido de trimetil-sulfoxonio, hidróxido de trietilsulfoxonio, hidróxido de tripropilsulfoxonio. Como se advirtió anteriormente, un anión apropiado puede substituir al hidróxido para formar la correspondiente sal de sulfoxonio.

20 En otra realización, los hidróxidos de imidazolio que se pueden emplear según la presente invención se pueden representar por la fórmula VI:



35 en la que R¹ y R² son como se define en la Fórmula II. Como se advirtió anteriormente, un anión apropiado puede substituir al hidróxido para formar la correspondiente sal de imidazolio.

40 Los hidróxidos de onio y las sales de onio están comercialmente disponibles. Adicionalmente, los hidróxidos de onio se pueden preparar a partir de las correspondientes sales de onio tales como los correspondiente haluros, carbonatos, formiatos, sulfatos de onio y similares. Se describen varios métodos de preparación en las patentes de EE.UU. 4.917.781 (Sharifian *et al.*) y 5.286.354 (Bard *et al.*). No hay límite particular de cómo se obtiene o prepara el hidróxido o sal de onio.

45 En una realización, el hidróxido de onio orgánico comprende uno o más de hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de metiltrifenilamonio, hidróxido de feniltrimetilamonio, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de metiltrietanolamonio, hidróxido de tetrabutylfosfonio, hidróxido de metiltrifenilfosfonio, hidróxido de trihexiltetradecilfosfonio, hidróxido de tributiltetradecilfosfonio, [(CH₃)₃NCH₂CH(OH)CH₂N(CH₃)₃]²⁺[OH⁻]₂, hidróxido de 1-butil-3-metilimidazolio, hidróxido de trimetilsulfonio, hidróxido de trimetilsulfoxonio, hidróxido de trimetil(2,3-dihidroxipropil)amonio, [(C₆H₅)CH₂N(CH₃)₂CH₂CH(OH)CH₂N(CH₃)₂CH₂CH(OH)CH₂N(CH₃)₂CH₂(C₆H₅)]⁴⁺[OH⁻]₄, y [(CH₃)₃NCH₂CH(OH)CH₂OH]⁺[OH⁻], y dihidróxido de hexametonio. En una realización, el hidróxido de onio es hidróxido de benciltrimetilamonio. Como se advirtió anteriormente, un anión apropiado puede substituir al hidróxido para formar la correspondiente sal de onio.

50 La concentración de hidróxido y/o sal de onio en las disoluciones de la presente invención puede variar hasta 25% en peso o en algunos casos, más alta, de la composición reciclada. En una realización, la concentración de hidróxido y/o sal de onio está en un intervalo de alrededor de 10% en peso a 20% en peso, y en otra realización, la concentración de hidróxido y/o sal de onio está en un intervalo de 12% en peso a 17% en peso, todas las concentraciones basadas en el peso total de la composición reciclada.

65 Resina de intercambio iónico ácido débil

Las resinas de intercambio iónico ácido débil apropiadas están comercialmente disponibles. La presente invención no está limitada a ninguna resina de intercambio iónico ácido débil en particular. En general, las resinas de intercambio

ES 2 353 402 T3

iónico ácido débil son resinas del tipo carboxilato, en las que los sitios “activos” son grupos carboxilo. Los experimentos sugieren que, en general, las resinas de intercambio iónico ácido fuerte, tales como las resinas de ácido sulfónico, pueden no ser apropiadas para su uso en la presente invención.

5 En una realización, la resina de intercambio iónico ácido débil es un polímero de ácido acrílico o ácido alquilacrílico, tal como ácido metacrílico o etacrílico. Muchas resinas de intercambio iónico ácido débil comercialmente disponibles comprenden poli(ácido acrílico) o poli(ácido metacrílico) o una de sus combinaciones, y están reticuladas con divinilbenceno.

10 El medio de intercambio iónico ácido débil comercialmente disponible incluye, por ejemplo, LEWATIT® CNP 80 WS o CNP/LF, resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas basadas en acrílico disponibles de Bayer AG o Sybron Chemicals, Inc.; PUROLITE® C-104E, un medio de intercambio iónico débilmente ácido disponible de The Puralite Company; DIAION® WK10, WK11, WK100, WT01S, que son medios de intercambio catiónico débilmente ácidos basados en poli(ácido metacrílico), y WK40, que es un medio de intercambio catiónico débilmente ácido basado en poli(ácido acrílico), disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; y DOWEX® MAC-3, un medio de intercambio catiónico débil de poli(ácido acrílico) disponible de The Dow Chemical Co.; y AMBERLITE™ IRC76, resina de intercambio catiónico ácido débil disponible de Rohm and Haas. Los precedentes son ejemplos de medios de intercambio iónico ácido débil posiblemente apropiados que se pueden usar según la presente invención, y no se pretende que limiten el alcance de la invención. Medios de intercambio iónico adicionales se pueden seleccionar apropiadamente por los de experiencia media en la técnica.

Fuente de ion magnesio

En una realización, la fuente de ion magnesio es cualquier sal de magnesio o hidróxido de magnesio, y en una realización, es $Mg(OH)_2$, hidróxido de magnesio. En otra realización, la fuente de iones magnesio es MgO , óxido de magnesio, que cuando se disuelve en agua forma hidróxido de magnesio. El hidróxido de magnesio, óxido de magnesio y otros compuestos de magnesio están ya comercialmente disponibles.

