



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108367286 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680074619.4

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(22)申请日 2016.12.16

代理人 徐舒

(30)优先权数据

2015-256088 2015.12.28 JP

(51)Int.Cl.

B01J 41/07(2017.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.19

B01J 39/05(2017.01)

B01J 39/07(2017.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/067180 2016.12.16

B01J 39/18(2017.01)

B01J 41/12(2017.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/116759 EN 2017.07.06

B01J 47/04(2006.01)

C07C 67/56(2006.01)

C07C 69/14(2006.01)

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 大場薰 高野贤治 饭田正则

阿部真之介 益户孝 岸崎治

石桥亮 山下右祐

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

用于可水解有机溶剂的纯化方法

(57)摘要

描述用于通过离子交换树脂从可水解有机溶剂中除去离子污染物的方法。在这类方法中使用具有阳离子交换树脂和弱碱阴离子交换树脂的离子交换树脂混合床。

1. 一种用于从可水解有机溶剂中除去离子污染物的方法,所述方法包含使所述可水解有机溶剂与包含阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的离子交换树脂混合床接触,其中所述阴离子交换树脂选自弱碱阴离子交换树脂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述弱碱阴离子交换树脂具有叔胺基团。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阳离子交换树脂和所述阴离子交换树脂中的水含量分别为5重量%或更少。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阳离子交换树脂和所述阴离子交换树脂中的Na、K、Ca、Al、Fe、Ni、Zn、Cu、Cr和Sn的含量基于所述阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的干重为5ppm或更少。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述离子交换树脂混合床包含10ppb或更少的通过以下方法测量的低分子有机化合物的可浸出物质:

用50床体积/小时的超纯水流洗涤所述离子交换树脂2小时,分析与洗涤的离子交换树脂接触前后水的总有机碳值,然后通过从在与所述离子交换树脂接触前的所述水的总有机碳值中减去在与所述离子交换树脂接触后的所述水的总有机碳值来计算所述水的所述总有机碳值的差值。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可水解有机溶剂为具有酯键的化合物。

7. 一种具有通过根据权利要求6所述的方法获得的酯键的化合物,其中Na、K、Ca、Al、Fe、Ni、Zn、Cu、Cr和Sn的浓度分别为0.1ppb或更少。

8. 一种用于从可水解有机溶剂中除去离子污染物的方法,包含以下步骤:

(a) 制备包含阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的离子交换树脂混合床,其中所述阴离子交换树脂为弱碱阴离子交换树脂,和

(b) 使可水解有机溶剂与所述离子交换树脂混合床接触。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述步骤(b)通过使所述可水解有机溶剂在填充有所述离子交换树脂混合床的柱中流动来进行,并且所述可水解有机溶剂的流动速度为1至100床体积/小时。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述方法具有步骤(c),干燥所述阳离子交换树脂和所述阴离子交换树脂,直至水含量变为5重量%或更少,并且所述步骤(c)在所述步骤(a)前进行。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述步骤(c)通过在减压条件下在60至120℃的烘箱中干燥所述阴离子交换树脂和所述阳离子交换树脂1至48小时进行。

用于可水解有机溶剂的纯化方法

技术领域

[0001] 本发明一般涉及用于从可水解有机溶剂中除去污染物的方法。具体地说,本发明涉及用于通过离子交换树脂从可水解有机溶剂中除去金属和非金属离子污染物而基本上没有水解反应的方法。

背景技术

[0002] 对于许多工业目的,如对于制造药物和电子材料,需要不含离子污染物的纯溶剂。特别地,对于半导体制作工艺需要具有相当低水平的金属离子污染物的有机溶剂,因为金属离子的污染对半导体器件的性能产生负面影响。一些可水解有机溶剂可用于半导体制作工艺。举例来说,丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)通常用于半导体制作工艺中的光刻工艺。因此,当在半导体制作工艺中使用可水解有机溶剂时,将期望这类溶剂具有相当低水平的金属离子污染物。

[0003] 离子交换树脂已被用于通过从水中除去离子污染物来纯化水。近来,这类离子交换技术已被应用于在制造电子材料中使用的有机溶剂的纯化中。然而,由于极性的差异,认为离子污染物在有机溶剂中的行为与其在水中的行为不同,使得用于使用离子交换树脂纯化水的技术通常并不预期适合直接用于有机溶剂的纯化。

