

# 公告本

申請日期	89.8.02
案號	89115503
類別	C11B 24/14, B1J 4/00

A4  
C4

487679

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明名稱	中文	高純度，穩定化羥基胺溶液之製法
	英文	"PREPARATION OF HIGH-PURITY, STABILIZED HYDROXYLAMINE SOLUTIONS"
二、發明人	姓名	1. 歐托 瓦真柏格 2. 漢斯 喬格 威芬格
	國籍	1. 德國 2. 奧地利
住、居所	住、居所	1. 德國曼翰市西旦街15號 2. 德國史佛斯泰特市布奇街11號
	姓名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
三、申請人	國籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
代表人姓名	代表人姓名	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權  
 德國 1999年08月04日 19936594.6 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 · 訂 · 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

本發明係有關製備高純度、穩定化之羥基胺溶液(HA溶液)的方法，其中羥基胺起始水溶液係以陰離子交換劑處理移除陰離子。

高純度、經濃縮的羥基胺水溶液尤其用於電子工業，例如用於印刷電路板之前清洗。基於電子工業之用途，所使用的起始原料(如溶液、材料及其他用劑)之雜質濃度(如陰離子)通常須低於10 ppm。如此高純度的起始原料被認為是「電子級」的產品。然而，目前商業上可得的羥基胺水溶液含有來自製程的雜質(例如硫酸鈉)，其濃度在30 ppm的範圍內。

美國專利第US-A-5,872,295號係描述純化羥基胺水溶液之一種方法，其中羥基胺溶液首先要通過至少一個強酸離子交換劑(其事先用稀釋的鹽酸處理)，然後再通過至少一個強酸離子交換劑(其已使用非金屬胺或氫氧化物鹼溶液進行前處理或再生)。以此方法獲得的HA溶液(其已受到雙重交換處理)屆時再與穩定劑混合。因此而使所形成的HA溶液後穩定化。如此除了要多費工夫外，亦會導致穩定劑含有相當大量(約1 ppm)金屬離子(其來自其製備程序)的問題，特別是鈉。既然電子級化學藥品主要必須不含金屬離子，因此這種形式的後穩定化是行不通的，因為鈉離子會藉由後穩定化作用而再次導入溶液。

美國專利第US-A-5,788,946號揭示一種用於純化羥基胺的類似方法，其結果為內含之陽離子和陰離子含量會顯著下降。此方法係將羥基胺溶液通經至少一個強酸離子交換床

## 五、發明說明 ( 2 )

(其事先先用稀釋的鹽酸處理)，隨後再通經至少一個強鹼陰離子交換樹脂床。以此習知方法獲得的羥基胺水溶液並未穩定化。假若羥基胺溶液要後穩定化，會再發生上述之問題。

美國專利第 US-A-4,147,623 號揭示一種用於從羥基銨鹽水溶液中移除羥基胺的方法，此溶液含有陽離子鹽類，其各自對應的游離鹼具有大於  $10^{-7}$  的解離常數。以鹽亦包括前述之硫酸鹽。根據此已知方法，首先將所使用之起始溶液的 pH 值從 6 調整到 11，隨後通經一個強離子交換樹脂床，其可能是酸離子交換樹脂或陰離子交換樹脂。在這些條件下，大部分的羥基胺離子會轉變成電中性的羥基胺分子，然而其餘存在於溶液中的鹽則基本上未受影響。假若此溶液這樣通經陽離子交換劑或陰離子交換劑，此未具有電性的羥基胺會保留於離子交換樹脂內，而洗出液中的鹽類為首先離子離子交換塔的物质。依照此先前技藝而獲得的溶液同樣亦未穩定化，且必須進行如前所述之後穩定化。如此，又會再發生前面已討論的問題。

歐洲專利第 PCT/EP99/00993 號描述基本上不含金屬離子之羥基胺溶液的製備，其以酸性陽離子交換劑處理。

另一種純化方法為美國專利第 US-A-5,472,679 號中所描述之羥基胺溶液的蒸餾整理。然而，其必須確保在蒸餾期間溫度不能超過  $65^{\circ}\text{C}$ ，因為濃度為 50% 的羥基胺溶液(舉例而言)的開始溫度(亦即可辨認之分解反應開始發生的溫度)大約在  $70^{\circ}\text{C}$ 。第 WO 97/22551 號和第 WO 98/57886 號專利描

