

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

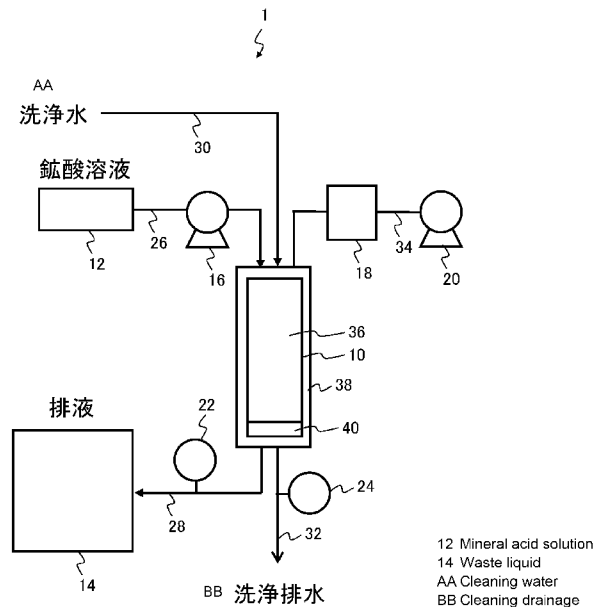
WO 2022/209233 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 45/00 (2006.01) *B01J 39/20* (2006.01)
B01J 39/05 (2017.01) *B01J 47/016* (2017.01)
B01J 39/07 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/003045
- (22) 国際出願日: 2022年1月27日(27.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-060715 2021年3月31日(31.03.2021) JP
- (71) 出願人: オルガノ株式会社 (ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲ 高 ▼ 田 智子 (TAKADA Noriko); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 貫井 郁 (NUKUI Kaoru); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: DRY ION EXCHANGE RESIN MANUFACTURING METHOD AND MANUFACTURING DEVICE, AND TREATED LIQUID PURIFYING METHOD AND PURIFYING DEVICE

(54) 発明の名称: 乾燥イオン交換樹脂の製造方法および製造装置、ならびに被処理液の精製方法および精製装置

[図1]



(57) Abstract: Provided are a dry ion exchange resin manufacturing method and manufacturing device with which it is possible to obtain a dry ion exchange resin having a reduced moisture content and metal content, and a treated liquid purifying method and purifying device employing the dry ion exchange resin. This dry ion exchange resin manufacturing

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

method includes: a purifying step for obtaining a purified cation exchange resin by bringing a cation exchange resin to be purified into contact with a mineral acid solution having a metal impurity content of 1 mg/L or less and a concentration of 5% by weight or more, to purify the cation exchange resin, wherein a total metal impurity elution amount eluted when hydrochloric acid having a concentration of 3% by weight is passed through the purified cation exchange resin with a volume ratio of 25 times is at most equal to 5 µg/mL-R; and a drying step of drying the purified cation exchange resin under reduced pressure at 80°C or lower until the moisture content is at most equal to 5% by weight.

(57) 要約: 水分含有量および金属含有量が低減された乾燥イオン交換樹脂を得ることができる乾燥イオン交換樹脂の製造方法および製造装置、ならびにその乾燥イオン交換樹脂を用いる被処理液の精製方法および精製装置を提供する。精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が 1 mg/L 以下でかつ濃度が 5 重量%以上の鉱酸溶液を接触させて精製することによって精製カチオン交換樹脂を得る精製工程であって、精製カチオン交換樹脂に濃度 3 重量%の塩酸を体積比 25 倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量は、5 µg/mL-R 以下である、精製工程と、精製カチオン交換樹脂を、80°C 以下で含水率を 5 重量%以下まで減圧乾燥する乾燥工程と、を含む乾燥イオン交換樹脂の製造方法である。

明 細 書

発明の名称：

乾燥イオン交換樹脂の製造方法および製造装置、ならびに被処理液の精製方法および精製装置

技術分野

[0001] 本発明は、乾燥イオン交換樹脂の製造方法および製造装置、ならびにその乾燥イオン交換樹脂を用いる被処理液の精製方法および精製装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体製造工程やリチウムイオン電池の電解液等として、不純物が高度に除去され、精製された非水溶媒が用いられるようになっている。

[0003] 非水溶媒の精製方法としては、不純物を蒸留除去する蒸留法が知られているが、設備費用負担が大きく、蒸留処理に多大なエネルギーを要するばかりか、高度な精製を行い難い等の技術課題が存在していた。

[0004] そこで、近年では、イオン交換樹脂やイオン交換フィルタ等を用いたイオン交換法により非水溶媒を精製する方法が提案されている。イオン交換法によれば、設備費用負担が小さく、省エネルギーで、不純物を高度に精製除去し得るとされている。

[0005] イオン交換樹脂は重量の約50%が水であり、非水溶媒の精製のときにイオン交換樹脂から溶出する水分は非水溶媒の不純物となる。よって、イオン交換樹脂を用いた非水溶媒の精製において、精製前にイオン交換樹脂の含有水分を低減する必要がある。

[0006] イオン交換樹脂から溶出する水分を溶媒精製前に低減する従来技術として、イオン交換樹脂を乾燥して水分を取り除き、非水液と乾燥したイオン交換樹脂とを接触させて水分を低減する方法がある（特許文献1，2参照）。強カチオン交換樹脂を所定範囲の温度において減圧乾燥する技術も報告されている（特許文献3参照）。

[0007] 乾燥樹脂に関しては、水分含有率を所定値以下に低減し、異なるイオン形

のイオン交換樹脂と混合して使う非水液の精製方法、カートリッジに充填した状態でイオン交換樹脂を乾燥させた後、非水液に接触させる精製方法が報告されている（特許文献4参照）。脱水処理前のイオン交換基を有する粒状樹脂の充填層に、脱水処理用の非水溶媒を通液して粒状樹脂の水分を除去した後、脱水された粒状樹脂の充填層に精製対象の非水溶媒を通液することによって非水溶媒を精製する方法が報告されている（特許文献5参照）。非水液とイオン交換樹脂とを接触させる方法として、非水液をゼオライトとイオン交換樹脂とに循環通液して水分を低減する方法が報告されている（特許文献6参照）。

[0008] 非水溶媒の精製、特に加水分解性溶媒の精製に、一般的な金属除去で用いられる強カチオン交換樹脂ではなく、酸性度がやや低いキレート基や弱酸性カチオン交換基を有するH形のカチオン交換樹脂を用いることも知られている（特許文献7参照）。さらに、含有金属量が少ないキレート樹脂の精製方法およびそのキレート樹脂を用いる非水液の精製方法についても報告されている（特許文献8，9参照）。

[0009] しかしながら、水分含有量が極めて低く、さらに金属含有量も低いキレート樹脂等のカチオン交換樹脂に関する報告は見られない。キレート樹脂の非水液精製への効果は知られているが、高純度化の要求が増す半導体市場等において、より含水率が低く、クリーン度の高いキレート樹脂等のカチオン交換樹脂が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2004-181351号公報

