

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 055**

51 Int. Cl.:

C07C 227/08 (2006.01)

C07C 227/40 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

C01B 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2003** **E 03027356 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013** **EP 1431276**

54 Título: **Preparación y purificación de estabilizantes de hidroxilamina**

30 Prioridad:

16.12.2002 US 320082

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

05.08.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DT**

72 Inventor/es:

**WARD, IRL E. y
FRENCH, DANIELLE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 417 055 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

Preparación y purificación de estabilizantes de hidroxilamina

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de ácido 1,2-diaminocicloalquil-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA) ultrapuros útiles como estabilizantes para composiciones de hidroxilamina.

Descripción de la Técnica Anterior

10 Los compuestos de hidroxilamina son productos químicos intermedios importantes en diversos procedimientos, especialmente en las industrias microelectrónica, farmacéutica y agrícola. En la industria microelectrónica los compuestos de hidroxilamina se utilizan en la fabricación de tarjetas de circuitos impresos, en la elaboración de chips microelectrónicos y en una tecnología similar. Por ejemplo, se utilizan extendidamente composiciones de hidroxilamina como componentes de las llamadas soluciones "decapantes" para eliminar sustancias fotorresistentes reveladas, tales como revestimientos de poliimida, de papeles metálicos. En la industria farmacéutica y en los productos químicos agrícolas, los compuestos se utilizan como un producto intermedio en diversas síntesis químicas para productos disponibles comercialmente.

20 La utilización de soluciones de hidroxilamina para la mayoría de estos propósitos requiere una forma del material de pureza ultraalta. Un problema principal en cada fase de la fabricación de componentes electrónicos es la contaminación. El control de la contaminación es crítico para la calidad del producto. Estos requisitos son particularmente acusados en la fabricación de circuitería de muy alta densidad y en la fabricación de precisión ultraalta. Frecuentemente, las soluciones de hidroxilamina contienen cantidades no deseables de impurezas aniónicas y catiónicas, particularmente de diversas contaminaciones de metales e iones metálicos. En las soluciones de hidroxilamina decapantes de sustancias fotorresistentes, tales impurezas, incluso en cantidades traza, cuando se introducen en un chip semiconductor durante su fabricación, tienden a producir defectos localizados en la estructura cristalina que a continuación se pueden propagar para producir picaduras no deseables y hacer el chip deficiente o incluso inútil para su propósito pretendido.

25 A menudo es necesario emplear hidroxilamina en forma de una solución de base libre que generalmente se libera de una sal de hidroxilamina tal como cloruro de hidroxilamina o sulfato de hidroxilamina mediante la acción de una base apropiada tal como amoníaco, hidróxidos de metales alcalinos o un alcoholato. Las soluciones neutras o alcalinas de hidroxilamina son inestables y se descomponen exotérmicamente mediante una reacción interna de oxidación-reducción para formar amoníaco, nitrógeno, óxidos de nitrógeno y agua.

30 La velocidad de descomposición se acelera mediante un pH alto y una concentración alta de impurezas catalíticamente activas. A fin de evitar la descomposición de la hidroxilamina, se añade a la solución un estabilizante. Ya se conocen numerosos estabilizantes para hidroxilaminas. Sin embargo, pocos estabilizantes propuestos hasta la fecha han sido de pureza ultraalta a fin de no contaminar ni la propia solución de hidroxilamina ni las resinas de intercambio iónico utilizadas para purificar la solución.

35 La Patente de EE. UU. Nº 4.166.842 de Tunick et ál., que se incorpora en la presente memoria mediante referencia, divulga la purificación de hidroxilamina mediante extracción líquido/líquido.

40 La Patente de EE. UU. Nº 5.808.150, concedida a Michelotti, que se incorpora en la presente memoria mediante referencia, divulga estabilizar soluciones acuosas, semiacuosas o no acuosas que contienen hidroxilamina o una sal de hidroxilamina parcialmente neutralizada utilizando ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético ("CDTA") para minimizar la descomposición y proporcionar estabilidad durante un período más prolongado que estabilizantes conocidos tales como ácido nitrilotriacético y ácido etilendiaminotetraacético. Sin embargo, según se suministra comercialmente con propósitos de producción, el CDTA contiene una cantidad considerable de metales e iones metálicos no deseables, que incluso en las bajas cantidades estabilizantes (es decir 100 partes por millón) implican un incremento en la solución de hidroxilamina tratada del material no deseable de modo que supera el límite admisible de 10 partes por billón requerido para una solución de compuesto de hidroxilamina de calidad de pureza ultraalta.