Columna de intercambio iónico

30 En una realización, el intercambio iónico se lleva a cabo en una columna, en la que el medio de intercambio iónico ácido débil se carga en una columna apropiada, como es bien sabido en la técnica. En una realización, la columna está verticalmente orientada para permitir el paso de por lo menos algunos materiales líquidos a través de la columna por gravedad. Como se entenderá por los de experiencia media en la técnica, se puede usar también una bomba en una columna de flujo descendente o ascendente, por ejemplo, para incrementar el caudal que se obtendría solo por gravedad, o por otros motivos. También se entenderá, si la columna está orientada verticalmente, para obtener flujo en contracorriente, es decir, para tener flujo ascendente de líquido a través de la columna, se puede usar una bomba u otros medios. Tales otros medios pueden incluir, por ejemplo, un depósito de material líquido mantenido en una posición por encima de la columna, de modo que se pueda usar la gravedad como fuerza impulsora para el flujo contracorriente del material líquido hacia arriba de la columna. Se puede usar cualquier medio de transferencia de líquido apropiado conocido en la técnica.

En una realización, la columna está formada de un material relativamente inerte o químicamente no reactivo. De este modo en una realización, la columna se puede fabricar de un vidrio o en otra realización de un polímero fluorado. Los polímeros fluorados tienen excelente resistencia a varios disolventes y se pueden usar productos químicos, incluyendo disolventes orgánicos y bases fuertes. Los ejemplos incluyen Teflon®, Avatel®, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), fluorotermoplástico THV (Dyneon, St. Paul Minn.), Hostafion TF 5035 (Dyneon), etilenopropileno fluorado (FEP), politetrafluoroetileno (PTFE) y polímero de perfluoroalcoxi (PFA), entre otros. Se puede seleccionar cualquier material apropiado para uso como columna.

50 Como se reconocerá, no es necesario que la columna esté orientada en ninguna dirección u orientación particular. La columna puede ser vertical, horizontal, en espiral o dispuesta de cualquier modo apropiado, con tal de que se pueda cargar con el medio de intercambio iónico y de que se puedan hacer pasar a través de ella los líquidos apropiados.

Procedimiento para la retirada de iones metálicos tales como aluminio

En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para retirar iones metálicos disueltos de una disolución de hidróxido y/o sal de onio que contiene iones metálicos no deseados. Refiriéndonos a la Fig. 1, en una realización, el procedimiento para retirar iones metálicos disueltos de una disolución de hidróxido y/o sal de onio según la presente invención, incluye etapas de:

proporcionar un medio de intercambio iónico ácido débil (Fig. 1, etapa S101);

proporcionar una disolución que comprende iones magnesio (Fig. 1, etapa S102);

65 formar un medio de intercambio iónico cargado con magnesio poniendo en contacto el medio de intercambio iónico con la disolución que contiene iones magnesio (Fig. 1, etapa S103);

ES 2 353 402 T3

poner en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio con una disolución de hidróxido y/o sal de onio que contiene iones metálicos disueltos, en el que por lo menos una porción de los iones metálicos disueltos se retiran de la disolución de hidróxido y/o sal de onio (Fig. 1, etapa S104) por este contacto; y

5 recoger la disolución de hidróxido y/o sal de onio después del contacto (Fig. 1, etapa S105).

En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio que está en contacto con el medio de intercambio iónico cargado con magnesio contiene una primera cantidad de iones metálicos disueltos. En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio recogida después del contacto contiene una segunda cantidad de iones metálicos disueltos, y la segunda cantidad es menor que la primera cantidad. En una realización, la segunda cantidad es menor de 10 ppb, y en otra realización, la segunda cantidad es menor de 1 ppb, y en otra realización más, la segunda cantidad no es detectable.

15 En una realización, el medio de intercambio iónico ácido débil se carga sobre una columna (Fig. 1, etapa S106). Como se advirtió, la orientación, forma y configuración de la columna no está limitada. En una realización, la carga de los iones magnesio en la columna es sustancialmente estequiométrica, por lo que sustancialmente todos los sitios ácidos débiles en el medio de intercambio iónico están ocupados por iones magnesio.

20 En una realización, después de que se cargan los iones magnesio en el medio de intercambio iónico, se lava el medio de intercambio iónico cargado con magnesio con una disolución libre de metal de hidróxido y/o sal de onio, haciendo pasar la disolución libre de metal a través o sobre el medio de intercambio iónico cargado con magnesio (Fig. 1, etapa S107). Este lavado retiraría cualquier ion magnesio en exceso (no ligados al medio de intercambio iónico) o partículas de hidróxido de magnesio sin disolver y acondicionaría la columna para la disolución de hidróxido y/o sal de onio que se va a tratar subsecuentemente. De este modo, en una realización, el procedimiento incluye adicionalmente hacer pasar una disolución de hidróxido y/o sal de onio sustancialmente libre de iones metálicos sobre el medio de intercambio iónico después de la etapa de hacer pasar la disolución que comprende iones magnesio a través del medio de intercambio iónico y previamente a la etapa de hacer pasar la disolución de hidróxido y/o sal de onio a través del medio de intercambio iónico. En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio sustancialmente libre de metal contiene 1 parte por billón o menos de ión metálico. En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio sustancialmente libre de metal contiene 0,1 parte por billón o menos de ión metálico. En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio sustancialmente libre de metal contiene una cantidad de ion metálico que no es detectable por análisis químico estándar. En una realización, la concentración de onio de la disolución de hidróxido y/o sal de onio sustancialmente libre de metal es aproximadamente la misma concentración de onio que en la disolución de hidróxido y/o sal de onio que se va a tratar en el procedimiento de la presente invención.