[0004] 已经公开用于从有机溶剂中除去金属离子的先前方法。美国专利号7,329,354公开用于通过离子交换树脂纯化有机溶剂的系统。JP5,096,907B公开用于通过弱阴离子交换树脂或其中阴离子交换树脂中的OH基被封端并且失活的阴离子交换树脂从酯中除去阴离子杂质的方法。美国专利号6,123,850公开用于基于具有相当高含量(50-60%)的二乙烯基苯的聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物通过阳离子交换树脂纯化几乎无水的有机液体的方法。美国专利号5,518,628公开用于使用离子交换树脂混合床从有机溶液中除去离子污染物的方法,其中离子交换树脂混合床的强碱阴离子交换树脂被弱有机酸的铵盐改性。

[0005] 然而,这些方法不足以除去离子污染物和/或引起水解反应,使得获得的有机溶剂不适用于需要相当高水平的纯度的应用。因此,期望用于从可水解有机溶剂中除去高水平离子污染物的方法。

发明内容

[0006] 本发明提供用于从可水解有机溶剂中除去具有相当高水平的离子污染物而没有水解反应的方法。所述方法使用包含阳离子交换树脂和弱碱阴离子交换树脂的离子交换树脂混合床。在离子交换树脂混合床中使用弱碱阴离子交换树脂时,可避免可水解有机溶剂的水解反应,而不降低离子交换树脂混合床的离子交换能力。

[0007] 因此,本发明的一个方面涉及用于从可水解有机溶剂中除去离子污染物的方法,其包含使可水解有机溶剂与包含阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的离子交换树脂混合床接触,其中阴离子交换树脂选自弱碱阴离子交换树脂。优选地,弱碱阴离子交换树脂具有叔胺基团。

[0008] 本发明的另一方面涉及具有通过本文所述的任何方法获得的酯键的化合物,其中Na、K、Ca、Al、Fe、Ni、Zn、Cu、Cr和Sn的浓度分别为0.1ppb或更少。

[0009] 在另一方面,本发明涉及用于从可水解有机溶剂中除去离子污染物的方法,其包含以下步骤:(a)制备包含阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的离子交换树脂混合床,其中阴离子交换树脂为弱碱阴离子交换树脂,和(b)使可水解有机溶剂与离子交换树脂混合床接触。

[0010] 这些和其它实施例更详细地描述于具体实施方式中。

具体实施方式

[0011] 如本说明书通篇所用,除非上下文另有明确说明,否则下面给出的缩写具有以下含义:g=克;mg=毫克;L=升;mL=毫升;ppm=百万分率;ppb=十亿分率;m=米;mm=毫米;cm=厘米;min.=分钟;s=秒;hr.=小时;°C=度C=摄氏度;vol%=体积百分比;wt%=重量百分比。

[0012] 本发明的方法通常适用于可水解有机溶剂。如本文所用,“可水解有机溶剂”意指包括可在有或没有催化剂的情况下通过水分解为酸和碱组分的化合物的溶剂。可水解有机溶剂包括但不限于酯、酰胺、碳酸酯及其混合物。酯的实例包括丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯和 γ -丁内酯。酰胺的实例包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、N-(2-羟乙基)丙酰胺和 γ -丁内酰胺。碳酸酯的实例包括碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯。

[0013] 本发明的方法使用离子交换树脂混合床。离子交换树脂混合床是指阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的混合物。在离子交换树脂混合床中使用的阳离子交换树脂通常具有氢离子作为抗衡阳离子以中和官能团的负电荷。在离子交换树脂混合床中使用的阴离子交换树脂为弱碱阴离子交换树脂。

[0014] 如在本技术领域已知的,存在两种类型的阴离子交换树脂,即强碱阴离子交换树脂和弱碱阴离子交换树脂。强碱阴离子交换树脂在基础树脂珠的表面上具有三甲基铵基(称为I型)或二甲基乙醇铵基(II型)。在本说明书中,那些基团被称为“(一种或多种)强碱基团”。这类强碱基团具有抗衡阴离子(例如羟基离子(OH⁻))以中和基团的正电荷。

[0015] 本发明人发现在离子交换树脂混合床中使用弱碱阴离子交换树脂来纯化可水解有机溶剂而没有不期望的水解反应的技术方法。

[0016] 弱碱阴离子交换树脂可在基础树脂珠的表面上具有伯胺、仲胺或叔胺(通常为二甲胺)基团。如本文所用,这类基团被称为“(一种或多种)弱碱基团”。当待纯化的溶剂与阳离子交换树脂接触时,氢离子照常释放,并且释放的氢离子与弱碱基团内的氮原子的未共享电子对结合。然后,由于电荷中性要求,将阴离子杂质键合到弱碱基团。因此,通过这种纯化工艺不产生不期望的成分如水。