特許文献2：特開2004-181352号公報

特許文献3：特開2004-249238号公報

特許文献4：特開2019-111463号公報

特許文献5：特開2021-001124号公報

特許文献6：特開2020-195946号公報

特許文献7：国際特許出願公開第2019／131629号パンフレット

特許文献8：特開2019－141800号公報

特許文献9：特開2019－188300号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明の目的は、水分含有量および金属含有量が低減された乾燥イオン交換樹脂を得ることができる乾燥イオン交換樹脂の製造方法および製造装置、ならびにその乾燥イオン交換樹脂を用いる被処理液の精製方法および精製装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が1 mg／L以下でかつ濃度が5重量%以上の鉍酸溶液を接触させて精製することによって精製カチオン交換樹脂を得る精製工程であって、前記精製カチオン交換樹脂に濃度3重量%の塩酸を体積比25倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量は、 $5\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 以下である、精製工程と、前記精製カチオン交換樹脂を、80℃以下で含水率を5重量%以下まで減圧乾燥する乾燥工程と、を含む、乾燥イオン交換樹脂の製造方法である。
- [0013] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造方法において、前記精製工程で使用する鉍酸溶液におけるナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、および鉄（Fe）の含有量が、それぞれ200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下であってもよい。
- [0014] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造方法において、前記乾燥工程で得られた乾燥カチオン交換樹脂を、含水率が10重量%以下のアニオン交換樹脂と混合する混合工程をさらに含んでもよい。
- [0015] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造方法において、前記カチオン交換樹脂は、アミノメチルリン酸基またはイミノ二酢酸基をキレート基として有していてもよい。
- [0016] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造方法で得られる乾燥イオン交換樹脂を、前

記乾燥イオン交換樹脂と接触する内部が非金属製材料で覆われた、24時間の水蒸気透過度が 8 g/m^2 以下の容器に収納してもよい。

[0017] 本発明は、精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が 1 mg/L 以下でかつ濃度が5重量%以上の鉍酸溶液を接触させて精製することによって精製カチオン交換樹脂を得る精製手段であって、前記精製カチオン交換樹脂に濃度3重量%の塩酸を体積比25倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量は、 $5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 以下である、精製手段と、前記精製カチオン交換樹脂を、 80°C 以下で含水率を5重量%以下まで減圧乾燥する乾燥手段と、を備える、乾燥イオン交換樹脂の製造装置である。

[0018] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造装置において、前記乾燥手段は、前記精製カチオン交換樹脂が収納されたカラムの外部の少なくとも一部を覆うように設置されたヒーターと、前記カラム内を減圧するポンプと、を備えることが好ましい。

[0019] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造装置において、前記乾燥手段は、前記精製カチオン交換樹脂を収容して加熱する乾燥装置と、前記乾燥装置内を減圧するポンプと、を備えることが好ましい。

[0020] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造装置において、前記精製手段で使用する鉍酸溶液におけるナトリウム(Na)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、および鉄(Fe)の含有量が、それぞれ $200\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下であってもよい。

[0021] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造装置において、前記乾燥手段で得られた乾燥カチオン交換樹脂を、含水率が10重量%以下のアニオン交換樹脂と混合する混合手段をさらに備えてもよい。

[0022] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造装置において、前記カチオン交換樹脂は、アミノメチルリン酸基またはイミノ二酢酸基をキレート基として有していてもよい。

[0023] 前記乾燥イオン交換樹脂の製造装置において、前記乾燥イオン交換樹脂の製造装置で得られる乾燥イオン交換樹脂を、前記乾燥イオン交換樹脂と接触

する内部が非金属製材料で覆われた、24時間の水蒸気透過度が 8 g/m^2 以下の容器に収納してもよい。

[0024] 本発明は、前記乾燥イオン交換樹脂の製造方法で得られた乾燥イオン交換樹脂を用いて、イオン性不純物を有する水分濃度1重量%以下の被処理液を精製する、被処理液の精製方法である。

[0025] 前記被処理液の精製方法において、前記被処理液は、加水分解性溶媒であってもよい。

[0026] 本発明は、前記乾燥イオン交換樹脂の製造装置で得られた乾燥イオン交換樹脂を用いて、イオン性不純物を有する水分濃度1重量%以下の被処理液を精製する被処理液精製手段を備える被処理液の精製装置である。

[0027] 前記被処理液の精製装置において、前記被処理液は、加水分解性溶媒であってもよい。

発明の効果

[0028] 本発明によって、水分含有量および金属含有量が低減された乾燥イオン交換樹脂を得ることができる乾燥イオン交換樹脂の製造方法および製造装置、ならびにその乾燥イオン交換樹脂を用いる被処理液の精製方法および精製装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の実施形態に係る乾燥イオン交換樹脂の製造装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明の実施形態に係る乾燥イオン交換樹脂の製造装置の他の例を示す概略構成図である。

[図3]本発明の実施形態に係る被処理液の精製装置の一例を示す概略構成図である。

[図4]実施例1におけるベットボリューム(BV)(L/L-R)に対するカラム出口のIPA中の水分濃度(ppm)を示すグラフである。

[図5]実施例2におけるベットボリューム(BV)(L/L-R)に対するカラム出口のPGMEA中の水分濃度(ppm)を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0031] <乾燥イオン交換樹脂の製造方法>

本実施形態に係る乾燥イオン交換樹脂の製造方法は、精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が 1 mg/L 以下でかつ濃度が5重量%以上の鉍酸溶液を接触させて精製することによって精製カチオン交換樹脂を得る精製工程と、精製カチオン交換樹脂を、 80°C 以下で含水率を5重量%以下まで減圧乾燥する乾燥工程と、を含む方法である。本実施形態に係る乾燥イオン交換樹脂の製造方法において、精製工程で得られる精製カチオン交換樹脂に濃度3重量%の塩酸を体積比25倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量は、 $5 \mu\text{g/mL} - R$ 以下である。

[0032] 本発明者らは、精製対象のカチオン交換樹脂を鉍酸溶液に接触させて精製することを検討したが、接触させる鉍酸溶液自体に金属不純物が含まれていると、カチオン交換樹脂内の金属不純物を低減させることができないばかりか、逆にカチオン交換樹脂に鉍酸水溶液中の金属不純物を吸着させ増大させてしまう場合がある。それにより、鉍酸溶液接触後のカチオン交換樹脂を非水溶媒等の被処理液の精製に使用することによって、かえって被処理液中に多量の金属物質等を溶出させてしまう。特に、金属の中でもナトリウム (Na)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、鉄 (Fe) は、他の金属に比較してカチオン交換樹脂内での含有量が多く、鉍酸溶液の接触によっても含有量の低減が困難である。

[0033] そこで、精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が 1 mg/L 以下でかつ濃度が5重量%以上の鉍酸溶液を接触させることによって、得られる精製カチオン交換樹脂に濃度3重量%の塩酸を体積比25倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物量を、 $5 \mu\text{g/mL} - R$ 以下とする。次に、この精製カチオン交換樹脂を、 80°C 以下で含水率を5重量%以下まで減圧乾燥する。この方法によって、水分含有量および金属含有量が低減された乾

燥イオン交換樹脂を得ることができる。特に、精製後の含有金属濃度が各金属 1 p p b 以下の高グレードの加水分解性溶媒の精製に用いられる金属除去用のカチオン交換樹脂からの、水分溶出と金属溶出を十分に低減することができる。

[0034] 精製対象のカチオン交換樹脂を含有金属不純物量が少なくかつ酸濃度が高い鉱酸溶液に接触させることにより、鉱酸の接触中にカチオン交換樹脂が金属イオン形に変換されることが抑制され、確実かつ効果的にカチオン交換樹脂内の金属不純物量を低減することができ、溶出金属不純物の少ない精製カチオン交換樹脂を得ることができる。具体的には、濃度 3 重量%の塩酸を体積比 2.5 倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物量（特に Na, Ca, Mg, Fe 等の溶出金属量）を $5 \mu\text{g}/\text{mL} - \text{R}$ 以下とすることができる。そして、この精製カチオン交換樹脂を、80℃以下で含水率を 5 重量%以下まで減圧乾燥する。このようにして得られる乾燥イオン交換樹脂を用いて非水溶媒等の被処理液を精製することにより、水分溶出を抑制し、含有金属不純物の少ない高純度の非水溶媒等の処理液を得ることができる。