Además, si se desea, el medio de intercambio iónico se puede lavar con otras disoluciones según se determine por el operador, y este lavado adicional se puede llevar a cabo una cualquiera o más de (a) una o ambas previa o subsecuentemente a la carga del medio de intercambio iónico con iones magnesio (Fig. 1, etapa S103); (b) una o ambas previa o subsecuentemente al lavado del medio de intercambio iónico con disolución libre de metal (Fig. 1, etapa S107); o (c) una o ambas previa o subsecuentemente al paso de la disolución de hidróxido y/o sal de onio que contiene iones metálicos disueltos a través del medio de intercambio iónico (Fig. 1, etapa S104).

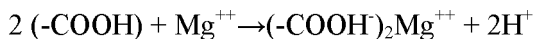
Como se advirtió anteriormente, los iones magnesio se pueden proporcionar de varias fuentes, dos de las cuales son MgO y $Mg(OH)_2$. En una realización, la etapa de proporcionar una disolución que comprende iones magnesio comprende disolver el MgO y/o $Mg(OH)_2$ en agua. En una realización, la disolución de ion magnesio está en la forma de una suspensión, debido a la relativamente baja solubilidad del ion magnesio en agua.

En una realización, la disolución de ion magnesio se hace circular a través del medio de intercambio iónico en una dirección contracorriente, esto es, en una dirección sustancialmente opuesta a aquella en la que se hará pasar la disolución de hidróxido y/o sal de onio que contiene iones metálicos disueltos a través del medio de intercambio iónico. En una realización, los iones magnesio se proporcionan haciendo pasar una disolución que comprende los iones magnesio a través del medio de intercambio iónico en una primera dirección y la disolución de hidróxido y/o sal de onio se hace pasar a través del medio de intercambio iónico en una segunda dirección opuesta a la primera dirección. En una realización en la que el medio de intercambio iónico se carga en una columna, los iones magnesio se proporcionan haciendo pasar una disolución que comprende los iones magnesio a través de la columna en una primera dirección y la disolución de hidróxido y/o sal de onio se hace pasar a través de la columna en una segunda dirección opuesta a la primera dirección. Aunque, sin estar vinculados a la teoría, el procedimiento contracorriente para cargar los iones magnesio en el medio de intercambio iónico puede evitar cargar óxido o hidróxido de magnesio en partículas en la columna, dado que el paso subsecuente de otros líquidos, por ejemplo, la disolución de hidróxido y/o sal de onio, a través del medio de intercambio iónico retiraría cualquier óxido o hidróxido de magnesio en partículas en el extremo efluente del medio de intercambio iónico.

Como se advirtió anteriormente, en una realización, el medio de intercambio iónico usado según la presente invención es una resina de intercambio iónico ácido débil. Como se sabe en la técnica y se discutió anteriormente, en general, las resinas de intercambio iónico ácido débil incluyen grupos carboxilo, $-COOH$, como resto de intercambio iónico activo. Un medio de intercambio iónico dado contiene una cierta cantidad de tales grupos carboxilo por unidad de peso o de volumen. A estos grupos carboxilo se les puede denominar sitios ácidos disponibles, para intercambio iónico.

ES 2 353 402 T3

En una realización, una cantidad de iones magnesio cargados en el medio de intercambio iónico es sustancialmente estequiométrica con los sitios ácidos disponibles en el medio de intercambio iónico. Esto es, en una realización, en sustancialmente todos los grupos -COOH, el ion H⁺ ha sido reemplazado con un ion magnesio. Más correctamente, como se reconocerá, dado que un ion magnesio lleva dos cargas positivas (Mg⁺⁺), los iones H⁺ en dos grupos -COOH vecinos son reemplazados por un ion magnesio. De este modo, la reacción de intercambio se escribiría:



10 y, cuando el Mg⁺⁺ se proporcionó como Mg(OH)₂, los dos iones H⁺ se combinarían con los 2 grupos OH⁻ para formar 2 moléculas de agua, H₂O. De este modo, la reacción de intercambio global para preparar el medio de intercambio iónico para uso en la presente invención se escribiría:



Se advierte que, incluso si se usa MgO como fuente de iones magnesio, cuando esta se mezcla con agua, se convertirá sustancialmente en hidróxido de magnesio, Mg(OH)₂, de modo que la misma reacción de intercambio tendría lugar al cargar el ion magnesio en el medio de intercambio iónico.

En una realización, los iones metálicos que se van a retirar incluyen aluminio. En una realización, los iones metálicos que se van a retirar incluyen aluminio, hierro y cinc, y aleaciones o mezclas de cualquiera de dos o más de estos. En otra realización, los iones metálicos que se van a retirar incluyen aluminio, bario, bismuto, boro, cadmio, calcio, cerio, 25 cobre, germanio, hafnio, hierro, lantano, plomo, níquel, niobio, escandio, silicio, estroncio, titanio, tungsteno, ytrio, cinc, circonio, y aleaciones y mezclas de cualquiera de dos o más de ellos. En una realización, los iones metálicos que se van a retirar incluyen cualquiera de los metales comúnmente usados en procesos y dispositivos de semiconductores.

