

PROCEDE D'ELIMINATION D'IONS METALLIQUES DANS UNE SOLUTION ORGANIQUE VISQUEUSE

[Domaine de l'invention]

[0001] La présente invention concerne la purification de solutions organiques visqueuses
5 comprenant un ou plusieurs solvants organiques. Plus particulièrement la présente invention a pour objet l'élimination de traces de métaux dans des solutions liquides organiques visqueuses. Ces traces peuvent se présenter sous forme métalliques, ioniques, ou complexées. Les solutions organiques visqueuses peuvent être constituées d'un solvant ou d'un mélange de solvants. Elles peuvent en outre comprendre un ou
10 plusieurs polymères ou copolymères en solution dans ce ou ces solvants.

[0002] La plupart des liquides organiques et polymères ou copolymères commerciaux sont disponibles sur le marché avec une pureté déjà très élevée, généralement supérieure à 99 pourcent. Cependant, on trouve encore dans ces liquides, et polymères ou copolymères, des métaux à l'état de traces qui nécessitent une purification supplémentaire
15 pour permettre leur utilisation dans des industries telles que l'électronique ou la pharmacie. En général, des solvants, polymères ou copolymères organiques contenant moins de 100 ppb de chaque contaminant métallique, alcalin et alcalino-terreux, seraient nécessaires pour la plupart des utilisations dans ces deux domaines techniques (1 ppb = 1 partie en poids par milliard).

20 [0003] Cependant, dans certains cas, la viscosité des solutions à purifier est telle que le processus de purification est rendu très difficile.

[0004] Il apparait donc souhaitable de disposer d'un procédé de purification de solutions organiques visqueuses constituées d'un ou plusieurs solvants organiques, et éventuellement d'un ou plusieurs polymères ou copolymères, lorsque ces solutions
25 présentent une viscosité élevée, typiquement supérieure à 1 centiPoises à 20°C, de préférence supérieure à 5 centiPoises à 20°C, le procédé de purification visant notamment à réduire leur teneur en traces métalliques, que ces traces soient sous forme métalliques, ioniques, ou complexées.

[Art Antérieur]

30 [0005] Les résines échangeuses d'ions sont très couramment utilisées de nos jours pour dé-ioniser l'eau.

[0006] En revanche, dans le domaine des liquides organiques, peu de travaux font état de leur utilisation.

[0007] On trouve néanmoins certains travaux de recherches (C. A. Fleming et A.J. Monhemus, Hydrometallurgy, 4, pp159-167, 1979) dont l'objectif est d'améliorer par un effet solvant la sélectivité d'échange de quelques métaux avec des résines cationiques, le but final étant de déterminer les conditions qui permettent la séparation des métaux en chromatographie ionique préparative. Ces études décrivent des isothermes d'échange, c'est-à-dire les lois qui régissent l'équilibre entre l'ion métallique en solution et l'ion métallique fixe sur la résine. Les conditions usuelles de tels travaux restent par conséquent très éloignées d'une méthode de dé-ionisation de milieu organique, qui plus est en présence de polymère ou copolymères.

[0008] Plus récemment, on trouve dans WO9719057 une méthode pour éliminer les traces de métaux dans le DMSO (diméthyle sulfoxyde), dans le DMSO en présence d'eau (EP 0882708 et EP 0878466), dans le DMSO mélangé ou non à un liquide organique de constante diélectrique allant de 5 à 50 et un PK_a supérieur à 2 (EP 0878454).

[0009] Dans la demande de brevet WO2013131762, on utilise des résines échangeuses d'ion sous forme basique, ou sous forme d'un mélange d'une résine basique et d'une résine acide, afin d'éliminer les métaux dans des solutions polymère-solvant. Cependant, le procédé exemplifié décrit des solutions à base de polymère de faible masse molaire (la masse molaire en poids est typiquement de l'ordre de 40000g/mol) et de faible concentration (typiquement 2% en poids de polymère dans un solvant) si bien que les solutions décrites ne sont pas visqueuses au sens de la présente invention. De plus, le procédé exemplifié apparaît compliqué à mettre en œuvre car il consiste à préparer un slurry de résines - solution de polymères. Pour préparer ce slurry il faut donc nettoyer préalablement les résines utilisées, puis mélanger et agiter le slurry pendant un temps long (typiquement de 20 heures dans les exemples), puis il faut séparer la solution purifiée des résines, par filtrage par exemple. Enfin, les résultats obtenus dans les exemples décrits dans ce document démontrent une décontamination encore partielle pour certains éléments comme le Zinc, le Lithium, le Calcium, le Potassium ou le sodium, et parfois le cuivre. Or, pour pouvoir utiliser une solution visqueuse dans le domaine de l'électronique notamment, comme par exemple sur une ligne de lithographie, il ne faut aucune exception parmi les éléments contaminants, qui doivent tous être à une teneur aussi faible que possible et de préférence inférieure à 100 ppb et de façon encore plus préférentielle

inférieure à 10ppb. Le procédé, décrit dans cette demande de brevet, présente donc les inconvénients suivants :

- les solutions polymère-solvant à décontaminer comprennent des polymères de faible masse molaire et à de faibles concentrations, si bien qu'elles sont faiblement visqueuses,
- les temps de traitement sont longs (autour de 20 heures),
- une étape supplémentaire de séparation résines-solution de polymères est nécessaire,
- certains contaminants ne sont que partiellement éliminés.