[0035] 減圧乾燥は、一般的であるため安価に実施することができる。減圧乾燥において、カチオン交換樹脂の耐熱温度以下で加温しても、十分に水分を除去することができる。キレート樹脂、弱カチオン交換樹脂の場合、強カチオン交換樹脂、強アニオン交換樹脂と比べて官能基と結合水との相互作用が弱いので、減圧乾燥によって乾燥しやすい。一方、強アニオン交換樹脂は、特に耐熱性が低く、乾燥のときの熱によって官能基が低級化し、強カチオン交換樹脂は、高温で加熱すると、乾燥のときの熱によって官能基が脱離する可能性がある。非水溶媒等の被処理液への水分の溶出を抑制するためには、含水率を 5 重量%以下まで低減すればよく、2 重量%以下まで低減してもよく、1 重量%以下まで低減してもよい。なお、特許文献 3 における乾燥キレート樹脂は、飽和水分量の 10～97%の水分が含まれており、飽和水分量が 60%程度のキレート樹脂であれば含水率は 6%程度である。

[0036] 精製対象のカチオン交換樹脂は、強カチオン交換樹脂、弱カチオン交換樹脂

脂、およびキレート樹脂等が挙げられ、キレート樹脂および弱カチオン交換樹脂のうちの少なくとも1つであってもよい。キレート樹脂および弱カチオン交換樹脂は、強カチオン交換樹脂および強アニオン交換樹脂よりも結合水との親和性が小さいため、乾燥による官能基の脱離が起こり難いため、樹脂からの溶出が少ない。

[0037] キレート樹脂は、金属イオンとキレート（錯体）を形成することができる官能基を有する樹脂である。この官能基としては、金属イオンとキレート（錯体）を形成することができる官能基であればよく、特に制限はないが、例えば、カチオン交換基を有するキレート樹脂では、アミノメチルリン酸基、イミノ二酢酸基、チオール基等のカチオン交換基が挙げられ、アニオン交換基を有するキレート樹脂では、ポリアミン基等のアニオン交換基が挙げられる。特に、ポリアミン基は金属イオン以外に、水中および非水液中のアルデヒドやケトン基を持つ不純物の除去にも有効であり、乾燥によって非水液中で使用する場合の前処理工程を簡略化することができる。キレート樹脂としては、複数の金属種に対する選択性等の観点から、アミノメチルリン酸基またはイミノ二酢酸基をキレート基として有していてもよい。

[0038] キレート樹脂としては、例えば、アンバーセップⅠRC747UPS（キレート基：アミノメチルリン酸基）、アンバーセップⅠRC748（キレート基：イミノ二酢酸基）（いずれもデュポン社製）等を用いることができる。キレート樹脂は、必要に応じて再生処理等の前処理が行われた上で用いられてもよい。その他、H形キレート樹脂として、オルライト（登録商標）DS-21（商品名、オルガノ（株）製）（キレート基：アミノメチルリン酸基）、オルライト（登録商標）DS-22（商品名、オルガノ（株）製）（キレート基：イミノ二酢酸基）を用いてもよい。

[0039] アンバーセップⅠRC747UPS、アンバーセップⅠRC748のイオン形はNa形が基準であるが、上記の方法で鉍酸溶液を接触させることにより、イオン形はNa形からH形に変換される。

[0040] 弱カチオン交換樹脂の官能基としては、例えば、カルボキシル基等が挙げ

られる。

[0041] 弱カチオン交換樹脂としては、例えば、アンバーライト I R C 7 6（官能基：カルボン酸基）（デュポン社製社）、アンバーライト F P C 3 5 0 0（官能基：カルボン酸基）（デュポン社製社）等を用いることができる。弱カチオン交換樹脂は、必要に応じて再生処理等の前処理が行われた上で用いられてもよい。

[0042] 強カチオン交換樹脂の官能基としては、例えば、スルホン酸基等が挙げられる。

[0043] 強カチオン交換樹脂としては、例えば、アンバーライト I R 1 2 4（官能基：スルホン酸基）（デュポン社製社）、アンバーライト 2 0 0 C T（官能基：スルホン酸基）（デュポン社製社）、オルライト（登録商標）D S - 1（商品名、オルガノ（株）製）（官能基：スルホン酸基）、オルライト（登録商標）D S - 4（商品名、オルガノ（株）製）（官能基：スルホン酸基）等を用いることができる。強カチオン交換樹脂は、必要に応じて再生処理等の前処理が行われた上で用いられてもよい。

[0044] カチオン交換樹脂の精製に用いられる鉍酸溶液は、無機酸の溶液である。鉍酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。溶液を構成する溶媒としては、例えば、純水（比抵抗：約 $10\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）、超純水（比抵抗：約 $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）等の水である。

[0045] 精製工程で使用する鉍酸溶液中の含有金属不純物量は、 1 mg/L 以下であり、少なければ少ないほどよく、 0.5 mg/L 以下であってもよく、 0.2 mg/L 以下であってもよい。鉍酸溶液中の含有金属不純物量が 1 mg/L を超える場合は、十分なカチオン交換樹脂内の金属不純物量低減効果を得ることができない。

[0046] 鉍酸溶液の鉍酸の濃度は、5重量%以上であり、10重量%以上であってもよい。鉍酸溶液の鉍酸の濃度が5重量%未満の場合は、十分なカチオン交換樹脂内の金属不純物量低減効果を得ることができない。鉍酸溶液の鉍酸の濃度の上限は、例えば、37重量%である。

- [0047] ここで金属不純物とは金属の他に金属不純物イオンをも含む概念であり、代表的なものとして例えばナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、および鉄（Fe）等が挙げられる。
- [0048] 精製工程で使用する鉍酸溶液におけるナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、および鉄（Fe）の各含有量は、少なければ少ないほどよく、それぞれ $200\mu\text{g/L}$ 以下であってもよく、それぞれ $100\mu\text{g/L}$ 以下であってもよい。これらの金属不純物含有量が少ない鉍酸溶液をカチオン交換樹脂に接触させることにより、確実かつ効果的にカチオン交換樹脂内のナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、および鉄（Fe）等の金属不純物の含有量を低減させることができる。
- [0049] 精製工程においてカチオン交換樹脂と接触させる鉍酸溶液の温度は、例えば、 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲である。
- [0050] 本実施形態に係る乾燥イオン交換樹脂の製造方法では、上記精製工程によって、精製したカチオン交換樹脂に、濃度3重量%の塩酸を体積比25倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量を、 $5\mu\text{g/mL}-R$ 以下とすることができる。全金属不純物溶出量は、少なければ少ないほどよく、 $1\mu\text{g/mL}-R$ 以下であってもよい。この全金属不純物溶出量を $5\mu\text{g/mL}-R$ 以下とすることによって、この精製カチオン交換樹脂を上記乾燥工程で乾燥させた乾燥イオン交換樹脂を被処理液の精製に用いた場合のカチオン交換樹脂から処理液中へのこれら金属不純物の溶出量を低減することができる。
- [0051] 溶出する金属不純物は、ナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、または鉄（Fe）のうち少なくともいずれか1つの金属を含んでもよい。
- [0052] 精製工程の後に、鉍酸溶液を接触させた精製カチオン交換樹脂を純水、超純水等の洗浄水で洗浄する洗浄工程を含んでもよい。精製カチオン交換樹脂を、鉍酸溶液に接触させた後に純水、超純水等の洗浄水で洗浄することによ