El mecanismo exacto por el que el medio de intercambio iónico cargado con magnesio retira los iones metálicos de la disolución de hidróxido y/o sal de onio reciclada no es totalmente conocido. Aunque, sin estar vinculados a la teoría, se cree que no es un simple procedimiento de intercambio iónico, porque los iones magnesio no se desprenden sustancialmente del medio de intercambio iónico a la disolución de hidróxido y/o sal de onio que se está purificando (si así fuera, la disolución de hidróxido y/o sal de onio resultante aún contendría iones no deseados). Aunque, sin estar vinculados a la teoría, se cree que en una realización, los iones metálicos disueltos en la disolución de hidróxido y/o 35 sal de onio forman un complejo con los iones magnesio en el medio de intercambio iónico a medida que la disolución de hidróxido y/o sal de onio se hace pasar a través del medio de intercambio iónico según la presente invención.

Como se discutió en la sección de antecedentes, los procedimientos estándar previamente conocidos para reciclar disoluciones de hidróxido y/o sal de onio no han sido capaces de alcanzar la pureza deseada; y en particular no han sido capaces de alcanzar la retirada deseada de iones metálicos. En algunos casos, las disoluciones de hidróxido y/o 40 sal de onio recicladas contienen metales en exceso de 100 partes por millón (ppm). En algunos casos se han alcanzado niveles más bajos. De este modo, en una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio que se va a tratar en el procedimiento de la presente invención contiene de 0,1 a 100 partes por millón de iones metálicos previamente a hacer pasar la disolución a través del medio de intercambio iónico. En otra realización, la disolución de hidróxido y/o 45 sal de onio que se va a tratar en el procedimiento de la presente invención contiene de 1 a 10 ppm de iones metálicos previamente al tratamiento. En otras realizaciones, el contenido de metal puede ser más bajo o más alto. De este modo, por ejemplo, la disolución de hidróxido y/o sal de onio que se va a tratar puede contener una cantidad mayor que la permitida por las especificaciones requeridas para el contenido metálico, por ejemplo, mayor de 1 ppb de aluminio. Se advierte que, en algunas realizaciones, es más eficiente emplear otros procedimientos de reciclado estándar para 50 retirar la mayor parte de iones metálicos previamente al uso del procedimiento de la presente invención para retirar los iones metálicos para llegar a los bajos niveles obtenibles aquí. En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio que se va a tratar en el presente procedimiento se pretrata para retirar iones metálicos y partículas que contienen metal hasta un contenido en el intervalo de 0,1 a 100 ppm.

Como se advirtió, en una realización, la presente invención puede alcanzar una reducción sustancial del contenido de iones metálicos de las disoluciones de hidróxido y/o sal de onio objetivo. De este modo, en una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio recogida en el procedimiento de la presente invención comprende 1 parte por billón o menos de iones metálicos. En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio recogida comprende 0,1 partes por billón o menos de iones metálicos. En una realización, no son detectables iones metálicos por técnicas 60 analíticas estándar actualmente disponibles en la disolución de hidróxido y/o sal de onio recogida del procedimiento de la presente invención.

En una realización la disolución de hidróxido y/o sal de onio que se va a tratar por el presente procedimiento no contiene partículas suspendidas, en particular, partículas suspendidas de materiales que contienen metal. De este modo, en una realización, la presente invención no es para el propósito de retirar partículas suspendidas, por ejemplo, turbidez debida a partículas finas de óxidos de metal u otros compuestos metálicos. En una realización, la presente invención puede retirar tal turbidez, pero es principalmente para el propósito de retirar iones metálicos disueltos hasta por debajo de los niveles indicados.

ES 2 353 402 T3

En una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio comprende hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) o sal de TMA, y en una realización, la disolución de hidróxido y/o sal de onio consiste esencialmente en hidróxido y/o una sal de tetrametilamonio; es decir, en tal realización, el hidróxido y/o sal de onio en la disolución de hidróxido y/o sal de onio es hidróxido y/o sal de tetrametilamonio, aunque la disolución de hidróxido y/o sal de onio puede comprender otros ingredientes. En este momento, se usa mucho TMAH en la industria de semiconductores como revelador resistente (resist developer) y como mordiente alcalino.

De este modo, en una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para reciclar una disolución de TMAH recuperada que contiene iones metálicos disueltos, que comprende:

proporcionar un medio de intercambio iónico ácido débil;

proporcionar una disolución que comprende iones magnesio;

formar un medio de intercambio iónico cargado con magnesio poniendo en contacto el medio de intercambio iónico con la disolución que comprende iones magnesio;

poner en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio con una disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada que contiene una primera cantidad de iones metálicos disueltos, en el que por lo menos una porción de los iones metálicos disueltos se retiran de la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio; y

recoger una disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio, en el que la disolución recogida contiene una segunda cantidad de iones metálicos disueltos más pequeña que la primera cantidad. Como se describe, en esta realización, el hidróxido y/o sal de onio reciclado es una disolución de sal de TMAH o TMA. La disolución de sal de TMAH o TMA inicialmente proporcionada para procesar contiene una primera cantidad de iones metálicos disueltos y, como resultado del procedimiento de esta realización, la primera cantidad se reduce a una segunda, más baja cantidad, y en una realización, la segunda cantidad es suficientemente baja para satisfacer las especificaciones de la industria de semiconductores para el contenido de metal disuelto.

En una realización, el medio de intercambio iónico se carga en una columna y en la etapa de formación la disolución que comprende iones magnesio se hace pasar a través de la columna en una primera dirección y en el contacto la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada se hace pasar a través de la columna en una segunda dirección opuesta a la primera dirección.

