

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 636**

51 Int. Cl.:

B01D 15/36	(2006.01)
B01J 41/07	(2007.01)
B01J 39/05	(2007.01)
B01J 39/07	(2007.01)
B01J 39/18	(2007.01)
B01J 41/12	(2007.01)
B01J 47/04	(2006.01)
C07C 67/56	(2006.01)
C07C 69/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2016 PCT/US2016/067180**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2017 WO17116759**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016 E 16882337 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024 EP 3397386**

54 Título: **Proceso de purificación para disolvente orgánico hidrolizable**

30 Prioridad:

28.12.2015 JP 2015256088

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.10.2024

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**OHBA, KAORU;
TAKANO, KENJI;
IIDA, MASONORI;
ABE, SHINNOSUKE;
MASUDO, TAKASHI;
KISHIZAKI, OSAMU;
ISHIBASHI, RYO y
YAMASHITA, YUSUKE**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 983 636 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

Proceso de purificación para disolvente orgánico hidrolizable

5 **Campo**

La presente invención se refiere en general a métodos para la eliminación de contaminantes de un disolvente orgánico hidrolizable. En particular, la presente invención se refiere a métodos para la eliminación de contaminantes iónicos metálicos y no metálicos del disolvente orgánico hidrolizable mediante resina de intercambio iónico sin una reacción de hidrólisis sustancial.

10 **Introducción**

Para muchos fines industriales, como la fabricación de productos farmacéuticos y materiales electrónicos, se requieren disolventes puros exentos de contaminantes iónicos. Especialmente, los disolventes orgánicos con un nivel bastante bajo de contaminantes de iones metálicos son necesarios para los procesos de fabricación de semiconductores, porque la contaminación de los iones metálicos afecta negativamente al rendimiento de los dispositivos semiconductores. Algunos disolventes orgánicos hidrolizables son útiles para los procesos de fabricación de semiconductores. Por ejemplo, el acetato de éter metílico de propilenglicol (PGMEA) se usa comúnmente para procesos de litografía en procesos de fabricación de semiconductores. Por lo tanto, cuando se van a usar disolventes orgánicos hidrolizables en procesos de fabricación de semiconductores, sería deseable que dichos disolventes tuvieran un nivel bastante bajo de contaminantes de iones metálicos.

Se han usado resinas de intercambio iónico para la purificación del agua mediante la eliminación de los contaminantes iónicos del agua. Recientemente, dicha tecnología de intercambio iónico se ha aplicado en la purificación de disolventes orgánicos que se utilizan en la fabricación de materiales electrónicos. Sin embargo, se cree que el comportamiento de los contaminantes iónicos en el disolvente orgánico es diferente de su comportamiento en el agua debido a las diferencias en las polaridades, por lo que generalmente no se espera que la tecnología para la purificación del agua usando resina de intercambio iónico sea adecuada para su uso en la purificación del disolvente orgánico directamente.

Se han descrito métodos anteriores para la eliminación de iones metálicos de disolventes orgánicos. La patente US-7.329.354 describe un sistema para la purificación de un disolvente orgánico mediante una resina de intercambio iónico. El documento JP5.096.907B describe un método para eliminar las impurezas aniónicas de un éster mediante una resina de intercambio aniónico débil o una resina de intercambio aniónico en el que los grupos OH de la resina de intercambio aniónico están tapados e inactivados. La patente US-6.123.850 describe un método para la purificación de líquidos orgánicos prácticamente anhidros mediante una resina de intercambio catiónico basada en un copolímero de poliestireno-divinilbenceno con contenidos bastante altos (50-60 %) de divinilbenceno. La patente US-5.518.628 describe un método para eliminar la contaminación iónica de una solución orgánica usando un lecho mixto de resina de intercambio iónico en el que la resina de intercambio aniónico de base fuerte del lecho mixto de resina de intercambio iónico se modifica con una sal de amonio de un ácido orgánico débil. El documento JP-A-1228560 se refiere a un método para producir una solución que tiene un componente metálico con impurezas reducidas, que comprende purificar una solución que contiene componentes usando una mezcla de una resina de intercambio catiónico y una resina de intercambio aniónico.

