



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 533**

51 Int. Cl.:
C01B 21/14 (2006.01)
B01J 45/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00953150 .0**
86 Fecha de presentación : **03.08.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1200340**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2002**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de disoluciones de hidroxilamina altamente puras estabilizadas.**

30 Prioridad: **04.08.1999 DE 199 36 594**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

72 Inventor/es: **Watzenberger, Otto y**
Wilfinger, Hans, Jörg

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 275 533 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de disoluciones de hidroxilamina altamente puras estabilizadas.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de disoluciones de hidroxilamina altamente puras estabilizadas (disoluciones de HA), tratándose una disolución acuosa de hidroxilamina de partida con un intercambiador aniónico para la separación de aniones.

10 Las disoluciones acuosas de hidroxilamina altamente puras, concentradas, se emplean, entre otras, en la industria electrónica, a modo de ejemplo para la purificación previa de placas de circuitos impresos. Para el empleo en la industria electrónica, en los materiales de partida empleados en este caso, como disoluciones, sustancias y otros agentes, se requieren habitualmente concentraciones de impurezas, a modo de ejemplo aniones, por debajo de 10 ppm. Los materiales de partida altamente puros de tal manera se llaman productos de "calidad electrónica". Las disoluciones acuosas de hidroxilamina adquiribles en el comercio hasta la fecha contienen, no obstante, impurezas de la obtención
15 en el intervalo de 30 ppm, como por ejemplo sulfato sódico.

Una posibilidad de purificación de disoluciones acuosas de hidroxilamina se describe en la US-A-5.872.295. En esta se conduce la disolución de hidroxilamina en primer lugar a través de al menos un intercambiador de iones fuertemente ácido, que se trató previamente con ácido clorhídrico diluido, y después a través de al menos un intercambiador
20 de aniones fuertemente básico, que se trató previamente o se regeneró con una disolución no metálica de bases de amina o hidróxido. A continuación se mezcla con un estabilizador la disolución de HA obtenida de este modo, sometida a un tratamiento de intercambio doble. Por lo tanto, la disolución de HA obtenida se estabiliza posteriormente. Además del gasto adicional vinculado a esto, resulta el problema de que el estabilizador contiene iones metálicos a partir de su proceso de obtención, y en especial sodio, en cantidades relativamente reducidas -aproximadamente 1 ppm-. Ya
25 que los productos químicos de calidad electrónica deben estar exentos de iones metálicos en principio, se prohíbe tal estabilizado posterior, ya que de este modo se introducen de nuevo iones sodio.

Por la US-A-5.788.946 es conocido un procedimiento similar para la purificación de hidroxilamina, que conduce a una reducción esencial en relación con el contenido en cationes y aniones. En este procedimiento se conduce una
30 disolución de hidroxilamina a través de al menos un lecho intercambiador de iones fuertemente ácido, que se trató previamente con un ácido clorhídrico diluido, y a continuación a través de al menos un lecho de resina de intercambio de aniones fuertemente básica. La disolución acuosa de hidroxilamina contenida en este procedimiento conocido no está estabilizada. Si se estabilizara posteriormente la disolución de hidroxilamina, resultarían igualmente los problemas ya mencionados con anterioridad.

35 Por la US-A-4.147.623 es conocido un procedimiento para la separación de hidroxilamina a partir de una disolución acuosa de sal de hidroxilamonio; la disolución contiene sales catiónicas, cuyas bases libres correspondientes en cada caso presentan constantes de disociación de $>10^{-7}$. A tales sales pertenece también el sulfato sódico ya mencionado. Según este procedimiento conocido, la disolución de partida empleada se lleva en primer lugar a un valor
40 de pH de 6 a 11, a continuación se conduce a través de un lecho de una resina de intercambio fuertemente iónica, en cuyo caso se puede tratar de una resina de intercambio de cationes o una resina de intercambio de aniones. Bajo estas condiciones, los iones hidroxilaminas se transforman en su mayor parte en moléculas de hidroxilamina eléctricamente neutras, mientras que no se influye esencialmente sobre las otras sales presentes en la disolución. Por lo tanto, la disolución se conduce a través del intercambiador de cationes, o bien aniones, la hidroxilamina no cargada
45 eléctricamente se retiene en la resina de intercambio, mientras que las sales abandonan la columna en primer lugar en el eluato. Tampoco la disolución obtenida según este estado de la técnica está estabilizada, y se debería estabilizar de modo adicional, como ya se ha mencionado anteriormente. También en este caso resultarían de nuevo los problemas discutidos anteriormente.