En una realización, la columna se lava haciendo pasar una disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio sustancialmente libre de metal sobre el medio de intercambio iónico después de que el medio de intercambio iónico se ha puesto en contacto con la disolución que comprende iones magnesio y previamente al contacto con la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada.

En otra realización, el procedimiento para reciclar una disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio que contiene iones metálicos disueltos incluye:

proporcionar un medio de intercambio iónico ácido débil de carboxilato y cargar el medio de intercambio iónico en una columna;

proporcionar una disolución que comprende iones magnesio;

formar un medio de intercambio iónico cargado con magnesio poniendo en contacto el medio de intercambio iónico con la disolución que comprende iones magnesio, en el que la disolución que comprende iones magnesio pasa a través de la columna en una primera dirección;

lavar el medio de intercambio iónico poniendo en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio con una disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio sustancialmente libre de metal, en el que la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio sustancialmente libre de metal pasa a través de la columna en una segunda dirección opuesta a la primera dirección;

poner en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio lavado con la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada, en el que la disolución de sal y/o hidróxido de tetrametilamonio recuperada pasa a través de la columna en la segunda dirección, en el que por lo menos una porción de los iones metálicos disueltos son retenidos en el medio de intercambio iónico; y

recoger la disolución de sal y/o hidróxido de tetrametilamonio después del contacto, en el que la disolución recogida contiene una cantidad reducida de iones metálicos disueltos. Como se describe, en esta realización, el hidróxido y/o sal de onio reciclado es una disolución de sal de TMAH o TMA. La disolución de sal de TMAH o TMA inicialmente proporcionada para el proceso contiene una primera cantidad de iones metálicos disueltos y, como resultado del procedimiento de esta realización, la primera cantidad se reduce a una segunda, más baja cantidad, y en una realización, la segunda cantidad más baja es suficientemente baja para satisfacer las especificaciones de la industria de semiconductores para el contenido de metal disuelto.

ES 2 353 402 T3

Como se discutió anteriormente, en algunas realizaciones, la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recuperada contiene de 0,1 a 100 partes por millón de metal previamente al tratamiento, y en algunas realizaciones, la disolución de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio recogida comprende 1 parte por billón o menos de iones metálicos, y en algunas realizaciones, menos de 0,1 ppb de iones metálicos.

Procedimiento ejemplar

El siguiente es un procedimiento ejemplar para llevar a cabo una realización de la presente invención, y se proporciona con propósitos ejemplares no limitantes.

Resina: CNP-80 Bayer AG
Columna columna de PFA, verticalmente orientada
Diámetro: 2,5 cm
Altura de lecho: 50 cm
Volumen de lecho: 245 cm³

Hidróxido de magnesio:

Se añaden 32 g de Mg(OH)₂ a 2 litros de agua y se mezclan con agitador magnético, formando una suspensión de hidróxido de magnesio. La suspensión se hace circular a través de un filtro a la columna con un caudal ascendente a 30-50 ml/min hasta que la suspensión se vuelve transparente.

Lavado de TMAH puro:

A continuación de la deposición de hidróxido de magnesio en la columna, se hacen pasar 500 ml de una disolución al 15% de TMAH puro libre de metal a través de la columna en una dirección de flujo ascendente a 2 ml/min para lavar la columna y acondicionarla para el TMAH reciclado que se va a tratar.

Ejemplos de retirada de metal

Se tratan cantidades alícuotas de varias disoluciones diferentes de TMAH recuperado (reciclado) haciendo pasar cada una a través de una columna de intercambio iónico ácido débil, preparada como anteriormente, con un caudal de alrededor de 135 ml/hora (alrededor de 2 ml/min), que es alrededor de 0,5 SV (volumen específico de la columna) por hora. Se preparan dos columnas como se describe anteriormente. La misma columna se usó para todas las muestras mostradas en cada uno de los dos conjuntos de resultados a continuación en las Tablas 1 y 2, sin regeneración entre muestras sucesivas en cada conjunto respectivo.

Resultados

La Tabla 1 muestra, para una primera columna configurada como se describe anteriormente, la identificación de la muestra, el volumen de cada muestra introducida en la columna, el volumen total acumulado en cada conjunto de muestras pasadas a través de la columna, el análisis de TMAH, las concentraciones de metal antes y después de pasar a través de la columna. Como es claramente evidente, el método de la presente invención retira eficientemente metales de las disoluciones de TMAH recuperado o reciclado, para proporcionar un TMAH purificado utilizable en, por ejemplo, el procesado de semiconductores, sustancialmente equivalente a TMAH nuevo, puro, libre de metal.

La Tabla 2 muestra, para una segunda columna configurada como se describe anteriormente, la identificación de la muestra, el volumen de cada muestra introducida en la columna, el volumen total acumulado en cada conjunto de muestras pasadas a través de la columna, el análisis de TMAH, las concentraciones de metal antes y después de pasar a través de la columna. Como es claramente evidente, el método de la presente invención retira eficientemente metales de las disoluciones de TMAH recuperado o reciclado, para proporcionar un TMAH purificado utilizable en, por ejemplo, el procesado de semiconductores, sustancialmente equivalente a TMAH nuevo, puro, libre de metal.