って、精製カチオン交換樹脂から鉍酸溶液を除去する際に、金属不純物の再汚染等を抑制することができる。

[0053] 洗浄工程においてカチオン交換樹脂と接触させる洗浄水としては、純水、超純水等が挙げられ、精製後の汚染抑制等の点から、超純水であってもよい。

[0054] 洗浄工程においてカチオン交換樹脂と接触させる洗浄液の温度は、例えば、 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

[0055] 乾燥工程における乾燥温度は、 80°C 以下であり、例えば、 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲である。乾燥工程における乾燥時間は、含水率が5重量%以下となる時間であればよい。乾燥工程において、減圧乾燥するときの絶対圧力は、 0.05MPa 以下とすればよい。

[0056] 乾燥イオン交換樹脂に濃度3重量%の塩酸を体積比25倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量は、例えば、 $7\mu\text{g/mL-R}$ 以下であり、 $5\mu\text{g/mL-R}$ 以下であってもよい。

[0057] 減圧乾燥のときの金属汚染に関しては、通常は球体である樹脂表面の一部（点）が乾燥機内に接触するため、イオン交換樹脂カラム内に鉍酸を満たす精製工程よりも装置由来の金属汚染が少ない。つまり、乾燥による金属汚染よりも、乾燥前のカチオン交換樹脂の精製工程での金属汚染が大きな影響を与えるため、乾燥前の精製カチオン交換樹脂の含有金属濃度を管理することが望ましい。

[0058] 乾燥イオン交換樹脂として、乾燥キレート樹脂、乾燥カチオン交換樹脂に、乾燥アニオン交換樹脂を組み合わせてもよく、含水率が10重量%以下のアニオン交換樹脂と組み合わせてもよく、含水率が6重量%以下のアニオン交換樹脂と組み合わせてもよい。特に乾燥弱アニオン交換樹脂は、強アニオン交換樹脂よりも熱耐性が高いことから乾燥樹脂に適しており、乾燥キレート樹脂、乾燥カチオン交換樹脂に乾燥アニオン交換樹脂を混合することによって、乾燥キレート樹脂、乾燥カチオン交換樹脂からの酸溶出を低減しつつ、アニオン形態の金属を捕捉することができる。

[0059] 乾燥キレート樹脂や乾燥カチオン交換樹脂と混合する乾燥アニオン交換樹脂として弱アニオン交換樹脂が挙げられる。弱アニオン交換樹脂のアニオン交換基として、一級から三級アミノ基、ホウ素と選択的に反応するグルカミン基が挙げられる。ポリアミン基を有するキレート樹脂も、弱アニオン交換樹脂である。

[0060] 乾燥イオン交換樹脂を、乾燥イオン交換樹脂と接触する内部が非金属製材料で覆われた、24時間の水蒸気透過度が 8 g/m^2 以下のガスバリア性容器に収納してもよく、24時間の水蒸気透過度が 6 g/m^2 以下のガスバリア性容器に収納してもよい。このようなガスバリア性容器としては、内部がナイロン／ポリエチレン等でラミネートされた袋等の樹脂製の容器、アルミ袋等の金属製の容器等が挙げられる。水蒸気透過度は、例えば、ポリエチレンは 15 g/m^2 、アルミは 0.1 g/m^2 、アズワン製の低バリア袋は 6 g/m^2 である（<https://www.ady-jp.jp/category/1213991.html>参照）。水蒸気透過度は、JIS K 7129（所定の温度及び湿度の条件で単位時間に単位面積の試験片を通過する水蒸気量）の方法によって測定することができる。ガスバリア性容器に収納する場合、窒素等の不活性ガスでパージして密閉してもよい。

[0061] 上記乾燥イオン交換樹脂の製造方法の具体例については、後述する。

[0062] <被処理液の精製方法>

本実施形態に係る被処理液の精製方法は、上記乾燥イオン交換樹脂の製造方法で得られた乾燥イオン交換樹脂を使用して、金属不純物を含有する被処理液を精製して含有金属不純物量を低減する方法である。

[0063] 精製対象の被処理液は、イオン交換樹脂により精製される液体であり、例えば製造用液等の液体であり、半導体集積回路（IC）、液晶ディスプレイ（LCD）等のフラットパネルディスプレイ（FPD）、撮像素子（CCD、CMOS）等の電子部品や、CD-ROM、DVD-ROM等の各種記録メディア等（これらを総称して電子工業製品という）の製造に用いられる薬液、溶解溶剤等の溶剤、電子材料等（電子材料そのものの他、電子材料の原

料やそれらの溶解溶剤を含む）等が含まれる。

[0064] 薬液には、過酸化水素、塩酸、硫酸、フッ化水素酸、リン酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、乳酸、マロン酸、水酸化テトラメチルアンモニウム、フッ化アンモニウム水溶液等が含まれる。水溶液の精製であっても、樹脂含水水分の持ち込みによる被処理水溶液中の水分濃度変動は小さい方がよいためである。

[0065] 溶剤には、アセトン、2-ブタノン、酢酸-n-ブチル、エタノール、メタノール、2-プロパノール、トルエン、キシレン、酢酸プロピレングリコールメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリジノン、乳酸エチル、フェノール化合物、ジメチルスルホキシド、テトラヒドラフラン、γ-ブチラクトン、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等の有機溶剤が含まれる。特に、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）やその混合物等の非水溶剤（非水溶媒）に上記乾燥イオン交換樹脂の製造方法で精製した乾燥キレート樹脂を適用することができる。

[0066] 電子材料等としては、半導体関連材料（レジスト、剥離剤、反射防止膜、層間絶縁膜塗布剤、バッファコート膜用塗布剤等）、フラットパネルディスプレイ（FPD）材料（液晶用フォトリソ、カラーフィルタ用材料、配向膜、封止材、液晶ミクスチャ、偏光板、反射板、オーバーコート剤、スペーサ等）等が含まれる。

[0067] 被処理液としては、非水液全般に適用出来るが、アルコールやエステル系やケトン系の有機溶剤、特に、カチオン交換樹脂と接触させると加水分解が起こりやすい、エステル系の有機溶剤、例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）やその混合品等の精製を行う場合に、上記乾燥イオン交換樹脂の製造方法で精製した乾燥キレート樹脂を適用することができる。上記乾燥イオン交換樹脂の製造方法で精製した乾燥キレート樹脂を用

いることによって乾燥キレート樹脂からの水分溶出が少なく、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等の加水分解性溶媒の分解がほとんど起こらない。

[0068] 上記乾燥イオン交換樹脂の製造方法で得られた乾燥イオン交換樹脂を使用する被処理液の精製方法の具体例については、後述する。

[0069] <乾燥イオン交換樹脂の製造方法および製造装置の例>

以下、図面を用いて本実施形態に係る乾燥イオン交換樹脂の製造方法（精製方法）および製造装置（精製装置）について説明する。図1は、この乾燥イオン交換樹脂の製造装置1の全体構成を示す概略構成図である。図1に示す乾燥イオン交換樹脂の製造装置1は、精製装置と乾燥装置とが一体となった装置である。

[0070] 図1の乾燥イオン交換樹脂の製造装置1は、精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が1mg/L以下でかつ濃度が5重量%以上の鉍酸溶液を接触させて精製することによって精製カチオン交換樹脂を得る精製手段として、イオン交換樹脂カラム10を備える。製造装置1は、鉍酸溶液を貯留する鉍酸溶液タンク12と、排液等を貯留する排液タンク14とを備えてもよい。

[0071] 製造装置1において、鉍酸溶液タンク12の出口とイオン交換樹脂カラム10の例えば上部の供給口とは、ポンプ16を介して、配管26により接続され、イオン交換樹脂カラム10の例えば下部の排出口と排液タンク14の入口とは、配管28により接続されている。配管28には、排液のpHを測定するpH測定手段として、pH計22が設置されていてもよい。