50 La PCT/EP99/00993 describe la obtención de disoluciones de hidroxilamina esencialmente exentas de iones metálicos mediante tratamiento con un intercambiador de cationes.

Otra posibilidad de purificación consiste en la elaboración por destilación de disoluciones de hidroxilamina según la US-A-5.472.679. Sin embargo, en la destilación se debe procurar que no se sobrepase una temperatura de 65°C,
55 ya que la temperatura Onset, es decir, aquella temperatura a la que comienza una descomposición identificable, se sitúa en aproximadamente 70°C en el caso de una disolución de hidroxilamina al 50% en peso. En la WO 97/22551 y la WO 98/57886 se describen posibilidades de destilación alternativas, obteniéndose hidroxilamina de "calidad electrónica" según la WO 98/57886. Una destilación, en especial a bajas temperaturas y presiones, está vinculada a un correspondiente gasto y una demanda de tiempo. Correspondientemente, las disoluciones acuosas de hidroxilamina exentas de sales obtenidas de este modo en pureza de "calidad electrónica" son correspondientemente costosas, y con
60 ello están limitadas a pocos campos de empleo en su aplicación.

Por lo tanto, es tarea de la invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de disoluciones acuosas de hidroxilamina estabilizadas altamente puras, que cumplan los requisitos de una pureza "de calidad electrónica". Además, el procedimiento será menos costoso en comparación con los procedimientos habituales en el estado de la técnica. Finalmente, el procedimiento deberá ser realizable sin peligro de descomposición de hidroxilamina.

Según la invención, esta tarea se soluciona mediante un procedimiento en el que se obtienen disoluciones de hidroxilamina altamente puras estabilizadas tratándose una disolución de partida de hidroxilamina estabilizada, que contiene aniones acuosos, con un intercambiador de aniones, que está cargado con un estabilizador de hidroxilamina, para la separación de aniones.

Según la invención se entiende por disoluciones de HA altamente puras aquellas disoluciones de HA cuyo contenido en aniones, en especial iones sulfato, se sitúa por debajo del límite de identificación cuantitativo, es decir, por ejemplo por debajo de 10 ppm. Son preferentes aquellas disoluciones cuyo contenido en cationes (iones metálicos, en especial iones metálicos alcalinos, como iones sodio), asciende a menos de 1 ppm, en especial menos de 0,1 ppm.

Como disolución de hidroxilamina de partida, en general se emplea una disolución de HA, cuyo contenido en aniones presenta hasta 50 ppm, en general 20 a 40 ppm de aniones, en especial iones sulfato. El contenido en cationes asciende en general hasta aproximadamente 50 ppm, en especial hasta 30 ppm. La concentración de hidroxilamina de tales disoluciones se sitúa en general en el intervalo de un 1 a un 70% en peso, en especial un 5 a un 60% en peso. La obtención de tales disoluciones de HA es conocida por el especialista, y se describe, a modo de ejemplo, en la WO 97/22551 o la US-A-5.472.679.