Tabla 1

Muestra	Volumen, ml		TMAH % en peso	Concentración inicial de metal, ppb				Concentración de metal post-tratamiento, ppb			
	Muestra	Acumulativo		Al	Fe	Zn	Na	Al	Fe	Zn	Na
FW 2P	732	732	15,12	50	-	50	2	1,9			
FW 3P+FW 4P	2200	2932	15,38	90	250	50	8	<0,5	2,8		
			15,67	200	350	80	14				
FW 5P	1300	4232	15,01	150	230	100	18	<0,5	2		
FW 6P	1000	5232	14,33	340	190	80	9	<0,5	2,4		
FW 7P	1000	6232	15,49	90	170	170	5	0,9	6,3		
FW 7P+NW 1P	865	7097	15,49	90	170	10	4	0,3	0,8		
			10,27	2400	160	170	5				
NW 2P	916	8012	14,08	>3500	150	50	200	0,5	2,7		
YW 1P	550	8563	11,38	180	220	90	29	0,8	11		
FW 3P	1000	9563	15,38	90	350	50	2	0,3	0,6		
FR 10P	1039	10602	14,9	1400	150	160	12	0,5	3,3		
FR 4P	805,5	11407,5	14,75	400	80	80	1	0,4	0,2		
FR 2P	230	11637,5	16,32	630	170	100	17	0,7	2,2		
S2R 1P	650	12287,5	12,6	>3900	540	270	67	<0,5	0,6	>11	67
S2R 3P	1166	13453,5	11	>6400	570	1000	20	0,7			

Tabla 2

Muestra	Volumen, ml		TMAH % en peso	Concentración inicial de metal, ppb			Concentración de metal post-tratamiento, ppb			
	Muestra	Acumulativo		Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn	Na
MPR P1	550	550	12,43	500	70	10	0,9	1,4	0,3	29
MPR P2	872	1422	13,33	>330	73	3,8	0,8	73	3,8	1,2
MPR P3	970	2392	14,54	2000	60	20	<0,5*	<0,5*	3	4
MPR P4	1055	3447	13,25	>3000	52	9	<0,5*	<0,5*	2	3
MPR P5	1570	5017	15,14	4400	57	53	<0,5*	<0,5*	18-32	3-4
MPR P6	1190	6307	15,08	830	100	50	<0,5*	<0,5*	50	3
SCR 3-3	1000	7207	20,99	40	260	30	0,2	2,7		

* “<0,5*” refleja que las muestras se diluyeron para el análisis, de modo que el límite de detección es más alto.

ES 2 353 402 T3

Ejemplos comparativos

Se proporcionan los siguientes ejemplos comparativos para demostrar la eficacia de los medios de intercambio iónico ácido débil distintos de los medios de intercambio iónico ácido fuerte o los medios de intercambio iónico de quelato.

Resina de intercambio catiónico ácido fuerte

Resina DIAION® SK1B Mitsubishi
Columna columna de PFA, verticalmente orientada
Diámetro: 2 cm
Altura de lecho: 40 cm
Volumen de lecho: 125,7 cm³

Hidróxido de magnesio:

Se cargaron 400 ml de MgSO₄·7 H₂O al 5% en agua en la columna a SV=2, que es equivalente a 250 ml/hora. Después de lavar con una disolución de TMAH puro al 15% libre de metal como se describió anteriormente, se cargó una disolución de TMAH al 15% que contiene 10 ppm de aluminio en la columna a SV=1. Se obtienen los siguientes resultados:

Fracción	Volumen	Al, ppm
1	275 ml	5
2	275 ml	6
3	275 ml	7
4	275 ml	5
5	275 ml	7

(Adviértase que la concentración de Al es en ppm, no ppb)

Resina de quelato

Resina: AMBERLITE® IRC747 Rohm & Haas
Columna: columna de PFA, verticalmente orientada
Diámetro: 2 cm

Preparación:

Se mezcla una disolución/suspensión de 500 ml de agua que contiene 10 g de Mg(OH)₂ con 65 ml de la resina IRC747, y se mezcla en un evaporador rotatorio hasta que la turbidez de la suspensión/disolución se vuelve casi transparente. La suspensión/disolución y la resina combinadas se cargan en la columna y se lava con una disolución de TMAH puro al 15% libre de metal como se describe anteriormente.

ES 2 353 402 T3

Se carga una disolución que contiene TMAH al 15% y 1000 ppb (1 ppm) de aluminio en la columna a SV=1. Se obtienen los siguientes resultados:

	Fracción	Volumen	Al, ppb
5	1	252 ml	220
	2	270 ml	350
10	3	250 ml	240
	4	275 ml	300
	5	155 ml	900
15	6	270 ml	730
	7	175 ml	560
	8	250 ml	60
20	9	97 ml	160
	10	152 ml	330
25	11	190 ml	490

Resina de intercambio iónico ácido débil (según la presente invención)

30	Resina:	CNP-80	Bayer AG
	Columna	columna de PFA, verticalmente orientada	
		Diámetro: 2,2 cm	
35		Volumen de lecho: alrededor de 74 cm ³	

Preparación:

40 Se cargaron 74 ml de la resina en la columna. Se hace pasar una suspensión/disolución de 1000 ml de agua que contiene 14 g de Mg(OH)₂ a través de la columna hasta que la turbidez de la suspensión/disolución se vuelve casi transparente. La suspensión/disolución y la resina combinadas se lavan con una disolución de TMAH puro al 15% libre de metal como se describe anteriormente.

45 Se cargan once litros de una disolución que contiene TMAH al 15% y 1000 ppb (1 ppm) de aluminio en la columna a SV=1. La concentración de aluminio del efluente es menor de 10 ppb para los 11 litros.

50 Se hacen pasar unos 10 litros adicionales de disolución de TMAH al 18,5% recuperada que contiene 520 ppb de aluminio a través de la columna a SV=1. La concentración de aluminio del efluente es menor de 2 ppb para los 10 litros.