[0017] 离子交换树脂混合床还包含阳离子交换树脂。在本发明的各种实施例中,强阳离子交换树脂和弱阳离子交换树脂两者都可用于离子交换树脂混合床。强阳离子交换树脂包括具有强酸(例如磺酸)基团的阳离子交换树脂。弱阳离子交换树脂包括具有弱酸羧酸基团、弱酸磷酸基团和/或弱酸酚基团的阳离子交换树脂。

[0018] 在一些实施例中,离子交换树脂混合床中的阳离子交换树脂与阴离子交换树脂的比率以离子交换基团的当量比计通常为1:9至9:1。优选地,比率为2:8至8:2。

[0019] 有时阳离子交换树脂和/或阴离子交换树脂含有源自其制造工艺的金属杂质。这类金属杂质可从树脂中析出,并且在处理的溶剂中引起金属离子污染。不希望受任何具体理论束缚,本发明人认为这类金属杂质与离子交换树脂中含有的低分子量有机化合物结合作为树脂的副反应产物或未反应产物。这类金属有机化合物配合物更容易溶解于有机溶剂中,使得有机化合物将金属杂质带入有机溶剂中。因此,本发明人认为,期望使离子交换树脂中低分子量有机化合物的金属杂质和/或可浸出物质的量降至最小,以降低待处理溶剂中离子污染的可能性。

[0020] 在离子交换树脂中含有的金属杂质可包括Na、K、Ca、Al、Fe、Ni、Zn、Cu、Sn和Cr。为了防止来自离子交换树脂的金属离子污染,基于离子交换树脂的干重,在本发明的一些实施例中使用的离子交换树脂中的这些金属杂质的含量分别优选为5ppm或更少。更优选地,基于离子交换树脂的干重,这些金属离子的含量为3ppm或更少。在树脂样品灰化(即焚烧离子交换树脂,将剩余的灰分溶解到盐酸水溶液中,并且然后通过ICP-MS分析金属离子的浓度)后,可用ICP-MS分析金属的含量。

[0021] 在离子交换树脂中包括的低分子有机化合物的可浸出物质的含量可通过以下方法评价。首先,将超纯水以50床体积/小时连续流入离子交换树脂柱中,然后在流动两小时后测量入口超纯水和出口超纯水的总有机碳(TOC)值。然后,差值或 Δ TOC值从两个TOC值来计算。 Δ TOC值通过从出口TOC值中减去入口TOC值来计算。在本发明的一些实施例中,通过上述方法测量的 Δ TOC值优选为10ppb或更少。更优选地, Δ TOC值为5ppb或更少。可使用本领域技术人员已知的技术通过市售TOC分析仪分析TOC。

[0022] 阳离子交换树脂和阴离子交换树脂最初含有水(在与水平衡的条件下被水溶胀)。在本发明的一些实施例中,在使用前,阳离子交换树脂和阴离子交换树脂中的水含量分别(即,对于每种树脂)降低至5wt%或更少。更优选地,阳离子交换树脂和阴离子交换树脂中的水含量在每种树脂中均为3wt%或更少。为了降低水含量,阳离子交换树脂和阴离子交换树脂可在与可水解有机溶剂接触之前干燥。可使用本领域技术人员已知的技术来选择用于干燥离子交换树脂的干燥设备和如温度、时间和压力的条件。举例来说,离子交换树脂可在减压条件下在60至120°C的烘箱中加热1至48小时。水含量可通过比较在105°C下加热15小时前后的离子交换树脂的重量来计算。

[0023] 当使可水解有机溶剂与离子交换树脂混合床接触时,可使用任何已知的用于使液体与离子交换树脂接触的方法。举例来说,离子交换树脂混合床可填充在柱中,并且溶剂可通过离子交换树脂混合床从柱的顶部倒出。溶剂的流速可为1至100床体积/小时,优选为1至50床体积/小时。如本文所用,“BV”意指床体积,并且是指与相同量的离子交换树脂的水合湿混床接触的液体的量。举例来说,如果使用120ml离子交换树脂的水合湿混床,那么1床体积表示120ml可水解有机溶剂与离子交换树脂混合床接触。‘床体积/小时’通过流速(毫升/小时)除以床体积(mL)来计算。