Como intercambiadores de aniones son útiles intercambiadores de aniones básicos, pero de modo preferente fuertemente básicos. Los intercambiadores de aniones apropiados son, a modo de ejemplo, las resinas de Amberlite, Duolite y Purolite de la firma Rohm & Haas, como Amberlite IRA-40, IRA-402, IRA-904, y preferentemente IRA-92 e IRA-93, Duolite A-109, así como Purolite A-600, A-400, A-300, A-850 y A-87, así como las resinas de Lewatit de BAYER AG, como Lewatit M 511. La forma de base del intercambiador aniónico se puede generar con bases habituales, como hidróxido sódico o hidróxido potásico, o amoníaco.

Según la invención se emplean intercambiadores de aniones que están cargados con un estabilizador. Los intercambiadores de aniones se aplican en la forma de hidroxilo con un pH en el intervalo de 8 a 14. En el caso de un intercambiador de aniones ligeramente básico, el pH se sitúa en el intervalo de 8 a 12, en especial 8 a 11, en el caso de un intercambiador de aniones fuertemente básico en el intervalo de 12 a 14, en especial 13 a 14. Los estabilizadores apropiados son aquellos que se unen por un intercambiador de aniones. En este caso, a modo de ejemplo se trata de ácido tioglicólico, hidroxiantraquinonas, hidroxiquinolininas, hidroxiquinaldinas, las sales de ácido etilendiaminotetraacético, o de ácido N-hidroxiletiletilendiaminotriacético, ácidos hidroxánicos, compuestos de dipiridilo, aminoquinolininas o fenantrolinas.

Los estabilizadores preferentes son los compuestos de la fórmula



donde

A representa alquileo, alquencileno, alquinileno, cicloalquileo, cicloalquencileno, arileno, un heterociclo saturado o insaturado con 5 o 6 eslabones con un átomo de nitrógeno, pudiendo presentar los citados restos 1, 2 o 3 substituyentes, que son seleccionados, independientemente entre sí, entre alquilo, alcoxi o hidroxi, o representa

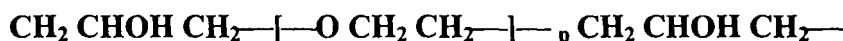


donde

B y X representan $-CH_2CH_2-$ o $-CH_2CH_2CH_2-$,

n representa 10 - 50.000,

R representa H, alquilo, un resto etileno o propileno substituido por OB, NH_2 , $NHCOR^5$ o COOR, CSSH, CH_2CN o $CH_2PO_3H_2$, o constituye un puente con un átomo de nitrógeno de otra cadena de polietilenimina o polipropilénimina, estando formado el puente por

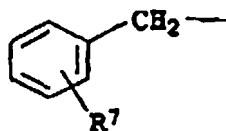


representando o y p 1 a 15 de modo independiente entre sí, representando

ES 2 275 533 T3

R^5 H, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono o CHR^6COR^6 , significando R^6 un resto alquilo con 12 a 18 átomos de carbono,

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan, CH_2COOH , $CH_2PO_3H_2$, alquilo, acilo, CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2NH_2$, o



representando

R^7 OH, SH, NH_2 , CN, COOR, alquilo o alcoxi,

o las sales de los mismos.

A representa, por ejemplo, o-, m- o p-xilileno.

Estos estabilizadores se describen en la US-A-5.783.161, a cuyo contenido de manifestación se hace referencia en su totalidad.

Los estabilizadores especialmente preferentes son ácido cis- o trans-1,2-diamino-alquilo con 5 a 6 átomos de carbono-N,N,N',N'-tetraacético, ácido N,N'-di(2-hidroxibencil)etilendiamin-N,N'-diacético; ácido dietilentriaminopentaacético; ácido etilenbis(oxietilennitrilo)tetraacético, ácido cis- o trans-1,4-diaminociclo-alquilo con 5 a 6 átomos de carbono-N,N,N',N'-tetraacético; ácido bis-hexametilentriaminopentaacético; ácido hexametildiaminotetraacético; ácido tris-(2-aminoetil)aminohexaacético; ácido iminodiacético o polietilenimina.