[0072] イオン交換樹脂カラム10の例えば上部の洗浄水供給口には、配管30が接続され、イオン交換樹脂カラム10の例えば下部の洗浄排水排出口には、配管32が接続されている。配管30には、洗浄排水の比抵抗または導電率を測定する比抵抗／導電率測定手段として、比抵抗計（導電率計）24が設置されていてもよい。

[0073] イオン交換樹脂カラム10は、収納室を有して構成され、収納室は、例え

ばフッ素系樹脂等の樹脂材料等によって構成され、鉍酸溶液を内部に供給するための供給口と外部に排出するための排出口とを有している。収納室の内部には、目板／メッシュ40の上に精製対象のカチオン交換樹脂36が収納、充填されている。イオン交換樹脂カラム10は、供給口から供給された鉍酸溶液がカチオン交換樹脂36を通過して排出口から外部に排出されるようになっており、それによってカチオン交換樹脂36の精製が行われるようになっており、また、イオン交換樹脂カラム10は、洗浄水供給口から供給された洗浄水がカチオン交換樹脂36を通過して洗浄排水排出口から外部に排出されるようになっており、それによってカチオン交換樹脂36の洗浄が行われるようになっている。

[0074] 製造装置1は、精製したカチオン交換樹脂36を、80℃以下で含水率を5重量%以下まで減圧乾燥する乾燥手段として、ヒーター38、真空ポンプ20を備える。ヒーター38は、イオン交換樹脂カラム10内の精製したカチオン交換樹脂36を加熱することができるよう設置され、例えば、精製したカチオン交換樹脂36が収納されたイオン交換樹脂カラム10の外部の少なくとも一部を覆うように設置されている。真空ポンプ20は、イオン交換樹脂カラム10内を減圧するポンプであり、真空ポンプ20の吸引側とイオン交換樹脂カラム10の例えば上部の吸引口とは、水分トラップ18を介して配管34により接続されている。

[0075] 鉍酸溶液タンク12内には、鉍酸溶液が貯留されている。この鉍酸溶液は、含有金属不純物量が1mg/L以下でかつ濃度が5重量%以上の鉍酸溶液である。

[0076] 製造装置1においてポンプ16が駆動されると、鉍酸溶液タンク12内の鉍酸溶液が配管26を通してイオン交換樹脂カラム10の供給口に向けて供給される。精製に必要な鉍酸溶液の流量に応じてポンプ16を配管経路内に複数設けてもよい。

[0077] 供給口から鉍酸溶液が供給され、鉍酸溶液がカチオン交換樹脂36を例えば下降流で通過（通液）して排出口から排出されることによって、精製対象

のカチオン交換樹脂 36 に鉍酸溶液を接触させて精製が行われる（精製工程）。排出口から排出された排液は、配管 28 を通して必要に応じて排液タンク 14 に貯留される。

[0078] この精製処理（含有金属不純物低減処理）によって精製したカチオン交換樹脂 36 は、濃度 3 重量%の塩酸を体積比 2.5 倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量が、 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 以下である。これによって、含有金属不純物量が少ない高品質の精製カチオン交換樹脂を得ることができる。

[0079] なお、本実施形態においては、製造装置 1 に用いられるイオン交換樹脂カラム 10 の収納室内にカチオン交換樹脂 36 を収納、充填して鉍酸溶液を通過させることによって精製処理（含有金属不純物低減処理）が行われているが、貯留状態の鉍酸溶液中にカチオン交換樹脂を浸漬して精製処理が行われてもよい。

[0080] 精製工程において、配管 28 に設置した pH 計 22 によって、排液の pH を測定してもよい。pH 計 22 によって測定した排液の pH に基づいて、酸廃液として処分するか否かを判断することができる。

[0081] 鉍酸溶液を通過させ、含有金属不純物量を低減させた後に、カチオン交換樹脂 36 を超純水等の洗浄水によって洗浄してもよい。例えば、洗浄水が配管 30 を通してイオン交換樹脂カラム 10 の洗浄水供給口に向けて供給される。洗浄水供給口から洗浄水が供給され、洗浄水がカチオン交換樹脂 36 を例えば下降流で通過（通液）して洗浄水排出口から排出されることによって、洗浄対象のカチオン交換樹脂 36 に洗浄水を接触させて洗浄が行われる（洗浄工程）。洗浄工程において、イオン交換樹脂カラム 10 が洗浄手段として機能する。洗浄水排出口から排出された洗浄排水は、配管 32 を通して排出される。鉍酸溶液タンク 12 内または別途備えるタンクに内に純水、超純水等の洗浄液を貯留して、タンクから洗浄液がポンプ等によってイオン交換樹脂カラム 10 に供給されてもよい。

[0082] この洗浄処理により、含有金属不純物量が極めて少ない高品質の精製イオ

ン交換樹脂を得ることができる。

[0083] なお、本実施形態においては、製造装置 1 に用いられるイオン交換樹脂カラム 10 の収納室内にカチオン交換樹脂 36 を収納、充填して洗浄水を通してさせることによって洗浄処理が行われているが、貯留状態の洗浄水中にカチオン交換樹脂を浸漬して洗浄が行われてもよい。

[0084] 洗浄工程において、配管 32 に設置した比抵抗計（導電率計）24 によって、洗浄排水の比抵抗または導電率を測定してもよい。比抵抗計（導電率計）24 によって測定した洗浄排水の比抵抗または導電率が所定の値未満になるまで、洗浄水による洗浄を行えばよい。比抵抗値（導電率）の他に、TOC 測定手段として TOC 計を設置し、TOC を測定して、事前に設定した所定の値未満になるまで、洗浄水による洗浄を行ってもよい。

[0085] 精製工程または洗浄工程の終了後に、乾燥工程が行われる。例えば、真空ポンプ 20 を起動し、イオン交換樹脂カラム 10 の収納室内を減圧して真空状態とし、ヒーター 38 によって加熱して、精製したカチオン交換樹脂 36 を 80℃以下で含水率を 5 重量%以下まで減圧乾燥すればよい（乾燥工程）。これによって、水分含有量および金属含有量が低減された乾燥イオン交換樹脂を得ることができる。

[0086] 図 2 に、乾燥イオン交換樹脂の製造装置の他の例を示す。図 2 に示す乾燥イオン交換樹脂の製造装置 3 は、精製装置と乾燥装置とが別体となった装置である。

[0087] 図 2 の乾燥イオン交換樹脂の製造装置 3 は、精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が 1 mg/L 以下でかつ濃度が 5 重量%以上の鉍酸溶液を接触させて精製することによって精製カチオン交換樹脂を得る精製手段として、イオン交換樹脂カラム 10 を備える。製造装置 3 は、鉍酸溶液を貯留する鉍酸溶液タンク 12 と、排水等を貯留する排水タンク 14 とを備えてもよい。

[0088] 製造装置 3 において、鉍酸溶液タンク 12 の出口とイオン交換樹脂カラム 10 の例えば上部の供給口とは、ポンプ 16 を介して、配管 26 により接続

され、イオン交換樹脂カラム 10 の例えば下部の排出口と排液タンク 14 の入口とは、配管 28 により接続されている。配管 28 には、排液の pH を測定する pH 測定手段として、pH 計 22 が設置されていてもよい。

[0089] イオン交換樹脂カラム 10 の例えば上部の洗浄水供給口には、配管 30 が接続され、イオン交換樹脂カラム 10 の例えば下部の洗浄排水排出口には、配管 32 が接続されている。配管 30 には、洗浄排水の比抵抗または導電率を測定する比抵抗／導電率測定手段として、比抵抗計（導電率計）24 が設置されていてもよい。