[0010] De plus, dans le domaine de l'électronique et plus particulièrement de la lithographie, des solutions concentrées en polymère sont nécessaires pour l'obtention de films épais (dont l'épaisseur est typiquement supérieure à 30 nm) après dépôt par procédé classique dit de « spin coating ». Des solutions faiblement concentrées de polymère ne permettent pas d'obtenir des films de telle épaisseur avec les outils classiques actuellement présents sur les lignes de lithographie.

[0011] Pour ces différentes raisons, ce procédé apparaît compliqué et coûteux à mettre en œuvre sur le plan industriel et ne semble pas permettre une élimination suffisante de tous les éléments contaminants.

[0012] Les documents EP1132410, EP0544324 et EP0544325 décrivent des procédés d'élimination de métaux dans une solution de polymère par mise en contact de ladite solution de polymère avec une résine échangeuse d'ions fortement acide, en particulier une résine de type sulfonique ayant une structure à base de styrène-vinylbenzène. Ces procédés permettent d'obtenir des résultats satisfaisants en termes de décontamination, mais la demanderesse a cherché un procédé alternatif amélioré.

[Problème technique]

[0013] L'invention a donc pour but de disposer d'un procédé amélioré permettant le traitement de solutions organiques visqueuses, ne serait-ce que pour améliorer la productivité de ces solutions visqueuses constituées de solvant(s) et comprenant éventuellement un ou plusieurs polymère(s), le(s)dit(s) polymère(s) étant à des concentrations importantes dans les solutions et/ou présentant une masse molaire élevée.

[0014] La demanderesse a maintenant découvert que des solutions visqueuses, dont la viscosité à 20°C est comprise entre 1 et 1000 cP, pouvant contenir des polymères ou

copolymères et étant contaminées par des métaux, sous forme métalliques, ioniques, ou complexées, peuvent être séparées de ces métaux par l'utilisation de matériaux piégeant ces métaux sous forme métalliques, ioniques, ou complexées, dans un processus continu et rapide.

5

[Brève description de l'invention]

[0015] La présente invention concerne un procédé d'élimination d'ions métalliques dans une solution organique visqueuse, dont la viscosité à 20°C est comprise entre 1 et 1000 cP, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à disposer, 10 dans une colonne, une résine échangeuse d'ions macroporeuse, ladite résine comprenant au moins une résine acide de type carboxylique, à base d'un copolymère ayant des groupes actifs sous forme carboxylique (CO₂H), puis à faire passer la solution organique visqueuse en continu sur ladite résine échangeuse d'ions.

[0016] Ainsi, les métaux présents dans la solution visqueuse sont échangés par les 15 protons de la résine acide jusqu'à ce que la teneur de chacun des métaux présents en solution soit inférieure à 100 ppb et de préférence inférieure à 10 ppb.

[0017] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé :

- la résine est entièrement composée d'une résine acide de type carboxylique, à base d'un copolymère ayant des groupes actifs sous forme carboxylique (CO₂H),
- 20 - le temps de contact entre la solution organique visqueuse et la résine échangeuse d'ions est compris entre 1 minute et 12 heures, de préférence compris entre 10 minutes et 4 heures,
- la résine échangeuse d'ions présente une porosité comprise entre 100 Å et 600 Å ;
- la résine échangeuse d'ions présente une surface spécifique comprise entre 20 et 25 600 m²/g ;
- la résine échangeuse d'ions présente une concentration en groupe actif comprise entre 0,7 eq/L et 10 eq/L et de préférence entre 0,7 eq/L et 5 eq/L ;
- la viscosité de la solution organique visqueuse est de préférence comprise entre 5 et 1000 cP à 20°C, et de façon encore préférée entre 5 et 400 cP à 20°C,

- la mise en contact de la solution organique visqueuse à décontaminer avec la résine échangeuse d'ions a lieu à une température allant de 18 à 120°C,
- la solution organique visqueuse comprend un solvant ou un mélange de solvants organiques,
- 5 - la solution organique visqueuse comprend en outre un polymère ou mélange de polymères,
- au moins une autre résine échangeuse d'ions macroporeuse est disposée dans ladite colonne, la dite autre résine étant une résine basique comprenant des groupes actifs soit sous forme d'amine, de type diméthylamino, soit sous forme
10 d'ammonium quaternaire,
- le procédé consiste en outre à pomper la solution organique visqueuse en sortie de colonne et à la réinjecter en tête de colonne pour faire circuler la solution organique visqueuse en plusieurs passages sur ladite résine échange d'ions, jusqu'à
15 l'obtention d'un temps de contact prédéterminé, compris entre 1 minute et 12 heures, de préférence entre 10 minutes et 4 heures.

[0018] D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description faite à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées qui représentent :

- 20 • la Figure 1, des courbes représentant la viscosité dynamique à 20°C d'une solution organique comprenant un polymère acrylique, de masse molaire élevée, à différentes concentrations,
- la Figure 2, deux courbes représentant chacune la viscosité dynamique à 20°C d'une solution comprenant un polymère, les deux solutions comprenant une concentration identique de polymère, mais le polymère d'une des solutions
25 présentant une masse molaire plus élevée que le polymère de l'autre solution,
- la Figure 3, les spectres de masse respectivement d'une solution de polymère S4, après passage sur une résine fortement acide de type sulfonique, et d'une solution de blanc de solvants.

30 **[Description détaillée de l'invention]**

[0019] Par « solution organique visqueuse », on entend ici une solution organique dont la viscosité, mesurée à 20°C, est comprise entre 1 et 1000 cP (centipoise), de préférence comprise entre 5 et 400 cP.