La carga del intercambiador de aniones con el estabilizador se puede efectuar de modo habitual. Con este fin se trata el intercambiador de aniones con una disolución de estabilizador. Con este fin, el estabilizador se disuelve en agua o una disolución acuosa de hidroxilamina, que presenta en general un contenido de hasta un 70% en peso, en especial un 10 a un 50% en peso de hidroxilamina. Preferentemente se emplea una disolución de estabilizador en una disolución de hidroxilamina, que presenta aproximadamente la misma concentración que la disolución de hidroxilamina a tratar a continuación para la eliminación de aniones. La disolución de estabilizador contiene en general un 1 a un 20% en peso, en especial un 2 a un 8% en peso de estabilizador.

Para la carga se pone en contacto el intercambiador de aniones con la disolución de estabilizador, a modo de ejemplo mediante tratamiento en un recipiente de reacción bajo agitación. No obstante, preferentemente se añade la disolución de estabilizador a través de un lecho de intercambiador de aniones, a modo de ejemplo una columna cargada con el intercambiador de aniones.

El tratamiento de la disolución de HA a purificar se puede efectuar con el intercambiador de aniones cargado con estabilizador de modo análogo, es decir, el intercambiador de aniones se pone en contacto con la disolución de hidroxilamina a purificar, a modo de ejemplo mediante tratamiento en un recipiente de reacción bajo agitación, o preferentemente se conduce a través de un lecho de intercambiador de aniones, a modo de ejemplo una columna cargada con el intercambiador de aniones.

La temperatura a la que se efectúa el tratamiento no es crítica. No obstante, en relación con la desintegrabilidad de hidroxilamina se evitarán temperaturas más elevadas. En general se trabaja a una temperatura en el intervalo de $0^\circ C$ a aproximadamente $70^\circ C$, de modo preferente 20 a $40^\circ C$.

La proporción cuantitativa de disolución de HA a purificar e intercambiador de aniones cargado depende de la cantidad de aniones a eliminar. El especialista puede determinar la cantidad apropiada de modo sencillo mediante seguimiento del efecto de purificación.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo continua o discontinuamente. Es preferente el modo de operación continuo.

El tratamiento de la disolución de hidroxilamina según la invención con un intercambiador de aniones básico cargado con estabilizador se puede combinar con un tratamiento con intercambiador de cationes. El tratamiento con el intercambiador de cationes se puede efectuar antes o después del tratamiento con el intercambiador de aniones. En este caso se puede tratar de un intercambiador de cationes ligeramente ácido, con un pH en la forma ácida en el intervalo de 2 a 6, en especial 3 a 6. También son apropiados intercambiadores de cationes con grupos que forman quelatos, como grupos ácido iminodiacético.

ES 2 275 533 T3

Los intercambiadores de cationes ligeramente ácidos útiles son, a modo de ejemplo, los tipos Lewatit TP de la firma Bayer, como Lewatit TP 207), los tipos Amberlite IRC, Duolite C 433 etc., Dowex CCR o MWC y similares. Los intercambiadores de cationes se aplican en la forma ácida. En caso dado, con este fin estos se tratan con un ácido, a modo de ejemplo ácido sulfúrico, para eliminar el catión. Después se libera de ácido mediante lavado, habitualmente con agua altamente pura.

El tratamiento de disolución de hidroxilamina se puede efectuar también con un intercambiador de cationes fuertemente ácido en la forma ácida, es decir, un intercambiador de cationes con un pH en la forma ácida en el intervalo de 0 a 2, en especial 2 a 1. Los intercambiadores de cationes fuertemente ácidos útiles son, a modo de ejemplo, las resinas Amberlite IR-120, IR-122, IRC-50 y Amberjet 1500H de la firma Rohm & Haas, Dowex 88 de la firma Dow Chemical, Duolite C-200, C-26 y C-280, de la firma Rohm y Haas, así como Purolite C-100, C-105 y C-150. La forma ácida se puede generar con ácidos fuertes habituales, como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

El tratamiento con el intercambiador de cationes se efectúa análogamente al tratamiento con el intercambiador de aniones. En la DE 198 06 578.7, a la que se hace referencia en este caso, se describen otros datos respecto al tratamiento con el intercambiador de cationes.