[0090] イオン交換樹脂カラム 10 は、収納室を有して構成され、鉍酸溶液を内部に供給するための供給口と外部に排出するための排出口とを有している。収納室の内部には、目板／メッシュ 40 の上に精製対象のカチオン交換樹脂 36 が収納、充填されている。

[0091] 製造装置 3 は、精製したカチオン交換樹脂を、80℃以下で含水率を5重量%以下まで減圧乾燥する乾燥手段として、乾燥装置 42、真空ポンプ 20 を備える。乾燥装置 42 は、イオン交換樹脂カラム 10 から取り出した精製カチオン交換樹脂を収容して加熱することができる装置である。乾燥装置 42 は、例えば、イオン交換樹脂カラム 10 から取り出した精製カチオン交換樹脂を収容して、容器外部より熱媒を通じて加熱するものであってもよい。真空ポンプ 20 は、乾燥装置 42 内を減圧するポンプであり、真空ポンプ 20 の吸引側と乾燥装置 42 の例えば上部の吸引口とは、水分トラップ 18 を介して配管 44 により接続されている。

[0092] 鉍酸溶液タンク 12 内には、鉍酸溶液が貯留されている。この鉍酸溶液は、含有金属不純物量が 1 mg/L 以下でかつ濃度が 5 重量%以上の鉍酸溶液である。

[0093] 製造装置 3 においてポンプ 16 が駆動されると、鉍酸溶液タンク 12 内の鉍酸溶液が配管 26 を通してイオン交換樹脂カラム 10 の供給口に向けて供給される。精製に必要な鉍酸溶液の流量に応じてポンプ 16 を配管経路内に複数設けてもよい。

[0094] 供給口から鉍酸溶液が供給され、鉍酸溶液がカチオン交換樹脂 36 を例えば下降流で通過（通液）して排出口から排出されることによって、精製対象のカチオン交換樹脂 36 に鉍酸溶液を接触させて精製が行われる（精製工程）。排出口から排出された排液は、配管 28 を通して必要に応じて排液タンク 14 に貯留される。

[0095] この精製処理（含有金属不純物低減処理）によって精製したカチオン交換樹脂 36 は、濃度 3 重量%の塩酸を体積比 2.5 倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量が、 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 以下である。これによって、含有金属不純物量が少ない高品質の精製カチオン交換樹脂を得ることができる。

[0096] なお、本実施形態においては、製造装置 3 に用いられるイオン交換樹脂カラム 10 の収納室内にカチオン交換樹脂 36 を収納、充填して鉍酸溶液を通過させることによって精製処理（含有金属不純物低減処理）が行われているが、貯留状態の鉍酸溶液中にカチオン交換樹脂を浸漬して精製処理が行われてもよい。

[0097] 精製工程において、配管 28 に設置した pH 計 22 によって、排液の pH を測定してもよい。pH 計 22 によって測定した排液の pH に基づいて、酸廃液として処分するか否か判断することができる。

[0098] 鉍酸溶液を通過させ、含有金属不純物量を低減させた後に、カチオン交換樹脂 36 を超純水等の洗浄水によって洗浄してもよい。例えば、洗浄水が配管 30 を通してイオン交換樹脂カラム 10 の洗浄水供給口に向けて供給される。洗浄水供給口から洗浄水が供給され、洗浄水がカチオン交換樹脂 36 を例えば下降流で通過（通液）して洗浄水排出口から排出されることによって、洗浄対象のカチオン交換樹脂 36 に洗浄水を接触させて洗浄が行われる（洗浄工程）。洗浄工程において、イオン交換樹脂カラム 10 が洗浄手段として機能する。洗浄水排出口から排出された洗浄排水は、配管 32 を通して排出される。鉍酸溶液タンク 12 内または別途備えるタンクに内に純水、超純水等の洗浄液を貯留して、タンクから洗浄液がポンプ等によってイオン交換

樹脂カラム 10 に供給されてもよい。

[0099] この洗浄処理により、含有金属不純物量が極めて少ない高品質の精製イオン交換樹脂を得ることができる。

[0100] なお、本実施形態においては、製造装置 3 に用いられるイオン交換樹脂カラム 10 の収納室内にカチオン交換樹脂 36 を収納、充填して洗浄水を通わせることによって洗浄処理が行われているが、貯留状態の洗浄水中にカチオン交換樹脂を浸漬して洗浄が行われてもよい。

[0101] 洗浄工程において、配管 32 に設置した比抵抗計（導電率計）24 によって、洗浄排水の比抵抗または導電率を測定してもよい。比抵抗計（導電率計）24 によって測定した洗浄排液の比抵抗または導電率が所定の値未満になるまで、洗浄水による洗浄を行えばよい。比抵抗値（導電率）の他に、TOC 測定手段として TOC 計を設置し、TOC を測定して、事前に設定した所定の値未満になるまで、洗浄水による洗浄を行ってもよい。

[0102] 精製工程または洗浄工程の終了後に、乾燥工程が行われる。例えば、イオン交換樹脂カラム 10 から取り出した精製カチオン交換樹脂は、乾燥装置 42 内に收容される。真空ポンプ 20 を起動し、乾燥装置 42 内を減圧して真空状態とし、加熱して、精製したカチオン交換樹脂を 80℃以下で含水率を 5 重量%以下まで減圧乾燥すればよい（乾燥工程）。これによって、水分含有量および金属含有量が低減された乾燥イオン交換樹脂を得ることができる。

[0103] 製造装置 1, 3 において鉍酸溶液と接触する接液部（例えば、ポンプ 16 の内部流路、配管 26, 28 の内壁、イオン交換樹脂カラム 10 の収納室の内壁等の接液部、鉍酸溶液タンク 12 および排液タンク 14 の内部等）は、鉍酸溶液に対して不活性な材料によって形成またはコーティングされていてもよい。これにより、接液部は鉍酸溶液に対して不活性であり、接液部からカチオン交換樹脂への金属不純物溶出等の影響を低減することができる。

[0104] 接液部に用いられる、鉍酸溶液に対して不活性な材料としては、フッ素系樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等が挙げられ、金属溶出等の

点からフッ素系樹脂が挙げられる。フッ素系樹脂としては、P T F E（四フッ化エチレン樹脂）、P F A（四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂）、E T F E（四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂）、F E P（四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂）、P V D F（ビニリデンフロオライド樹脂）、E C T F E（エチレンクロロトリフルオエチレン樹脂）、P C T F E P（クロロトリフルオロエチレン樹脂）、P V F（ビニルフルオライド樹脂）等が挙げられる。

[0105] <被処理液の精製方法および精製装置の例>

以下、図面を用いて本実施形態に係る被処理液の精製方法および精製装置について説明する。図3は、この被処理液の精製装置5の全体構成を示す概略構成図である。

[0106] 図3の被処理液の精製装置5は、上記のようにして得られた乾燥イオン交換樹脂に、精製対象の被処理液を接触させて精製する被処理液精製手段として、イオン交換樹脂カラム50を備える。精製装置5は、被処理液を貯留する被処理液タンク52と、処理液を貯留する処理液タンク58とを備えてもよい。精製装置5は、さらに、前処理液を貯留する前処理液タンク54と、排水を貯留する排水タンク56とを備えてもよい。

[0107] 精製装置5において、被処理液タンク52の出口とイオン交換樹脂カラム50の例えば上部の被処理液供給口とは、ポンプ60を介して、配管66により接続され、イオン交換樹脂カラム50の例えば下部の処理液排出口と処理液タンク58の入口とは、配管74により接続されている。