5 [0020] Par « polymère », on entend soit un copolymère, de type statistique, à gradient, à blocs, ou alterné, soit un homopolymère.

[0021] Le terme « métaux », tel qu'employé, englobe les alcalins, les alcalino-terreux, les métaux de transition, les métaux de post-transition et les métalloïdes.

10 [0022] La demanderesse a trouvé, dans la présente invention, qu'il était possible d'éliminer les ions métalliques d'une solution organique visqueuse en la traitant en continu, par passage sur une résine échangeuse d'ions de type acide. Ainsi, tout cation M^{n+} (n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1) contenu dans la solution organique visqueuse est retenu et échangé par des protons nH^+ d'une résine sulfonique comprenant des groupes actifs sous forme sulfonique (SO_3H) ou d'une résine carboxylique comprenant des groupes actifs sous forme carboxylique (CO_2H).

15 [0023] De préférence, la résine sulfonique ou carboxylique est à base d'un copolymère polystyrène-divinylbenzène. En effet, ces résines ont un squelette résistant aux attaques chimiques des différents solvants organiques. Ces résines sont généralement définies par leur taux de divinylbenzène (DVB). En effet, ce dernier détermine le taux de réticulation de la résine et donc la taille des pores dans lesquels l'échange cationique se fait à l'échelle
20 atomique. De préférence, la porosité de la résine sulfonique est comprise entre 100 et 600 Å. Une telle porosité assure une bonne activité cinétique de l'échange des cations Mn^{+} par nH^{+} .

25 [0024] Afin de permettre le captage d'une grande quantité de cations M^{n+} en évitant une saturation de la résine échangeuse d'ions, celle-ci présente avantageusement une grande surface spécifique, de préférence comprise entre 20 et 600 m^2/g .

[0025] De plus, la résine échangeuse d'ions présente une concentration en groupe actif comprise entre 0,7 eq/L et 10 eq/L, et de préférence entre 0,7 eq/L et 5 eq/L.

30 [0026] Pour une décontamination optimum, le temps de contact entre la résine échangeuse d'ions et la solution visqueuse doit être contrôlé. En effet, ce temps de contact doit être d'une part suffisamment court pour que le procédé soit compatible avec une utilisation industrielle et pour éviter que la résine ne puisse catalyser la formation d'espèces indésirables et d'autre part, suffisamment long pour que la solution visqueuse

puisse être purifiée et présenter des traces de métaux dont les teneurs sont inférieures à 100 ppb et de préférence inférieures à 10 ppb. Le temps de contact entre la résine et la solution organique visqueuse dépend de la température et du rapport entre la capacité d'échange de la résine et la quantité de cations métalliques à échanger et doit être supérieur à une valeur seuil minimum de 1 minute, et de préférence supérieur à 10 minutes.

[0027] Le temps de contact doit notamment être contrôlé en fonction du volume de résine échangeuse d'ions sur laquelle la solution visqueuse s'écoule. En effet, plus le volume de résine est grand, plus le temps de contact entre la solution visqueuse et la résine peut être raccourci, et inversement. Ce temps de contact doit également être contrôlé en fonction de la viscosité de la solution. En effet, plus la solution est visqueuse, plus le temps de contact doit être augmenté, et inversement. De préférence, le temps de contact doit être supérieur à 1 minute et inférieur à 12 heures, et de manière encore plus préférée, il doit être compris entre 10 minutes et 4 heures.

[0028] Pour pouvoir respecter le temps de contact sans utiliser des colonnes trop encombrantes, on peut prévoir, en sortie de colonne, un dispositif de pompage qui permet de renvoyer toute la solution en tête de colonne pour un passage supplémentaire sur la résine. Ainsi, il est possible de réinjecter la solution visqueuse dans la colonne plusieurs fois jusqu'à ce que le temps de contact prédéterminé, compris entre 1 minute et 12 heures, de préférence entre 10 minutes et 4 heures, soit atteint.

[0029] La mise en contact entre la solution organique visqueuse et la résine a lieu à une température allant de 18°C à 120°C, la température de 120°C étant la température limite de stabilité thermique de la résine. De préférence, la température est comprise entre 18 et 80°C.

[0030] Dans une variante de réalisation, la solution visqueuse à décontaminer peut être mise en contact avec au moins deux résines échangeuses d'ions, dont l'une au moins est une résine de type sulfonique ou carboxylique et l'autre (ou les autres) est une résine basique comprenant des groupes actifs soit sous forme d'amine faiblement basique du type diméthylamino, soit sous forme fortement basique du type ammonium quaternaire. Dans le cas du mélange avec une résine basique, un effet supplémentaire de désacidification éventuel du milieu est possible.

[0031] Les solutions organiques visqueuses à purifier comprennent un solvant ou un mélange de solvants. Elles peuvent en outre comprendre un polymère ou un mélange de polymères.

[0032] Le ou les solvants peuvent être polaire(s) ou apolaire(s). Il(s) est (sont) par exemple choisi(s) parmi l'un au moins des solvants suivants : propylène glycol monométhyl éther acétate (PGMEA), propylène glycol méthyl éther, lactate d'éthyle, du 2-heptanone, anisole, méthyl anisole, acétate d'éthyle, acétate de butyle, butyrolactone, cyclohexanone, diéthoxyolate, diéthylmalonate, éthylène glycol diacétate, propylène glycol diacétate, éthyl 2-hydroxyisobutyrate et éthyl-3-hydroxypropionate, toluène, éthylbenzène, cyclohexane, tétrahydrofurane.