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

述其他可選擇的蒸餾方法，後者提供「電子級」羥基胺。蒸餾(特別是在低溫和低壓下)係相對之耗力及耗時。因此，以此方法製得之電子級無鹽羥基胺水溶液是相當昂貴的，且因而限制其於若干應用領域上的用途。

本發明的一項目標係提供一種用於製備穩定化、高純度且符合電子級純度需求的羥基胺水溶液之方法。此外，此方法比起先前技藝中的普通方法應較不昂貴。最後，進行此方法而不需冒著羥基胺分解的風陰應屬可能。

吾等頃發現可藉由一種方法來達成本目標，其中高純度、穩定化的羥基胺水溶液係藉由載有羥基胺穩定劑(用以移除陰離子)的陰離子交換劑來處理含陰離子的羥基胺起始水溶液而製得。

基於本發明之目的，「高純度HA溶液」之名稱係用來表示HA溶液的陰離子含量(特別是硫酸根離子)低於定量檢測限度(亦即，譬如低於10 ppm)。較佳為所給之HA溶液具陽離子(金屬離子，特別是鹼金屬離子，例如鈉離子)含量為低於1 ppm，特別是低於0.1 ppm。

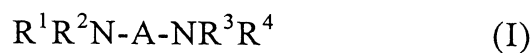
所使用的羥基胺起始溶液通常為陰離子含量多達50 ppm的HA溶液(一般而言，陰離子含量為20到40 ppm)，特別是硫酸根離子。陽離子含量通常多達50約ppm，特別是多達30 ppm。如此溶液的羥基胺濃度範圍通常為1到70%重量比，特別是5到60%重量比。此型式之HA溶液的製備係為熟習此技藝的人士所知，且描述於例如第WO 97/22551號和第US-A-5,472,679專利中。

## 五、發明說明(4)

合適的陰離子交換劑係為弱鹼性，但以強鹼陰離子交換劑較佳。合適的陰離子交換劑有：例如由Rohm & Haas公司製造的Amberlite、Duolite及Purolite型樹脂，如Amberlite IRA-400、IRA-402、IRA-904及較佳的IRA-92與IRA-93、Duolite A-109和Purolite A-600、A-400、A-300、A-850及A-87；以及由BAYER AG公司製造的Lewatit樹脂，如Lewatit M 511。可使用傳統鹼類(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀，或者氨水)來製造鹼型的離子交換劑。

根據本發明，所利用的陰離子交換劑係已負載穩定劑。而所使用之羥基型的陰離子交換劑具有8到14的pH值範圍。以弱鹼陰離子交換劑為例，pH值範圍為8到12，特別是8到11；然而以強鹼陰離子交換劑為例，pH值範圍為12到14，特別是13到14。合適的穩定劑係鍵聯於陰離子交換劑的物質。這些物質為：例如乙硫醇酸、羥基蔥醌、羥基喹啉、羥基喹哪啶、乙二胺四醋酸或N-羥乙基乙二胺三醋酸之鹽類、異羥肪酸、聯吡啶化合物、胺基喹啉或菲繞啉。

較佳的穩定劑為下式之化合物：



其中

A 為伸烷基、伸烯基、伸炔基、環伸烷、環伸烯基、鄰-、間-或對-苯二甲酸、5或6員飽和或未飽和含氮原子雜環，其中該基團可獨立分別具有1、2或3個選自烷基、烷氧基或羥基之取代基，或者是



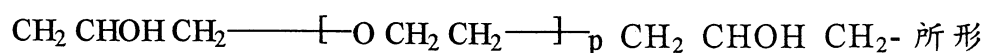
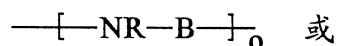
## 五、發明說明 ( 5 )

其中

B 和 X 為  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，

n 為 10-50,000，

R 為 H、烷基、伸乙基或伸丙基，其係經 OH、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHCOR}^5$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CSSH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CN}$  或  $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$  所取代，或者為其至另一個聚乙烯亞胺或聚丙烯亞胺鏈中氮原子的架橋，其中此架橋係由