[0108] 前処理液タンク54の出口とイオン交換樹脂カラム50の例えば上部の前処理液供給口とは、ポンプ62を介して、配管68により接続され、イオン交換樹脂カラム50の例えば下部の排水排出口と排水タンク56の入口とは、配管70により接続されている。

[0109] イオン交換樹脂カラム50の例えば上部の洗浄水供給口には、配管72が接続され、イオン交換樹脂カラム50の例えば下部の洗浄排水排出口には、配管76が接続されている。配管76には、洗浄排水の比抵抗または導電率

を測定する比抵抗／導電率測定手段として、比抵抗計（導電率計）64が設置されていてもよい。

[0110] 被処理液タンク52内には、精製対象の被処理液が貯留されている。

[0111] イオン交換樹脂カラム50は、収納室を有して構成され、収納室は、例えばフッ素系樹脂等の樹脂材料等によって構成され、被処理液を内部に供給するための供給口と外部に排出するために排出口とを有している。収納室の内部には、目板／メッシュ80の上に上記のようにして得られた乾燥イオン交換樹脂78が収納、充填されている。イオン交換樹脂カラム50は、供給口から供給された被処理液が乾燥イオン交換樹脂78を通過して排出口から外部に排出されるようになっており、それによって被処理液の精製が行われるようになっている。乾燥イオン交換樹脂78は、上記乾燥イオン交換樹脂の製造方法および製造装置で得られたものであって、濃度3重量%の塩酸を体積比25倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量を、 $5\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下とされたものであり、予め内部の含有金属不純物を低減する処理が施されて含有金属不純物量が極めて少ないものとなっている。

[0112] 精製装置5においてポンプ60が駆動されると、被処理液タンク52内の被処理液が配管66を通してイオン交換樹脂カラム50の供給口に向けて供給される。精製に必要な被処理液の流量に応じてポンプ60を配管経路内に複数設けてもよい。

[0113] 供給口から被処理液が供給され、被処理液が乾燥イオン交換樹脂78を例えば下降流で通過（通液）して排出口から排出されることによって、乾燥イオン交換樹脂78に精製対象の被処理液を接触させて精製が行われる（被処理液精製工程）。供給口をイオン交換樹脂カラム50の収納室下部に設け、上向流で収納室内に被処理液もしくは被処理液と同等の組成、または被処理液を用いて速やかに置換できる溶液で満たし、樹脂内部の気泡を収納室外へ押し出した後、下降流で通過（通液）して排出口から排出されることによって、乾燥イオン交換樹脂78に精製対象の被処理液を接触させて精製してもよい。排出口から排出された処理液は、配管74を通して必要に応じて処理

液タンク 58 に貯留される。目標水分まで下がる前の処理液や下記の前処理液と被処理液の混合液等は、配管 70 を通して必要に応じて排液タンク 56 に貯留されてもよい。

[0114] この精製処理（含有金属不純物低減処理）によって、処理液（例えば、各金属元素含有量が $1000\ \mu\text{g/L}$ 以下）中の含有金属不純物量は、例えば、 $10\ \mu\text{g/L}$ 以下とされる。また、得られる処理液の水分含有量は、例えば、 $100\ \text{ppm}$ 以下である。これにより、水分含有量、含有金属不純物量が少ない高品質の処理液を得ることができる。

[0115] 含有金属不純物量が極めて少ない鉱酸溶液に接触させ、さらに減圧乾燥することによって、水分含有量、内部の金属不純物量を低減させた乾燥イオン交換樹脂を用いてイオン交換樹脂カラムを構成することによって、このイオン交換樹脂カラムを使用した被処理液の精製処理（含有金属不純物低減処理）において、処理液中への水分溶出、金属不純物溶出を低減することができる。それにより、水分含有量、含有金属不純物量の少ない高純度の処理液を得ることができる。

[0116] なお、本実施形態においては、精製装置 5 に用いられるイオン交換樹脂カラム 50 の収納室内に乾燥イオン交換樹脂 78 を収納、充填して被処理液を通過させることによって精製処理（含有金属不純物低減処理）が行われているが、貯留状態の被処理液中に乾燥イオン交換樹脂を浸漬して精製処理が行われてもよい。

[0117] 水との親和性が低い被処理液を用いる場合は、被処理液よりも水との親和性が高い前処理液を用いてもよい。精製装置 5 においてポンプ 62 が駆動されると、前処理液タンク 54 内の前処理液が配管 68 を通してイオン交換樹脂カラム 50 の供給口に向けて供給される。

[0118] 供給口から前処理液が供給され、前処理液が乾燥イオン交換樹脂 78 を例えば下降流で通過（通液）して排出口から排出されることによって、乾燥イオン交換樹脂 78 に前処理液を接触させて前処理が行われる（前処理工程）。排出口から排出された前処理排液は、配管 70 を通して必要に応じて排液

タンク 5 6 に貯留される。

[0119] この前処理によって、被処理液と乾燥イオン交換樹脂がなじみやすくなり、イオン性不純物がイオン交換樹脂内部へ拡散しやすくなる。また、水との親和性が低い被処理液を用いる場合は、被処理液よりも水との親和性が高い前処理液を用いることによって樹脂内部にわずかに残る水分を前処理液と置換しやすくなる。

[0120] 被処理液が非水液である場合に再度 H 形へ変換して使用する場合は、被処理液に浸漬された乾燥イオン交換樹脂 7 8 を超純水等の洗浄水によって洗浄した後、鉱酸等で H 形へ再生してもよい。例えば、洗浄水が配管 7 2 を通してイオン交換樹脂カラム 5 0 の洗浄水供給口に向けて供給される。洗浄水供給口から洗浄水が供給され、洗浄水が乾燥イオン交換樹脂 7 8 を例えば下降流で通過（通液）して洗浄水排出口から排出されることによって、洗浄対象の乾燥イオン交換樹脂 7 8 に洗浄水を接触させて洗浄が行われる（洗浄工程）。洗浄工程において、イオン交換樹脂カラム 5 0 が洗浄手段として機能する。洗浄水排出口から排出された洗浄排水は、配管 7 6 を通して排出される。

[0121] この洗浄処理により、再度 H 形へ再生することができる。再生せずに使い捨てで使用してもよい。

[0122] 精製装置 5 が被処理液または処理液と接触する接液部（例えば、ポンプ 6 0 の内部流路、配管 6 6, 7 4 の内壁、イオン交換樹脂カラム 5 0 の収納室の内壁等の接液部、被処理液タンク 5 2 および処理液タンク 5 8 の内部等）は、被処理液に対して不活性な材料によって形成またはコーティングされていてもよい。これにより、接液部は被処理液に対して不活性であり、接液部から被処理液への金属不純物溶出等の影響を低減することができる。

[0123] 接液部に用いられる、被処理液に対して不活性な材料としては、フッ素系樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等が挙げられ、金属溶出等の点からフッ素系樹脂が挙げられる。フッ素系樹脂としては、P T F E（四フッ化エチレン樹脂）、P F A（四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシ

エチレン共重合樹脂)、E T F E (四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂)、F E P (四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂)、P V D F (ビニリデンフルオライド樹脂)、E C T F E (エチレン・クロロトリフルオエチレン樹脂)、P C T F E P (クロロトリフルオロエチレン樹脂)、P V F (ビニルフルオライド樹脂)等が挙げられる。