Mediante el tratamiento de la disolución de HA con el intercambiador de aniones estabilizado se evita que el estabilizador se presente unido al intercambiador de aniones, y la disolución de hidroxilamina purificada se presente empobrecida en estabilizador, o incluso esté exenta de estabilizador. Por lo tanto, el riesgo de descomposición vinculado al procedimiento del estado de la técnica se reduce.

La disolución acuosa de hidroxilamina de partida está mezclada ya con el estabilizador. En general contiene un 0,001 a un 10% en peso, preferentemente un 0,01 a un 5% en peso, y en especial un 0,02 a un 2% en peso de estabilizador, referido a hidroxilamina. Ni en el tratamiento con el intercambiador de aniones, ni en el tratamiento con el intercambiador de cationes se llega a una reducción de la concentración de estabilizador. Más bien se mantiene sensiblemente inalterada la concentración de estabilizador. Esto es de significado decisivo, ya que la estabilidad de la disolución de hidroxilamina purificada se determina sensiblemente mediante el contenido en estabilizador. Sólo en el caso de mantenimiento de límites de concentración estrechos para el estabilizador se garantiza un manejo seguro del producto.

Con ayuda del procedimiento según la invención se pueden eliminar tanto aniones, como también cationes de la disolución de hidroxilamina en tal medida que la disolución de hidroxilamina posea calidad de "rango electrónico".

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla.

Ejemplos

Como estabilizador se empleó ácido trans-1,2-diaminociclohexan-N,N,N',N'-tetraacético en los ejemplos.

Ejemplo comparativo 1

Se transportó disolución de HA al 50% en peso, con un contenido en estabilizador que corresponde a un contenido en carbono orgánico de 250 $\mu\text{g/kg}$ de disolución, y un contenido en SO_4^{2-} de 30 ppm, a temperatura ambiente con una carga de 4,0 l/h a través de una columna de intercambio de iones de laboratorio (vidrio, L = 50 cm, D = 1,08 cm). La altura de carga de intercambiador de iones ascendía a 30 cm. Como intercambiador de iones se empleó el intercambiador de aniones fuertemente básico. Lewatit M511. El contenido en SO_4^{2-} de la disolución tratada de este modo ascendía a <10 ppm (límite de identificación). No obstante, mediante el tratamiento se separó sensiblemente también el estabilizador. El contenido de la disolución purificada ascendía apenas a 40 μg de C orgánico/kg de disolución. Mediante la separación de estabilizador descendió en gran medida la estabilidad de la disolución. La estabilidad de la disolución se expresa habitualmente mediante la liberación de gas por tiempo en el almacenaje de la disolución a 100°C. La disolución tratada a través del intercambiador de iones Lewatit M511 mostraba una liberación de gas aumentada en el factor 5, es decir, la disolución tratada de tal manera ya no es suficientemente estable.

Ejemplos comparativos 2 y 3

El ejemplo comparativo 1 se repitió bajo empleo del intercambiador de aniones fuertemente básico Amberlite IRA-900 (ejemplo comparativo 2), y bajo empleo del intercambiador de aniones ligeramente básico Amberlite IRA 92 (ejemplo comparativo 3). En ambos casos, el contenido en SO_4^{2-} se redujo a menos de 10 ppm. Sin embargo, también el contenido en estabilizador descendió a <40 μg de C orgánico/kg de disolución.