[0033] Tout type de polymère, ou mélange de polymères, pouvant se solubiliser dans le solvant ou mélange de solvants utilisé peut en outre être incorporé dans la solution. Les polymères peuvent donc être des copolymères de type statistique, à gradient, à blocs, ou alterné, soit des homopolymères.

[0034] Les co-monomères constitutifs des polymères susceptibles d'être incorporés dans la solution visqueuse sont par exemple choisis parmi les monomères suivants : les monomères vinylique, vinylidénique, diénique, oléfinique, allylique ou (méth)acrylique ou cyclique. Ces monomères sont choisis plus particulièrement parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l'alpha-méthylstyrène, les styrènes silylés, les monomères acryliques tels que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tels que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les acrylates de glycidyle, de dicyclopentenyoxyéthyle, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alcényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle (MAM), de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle, de phényle ou de naphthyle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le

méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamido-propyltriméthyle ammonium (MAPTAC), les méthacrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyéthyle, l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alcoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, le 1, 1-diphényléthylène, l'hexène et le 1-octène, les monomères diéniques dont le butadiène, l'isoprène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinyldénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinyldène, les monomères cycliques parmi lesquels on peut citer les lactones telle l'e-caprolactone, les lactides, glycolides, les carbonates cycliques tel le triméthylèneglycolcarbonate, les siloxanes tel l'octaméthylcyclotetrasiloxane, les éthers cycliques tel le trioxane, les amides cycliques telle l'e-caprolactame, les acétals cycliques tel le 1,3-dioxolane, les phosphazènes tel l'hexachlorocyclotriphosphazène, les N-carboxyanhydrides, les époxydes, les cyclosiloxanes, les esters cycliques phosphorés tels les cyclophosphorinanes, les cyclophospholanes, les oxazolines, le cas échéants protégés pour être compatible avec les procédés de polymérisation, les méthacrylates globulaires tels que les méthacrylates d'isobornyle, isobornyle halogénés, méthacrylate d'alkyle halogénés, méthacrylate de naphthyle, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

[0035] De manière préférentielle, la solution comprend un ou plusieurs polymère(s) utilisé dans le domaine de la lithographie par auto-assemblage direct (DSA), tels que des copolymères acryliques à base de styrène (S) et de méthacrylate de méthyle (MMA), noté PS-*b*-PMMA pour les copolymères à blocs ou PS-*stat*-PMMA pour les copolymères statistiques par exemple.

[0036] L'invention sera mieux comprise à l'aide de la partie expérimentale suivante décrivant un exemple de réalisation de la présente invention.

[Partie Expérimentale]

5 1. Méthode d'analyse

[0037] Pour mesurer la viscosité de la solution organique, on a utilisé un rhéomètre à contrainte imposée avec une géométrie Couette, tel que le rhéomètre Physica MCR 301 fabriqué par la société Anton Paar. La géométrie utilisée est de type cylindres concentriques (couette) en aluminium dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 10 - Pour le mobile : diamètre de 27 mm et longueur de 40mm,
- Pour la cuve : diamètre de 29 mm et profondeur de 67 mm.

[0038] La référence de l'ensemble cuve/mobile est nommée CC27. La température est assurée par effet Peltier et fixée à 20°C. La gamme de gradient de cisaillement varie de 0,1 à 1000s⁻¹ avec une variation logarithmique et mesure de 6 points par décade.

- 15 [0039] Pour analyser les traces de métaux dans la solution organique visqueuse, on a utilisé deux méthodes de spectrométrie : l'ICP-AES (de l'acronyme anglosaxon « Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy ») et l'ICP-MS (de l'acronyme anglosaxon « Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry »).

- 20 [0040] L'analyse par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique-torche à plasma) consiste à introduire l'échantillon, sous forme de poudre, dans une torche à plasma. Les différents éléments présents sont excités et émettent des photons dont l'énergie est caractéristique de l'élément puisqu'elle est définie par la structure électronique de l'élément considéré. On a utilisé en routine un appareil ICP-AES de chez Perkin Elmer, de référence 4300 DV.

- 25 [0041] L'analyse par ICP-MS (spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif) consiste à introduire l'échantillon en solution dans une chambre de vaporisation où un nébuliseur la transforme en aérosol liquide composé de micro gouttelettes à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température, suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la
30 plupart des éléments. Les ions sont ensuite extraits par une série de cônes vers un spectromètre de masse qui permet de séparer et quantifier les différents ions. On a utilisé

en routine un appareil ICP-MS de chez Agilent, de référence 7500 CE et un ICP-MS de chez Perkin Elmer, de référence NexION™300S.

2. Méthodologie

5 [0042] Principe : les traces métalliques sont sous forme Mn^{+} . Par passage de la solution organique visqueuse sur la résine échangeuse de cations, on substitue les ions Mn^{+} en solution par n protons H^{+} .

3. Essais

Exemple 1 : Gamme de viscosités étudiées

10 [0043] La viscosité de deux solutions organiques comprenant un solvant et des copolymères a été mesurée à 20°C, selon la concentration en copolymère dans le solvant d'une part et selon la masse molaire du copolymère d'autre part. La viscosité de ces deux solutions a en outre été comparée à la viscosité du solvant seul.

[0044] Les copolymères introduits dans les solutions étudiées sont des copolymères acryliques, de PS-/PMMA, de composition, masse molaire et structure différentes.