Regeneración del medio

55 En una realización, el medio de intercambio iónico ácido débil se regenera según se necesite. En una realización, “según se necesite” se determina por el punto de “saturación” de los iones metálicos, esto es, cuando la disolución de hidróxido y/o sal de onio tratada obtenida como efluente de la columna comienza a mostrar un incremento en el contenido de ion metálico, se ha llegado al punto de saturación y se regenera la columna. En otras realizaciones, se determina el momento en el que regenera el medio de intercambio iónico ácido débil basado en otros criterios determinados por el operario, tal como por el cálculo de la cantidad total de metal teóricamente depositada en la columna por tratamientos repetidos de disoluciones de hidróxido y/o sal de onio que tienen cargas conocidas o estimadas de iones metálicos disueltos para ser retirados.

65 En una realización, el medio de intercambio iónico ácido débil se regenera por tratamiento con una disolución ácida apropiada. La disolución ácida regenera la columna retirando iones metálicos, incluyendo los iones magnesio usados para preparar inicialmente la columna. En una realización, el medio de intercambio iónico ácido débil se regenera por tratamiento con una disolución de uno o más de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido sulfónico,

ES 2 353 402 T3

ácido fosfórico o ácido nítrico. En una realización, el ácido es ácido clorhídrico. En una realización, la concentración de ácido varía de 1 a 10 por ciento en volumen, y en otra realización de 3 a 5 por ciento en volumen. La cantidad de ácido usada para regenerar la columna, en una realización, varía de 1,5 a 4 veces el contenido de ácido débil equivalente calculado de la columna, y en una realización, de 1,5 a 2 veces el contenido de ácido débil equivalente calculado de la columna. Esto es, la cantidad de ácido usado se determina basado en el número calculado de grupos ácido débil basado en el tipo y cantidad de resina empaquetada en la columna. Para la regeneración, la disolución de ácido usada para la regeneración se puede hacer pasar a través de la columna a caudales de $SV=4$ o $SV=5$. Se pueden usar caudales más altos o más bajos, aunque se puede reducir la eficiencia de la regeneración.

10 En una realización, el medio de intercambio iónico ácido débil se desecha simplemente subsecuentemente a su uso según la presente invención. En otra realización, el medio de intercambio iónico ácido débil se regenera subsecuentemente a su uso según la presente invención, pero después de la regeneración se usa para otras aplicaciones menos exigentes que las que se describen en la presente invención.

15 Aunque la invención se ha explicado con relación a algunas de sus realizaciones ejemplares, se debe entender que serán evidentes varias de sus modificaciones para los expertos en la técnica al leer la memoria descriptiva. Por lo tanto, se debe entender que la invención descrita aquí se pretende que abarque tales modificaciones ya que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para retirar iones metálicos disueltos de una disolución de hidróxido y/o sal de onio, que comprende:
- proporcionar un medio de intercambio iónico ácido débil;
- proporcionar una disolución que comprende iones magnesio;
- 10 formar un medio de intercambio iónico cargado con magnesio poniendo en contacto el medio de intercambio iónico con la disolución que comprende iones magnesio;
- poner en contacto el medio de intercambio iónico cargado con magnesio con una disolución de hidróxido y/o sal de onio que contiene una primera cantidad de iones metálicos disueltos, en el que por lo menos una porción de los 15 iones metálicos disueltos se retiran de la disolución de hidróxido y/o sal de onio; y
- recoger la disolución de hidróxido y/o sal de onio después del contacto, en el que la disolución recogida contiene una segunda cantidad de iones metálicos disueltos más pequeña que la primera cantidad.
- 20
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente cargar el medio de intercambio iónico en una columna.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de proporcionar una disolución que comprende iones magnesio comprende disolver MgO y/o Mg(OH)₂ en agua.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una cantidad de iones magnesio cargada en el medio de intercambio iónico es sustancialmente estequiométrica con los sitios ácidos disponibles en el medio de intercambio 30 iónico.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución de hidróxido y/o sal de onio comprende de 0,1 a 100 partes por millón de iones metálicos previamente al contacto del medio de intercambio iónico cargado con magnesio con la disolución de hidróxido y/o sal de onio.
- 35 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución de hidróxido y/o sal de onio comprende 1 parte por billón o menos de iones metálicos.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución de hidróxido y/o sal de onio comprende un hidróxido y/o sal de amonio.
- 40 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el hidróxido y/o sal de amonio comprende hidróxido y/o sal de tetraalquilamonio.
- 45 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que los grupos alquilo comprenden grupos metilo.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el medio de intercambio iónico se carga en una columna y en la formación la disolución que comprende iones magnesio se hace pasar a través de la columna en una primera dirección y en la puesta en contacto la disolución de hidróxido y/o sal de onio se hace pasar a través de la columna en una segunda dirección opuesta a la primera dirección.
- 50 11. El procedimiento de la reivindicación 10, que comprende adicionalmente hacer pasar una disolución de hidróxido y/o sal de onio sustancialmente libre de metal por el medio de intercambio iónico después de que la disolución que comprende iones magnesio se ha pasado a través del medio de intercambio iónico y previamente al contacto con la disolución de hidróxido y/o sal de onio.
- 55 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el hidróxido y/o sal de onio sustancialmente libre de metal contiene 1 parte por billón o menos de metal.
- 60 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el medio de intercambio iónico es un medio de intercambio iónico ácido débil que comprende grupos carboxilato como restos activos de intercambio iónico.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ion metálico incluye aluminio, hierro y cinc, y aleaciones o mezclas de dos o más cualquiera de estos.
- 65 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ion metálico incluye aluminio, bario, bismuto, boro, cadmio, calcio, cerio, cobre, germanio, hafnio, hierro, lantano, plomo, níquel, niobio, escandio, silicio, estroncio, titanio, tungsteno, itrio, cinc, circonio, y aleaciones y mezclas de dos o más cualquiera de estos.