45 Sin embargo, estos procesos son insuficientes para la eliminación de contaminantes iónicos y/o producen reacciones hidrolizadas de modo que los disolventes orgánicos obtenidos no son adecuados para aplicaciones que requieren un nivel de pureza bastante alto. Por lo tanto, se desea un proceso para eliminar un alto nivel de contaminantes iónicos del disolvente orgánico hidrolizable.

50 **Resumen**

La presente invención proporciona un proceso para la eliminación de contaminantes iónicos con un nivel bastante alto de disolvente orgánico hidrolizable sin reacciones hidrolizadas. El proceso utiliza un lecho mixto de resinas de intercambio iónico que comprende resina de intercambio iónico catiónica y resina de intercambio iónico aniónica de base débil. Al utilizar una resina de intercambio aniónico de base débil en el lecho mixto de resinas de intercambio iónico, se puede evitar la reacción hidrolizada del disolvente orgánico hidrolizable sin disminuir la capacidad de intercambio iónico del lecho mixto de resinas de intercambio iónico.

60 Por lo tanto, un aspecto de la invención se refiere a un método para eliminar contaminantes iónicos de un disolvente orgánico hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en un éster, una amida y un carbonato y las mezclas de los mismos, comprendiendo el método (a) poner en contacto el disolvente orgánico hidrolizable con un lecho mixto de resina de intercambio iónico que comprende resinas de intercambio iónico catiónicas y resinas de intercambio iónico aniónicas, en donde las resinas de intercambio iónico aniónicas se seleccionan entre resinas de intercambio iónico aniónico de base débil y en donde la resina de intercambio iónico aniónico de base débil tiene grupos amino primarios, secundarios o terciarios en una superficie de una perla de resina base, en donde los contenidos de Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Zn, Cu, Cr y Sn en las resinas de intercambio iónico catiónicas y las resinas de intercambio iónico aniónicas son

de 5 ppm o menos, respectivamente, en función del peso seco de las resinas de intercambio iónico catiónicas y resinas de intercambio aniónico; y en donde, tras el contacto con el lecho mixto de resina de intercambio iónico, el disolvente orgánico hidrolizable comprende 0,1 ppb o menos de cada uno de Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Zn, Cu, Sn y Cr. Preferiblemente, las resinas de intercambio iónico aniónicas de base débil tienen grupos amina terciarios.

5 Se puede proporcionar un compuesto que tiene un enlace éster obtenido mediante cualquiera de los métodos descritos en el presente documento, en donde la concentración de Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Zn, Cu, Cr y Sn es de 0,1 ppb o menos, respectivamente.

10 Se puede proporcionar un método para eliminar los contaminantes iónicos de un disolvente orgánico hidrolizable que comprende las etapas de (a) preparar un lecho mixto de resina de intercambio iónico que comprende resinas de intercambio iónico catiónicas y resinas de intercambio iónico aniónicas, en el que las resinas de intercambio iónico aniónicas son resinas de intercambio iónico aniónicas de base débil, y (b) poner en contacto un disolvente orgánico hidrolizable con el lecho mixto de resina de intercambio iónico.

15 Estas y otras realizaciones se describen con más detalle en la descripción detallada.

Descripción detallada

20 Como se usa a lo largo de esta memoria descriptiva, las abreviaturas dadas a continuación tienen los siguientes significados, a menos que el contexto indique claramente cualquier otra cosa: g = gramo(s); mg = miligramo(s); l = litro(s); ml = mililitro(s); ppm = partes por millón; ppb = partes por billón; m = metro(s); mm = milímetro(s); cm = centímetro(s); min = minuto(s); s = segundo(s);

25 h = hora(s); °C = grado(s) C = grado(s) Celsius; % en volumen = porcentaje(s) de volumen;

% en peso = porcentaje(s) en peso.