15 [0045] Une première solution étudiée, référencée S1 sur le tableau I ci-dessous et sur les Figures 1 et 2, comprend du PGMEA de grade électronique mélangé à un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA fabriqué par la société Arkema. Ce copolymère présente une masse molaire en poids (M_w) élevée et égale à 162,4 kg/mol, un indice de dispersité de 1,35, un pourcentage en poids de PS de 68,8% et un pourcentage en poids de PMMA de
20 31,2%. La viscosité à 20°C de cette première solution S1 a été mesurée en fonction de la concentration en copolymère à blocs dans la solution, la concentration variant entre 5 et 20% en poids de la solution. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau I ci-dessous et sur les courbes de la Figure 1. Plus la concentration en polymère dans la solution est élevée et plus la viscosité augmente. Selon la concentration en polymère dans
25 la solution, la viscosité de la solution varie entre 6 cP et 400cP.

[0046] La viscosité de cette première solution S1, lorsque la concentration en polymère est égale à 10% en poids, a été comparée à la viscosité d'une deuxième solution, référencée S2 sur le tableau I ci-dessous et sur la Figure 2, comprenant du PGMEA de grade électronique mélangé à un copolymère statistique de PS-*stat*-PMMA fabriqué par la
30 société Arkema. Ce copolymère présente une faible masse molaire en poids (M_w) égale à 9,9kg/mol, un indice de dispersité de 1,34, un pourcentage en poids de PS égal à 67,6%

et un pourcentage en poids de PMMA égal à 32,4%. La solution S2, dont la viscosité est comparée à celle de la solution S1 à 10% en poids de copolymère, est donc réalisée avec une concentration en polymère identique, c'est – à – dire égale à 10% en poids de copolymère dans la solution. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau I ci-dessous et sur les courbes de la Figure 2. Il résulte de ces mesures que la viscosité augmente avec l'augmentation de la masse molaire du polymère en solution.

Solution organique	Mw (kg/mol) Copolymère	Dispersité	%m PS	%m PMMA	% dans PGMEA	Viscosité à 20°C (cP)
PGMEA seul					0%	0,8
S1	162,4	1,35	68,8	31,2	5%	6,91
	162,4	1,35	68,8	31,2	10%	29,7
	162,4	1,35	68,8	31,2	15%	106
	162,4	1,35	68,8	31,2	20%	369
S2	9,9	1,34	67,6	32,4	10%	3,87

Tableau I

Exemple 2 : Décontamination métallique

[0047] La résine échangeuse d'ions utilisée pour réaliser la décontamination de solutions visqueuses est une résine acide sulfonique comprenant des groupes actifs sulfoniques SO_3H . Plus particulièrement, dans un exemple, la résine utilisée peut être la résine Amberlyst® 15 Dry commercialisée par la société Rohm & Haas. Cette résine est très acide et comprend des groupes actifs sous forme sulfonique SO_3H . Elle comprend une matrice à base de styrène-divinylbenzène macroréticulé et présente une aire de surface spécifique égale à $53 \text{ m}^2/\text{g}$ et des diamètres de pores de $300 \text{ \AA}$.

[0048] Cette résine permet de décontaminer des solutions visqueuses de métaux. Elle permet notamment, mais pas exclusivement, d'éliminer les métaux suivants : Cr, Mn, Ag, Sn, Ba, Al, Mg, Ti, Zn, Fe, K, As, W, Li, V, Co, Ni, Cu, Mo, Cd, Au, Pb, Ca, B, Na, Te.

[0049] Cette résine Amberlyst® 15 Dry est déposée dans une colonne et compactée de telle sorte qu'il ne se forme ni bulle d'air ni fissure, susceptible de créer un chemin préférentiel pour la solution visqueuse. Un filtre disposé en pied de colonne permet de

séparer la solution visqueuse purifiée de la résine. Préalablement à la mise en contact de la solution visqueuse, du méthanol est passé sur la résine afin de la nettoyer jusqu'à ce que le solvant ressorte incolore. Puis le solvant de la solution visqueuse, du PGMEA seul dans cet exemple, est passé sur la colonne pour éliminer le méthanol. Enfin, la solution visqueuse de polymère est passée sur la résine. Lors de cette procédure, il est préférable de ne pas laisser sécher la résine.

[0050] Pour permettre une décontamination optimum de la solution visqueuse, le temps de contact entre la résine et la solution visqueuse doit être contrôlé, en fonction du volume de résine utilisé et de la viscosité de la solution visqueuse à décontaminer. Pour cela on peut s'aider d'abaques permettant de connaître la relation entre le volume de résine, la viscosité de la solution et le temps de contact, afin de contrôler au mieux le débit de la solution visqueuse introduite dans la colonne pour qu'elle soit en contact avec la résine pendant le temps de contact souhaité. De préférence, le temps de contact doit être compris entre 1 minute et 12h, et de manière encore plus préférée entre 10 minutes et 4h.

[0051] Pour pouvoir respecter le temps de contact sans utiliser des colonnes trop encombrantes, il est possible de prévoir, en sortie de colonne, un dispositif de pompage qui permet de renvoyer toute la solution en tête de colonne pour un passage supplémentaire sur la résine. Ainsi, il est possible de réinjecter la solution visqueuse dans la colonne plusieurs fois jusqu'à ce que le temps de contact prédéterminé soit atteint. La résine présentant une surface spécifique très grande ($53 \text{ m}^2/\text{g}$), elle peut capter des ions métalliques Mn^+ de la solution sur plusieurs passages sans saturer.

[0052] Pour faire les analyses, des prélèvements de la solution visqueuse en sortie de colonne sont effectués à intervalles réguliers. Un peu de polymère sous forme de poudre est récupéré par précipitation de la solution visqueuse de PGMEA dans du méthanol puis séché.