45 La Patente de EE. UU. Nº 2.519.708 divulga un procedimiento para la preparación de CDTA haciendo reaccionar ácido cloroacético con 1,2-diaminociclohexano en presencia de lejía de sosa cáustica para la neutralización de ácido cloroacético.

50 Claramente, hay una necesidad de un procedimiento económico y relativamente simple para producir un CDTA de pureza ultraalta, particularmente para la utilización como un estabilizante para soluciones de compuestos de

hidroxilamina, que proporcione un alto rendimiento de producto aceptable para la utilización en una amplia variedad de aplicaciones, especialmente las que requieren soluciones acuosas de hidroxilamina de alta pureza.

Esta necesidad se cumple mediante un procedimiento para preparar ácido cis- o trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético que comprende las etapas de

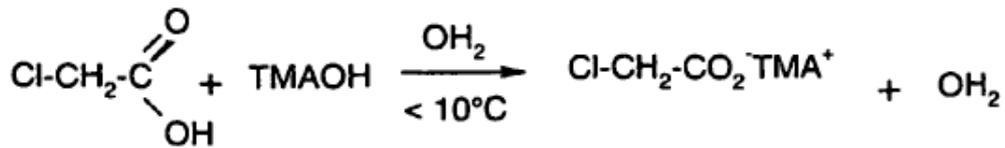
- 5 (a) neutralizar una solución de ácido cloroacético en agua desionizada con un compuesto de base no metálica de amino o hidróxido seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, monoetanolamina, isopropilamina, dietanolamina, 2-amino-1-propanol, 2-amino-2-etoxipropanol y mezclas de los mismos a una temperatura de menos de 10°C;
- 10 (b) hacer reaccionar dicho ácido cloroacético neutralizado con 1,2-diaminociclohexano a una temperatura de menos de 80°C;
- (c) añadir una base no metálica de amino o hidróxido seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, monoetanolamina, isopropilamina, dietanolamina, 2-amino-1-propanol, 2-amino-2-etoxipropanol y mezclas de los mismos para completar la neutralización a fin de formar una mezcla acuosa;
- 15 (d) calentar la mezcla acuosa hasta una temperatura de menos de 100°C;
- (e) filtrar la mezcla procedente de (d);
- (f) tratar el filtrado acuoso con ácido clorhídrico hasta que se forme un precipitado;
- (g) filtrar el filtrado acuoso; y a continuación
- 20 (h) recuperar ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético y opcionalmente redissolver dicho ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético en una solución acuosa y repetir las etapas (c).

Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

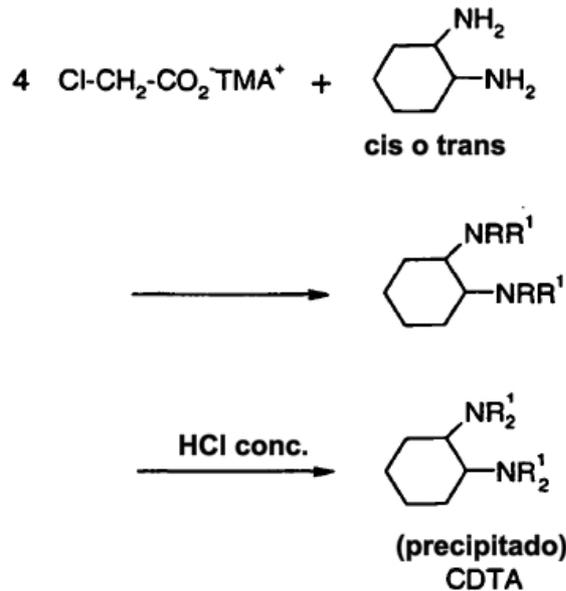
La síntesis de ácido cis- o trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético es un procedimiento en varias fases llevado a cabo en un medio acuoso, utilizando al menos agua desionizada pero preferiblemente agua destilada. La etapa inicial implica una reacción de neutralización que implica ácido cloroacético y una solución de base no metálica de amino o hidróxido. El ácido cloroacético se disuelve en agua en una concentración de aproximadamente 20-70 por ciento en peso y preferiblemente aproximadamente 30 por ciento en peso y la temperatura se disminuye hasta 0°C. Aproximadamente la mitad del agente de neutralización se añade a esta temperatura en la forma de una solución al 10 por ciento en peso de la solución de base no metálica de amino o hidróxido para empezar a formar un complejo iónico de ácido cloroacético-no metal manteniendo la temperatura por debajo de 10°C. Se añade cis- o trans-1,2-diaminociclohexano y la mezcla de reacción se calienta lentamente. Utilizar cis- o trans-1,2-diaminociclohexano determina si se producirá cis- o trans-CDTA. La estereoisomería permanece inalterada. Cuando la temperatura alcanza aproximadamente 20°C la otra media porción del agente neutralizador se añade gota a gota mientras el calentamiento continúa lentamente hasta aproximadamente 75°C-80°C. Al terminar la adición del agente neutralizador, la reacción se agita y se calienta hasta aproximadamente, pero sin superar, 100°C durante una hora. Después de que se complete la reacción, la mezcla se enfría y se filtra, por ejemplo utilizando un filtro aspirador para separar cualquier cristal formado. El filtrado se acidifica lentamente con ácido clorhídrico concentrado. A aproximadamente pH 3 se empezará a formar un precipitado como cristales en el filtrado. A continuación, el filtrado se agita, típicamente durante de 5 a 10 minutos. Después del período de agitación se añade gota a gota más ácido clorhídrico hasta que se alcanza pH 2. La agitación se continúa, típicamente durante otros 5 a 10 minutos, y el filtrado se filtra y los cristales de CDTA se recuperan. La agitación constante y la adición lenta de ácido clorhídrico son críticas para proporcionar un rendimiento máximo. La etapa final de la síntesis implica una recristalización en la que una pequeña porción del CDTA preparado, según se describe anteriormente, se disuelve en agua desionizada y una cantidad suficiente de solución de base no metálica se añade hasta que los cristales se disuelven en la solución (a aproximadamente pH 6-7). Se añade gota a gota ácido clorhídrico diluido hasta que precipita el CDTA (aproximadamente pH 4). El filtrado también se trató con ácido clorhídrico diluido y se formaba un precipitado (aproximadamente pH 2). Todos los precipitados se pueden recoger para el procesamiento adicional.

La síntesis de ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético según la presente invención es un procedimiento de varias fases llevado a cabo en un medio acuoso y las siguientes ecuaciones muestran las reacciones en las diversas fases, utilizándose TMAOH como un ejemplo de una base en la primera etapa:

50 primera etapa (etapa (1))



segunda etapa (etapa (2))



TMA: trimetilamonio

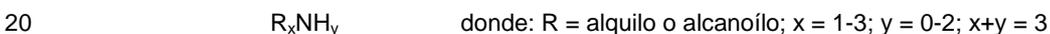
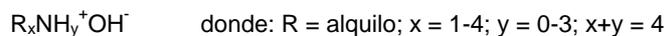
5 TMAOH = hidróxido de trimetilamonio

en donde R es CH₂COOTMA y R¹ es CH₂COOH

10 Un procedimiento de recristalización sigue los esquemas de síntesis anteriores para eliminar sustancialmente cualesquiera trazas de los metales e iones metálicos no deseados. Según se describió anteriormente, el procedimiento implica disolver el CDTA en agua desionizada añadiendo una base no metálica de amino o hidróxido hasta un pH de 6-7, y precipitar el CDTA mediante la adición lenta de ácido clorhídrico diluido hasta pH 4. Después de que se forme el precipitado, la adición lenta de ácido clorhídrico diluido puede continuar hasta que se alcanza un pH 2. El CDTA producido es una calidad de pureza ultraalta.

15 Se utilizan bases no metálicas de amino o hidróxido para disolver la forma de ácido libre de CDTA para la síntesis o para la etapa de recristalización. Para el procedimiento de síntesis, las bases no metálicas de amino o hidróxido se deben utilizar en la etapa (1) y (2). No necesitan ser iguales.

Bases no metálicas de amino o hidróxido adecuadas útiles en la síntesis de CDTA se representan mediante las siguientes fórmulas:



Ejemplos de bases adecuadas son soluciones de hidróxido de tetraalquilamonio, p. ej. solución de hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, alcanolaminas tales como monoetanolamina, isopropilaminas, dietanolamina, 2-amino-1-propanol; 2-amino-2-etoxipropanol, entre otros.

Típicamente, como un artículo comercial, el CDTA según se suministra contiene 1.000-5.000 ppm de un metal o iones metálicos no deseados. Así, añadiendo una cantidad convencional de estabilizante de aproximadamente 100 ppm a la solución de hidroxilamina el metal o los iones metálicos no deseados variarían de 100 a 500 ppb. Esto es claramente inaceptable para la estabilización de soluciones de hidroxilamina de calidad de pureza ultraalta, típicamente calidades para electrónica en las que todos los metales no deseados no deben ser más de 10 ppb.