30 Los métodos de la presente invención son generalmente aplicables a disolventes orgánicos hidrolizables. Como se usa en el presente documento, "disolvente orgánico hidrolizable" significa un disolvente que incluye un compuesto que puede descomponerse en componentes ácidos y básicos mediante agua con o sin un catalizador. Los disolventes orgánicos hidrolizables incluyen, aunque no de forma limitativa, ésteres, amidas, carbonatos y mezclas de los mismos. Los ejemplos de ésteres incluyen acetato de éter metílico de propilenglicol (PGMEA), lactato de etilo, lactato de butilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monoetiléter de dietilenglicol, acetato de monobutiléter de dietilenglicol, diacetato de propilenglicol, 3-etoxipropionato de etilo y gamma-butilolactona. Los ejemplos de amidas incluyen N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, 3-metoxi-N,N-dimetilpropionamida, N-(2-hidroxietil) propionamida y gamma butilolactama. Los ejemplos de carbonatos incluyen carbonato de etileno y carbonato de propileno, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

40 Los métodos de la presente invención utilizan un lecho mixto de resina de intercambio iónico. Un lecho mixto de resina de intercambio iónico se refiere a una mezcla de resina de intercambio iónico catiónica y resina de intercambio iónico aniónica. La resina de intercambio iónico catiónica utilizada en el lecho mixto de resina de intercambio iónico normalmente tiene iones de hidrógeno como contracciones para neutralizar la carga eléctrica negativa del grupo funcional. La resina de intercambio iónico aniónica utilizada en el lecho mixto de resina de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico aniónica de base débil.

50 Como se conoce en esta área técnica, hay dos tipos de resinas de intercambio iónico aniónicas, es decir, resina de intercambio iónico aniónica de base fuerte y resina de intercambio iónico aniónica de base débil. La resina de intercambio iónico aniónica de base fuerte tiene grupos de trimetilamonio (denominados de tipo I) o grupos de dimetiletanolamonio (de tipo II) en la superficie de una perla de resina base. En esta memoria descriptiva, esos grupos se denominan "grupo(s) de base fuerte". Dichos grupos de base fuerte tienen un contraanión (por ejemplo, un ion hidroxilo (OH⁻)) para neutralizar la carga eléctrica positiva del grupo.

55 Los inventores descubrieron la solución técnica de utilizar resina de intercambio aniónico de base débil en un lecho mixto de resina de intercambio iónico para purificar el disolvente orgánico hidrolizable sin una reacción hidrolizada indeseable.

60 La resina de intercambio iónico aniónica de base débil tiene grupos amina primarios, secundarios o terciarios (normalmente, dimetilamina) en la superficie de una perla de resina base. Como se usa en el presente documento, dichos grupos se denominan "grupo(s) de base débil". Cuando un disolvente a purificar se pone en contacto con la resina de intercambio iónico catiónica, el ion hidrógeno se libera como de costumbre, y el ion hidrógeno liberado se asocia con pares de electrones sin compartir del átomo de nitrógeno dentro del grupo de base débil. A continuación, una impureza aniónica se une al grupo de base débil debido al requisito de carga neutra. Por consiguiente, este proceso de purificación no genera componentes indeseados tales como el agua.

65 El lecho mixto de resina de intercambio iónico también comprende resina de intercambio iónico catiónica. Tanto la resina de intercambio iónico catiónica fuerte como la resina de intercambio iónico catiónica débil se pueden utilizar

para el lecho mixto de resina de intercambio iónico en diversas realizaciones de la invención. La resina de intercambio iónico catiónica fuerte incluye una resina de intercambio iónico catiónica con grupos de ácido fuerte (por ejemplo, ácido sulfónico). La resina de intercambio iónico catiónica débil incluye una resina de intercambio iónico catiónica con grupos de ácido carboxílico de ácido débil, grupos de ácido fosfónico de ácido débil y/o grupos fenólicos de ácido débil.

5 En algunas realizaciones, la relación entre la resina de intercambio iónico catiónica y la resina de intercambio iónico aniónica en el lecho mixto de resina de intercambio iónico es generalmente de 1:9 a 9:1 en relación equivalente de grupos de intercambio iónico. Preferiblemente, la relación es de 2:8 a 8:2.

10 A veces, las resinas de intercambio iónico catiónicas y/o las resinas de intercambio iónico aniónicas contienen impurezas metálicas que se originan en su proceso de fabricación. Dichas impurezas metálicas pueden salir de las resinas y provocar la contaminación por iones metálicos en el disolvente procesado. Sin pretender limitarse a teoría alguna concreta, los inventores creen que dichas impurezas metálicas se combinan con compuestos orgánicos de bajo peso molecular que están contenidos en las resinas de intercambio iónico como producto de reacción secundaria o producto de resinas sin reaccionar. Dicho complejo de compuesto orgánico metálico se disuelve más fácilmente en un disolvente orgánico, de manera que el compuesto orgánico transporta la impureza metálica en un disolvente orgánico. Por lo tanto, los inventores creen que es deseable minimizar la cantidad de impurezas metálicas y/o especies lixiviables de compuestos orgánicos de bajo peso molecular en las resinas de intercambio iónico para disminuir el potencial de contaminación iónica en el disolvente que se va a procesar.