[0024] 在各种实施例中,在可水解有机溶剂与离子交换树脂混合床接触期间的温度可为0至100°C,优选10至60°C,更优选20至40°C。

[0025] 获得的可水解有机溶剂包括相当低水平的金属和非金属离子污染物。污染物可包

括Na、K、Ca、Al、Fe、Ni、Zn、Cu、Sn和Cr。在各种实施例中,这些污染物的浓度可分别为0.1ppb或更少。因此,使用本发明的方法获得的可水解有机溶剂可用于需要相当高水平的纯溶剂的应用中,如用于制造药物和电子材料,并且特别是用于半导体制作工艺中。

[0026] 现在将在以下实例中详细地描述本发明的一些实施例。

[0027] 实例

[0028] 比较例1:强阳离子交换树脂DOWEX™MONOSPHERE™650C UPW(H)和强阴离子交换树脂AMBERJET™UP4000的混合床。

[0029] 水合湿阳离子树脂MS650C UPW和水合湿阴离子树脂UP4000以39:61的重量比混合为1:1的化学计量比。将120mL混合树脂装入Teflon柱中。由于DOWANOL™PMA溶剂(丙二醇单甲醚乙酸酯,PGMEA)与水不相容,所以DOWANOL™PM溶剂(丙二醇单甲醚,PGME)冲洗首先进行3天(以15毫升/分钟流动6小时/天,流动在夜间停止),以用PGME置换水并且除去有机可浸出物。证实树脂收缩停止并且床体积变得稳定在113mL。然后DOWANOL™PMA溶剂以15毫升/分钟流动8小时,然后流动停止一晚,以用DOWANOL™PMA溶剂置换DOWANOL™PM溶剂。树脂床体积变得稳定在89mL。然后,以各种流速(12床体积/小时、6床体积/小时和1.5床体积/小时)进行采样。

[0030] 比较例2:弱阳离子交换树脂DOWEX™MAC-3

[0031] 将一百二十(120)mL(88g)湿弱阳离子树脂MAC-3装入Teflon柱中。首先,DOWANOL™PM溶剂冲洗进行一天(以32毫升/分钟流动6小时)。发现树脂体积膨胀到150mL。然后DOWANOL™PMA溶剂以32毫升/分钟流动2小时,并且流动停止一晚。DOWANOL™PMA溶剂流动在第二天以16毫升/分钟重新开始并且保持7小时。证实树脂体积收缩在100mL处停止。然后流动停止一晚。在接下来的几天里,DOWANOL™PMA溶剂流动重新开始,并且以各种流速(16床体积/小时和4床体积/小时)获取样品。

[0032] 本发明实例1:弱阳离子交换树脂DOWEX™MAC-3和弱阴离子交换树脂AMBERITE™IRA98的混合床

[0033] 将六十(60)mL(46.5g)水合湿DOWEX™MAC-3和60mL(41.0g)水合湿AMBERLITE™IRA98均匀混合。基于当量重量的混合比率为1:0.28。将混合树脂置于105-110℃,40mmHg的真空烘箱中15小时以制备干树脂。证实残余水含量低于1wt%。将干树脂装入Teflon柱中。DOWANOL™PMA溶剂以8毫升/分钟流动8小时。流动停止一晚,并且然后重新开始。在PMA溶剂化状态中的树脂体积为150mL。以各种流速(18床体积/小时、9床体积/小时和5床体积/小时)获取样品。

[0034] 本发明实例2:强阳离子交换树脂AMBERJET™1024UP H和弱阴离子交换树脂AMBERITE™IRA98的混合床

[0035] 除了将阳离子树脂改变为40mL水合湿AMBERJET™1024 UP H并且将AMBERLITE™IRA98的量改变为80mL之外,进行与本发明实例1相同的程序。基于当量重量的混合比率为1:1。证实残余水含量低于1wt%。基于离子交换树脂混合床的干重,金属(Na、K、Ca、Al、Fe、Ni、Zn、Cu、Cr和Sn)的含量在5ppm下。ΔTOC低于5ppb。PMA溶剂化状态的树脂床体积为96mL。

[0036] 分析

[0037] 通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析样品中的金属浓度,并且分析结果示

于表1和2中。初始金属水平(浓度)和金属元素比率因进料溶剂批次而变化。认为除去的难度可受到金属元素的影响。

[0038] 在比较例1和2中金属还原能力低,其中超过50%的金属保留在处理过的溶剂中。一些金属几乎不被除去。相反,在本发明实例1和2中,金属残余物作为10种金属的总和小于20%。