Los metales que hacen estragos en la producción de componentes electrónicos de alta precisión incluyen metales alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición e iones de los mismos. Ejemplos específicos de metales no deseados comúnmente encontrados y los iones correspondientes incluyen aluminio, calcio, cromo, cobalto, cobre, hierro, magnesio, potasio y sodio.

La cantidad de estabilizante que se va a utilizar para estabilizar la hidroxilamina o la solución de sal de hidroxilamina al menos parcialmente neutralizada varía de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1 por ciento en peso de la composición. Preferiblemente, la cantidad de estabilizante varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 por ciento (de 100 a 500 ppm) sobre la misma base. Las soluciones acuosas de hidroxilamina libre, es decir la sal completamente neutralizada, se pueden producir mediante la reacción de una sal de hidroxilamina (tal como el hidrocloreuro, el nitrato, el acetato, el sulfato, etc.) con un hidróxido de metal alcalino (tal como hidróxido sódico) o con amoníaco. La concentración de la sal de hidroxilamina es habitualmente al menos aproximadamente 1 por ciento en peso de la solución acuosa y puede variar hasta aproximadamente 70 por ciento o más, pero generalmente está en el intervalo de aproximadamente 10 a 70 por ciento en peso. Es mejor añadir el estabilizante a la solución de sal de hidroxilamina antes de su neutralización con una base, pero el estabilizante también se puede añadir a la solución de sal de hidroxilamina al menos parcialmente neutralizada y las soluciones de hidroxilamina libres de sal. La temperatura durante la adición se mantiene ventajosamente a de 5 grados a aproximadamente 40 grados Celsius. Las soluciones estabilizadas se deben almacenar a una temperatura < 40 grados Celsius, preferiblemente < 25 grados Celsius.

Se ha encontrado sorprendentemente que los estabilizantes de la invención también proporcionan un efecto jaula similar en el concepto y la práctica a los éteres corona. Esto se debe a la naturaleza química y física de los estabilizantes de la presente invención. Cuando se utiliza en pequeñas cantidades, el estabilizante actúa como una molécula hospedante y asume una conformación requerida para la formación de un complejo o aducto para formar una "jaula" alrededor de un ion de metal alcalino o alcalino multivalente. Esta acción impide cualquier redeposición de iones de metales alcalinos multivalentes sobre un sustrato de microplaqueta no metálico durante el decapado cuando se utilizan en una composición decapante. Con este propósito, los estabilizantes de la presente invención se pueden utilizar en formulaciones decapantes independientes de hidroxilamina.

Los compuestos de hidroxilamina que se pueden estabilizar mediante el CDTA de pureza ultraalta de la presente invención incluyen soluciones de hidroxilamina o sal de hidroxilamina al menos parcialmente neutralizada e hidroxilaminas orgánicas. Los compuestos de hidroxilamina se pueden representar mediante la fórmula:



en la que R_3 y R_2 son independientemente hidrógeno o grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y preferiblemente R_3 y R_2 son independientemente hidrógeno o grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de R_2 y R_3 incluyen hidrógeno y grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo, incluyendo isopropilo, butilo, etc. En realizaciones en las que R_2 and R_3 son hidrógeno, el compuesto de hidroxilamina es hidroxilamina. En la realización en la que al menos uno de R_2 y R_3 es un grupo hidrocarbilo, el compuesto de hidroxilamina es una hidroxilamina orgánica. El término "hidrocarbilo" se utiliza en la presente memoria para incluir hidrocarbilo así como sustancialmente hidrocarbilo, lo que significa que los sustituyentes no hidrocarbilo no afectan a las características o propiedades de los sustituyentes hidrocarbilo. Ejemplos de hidroxilaminas orgánicas incluyen metilhidroxilamina, isopropilhidroxilamina y dietilhidroxilamina.