20 Las impurezas metálicas contenidas en las resinas de intercambio iónico pueden incluir Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Zn, Cu, Sn y Cr. Para evitar la contaminación por iones metálicos de las resinas de intercambio iónico, el contenido de estas impurezas metálicas en las resinas de intercambio iónico que se van a usar es de 5 ppm o menos, respectivamente, en función del peso seco de las resinas de intercambio iónico. Más preferiblemente, el contenido de estos iones metálicos es de 3 ppm o menos en función del peso seco de las resinas de intercambio iónico. Los contenidos de los metales se puede analizar con ICP-MS tras la incineración de la muestra de resina (es decir, quemar las resinas de intercambio iónico, disolver la ceniza restante en una solución acuosa de ácido clorhídrico y, a continuación, analizar las concentraciones de iones metálicos mediante ICP-MS).

30 El contenido de especies lixiviables de compuestos orgánicos de bajo peso molecular incluidas en las resinas de intercambio iónico se puede evaluar mediante el siguiente método. En primer lugar, se hace fluir agua ultrapura de forma continua en una columna de resina de intercambio iónico a 50 BV/h, luego se miden los valores de TOC (carbono orgánico total) del agua ultrapura de entrada y del agua ultrapura de salida tras dos horas de flujo. A continuación, se calcula la diferencia, o valor de TOC delta (Δ), a partir de los dos valores de TOC. Se calcula el valor Δ de TOC restando el valor de TOC de entrada del valor de TOC de salida. En algunas realizaciones de la presente invención, el valor Δ de TOC medido mediante el método anterior es preferiblemente de 10 ppb o menos. Más preferiblemente, el valor Δ de TOC es de 5 ppb o menos. El TOC se puede analizar mediante analizadores de TOC disponibles en el mercado usando técnicas conocidas por los expertos en la materia.

40 La resina de intercambio iónico catiónica y la resina de intercambio iónico aniónica contienen originalmente agua (hinchada por el agua en estado de equilibrio con el agua). En algunas realizaciones de la presente invención, los contenidos de agua en la resina de intercambio iónico catiónica y la resina de intercambio iónico aniónica se reduce al 5 % en peso o menos respectivamente (es decir, para cada resina) antes de su uso. Más preferiblemente, el contenido de agua en la resina de intercambio iónico catiónica y la resina de intercambio iónico aniónica es del 3 % en peso o menos en cada resina. Para disminuir el contenido de agua, la resina de intercambio iónico catiónica y la resina de intercambio iónico aniónica se pueden secar antes de ponerlas en contacto con un disolvente orgánico hidrolizable. Se pueden seleccionar un aparato de secado y condiciones tales como la temperatura, el tiempo y la presión para secar las resinas de intercambio iónico usando técnicas conocidas por los expertos en la materia. Por ejemplo, las resinas de intercambio iónico se pueden calentar en un horno a 60 a 120 °C durante 1 a 48 horas en condiciones de descompresión. El contenido de agua se puede calcular comparando los pesos de la resina de intercambio iónico antes y después de calentarla a 105 °C durante 15 horas.

55 Cuando se pone en contacto un disolvente orgánico hidrolizable con un lecho mixto de resina de intercambio iónico, se puede usar cualquier método conocido para poner en contacto líquidos con resinas de intercambio iónico. Por ejemplo, un lecho mixto de resina de intercambio iónico se puede empaquetar en una columna y el disolvente se puede verter desde la parte superior de la columna a través del lecho mixto de resina de intercambio iónico. El caudal flujo del disolvente puede ser de 1 a 100 BV/h, preferiblemente de 1 a 50 BV/h. Como se usa en el presente documento, "BV" significa volumen de lecho y se refiere a una cantidad de líquido en contacto con la misma cantidad de un lecho mixto húmedo hidratado de resina de intercambio iónico. Por ejemplo, si se usan 120 ml de un lecho mixto húmedo hidratado de resina de intercambio iónico, 1 BV significa que 120 ml de disolvente orgánico hidrolizable que se ponen en contacto con el lecho mixto de resina de intercambio iónico. Se calculó 'BV/h' dividiendo el caudal (ml/h) por el volumen del lecho (ml).