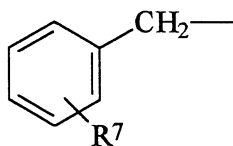


成，

其中 o 和 p 係分別獨立為 1-15，

$\text{R}^5$  為 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -烷基或  $\text{CHR}^6\text{COR}^6$ ，其中  $\text{R}^6$  為  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -烷基，

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  係分別獨立為 H、 $\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、烷基、醯基、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  或



其中

$\text{R}^7$  為 OH、SH、 $\text{NH}_2$ 、CN、 $\text{COOH}$ 、烷基或烷氧基，或其鹽類。

這些穩定劑係於第 US-A-5,783,161 號專利中描述，其揭示內容全部併於本文供參考。

特別佳的穩定劑為順-或反-1,2-二胺基- $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -烷基-

## 五、發明說明 ( 6 )

N,N,N',N'-四醋酸、N,N'-二(2-羥苄基)乙二胺-N,N'-二醋酸、二乙三胺五醋酸、伸乙基雙(氧化乙烯氨基)四醋酸、順-或反-1,4-二胺基環-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-N,N,N',N'-四醋酸、雙己三胺五醋酸、己二胺四醋酸、三(2-胺乙基)胺六醋酸、亞胺二醋酸及聚乙烯亞胺。

陰離子交換劑之穩定劑的負載可用傳統方法進行。為達此結果，陰離子交換劑乃以穩定劑溶液處理。為此目的，穩定劑係溶解於水中或羥基胺水溶液中，羥基胺水溶液一般具有多達70%重量比(特別是10到50%重量比)的羥基胺含量。比較起來，以使用溶解於羥基胺水溶液(其濃度和其隨後受去陰離子處理後之濃度大約相同)中的穩定劑溶液較佳。穩定劑溶液一般含有1到20%重量比(特別是2到8%重量比)的穩定劑。

為了負載穩定劑，陰離子交換劑乃與穩定劑溶液接觸，例如藉由在反應器中以攪拌方式處理。然而，較佳的方式為經陰離子交換劑，例如一個充滿陰離子交換劑的塔加入穩定劑溶液。

用負載穩定劑溶液之陰離子交換劑來進行HA溶液的純化處理係以似的方法進行，亦即，陰離子交換劑用攪拌方式與欲純化的羥基胺溶液接觸，例如藉由在反應中將羥基胺溶液通過陰離子交換床(例如一個充滿陰離子交換劑的塔)而處理之。

雖然進行處理的溫度並不重要，然而以羥基胺之敏感性看來，仍要避免溫度上升。通常進行處理的溫度範圍為0

## 五、發明說明 ( 7 )

°C 至大約 70°C，以 20 至 40°C 較佳。

欲純化之 HA 溶液和載有穩定劑之陰離子交換劑的混合比率依欲移除的陰離子數量而定。熟知此技藝之人士能藉由監控純化效應之簡易方法來決定合適的量。

根據本發明之方法可以連續式或批式程序進行。但以連續式程序較佳。

根據本發明之羥基胺溶液的處理(藉由載有穩定劑的鹼性陰離子交換劑進行)可與陽離子交換劑之處理結合，使用陽離子交換劑處理可於使用陰離子交換劑處理之前或之後進行。陽離子交換劑可為弱酸性，其具有酸型的 pH，範圍為由 2 到 6，特別是由 3 到 6。含螯合基(如亞胺二醋酸基)的陽離子交換劑亦適合。

合適的弱酸性陽離子交換劑諸如 Lewatit TP 級(如 Lewatit TP 207，由 Bayer 公司製造)、Amberlite IRC 級、Duolite C 433、Dowex CCR 或 MWC 等之類的陽離子交換劑。陽離子交換劑係於酸型下使用。若必要，則需用酸(如硫酸)處理以達酸型之目的以移除陽離子，然後通常用高純度的水沖洗，直至不含酸為止。