Ejemplo 1

Se repitió el ejemplo comparativo 1. Sin embargo, antes del comienzo del ensayo, el intercambiador de aniones Lewatit M511 se cargó completamente con el estabilizador mediante paso de disolución de estabilizador (disolución aproximadamente al 5% en peso de ácido trans-1,2-diaminociclohexan-N,N,N',N'-tetraacético en disolución acuosa de HA al 50% en peso). A través del intercambiador de aniones tratado previamente de tal manera se condujo entonces la disolución de HA. En este caso, los iones SO_4^{2-} se separaron de aproximadamente 30 ppm a menos de 10 ppm

ES 2 275 533 T3

(límite de identificación). Tras el tratamiento, la disolución de HA purificada de este modo presentaba un contenido en C orgánico de $280 \mu\text{g/kg}$ de disolución (disolución de empleo: $250 \mu\text{g/kg}$). En el ámbito del límite de identificación, esto corresponde al valor de la disolución de empleo, es decir, mediante la carga previa del intercambiador de aniones, el contenido en estabilizador en la disolución permanece inalterado durante el tratamiento con intercambiador de iones.

5

La disolución pobre en SO_4^{2-} obtenida en este ensayo era tan estable como la disolución de empleo. La liberación de gas a 100°C era idéntica a la de la disolución de empleo en el ámbito de la exactitud de medida.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de disoluciones de hidroxilamina altamente puras estabilizadas mediante tratamiento de una disolución acuosa de hidroxilamina de partida estabilizada, que contiene aniones, con un intercambiador de aniones, **caracterizado** porque se emplea un intercambiador de aniones cargado previamente con un estabilizador de hidroxilamina.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea como estabilizador al menos un compuesto de la fórmula



donde

A representa alquilenilo, alquenilenilo, alquinilenilo, cicloalquilenilo, cicloalquenilenilo, arilenilo, un heterociclo saturado o insaturado con 5 o 6 eslabones con un átomo de nitrógeno, pudiendo presentar los citados restos 1, 2 o 3 substituyentes, que son seleccionados, independientemente entre sí, entre alquilo, alcoxi o hidroxi, o representa

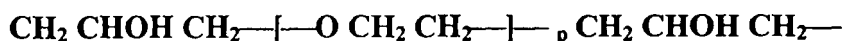


donde

B y X representan $-CH_2CH_2-$ o $-CH_2CH_2CH_2-$,

n representa 10 - 50.000,

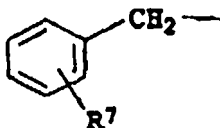
R representa H, alquilo, un resto etileno o propileno substituido por OB, NH_2 , $NHCOR^5$ o COOR, CSSH, CH_2CN o $CH_2PO_3H_2$, o constituye un puente con un átomo de nitrógeno de otra cadena de polietilenimina o polipropilenimina, estando formado el puente por



representando o y p 1 a 15 de modo independiente entre sí, representando

R^5 H, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono o CHR^6COR^6 , significando R^6 un resto alquilo con 12 a 18 átomos de carbono,

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan, CH_2COOH , $CH_2PO_3H_2$, alquilo, acilo, CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2NH_2$, o



representando

R^7 OH, SH, NH_2 , CN, COOR, alquilo o alcoxi,

o las sales de los mismos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se emplea como estabilizador al menos un compuesto que es seleccionado entre ácido cis- o trans-1,2-diaminociclohexan-N,N',N',N'-tetraacético, ácido N,N'-di

ES 2 275 533 T3

(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético, ácido cis- o trans-1,4-diaminociclo-alquilo con 5 a 6 átomos de carbono-N,N,N',N'-tetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido etilenbis(oxietilennitrilo)tetraacético, ácido bis-hexametilentriaminopentaacético; ácido hexametilendiaminotetraacético; ácido tris(2-aminoetil)aminohexaacético; ácido iminodiacético y polietilenimina.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se emplea un intercambiador de aniones cargado fuertemente básico.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque, antes o después del tratamiento con el intercambiador de aniones cargado, se efectúa un tratamiento con un intercambiador de cationes.

6. Procedimiento para la reducción de la concentración de aniones en disoluciones acuosas de hidroxilamina, tratándose una disolución acuosa de hidroxilamina con un intercambiador de aniones que está cargado previamente con un estabilizador de hidroxilamina.