[0039] 用气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID)评价PGMEA的水解分解,并且结果示于表3中。在表3中,‘纯度’为包括异构体,即1-甲氧基-2-丙基乙酸酯和2-甲氧基-1-脯氨酰乙酸酯的总和的PGMEA的百分比。PGMEA彻底水解分解为PGME和乙酸,结果PGME和乙酸增加,并且纯度(PGMEA的百分比)降低。在GC-FID分析中,监测PGME增加和纯度降低。比较例1和2示出PGME的增加和纯度的降低。通常,本发明实例1和2在GC结果中没有示出任何改变。

[0040] 表1

[0041] 金属除去能力的评价结果(比较例)

[0042]

		比较例 1				比较例 2		
树脂类型		强阳离子交换/强阴离子交换的混合物				弱阳离子树脂		
离子交换树脂		MS650C UPW/UP4000				MAC-3		
预处理		以原样				以原样		
采样点		入口	出口	出口	出口	入口	出口	出口
流速(床体积/小时)		不适用	12	6	1.5	不适用	16	4
金属浓度(ppb)	Na	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04	0.04
	Fe	0.06	0.02	0.02	0.02	0.10	0.07	0.05
	K	0.10	0.10	0.10	0.09	0.16	0.16	0.18
	Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
	Cu	0.03	0.03	0.02	0.02	0.09	0.08	0.08
	Al	0.14	0.15	0.14	0.14	0.09	0.11	0.09
	Cr	0.04	0.01	0.01	0.01	0.05	0.04	0.03
	Ni	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Zn	0.42	0.09	0.09	0.11	0.35	0.25	0.22
Sn	0.70	0.51	0.49	0.48	0.12	0.11	0.10	
10种金属的总和(ppb)		1.54	0.94	0.90	0.91	1.02	0.89	0.81
金属残余量(%)		-	61	58	59	-	88	80

[0043] 表2

[0044] 金属除去能力的评价结果(本发明实例)

[0045]

		本发明实例 1				本发明实例 2				
树脂类型		弱阳离子交换树脂/弱阴离子交换树脂的干燥混合物				强阳离子交换树脂/弱阴离子交换树脂的干燥混合物				
离子交换树脂		DOWEX™ MAC3/AMBERLITE™ IRA98 干混				AJ1024UPH/IRA98 干混				
预处理		干燥				干燥				
采样点		入口	出口	出口	出口	入口	出口	出口	出口	出口
流速(床体积/小时)		不适用	18	9	5	不适用	32	16	8	4
金属浓度 (ppb)	Na	0.02	0.00	0.00	0.00	0.12	0.02	0.01	0.01	0.01
	Fe	0.44	0.02	0.02	0.04	0.10	0.01	0.01	0.01	0.02
	K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02
	Ca	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
	Cu	0.04	0.04	0.03	0.03	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01
	Al	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	Cr	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Zn	0.78	0.04	0.00	0.01	0.39	0.08	0.08	0.09	0.09
Sn	0.02	0.00	0.01	0.00	0.61	0.08	0.09	0.07	0.08	
10 种金属的总和 (ppb)		1.38	0.12	0.08	0.10	1.34	0.22	0.21	0.20	0.23
金属残余量 (%)		-	9	6	7	-	17	16	15	17

[0046] 表3

[0047] 水解分解评价

[0048]

			流速 (床体积/小时)	PGME (面积%)	纯度 (面积%)
比较例 1	MS650C UPW/UP4000	初始	不适用	0.00	99.99
		出口	12 床体积/小时	0.03	99.97
			6 床体积/小时	0.05	99.94
			1.5 床体积/小时	0.16	99.85
比较例 2	MAC-3	初始	不适用	0.00	99.99
		出口	16 床体积/小时	0.01	99.99
			4 床体积/小时	0.02	99.97
本发明实例 1	MAC-3/IRA98	初始	不适用	0.00	99.99
		出口	16 床体积/小时	0.00	99.99
			8 床体积/小时	0.00	99.99
			2 床体积/小时	0.00	99.99
本发明实例 2	AJ1024 UPH/ IRA98	初始	不适用	0.02	99.95
		出口	32 床体积/小时	0.02	99.95
			16 床体积/小时	0.02	99.95
			8 床体积/小时	0.02	99.95
			4 床体积/小时	0.02	99.95