羥基胺溶液之處理亦可用酸型的強酸性陽離子交換劑來進行，亦即，陽離子交換劑具有酸型的 pH，範圍為由 0 到 2，特別是由 0 到 1。合適的強酸性陽離子交換劑諸如由 Rohm & Haas 公司製造的 Amberlite IR-120、IR-122、IRC-50 及 Amberjet 1500H 樹脂；由 Dow Chemical 公司製造的 Dowex 88；由 Rohm & Haas 公司製造的 Duolite C-200、C-26 及 C-280；

## 五、發明說明 ( 8 )

以及 Purolite C-100、C-105 與 C-150。可用傳統強酸來產生此酸型的陽離子交換劑，如鹽酸或硫酸。

使用陽離子交換劑進行處理之方法與使用陰離子交換劑處理之方法類似。使用陽離子交換劑處理之更詳細內容由第 DE 198 06 578.7 號專利提供，其併於本文供參考。

使用穩定化的陰離子交換劑處理 HA 溶液避免穩定劑鍵聯於陰離子交換劑，及避免純化之羥基胺溶液內的穩定劑內容物被消耗甚或不含穩定劑。而與先前技藝之方法相關的解離風險也會因此而降低。

穩定劑本身最好添加到羥基胺起始水溶液。此溶液以羥基胺計一般含有 0.001 到 10 重量比(以 0.01 到 5% 重量比較佳，特別是 0.02 到 2% 重量比)的穩定劑。如此在使用陽離子交換劑處理之期間或在使用陰離子交換劑處理之期間，穩定劑濃度之下降情形屆時皆不發生。反之，穩定劑濃度基本上保持不變。此係十分重要的，因為純化之羥基胺溶液的穩定度和擱置壽命基本上係由穩定劑的量而定。只有將穩定劑維持於狹窄的濃度限度方為有保障的產品安全處置。

借助於如本發明之方法，可自羥基胺溶液中移陰離子和陽離子兩者，因此羥基胺溶液幾乎完全具有電子級品質。

下列實例係舉例說明本發明，但並不表示限制本發明之範圍。

### 實例

實例中所使用的穩定劑為反-1,2-二胺基環己烷-N,N,N',N'-四醋酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

### 比較實例 1

在室溫下把重量百分率濃度為 50% 的 HA 溶液 ( 其具有穩定劑含量相當於每公斤溶液中含有 250 微克的有機碳含量，以及具有 30 ppm 的硫酸根含量 )，以 4.0 公升 / 小時的流量將其輸送通經一實驗室離子交換塔 ( 玻璃製，長度為 50 公分，直徑為 1.08 公分 )。離子交換床的深度為 30 公分，所使用的離子交換劑為 Lewatit M511 型強鹼性陰離子交換劑。以這種方式處理之溶液的硫酸根含量要小於 10 ppm ( 檢測限度 )。然而，此處理也幾乎完全移除了穩定劑，純化之溶液的穩定劑含量為每公斤溶液中只含 40 微克的有機碳。穩定劑的移除大大降低了溶液的穩定性，溶液的穩定性通常是依據在 100°C 下、儲存中的溶液每單位時間所釋放出的氣體量來表示。在 Lewatit M511 型陰離子交換劑內所處理的溶液顯現氣體釋放量增加到 5 倍，亦即，以這種方式處理的溶液不再有充分的穩定性。

### 比較實例 2 和 3

重複比較實例 1，但使用 Amberlite IRA-900 型強鹼性陰離子交換劑 ( 比較實例 2 ) 和 Amberlite IRA 92 型弱鹼性陰離子交換劑 ( 比較實例 3 )。在兩個例子中，硫酸根含量下降至低於 10 ppm，然而穩定劑的含量也減少至每公斤溶液裡的有機碳含量小於 40 微克。

### 實例 1

重複比較實例 1。但在實驗開始前，先藉由將穩定劑溶液 ( 重量百分率濃度大約為 5% 的反 -1,2- 二胺基環己烷 -

## 五、發明說明 ( 10)

N,N,N',N'-四醋酸溶液混合於重量百分率濃度為50%的HA水溶液中)以通過交換劑之方式，使Lewatit M511型陰離子交換劑載滿穩定劑，然後再使HA溶液通過以此方式前處理的陰離子交換劑。於此期間，將硫酸根離子從大約30 ppm移除至低於10 ppm(檢測限度)。處理之後，以此方式純化的HA溶液，其每公斤溶液中含有280微克的有機碳含量(起始溶液：250微克/公斤)。在檢測限度範圍內，此相當於起始溶液的值，亦即，陰離子交換劑之預裝載，造成在進行離子交換劑處理之期間，溶液中的穩定劑含量保持不變。