65 En diversas realizaciones la temperatura durante la puesta en contacto de un disolvente orgánico hidrolizable con un lecho mixto de resina de intercambio iónico puede ser de 0 a 100 °C, preferiblemente de 10 a 60 °C, más preferiblemente de 20 a 40 °C.

El disolvente orgánico hidrolizable obtenido incluye un nivel bastante bajo de contaminaciones iónicas metálicas y no metálicas. Las contaminaciones pueden incluir Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Zn, Cu, Sn y Cr. Las concentraciones de estas contaminaciones son de 0,1 ppb o menos, respectivamente. Por lo tanto, los disolventes orgánicos hidrolizables obtenidos usando los métodos de la presente invención pueden ser útiles en aplicaciones que requieran un nivel bastante alto de disolvente puro, tales como para la fabricación de materiales farmacéuticos y electrónicos, y especialmente para su uso en procesos de fabricación de semiconductores.

Algunas realizaciones de la invención se describirán ahora en detalle en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1: Lecho mixto de resina de intercambio catiónico fuerte DOWEX™ MONOSPHERE™ 650C UPW (H) y resina de intercambio aniónico fuerte AMBERJET™ UP4000.

Se mezclan la resina catiónica húmeda hidratada MS650 C UPW y la resina aniónica húmeda hidratada UP4000 en una relación en peso de 39:61 como 1:1 para la relación estequiométrica. Se cargan 120 ml de la mezcla de resina en una columna de teflón. Como el disolvente DOWANOL™ PMA (acetato de monometil éter de propilenglicol, PGMEA) no es compatible con el agua, el enjuague del disolvente DOWANOL™ PM (monometil éter de propilenglicol, PGME) se enjuaga primero durante 3 días (flujo durante 6 h/día a 15 ml/min, flujo detenido durante las noches) para desplazar el agua con PGME y eliminar los compuestos lixiviables orgánicos. Se confirma que se detuvo la contracción de la resina y se estabilizó el volumen del lecho a 113 ml. A continuación, se hizo fluir el disolvente DOWANOL™ PMA a 15 ml/min durante 8 h, seguido por una interrupción del flujo durante una noche para desplazar el disolvente DOWANOL™ PM por el disolvente DOWANOL™ PMA. Se estabilizó el volumen del lecho de resina a 89 ml. A continuación, se realiza el muestreo con diversos caudales (12 BV/h, 6 BV/h y 1,5 BV/h).

Ejemplo comparativo 2: Resina de intercambio catiónico débil DOWEX™ MAC-3

Se carga ciento veinte (120) ml (88 g) de resina catiónica débil húmeda MAC-3 en una columna de teflón. En primer lugar, se enjuaga con disolvente DOWANOL™ PM durante un día (6 h de flujo a 32 ml/min). Se encontró que el volumen de la resina se expandió a 150 ml. A continuación, el disolvente DOWANOL™ PMA se hace fluir durante 2 h a 32 ml/min y el flujo se detuvo durante la noche. El flujo del disolvente DOWANOL™ PMA se reanuda al día siguiente a 16 ml/min y se mantiene durante 7 h. Se confirma que la contracción del volumen de la resina se detuvo a 100 ml. A continuación, el flujo se detiene durante la noche. En los días siguientes, se reanuda el flujo de disolvente DOWANOL™ PMA y se toman muestras a diversos caudales (16 BV/h y 4 BV/h).