[0053] Trois solutions visqueuses ont particulièrement été étudiées.

[0054] Une première solution, référencée S3, comprend du PGMEA de grade électronique mélangé à un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA fabriqué par la société Arkema, dont la masse molaire en poids est égale à $57,7 \text{ kg/mol}$, l'indice de dispersité est égal à 1,09, le pourcentage en poids de PS est égal à 67,2% et le pourcentage en poids de PMMA est égale à 32,8%.

[0055] Une deuxième solution étudiée, référencée S4, comprend du PGMEA de grade électronique mélangé à un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA fabriqué par la société Arkema, dont la masse molaire en poids est égale à 80,6 kg/mol, l'indice de dispersité est égal à 1,14, le pourcentage en poids de PS est égal à 47,9% et le pourcentage en poids de PMMA est égale à 52,1%.

[0056] Une troisième solution étudiée, référencée S5, comprend du PGMEA de grade électronique mélangé à un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA fabriqué par la société Arkema, dont la masse molaire en poids est égale à 43,2 kg/mol, l'indice de dispersité est égal à 1,10, le pourcentage en poids de PS est égal à 41,9% et le pourcentage en poids de PMMA est égale à 58,1%.

[0057] Les constantes diélectriques des constituants des deux solutions sont les suivantes :

- PGMEA: 8.3
- PS: 2.49-2.55 (1kHz à température ambiante)
- PMMA : 3.0 (1kHz à température ambiante)

[0058] Pour chacune des solutions visqueuses S3, S4, S5 la solution a été préparée à 10% massique de polymère dans le PGMEA.

[0059] Seule la solution S4 a été mise au contact de la résine sulfonique. Les autres solutions S3 et S5 ont subi une simple précipitation dans le méthanol suivi de lavages à l'eau déionisée et au méthanol. Les traces métalliques des trois solutions ont ensuite été mesurées et comparées.

[0060] Les analyses ICP-MS ou AES des polymères, sous forme de poudre, après passage sur la résine Amberlyst pour la solution S4, ou après une simple précipitation des solutions S3 et S5 dans du méthanol, révèlent que la solution visqueuse S4 passée sur la résine est correctement décontaminée, tous les contaminants étant présents à des taux très faibles, inférieurs à 10ppb, contrairement aux solutions S3 et S5 n'ayant pas été en contact avec la résine.

[0061] De plus, le temps de contact entre la solution visqueuse et la résine est très important pour l'obtention d'une décontamination optimum. Ainsi, la demanderesse s'est aperçu que pour une décontamination optimum de la solution visqueuse S4, le temps de contact doit être supérieur à 1 minute et de préférence supérieur à 10 minutes. De plus, pour éviter toute formation d'espèces indésirables du fait d'une catalyse par la résine, le

temps de contact doit en outre être inférieur à 12 heures et de manière encore plus préférée inférieur à 4 heures.

Exemple 3 : Décontamination métallique sur résine faiblement acide

5 [0062] La résine échangeuse d'ions utilisée pour réaliser la décontamination de solutions visqueuses est une résine acide acrylique comprenant des groupes actifs carboxyliques CO_2H . Plus particulièrement, dans un exemple, la résine utilisée peut être la résine Purolite® C104Plus commercialisée par la société Purolite. Cette résine est faiblement acide et comprend des groupes actifs sous forme carboxylique CO_2H . Elle comprend une
10 matrice à base de poly(acide acrylique) réticulée et présente une distribution de taille de particules comprise entre 300 et 1600 μm .

[0063] 300 grammes de résine Purolite® C104Plus sont déposés dans une colonne et compactés de telle sorte qu'il ne se forme ni bulle d'air ni fissure, susceptible de créer un chemin préférentiel pour la solution visqueuse.

15 [0064] Un filtre disposé en pied de colonne permet de séparer la solution visqueuse purifiée de la résine. Préalablement à la mise en contact de la solution visqueuse, du méthanol est passé sur la résine afin de la nettoyer et de la déshydrater jusqu'à ce que le solvant ressorte incolore. Puis le solvant de la solution visqueuse, du PGMEA seul dans cet exemple, est passé sur la colonne pour éliminer le méthanol. Enfin, la solution visqueuse de polymère est passée sur la résine à un débit de 0,8 L/h. Lors de cette
20 procédure, il est préférable de ne pas laisser sécher la résine.

[0065] Pour permettre une décontamination optimum de la solution visqueuse, le temps de contact entre la résine et la solution visqueuse doit être contrôlé, en fonction du volume de résine utilisé et de la viscosité de la solution visqueuse à décontaminer. Pour cela on peut s'aider d'abaques permettant de connaître la relation entre le volume de résine, la
25 viscosité de la solution et le temps de contact, afin de contrôler au mieux le débit de la solution visqueuse introduite dans la colonne pour qu'elle soit en contact avec la résine pendant le temps de contact souhaité. De préférence, le temps de contact doit être compris entre 1 minute et 12h, et de manière encore plus préférée entre 10 minutes et 4h.

30 [0066] Pour pouvoir respecter le temps de contact sans utiliser des colonnes trop encombrantes, il est possible de prévoir, en sortie de colonne, un dispositif de pompage qui permet de renvoyer toute la solution en tête de colonne pour un passage supplémentaire sur la résine. Ainsi, il est possible de réinjecter la solution visqueuse dans

la colonne plusieurs fois jusqu'à ce que le temps de contact prédéterminé soit atteint. La résine présentant une surface spécifique très grande (comprise entre 20 et 600 m²/g), elle peut capter des ions métalliques Mn⁺ de la solution sur plusieurs passages sans saturer.