ES 2 353 402 T3

16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la disolución de hidróxido y/o sal de onio comprende hidróxido de tetrametilamonio y/o una de sus sales.

5 17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el hidróxido de tetrametilamonio y/o una de sus sales se ha recuperado de otros procedimientos que incluyen el uso de disoluciones de hidróxido y/o sal de tetrametilamonio.

18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que la disolución se recicla para su reutilización.

10 19. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que la disolución se recicla para su reutilización en el otro procedimiento.

15 20. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina de intercambio iónico es un medio de intercambio iónico ácido débil de carboxilato, en el que en la formación la disolución que comprende iones magnesio pasa a través de la columna en una primera dirección, en una etapa de lavado previa a la etapa de contacto, una disolución de hidróxido de tetrametilamonio y/o sal de tetrametilamonio sustancialmente libre de metal pasa a través de la columna en una segunda dirección opuesta a la primera dirección, y en el que en la etapa de contacto una disolución de hidróxido de tetrametilamonio y/o sal de tetrametilamonio recuperada pasa a través de la columna en la segunda dirección.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

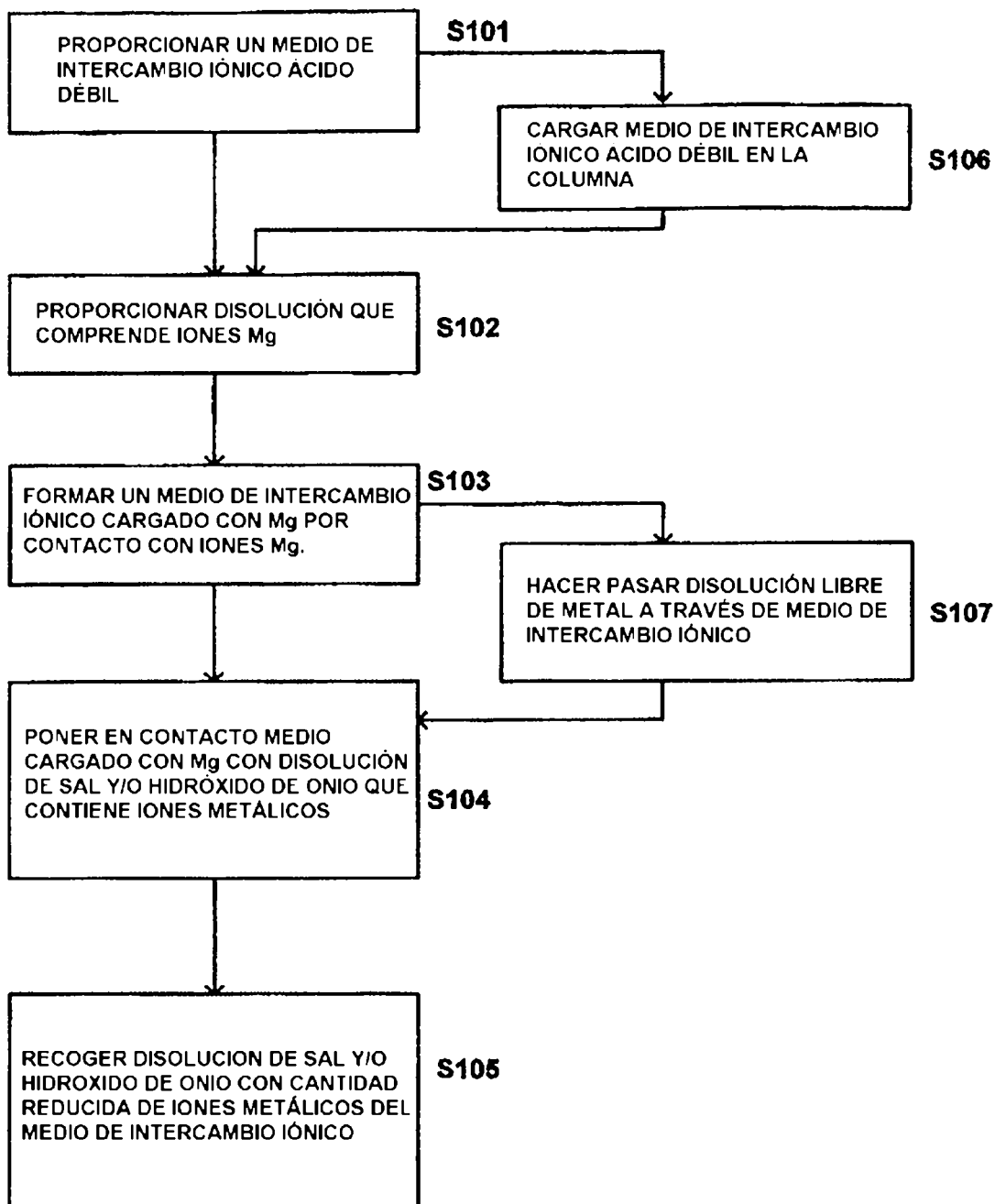


Fig. 1