Los siguientes ejemplos se indican con propósitos de ilustración. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1 (no según la invención)

Se cargaron 85 g de ácido cloroacético a un recipiente equipado con piezas para alojar un termómetro, una columna de condensación con una campana de reflujo y una columna de goteo de líquido graduada con una espita y se disolvieron en 200 g de agua desionizada (DI). La solución se enfrió hasta 0°C y se añadieron 135 g de solución acuosa al 10% de hidróxido de tetrametilamonio para neutralizar el ácido. Durante la neutralización la temperatura no superaba 10°C. Se añadieron 26 g de 1,2-diaminociclohexano y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a 100°C y a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto se acidificó lentamente con 100 g de

ácido clorhídrico concentrado hasta pH 3 con formación de una solución turbia. La solución turbia se agitó durante aproximadamente 5 a 10 minutos. Se añadió lentamente gota a gota ácido clorhídrico concentrado adicional hasta que se alcanzaba un pH 2 y se formaba un precipitado. El producto se filtró y se recuperaron cristales de ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético.

- 5 Una porción (39,9 g) de los cristales de CDTA se disolvió en otro recipiente en 100 ml de agua DI a la que se añadió mientras se agitaba constantemente hidróxido amónico acuoso al 30% (elaborado recientemente) hasta que todos los cristales de CDTA se disolvían para formar una solución transparente a pH de 6 a 10. Se añadió lentamente gota a gota ácido clorhídrico al 18,5% diluido hasta que se alcanzaba un pH 4 al que el CDTA empieza a cristalizar en una solución turbia. La mezcla se agitó durante aproximadamente 5 a 10 minutos. De nuevo, se añadió lentamente
10 gota a gota ácido clorhídrico al 5% hasta que se alcanzaba un pH 2 al que se produce la cristalización completa. La mezcla se filtró y se recuperó el CDTA.

La utilización de un procedimiento de intercambio iónico para purificar hidroxilamina es muy conocida. El siguiente ejemplo muestra la utilización del CDTA de la presente invención para estabilizar una hidroxilamina de calidad de pureza ultraalta purificada mediante un método de intercambio iónico.

15 **Ejemplo 2**

- Se añadieron 25 ml de resina de intercambio catiónico Purolite CT-151 a una columna de vidrio de 2,54 cm (1 pulgada) que contenía una espita. La columna se barrió con 1 litro de agua DI. A continuación, la resina se barrió con 1.000 ml de ácido clorhídrico al 10%. La columna se probó mediante análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP) para determinar si se eliminaban todos los cationes no deseables. La columna se barrió a
20 continuación con agua DI hasta que el nivel de iones cloruro era < 0,5 ppm.

Una solución de hidroxilamina al 5% se vertió a través de la columna para convertir los grupos ácido en la aminosal y había una reacción exotérmica suave. Después de que la isoterma fuera completa, se hizo pasar a través de la columna una solución de hidroxilamina al 50%.

- Se preparó una columna de vidrio con resina de intercambio aniónico Purolite A-400 de forma similar a la Parte I. Se hicieron pasar 1.000 ml de KOH al 8% a través de la columna y la columna se barrió a continuación con 2 litros de agua DI hasta que el análisis de K^+ mediante ICP era < 5 ppb. La solución de hidroxilamina al 50% procesada se hizo pasar a continuación a través de la resina de intercambio aniónico. La solución resultante se estabilizó con 0,5% en peso de ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N',N'-tetraacético. La solución resultante se podría utilizar en la
25 preparación de una composición decapante de sustancias fotorresistentes que tiene un contenido de metales e
30 iones metálicos de menos de 10 ppb.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar ácido cis- o trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético que comprende las etapas de
- 5 (a) neutralizar una solución de ácido cloroacético en agua desionizada con un compuesto de base no metálica de amino o hidróxido seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, monoetanolamina, isopropilamina, dietanolamina, 2-amino-1-propanol, 2-amino-2-etoxipropanol y mezclas de los mismos a una temperatura de menos de 10°C;
- (b) hacer reaccionar dicho ácido cloroacético neutralizado con 1,2-diaminociclohexano a una temperatura de menos de 80°C;
- 10 (c) añadir una base no metálica de amino o hidróxido seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, monoetanolamina, isopropilamina, dietanolamina, 2-amino-1-propanol, 2-amino-2-etoxipropanol y mezclas de los mismos para completar la neutralización a fin de formar una mezcla acuosa;
- (d) calentar la mezcla acuosa hasta una temperatura de menos de 100°C;
- 15 (e) filtrar la mezcla procedente de (d);
- (f) tratar el filtrado acuoso con ácido clorhídrico hasta que se forme un precipitado;
- (g) filtrar el filtrado acuoso; y a continuación
- (h) recuperar ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético y opcionalmente redissolver dicho ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético en una solución acuosa y repetir las etapas (c).
- 20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la base no metálica de amino o hidróxido en la etapa (a) es diferente de la utilizada en la etapa (c).