在此實驗中所獲得的低硫酸根溶液和起始溶液是同樣穩定的，於100°C下的氣體釋放量和起始溶液是同等的，其在精確性量測的限度內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：高純度，穩定化羥基胺溶液之製法 )

本發明係有關製備高純度、穩定化之羥基胺溶液的方法，其中羥基胺起始水溶液係以陰離子交換劑處理，而陰離子交換劑已預負載羥基胺穩定劑用於移除陰離子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

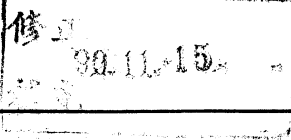
裝

英文發明摘要 (發明之名稱： "PREPARATION OF HIGH-PURITY,  
STABILIZED HYDROXYLAMINE SOLUTIONS" )

The present invention relates to a process for the preparation of high-purity, stabilized hydroxylamine solutions in which an aqueous hydroxylamine starting solution is treated with an anion exchanger which has been pre-loaded with a hydroxylamine stabilizer in order to remove anions.

訂

線



## 六、申請專利範圍

## 公告本

1. 一種製備高純度、穩定化之羥基胺溶液之方法，其包括

a) 以下式之羥基胺穩定劑或其鹽預先裝載陰離子交換劑



b) 於0至70°C之溫度下以該裝載陰離子交換劑處理含陰離子之羥基胺起始水溶液；

其中

A 為伸烷基、伸烯基、伸炔基、環伸烷基、環伸烯基、伸芳基、鄰-、間-或對-苯二甲酸、5或6員飽和或未飽和含氮原子雜環，其中該基團可獨立分別具有1、2或3個選自烷基、烷氧基或羥基之取代基，或者是

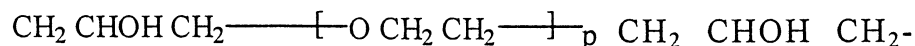
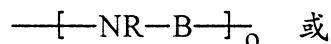


其中

B和X為-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，

n 為10-50,000，

R 為H、烷基、伸乙基或伸丙基，其係經OH、NH<sub>2</sub>、NHCOR<sup>5</sup>、COOH、CSSH、CH<sub>2</sub>CN或CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>所取代，或者為其至另一個聚乙烯亞胺或聚丙烯亞胺鏈中氮原子的架橋，其中此架橋係由



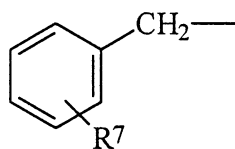
所形成，

其中o和p係分別獨立為1-15，

## 六、申請專利範圍

$R^5$  為 H、 $C_1-C_{18}$ -烷基或  $CHR^6COR^6$ ，其中  $R^6$  為  $C_{12}-C_{18}$ -烷基，

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  係分別獨立為 H、 $CH_2COOH$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、烷基、醯基、 $CH_2CH_2OH$ 、 $CH_2CH_2NH_2$  或



其中

$R^7$  為 OH、SH、 $NH_2$ 、CN、COOH、烷基或烷氧基。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中使用預穩定化的羥基胺起始水溶液。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所使用的穩定劑係選自順-或反-1,2-二胺基環己烷-N,N,N',N'-四醋酸、N,N'-二(2-羥苄基)乙二胺-N,N'-二醋酸、二乙三胺五醋酸、伸乙基雙(氧化乙烯氮基)四醋酸、順-或反-1,4-二胺基環-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-N,N,N',N'-四醋酸、雙己三胺五醋酸、己二胺四醋酸、三(2-胺乙基)胺六醋酸、亞胺二醋酸及聚乙烯亞胺。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中使用一種強鹼性之陰離子交換劑。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其於使用裝載之陰離子交換劑處理之前或之後額外包含使用陽離子交換劑處理該羥基胺水溶液。