5 [0067] Pour faire les analyses, des prélèvements de la solution visqueuse en sortie de colonne sont effectués à intervalles réguliers. Un peu de polymère sous forme de poudre est récupéré par précipitation de la solution visqueuse de PGMEA dans du méthanol puis séché.

10 [0068] Une solution, référencée S6 dans le tableau II ci-dessous, comprend du PGMEA de grade électronique mélangé à un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA fabriqué par la société Arkema, dont la masse molaire en poids est égale à 44,9 kg/mol, l'indice de dispersité est égal à 1,10, le pourcentage en poids de PS est égal à 43,1% et le pourcentage en poids de PMMA est égale à 56,9%.

[0069] La solution visqueuse S6 a été préparée à 4% massique de polymère dans le PGMEA.

15 [0070] La solution S6 a été mise au contact de la résine polyacrylique. Les traces métalliques de la solution ont ensuite été mesurées et comparées aux traces métalliques mesurées pour les autres solutions S3, S4 et S5 de l'exemple précédent, qui n'ont pas été mises au contact d'une résine (pour S3 et S5) ou qui ont été mises au contact d'une résine fortement acide de type sulfonique (pour S4). Les résultats des comparaisons sont
20 rassemblés dans le tableau II ci-dessous.

[0071] Les analyses ICP-MS ou AES des polymères, sous forme de poudre, après passage sur la résine Purolite® pour la solution S6, révèlent que la solution visqueuse S6 passée sur la résine est correctement décontaminée, tous les contaminants étant présents à des taux très faibles, inférieurs à 10ppb, contrairement aux solutions S3 et S5 n'ayant
25 pas été en contact avec la résine.

Exemple 4 : Décontamination métallique sur mélange de résines contenant une résine faiblement acide

[0072] La résine échangeuse d'ions utilisée pour réaliser la décontamination de solutions visqueuses est un mélange équimassique de résine Amberlyst ® 15 Dry (150 g),
30 commercialisée par la société Rohm & Haas décrite dans l'exemple 2, et de résine Purolite® C104Plus (150 g), commercialisée par la société Purolite décrite dans l'exemple 3.

[0073] Ce mélange de résines est conditionné selon les procédures décrites dans les exemples 2 et 3.

[0074] Une solution, référencée S7 dans le tableau II ci-dessous, préparée de manière identique à la solution S6 décrite dans l'exemple 3, a été mise au contact du mélange
5 équi-massique de résines, à un débit de 0,8L/h. Les traces métalliques de la solution S7 ont ensuite été mesurées et comparées aux traces métalliques mesurées pour les autres solutions S3, S4, S5 et S6 des exemples 2 et 3 précédents, qui n'ont pas été mises au contact d'une résine (pour S3 et S5) ou qui ont été mises au contact d'une résine fortement acide de type sulfonique (pour S4) ou au contact d'une résine faiblement acide
10 de type carboxylique (pour S6). Les résultats des comparaisons sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous.

[0075] Les analyses ICP-MS ou AES des polymères, sous forme de poudre, après passage sur le mélange de résines pour la solution S7, révèlent que la solution visqueuse S7 passée sur le mélange de résines est correctement décontaminée, tous les
15 contaminants étant présents à des taux très faibles, inférieurs à 10ppb, contrairement aux solutions S3 et S5 n'ayant pas été en contact avec la résine.

[0076] Le tableau II ci-dessous regroupe les résultats obtenus par ICP-MS : l'ensemble des valeurs données correspond à des solutions de polymère passées à 1.4 % dans le PGMEA.

Metaux	Resultats S3 (ppb)	Resultats S4 (ppb)	Resultats S5 (ppb)	Resultats S6 (ppb)	Resultats S7 (ppb)
Li	43	< 1	32	< 1	< 1
Na	21	2	18	3	2
Fe	3	<1	2	<1	<1
Mn	<1	<1	<1	<1	<1
Sn	<1	<1	<1	<1	<1
Pb	<1	<1	<1	<1	<1
Mo	<1	<1	<1	<1	<1
K	16	<1	23	2	1
Zn	<1	<1	<1	<1	<1
Cu	<1	<1	<1	<1	<1
Co	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	8	<1	4	<1	<1
Mg	<1	<1	<1	<1	<1
Al	13	2	11	3	2
Cr	<1	<1	<1	<1	<1
Ca	27	2	25	4	2

Tableau II

[0077] De plus, la déposante s'est aperçu que les solutions de polymères S6 et S7 ne sentaient pas l'acide après passage sur colonne de décontamination, au contraire de la solution S4. Une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (encore notée « analyse par couplage GC/MS »), a été effectuée pour déterminer la teneur en molécules résiduelles dans cette solution S4 au contraire des solutions S6 et S7.

1. Préparation des échantillons.

[0078] Etant donné la faible quantité d'échantillon, la précipitation du polymère est effectuée dans un petit flacon, généralement serti, plus couramment dénommé par sa terminologie anglo-saxonne « vial », de 2 ml.

[0079] On pèse environ très exactement 50 mg d'échantillon à analyser, auquel on ajoute 200 µl de dichlorométhane. Une fois l'échantillon dissout, on précipite le polymère avec un ajout de 1400 µl de méthanol. Agiter et filtrer la solution sur disque PTFE 0.45 µm et l'introduire dans un « vial » de 2 ml équipé d'un insert de 250 µl pour injection de faibles volumes.