Ejemplo de la invención 1: Lecho mixto de resina de intercambio catiónico débil DOWEX™ MAC-3 y resina de intercambio aniónico débil AMBERITE™ IRA98

Sesenta (60) ml (46,5 g) de DOWEX™ MAC-3 húmedo hidratado y 60 ml (41,0 g) de AMBERLITE™ IRA98 húmedo hidratado se mezclan homogéneamente. La relación de mezcla basada en el peso equivalente es 1:0,28. Se coloca la mezcla de resina en un horno de vacío a 105-110 °C, 40 mm de Hg durante 15 h para preparar la resina seca. Se confirma el contenido de agua residual por debajo del 1 % en peso. Se carga la resina seca en una columna de teflón. El disolvente DOWANOL™ PMA se hace fluir a 8 ml/min durante 8 h. Se detiene el flujo durante la noche y se reanuda a continuación. El volumen de resina en estado de solvato de PMA es de 150 ml. Se toman las muestras a diversos caudales (18 BV/h, 9 BV/h y 5 BV/h).

Ejemplo de la invención 2: Lecho mixto de resina de intercambio catiónico fuerte AMBERJET™ 1024UP H y resina de intercambio aniónico débil AMBERITE™ IRA98

Se lleva a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de la invención 1, excepto que se cambia la resina catiónica a 40 ml de AMBERJET™ 1024 UP H húmedo hidratado y se cambia la cantidad de AMBERLITE™ IRA98 a 80 ml. La relación de mezcla basada en el peso equivalente es de 1:1. Se confirma el contenido de agua residual por debajo del 1 % en peso. El contenido de metales (Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Zn, Cu, Cr y Sn) es inferior a 5 ppm en función del peso seco del lecho mixto de resinas de intercambio iónico. El valor Δ de TOC estaba por debajo de 5 ppb. El volumen del lecho de resina en estado solvatado con PMA fue de 96 ml.

Análisis

Se analizan las concentraciones de metales en las muestras mediante ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente), y los resultados analíticos se muestran en las tablas 1 y 2. El nivel de metal original (concentración) y la proporción de elementos metálicos varían según el lote de disolvente de alimentación. Se considera que la dificultad de extracción puede verse afectada por un elemento metálico.

ES 2 983 636 T3

La capacidad de reducción de metales es baja en los ejemplos comparativos 1 y 2, donde más del 50 % de los metales permanecieron en el disolvente tratado. Algunos metales apenas se eliminan. Por el contrario, en los ejemplos de la invención 1 y 2, los residuos metálicos son inferiores al 20 % como suma de 10 metales.

- 5 Se evaluó la descomposición por hidrólisis del PGMEA con GC-FID (detector de ionización de llama por cromatografía de gases) y los resultados se muestran en la tabla 3. En la tabla 3, la "pureza" es el porcentaje de PGMEA que incluye el isómero, es decir, la suma del acetato de 1-metoxi-2 propilo y el acetato de 2-metoxi-1-propilo. El PGMEA se descompone en PGME y ácido acético por hidrólisis completa, ya que los resultados de PGME y ácido acético aumentan y disminuye la pureza (porcentaje de PGMEA). En el análisis GC-FID, se controlan el aumento del PGME y la disminución de la pureza. Los ejemplos comparativos 1 y 2 muestran un aumento de PGME y una disminución de la pureza. Por el contrario, los ejemplos inventivos 1 y 2 no mostraron ningún cambio en los resultados de la GC.

Tabla 1

Resultados de evaluación de la capacidad de eliminación de metales (Ejemplos comparativos)								
		Ejemplo comparativo 1				Ejemplo comparativo 2		
Tipo de resina		Mezcla de intercambio catiónico fuerte/intercambio aniónico fuerte				Resina catiónica débil		
Resina de intercambio iónico		MS650C UPW / UP4000				MAC-3		
Tratamiento previo		Tal como se recibió				Tal como se recibió		
Punto de muestreo		Entrada	Salida	Salida	Salida	Entrada	Salida	Salida
Caudal (BV/h)		NA	12	6	1,5	NA	16	4
Concentración de metales (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
SUMA de 10 metales (ppb)		1,54	0,94	0,90	0,91	1,02	0,89	0,81
Concentración residual de metales (%)		-	61	58	59	-	88	90

Tabla 2

Resultados de evaluación de la capacidad de eliminación de metales (Ejemplos de la invención)		
	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
Tipo de resina	Mezcla seca de resina de intercambio catiónico débil/resina de intercambio aniónico débil	Mezcla seca de resina de intercambio catiónico fuerte/resina de intercambio aniónico débil
Resina de intercambio iónico	Mezcla seca DOWEX™ MAC3/AMBERLITE™ IRA98	Mezcla seca AJ1024UPH/IRA98

ES 2 983 636 T3

Resultados de evaluación de la capacidad de eliminación de metales (Ejemplos de la invención)										
		Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2							
Tratamiento previo		Seco				Seco				
Punto de muestreo		Entrada	Salida	Salida	Salida	Entrada	Salida	Salida	Salida	Salida
Caudal (BV/h)		NA	18	9	5	NA	32	16	8	4
Concentración de metales (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	
SUMA de 10 metales (ppb)		1,38	0,12	0,08	0,10	1,34	0,22	0,21	0,20	0,23
Concentración residual de metales (%)		-	9	6	7	-	17	16	15	17

Tabla 3

Evaluación de la descomposición por hidrólisis					
			Caudal (BV/h)	PGME (% de área)	Pureza (% de área)
Ejemplo comparativo 1	MS650C UPW / UP4000	Original	NA	0,00	99,99
		Salida	12BV/h	0,03	99,97
			6BV/h	0,05	99,94
			1,5BV/h	0,16	99,85
Ejemplo comparativo 2	MAC-3	Original	NA	0,00	99,99
		Salida	16BV/h	0,01	99,99
			4BV/h	0,02	99,97
Ejemplo de la invención 1	MAC-3/IRA98	Original	NA	0,00	99,99
		Salida	16BV/h	0,00	99,99
			8BV/h	0,00	99,99
			2BV/h	0,00	99,99
Ejemplo de la invención 2	AJ1024 UP H/ IRA98	Original	NA	0,02	99,95
		Salida	32VB/h	0,02	99,95
			16BV/h	0,02	99,95
			8BV/h	0,02	99,95
			4BV/h	0,02	99,95

REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar los contaminantes iónicos de un disolvente orgánico hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en un éster, una amida y un carbonato y las mezclas de los mismos, comprendiendo el método (a) poner en contacto el disolvente orgánico hidrolizable con un lecho mixto de resina de intercambio iónico que comprende resinas de intercambio iónico catiónicas y resinas de intercambio iónico aniónicas, en donde las resinas de intercambio iónico aniónicas se seleccionan entre resinas de intercambio iónico aniónicas de base débil y en donde la resina de intercambio iónico aniónica de base débil tiene grupos amina primarios, secundarios o terciarios en una superficie de un perla de resina base, en donde los contenidos de Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Zn, Cu, Cr y Sn en las resinas de intercambio iónico catiónicas y las resinas de intercambio iónico aniónicas son de 5 ppm o menos, respectivamente, en función del peso seco de las resinas de intercambio iónico catiónicas y las resinas de intercambio iónico aniónicas; y en donde, tras el contacto con el lecho mixto de resina de intercambio iónico, el disolvente orgánico hidrolizable comprende 0,1 ppb o menos de cada uno de Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Zn, Cu, Sn y Cr.
2. El método de la reivindicación 1, en donde las resinas de intercambio iónico aniónicas de base débil tienen grupos amina terciarios.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el contenido de agua en las resinas de intercambio iónico catiónicas y las resinas de intercambio iónico aniónicas es del 5 % en peso o menos, respectivamente, antes de su uso.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el lecho mixto de resina de intercambio iónico comprende 10 ppb o menos de especies lixiviables de compuestos orgánicos de bajo peso molecular medidas mediante el siguiente método:
lavar la resina de intercambio iónico mediante 50 BV/h de flujo de agua ultrapura durante 2 horas, analizar los valores de carbono orgánico total del agua antes y después de entrar en contacto con la resina de intercambio iónico lavada, a continuación calcular la diferencia de los valores de carbono orgánico total del agua restando el valor de carbono orgánico total del agua tras entrar en contacto con la resina de intercambio iónico del valor de carbono orgánico total del agua antes de entrar en contacto con la resina de intercambio iónico.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico hidrolizable es un compuesto que tiene un enlace éster.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa (a) se lleva a cabo haciendo fluir el disolvente orgánico hidrolizable en una columna llena con el lecho mixto de resina de intercambio iónico, y la velocidad de flujo del disolvente orgánico hidrolizable es de 1 a 100 BV/hora.