[0080] Le filtrat est injecté par passeur automatique d'échantillon, et analysé par couplage GC/MS.

2. Préparation d'un échantillon avec ajout.

5 [0081] On pèse environ très exactement 50 mg d'échantillon à analyser, auquel on ajoute 150 µl de dichlorométhane + 50µl d'une solution diluée de toluène. Une fois l'échantillon dissout, on précipite le polymère avec un ajout de 1400 µl de méthanol. Agiter et filtrer la solution sur disque PTFE 0.45 µm et l'introduire dans un « vial » de 2 ml équipé d'un insert de 250 µl pour injection de faibles volumes.

10 [0082] Le filtrat est injecté par passeur automatique d'échantillon, et analysé par couplage GC/MS.

3. Préparation d'un Blanc de solvants

[0083] On réalise un mélange avec 50µl de PGMEA, 200µl de dichlorométhane et 1400µl de méthanol.

[0084] On filtre le mélange sur disque PTFE 0.45µm.

15 4. Préparation de solutions étalon.

[0085] On réalise, par dilutions successives à partir d'une solution mère, des solutions étalons d'acide acétique et de 2-methoxyethanol à environ 10, 50 et 100 µg/ml dans un mélange méthanol/dichlorométhane.

[0086] Le tableau III ci-dessous récapitule les différentes identifications réalisées.

20 [0087] Les formules développées correspondent aux structures présentant la meilleure compatibilité avec les fragmentations observées dans les spectres de masse à ionisation électronique (EI+) de la Figure 3, qui représente, dans la partie supérieure, le spectre de l'échantillon de solution S4 après passage sur résine fortement acide de type sulfonique et, dans la partie inférieure, le spectre du blanc de solvants. Cependant d'autres structures
25 isomères ne sont pas à exclure.

[0088] Les N° des pics renvoient aux profils chromatographiques.

[0089] Les dosages semi-quantitatifs, exprimés en % massiques, sont obtenus par étalonnage externe :

- L'acide acétique est mesuré par rapport à sa propre droite d'étalonnage.
- Le 1-methoxy-2-propanol et le 1,2-propanediol, diacetate sont évalués par rapport à la droite d'étalonnage d'un étalon de 2-methoxyethanol.

N° Pic	Proposition de structure	Mw	formule brute	S4 (% massiques)
1	Methanol (solvant)	32	CH ₄ O	
2	Acetonitrile (solvant de rinçage)	41	C ₂ H ₃ N	
3	Dichloromethane (solvant)	84	CH ₂ Cl ₂	
4	Acide acetique	60	C ₂ H ₄ O ₂	0.7
5	1-methoxy-2-propanol	90	C ₄ H ₁₀ O ₂	0.5
6	PGMEA (plusieurs isomères)	132	C ₆ H ₁₂ O ₃	
7	1,2-propanediol, diacetate	160	C ₇ H ₁₂ O ₄	0.5

5

Tableau III

[0090] La solution S4 après passage sur résine sulfonique acide contient de l'acide acétique, du 1-methoxy-2-propanol et du 1,2-propanediol, diacetate au contraire des solutions S6 et S7 passées sur résines carboxyliques ou sur mélange de résines contenant au moins une résine carboxylique. Par conséquent, l'utilisation d'une résine faiblement acide, de type carboxylique, permet de moins dégrader la qualité de solution contenant un composé sensible aux acides fort, telle que le PGMEA.

10

15

Revendications :

1. Procédé d'élimination d'ions métalliques dans une solution organique visqueuse, dont la viscosité à 20°C est comprise entre 1 cP et 1000 cP, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à disposer dans une colonne une résine échangeuse d'ions macroporeuse, ladite résine comprenant au moins une résine acide de type carboxylique, à base d'un copolymère ayant des groupes actifs sous forme carboxylique (CO₂H), puis à faire passer la solution organique visqueuse en continu sur ladite résine échangeuse d'ions.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine est entièrement composée d'une résine acide de type carboxylique, à base d'un copolymère ayant des groupes actifs sous forme carboxylique (CO₂H).
10
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de contact entre la solution organique visqueuse et la résine échangeuse d'ions est compris entre 1 minute et 12 heures, de préférence compris entre 10 minutes et 4 heures.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions présente une porosité comprise entre 100 Å et 600 Å.
15
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions présente une surface spécifique comprise entre 20 et 600 m²/g.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions présente une concentration en groupe actif comprise entre 0,7 eq/L et 10eq/L et de préférence entre 0,7 eq/L et 5 eq/L.
20
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la viscosité de la solution organique visqueuse est comprise entre 5 et 400 cP à 20°C.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la mise en contact de la solution organique visqueuse à décontaminer avec la résine échangeuse d'ions a lieu à une température allant de 18 à 120°C.
25
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution organique visqueuse comprend un solvant ou un mélange de solvants organiques.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution organique visqueuse comprend en outre un polymère ou mélange de polymères.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une autre résine échangeuse d'ions macroporeuse est disposée dans ladite colonne, et en ce que la dite autre résine est une résine basique comprenant des groupes actifs soit sous forme d'amine, de type diméthylamino, soit sous forme d'ammonium quaternaire.
- 10 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à pomper la solution organique visqueuse en sortie de colonne et à la réinjecter en tête de colonne pour faire circuler la solution organique visqueuse en plusieurs passages sur ladite résine échange d'ions, jusqu'à l'obtention d'un temps de contact prédéterminé, compris entre 1 minute et 12 heures, de préférence entre 10 minutes et 4 heures.