[0124] 精製装置5は、イオン交換樹脂カラム50の前段および後段のうちの少なくともいずれかに、処理液中に含有される不純物微粒子を除去するためのフィルタ等のろ過手段をさらに有すると、処理液中の溶出金属不純物のみならず、不純物微粒子も低減することができ、よりいっそう高純度な処理液を得ることができる。精製装置5を用いて処理した処理液をさらに蒸留してもよいし、蒸留によって得られた蒸留液をさらに精製装置5を用いて処理してもよい。

実施例

[0125] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0126] <分析方法>

[水分濃度の分析]

非水溶媒中の水分量(質量ppm)は、カール・フィッシャー容量法水分計(平沼産業(株)製、Aquacounter AQ-2200)を用いてカール・フィッシャー法により測定した値を意味する。ppmは対象溶液に対する水の質量比を示す。

[0127] [微量金属分析]

各金属濃度を、Agilent 8900 トリプル四重極ICP-MS(商品名、アジレント・テクノロジー(株)製)を用いて分析した。

[0128] [酢酸の分析]

P G M E A中の酢酸濃度(ppm)は、キャピラリ電気泳動システム Agilent 7100(商品名、アジレント・テクノロジー(株)製)を用いて測定した。

[0129] <イオン交換樹脂>

用いたイオン交換樹脂は以下の通りである。

- ・DS-2：ゲル型の強塩基性アニオン交換樹脂、オルガノ株式会社製（オルライト）、樹脂の材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、イオン交換基の種類：4級アミン基
- ・DS-4：マクロポラス型の強酸性カチオン交換樹脂、オルガノ株式会社製（オルライト）、樹脂の材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、イオン交換基の種類：スルホン酸基
- ・DS-21：マクロポラス型のキレート樹脂、オルガノ株式会社製（オルライト）、樹脂の材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、イオン交換基（キレート基）の種類：アミノリン酸基
- ・DS-22：マクロポラス型のキレート樹脂、オルガノ株式会社製（オルライト）、樹脂の材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、イオン交換基（キレート基）の種類：イミノジ酢酸基
- ・IRA96SB：マクロポラス型の弱アニオン交換樹脂、オルガノ株式会社製（AMBERLITE（商標））、樹脂の材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、イオン交換基の種類：3級アミノ基
- ・IRC76：マクロポラス型の弱カチオン交換樹脂、オルガノ株式会社製（アンバーライト（商標）シリーズ）、樹脂の材質：アクリル系樹脂、イオン交換基の種類：カルボキシル基

[0130] <実施例1：強カチオン交換樹脂、強アニオン交換樹脂、キレート樹脂の溶媒置換量>

PFAカラムに水湿潤状態のキレート樹脂DS-21、強カチオン交換樹脂DS-4、強アニオン交換樹脂DS-2をそれぞれ50mL充填し、水分濃度30ppmのイソプロピルアルコール（IPA）（トクヤマ製、トクソーIPA SEグレード）を $SV=5\text{ h}^{-1}$ で供給し、ベットボリューム（BV）（L/L-R）が30となるまで供給を続けた。カラム出口のIPA中の水分濃度（ppm）を分析し、溶媒置換の効果を確認した。結果を表1お

よび図 4 に示す。

[0131] [表1]

BV	DS-2	DS-4	DS-21
5	—	—	310
10	1037	7248	59
15	—	1520	36
20	332	205	29

[0132] 強カチオン交換樹脂の DS-4 と強アニオン交換樹脂の DS-2 は、それぞれ 20 BV で 205 ppm、332 ppm を示し、原液と同等まで水分濃度が低減しなかった。一方、弱酸性のカチオン基を有するキレート樹脂 DS-21 は、15 BV で原液と同等まで水分濃度が低減した。官能基に結合した結合水は、強カチオン交換基、強アニオン交換基の方が強く相互作用が働いていることが確認できた。

[0133] <実施例 2：キレート樹脂と乾燥キレート樹脂の溶媒置換量>

キレート樹脂 DS-21 に鉍酸溶液として含有金属濃度が 1 mg/L 以下の 5 重量%塩酸を接触させて H 形のキレート樹脂を精製した樹脂を湿潤樹脂とした。この湿潤樹脂の一部を 80℃ で 24 時間以上減圧乾燥し、含水率 2 重量%以下の乾燥キレート樹脂を得た。

[0134] 得られた湿潤樹脂と乾燥樹脂を実施例 1 と同じ方法で PFA カラムへ充填し、水分濃度 50 ppm の PGMEA（東京応化工業製）を $SV = 5 \text{ h}^{-1}$ で供給し、ベットボリューム（BV）（L/L-R）が 10 となるまで供給を続けた。カラム出口の PGMEA 中の水分濃度（ppm）を分析し、溶媒置換の効果を確認した。結果を図 5 に示す。

[0135] その結果、通液直後（5 BV）の PGMEA 中の水分濃度に最も大きな差が見られ、乾燥によって樹脂溶出水分濃度が大幅に低減されたことを確認した。

[0136] <実施例 3：乾燥前後の交換容量（キレート樹脂、弱カチオン交換樹脂、弱アニオン交換樹脂）、減圧乾燥 80℃>

実施例 2 と同じ方法で H 形キレート樹脂 D S - 2 1、H 形キレート樹脂 D S - 2 2、H 形および弱カチオン交換樹脂 I R C 7 6、弱アニオン交換樹脂 I R A 9 6 S B の湿潤樹脂と乾燥樹脂を得た。乾燥樹脂の含有水分は、キレート樹脂、弱カチオン交換樹脂は 2 % 以下であった。弱アニオン交換樹脂の含有水分は 1 0 % 以下であった。

[0137] 得られた湿潤樹脂と乾燥樹脂の交換容量を測定した。交換容量は、水酸化ナトリウム水溶液へ H 形のキレート樹脂を投入、2 5 ° C で一晚 (1 8 時間) 浸漬し、キレート樹脂を投入していないものとの O H 消費量を滴定によって測定した。乾燥樹脂の交換容量は、乾燥品を 2 5 ° C で一晚 (1 8 時間) 純水に浸漬した後、測定した。遊離塩基形の I R A 9 6 S B はそのまま前記と同条件で乾燥し、滴定によって交換容量を算出した。結果を表 2 に示す。

[0138] [表2]

サンプル	乾燥前 (eq/L-湿潤樹脂)	乾燥後 (eq/L-湿潤樹脂)
DS-21	2. 6	2. 6
DS-22	1. 7	1. 7
IRC76	4. 0	4. 0
IRA96SB	1. 3	1. 3

[0139] その結果、どの樹脂も 8 0 ° C の減圧乾燥では官能基が維持され、加温による交換容量の低下はほとんど見られなかった。

[0140] <比較例 1 : 乾燥前後の交換容量 (弱カチオン交換樹脂、弱アニオン交換樹脂) 、減圧乾燥 1 8 0 ° C >

実施例 3 と同様の弱カチオン交換樹脂 I R C 7 6 と弱アニオン交換樹脂 I R A 9 6 S B を 1 8 0 ° C で 1 8 時間乾燥し、得られた乾燥品の交換容量を実施例 3 と同じ方法で評価した。結果を表 3 に示す。

[0141]

[表3]

サンプル	乾燥前 (eq/L-湿潤樹脂)	乾燥後 (eq/L-湿潤樹脂)
IRC76	4.0	3.7
IRA96SB	1.3	1.0

[0142] その結果、最高操作温度を超える温度での乾燥によって、サンプル樹脂の交換容量が低下することを確認できた。

[0143] <実施例4：クリーンなキレート樹脂の乾燥前後の金属含有量>

含有金属濃度が1 mg/L以下の5重量%塩酸を接触させて、H形のキレート樹脂を精製した。精製したキレート樹脂へ濃度3重量%の塩酸を体積比25倍量で通過させたときに溶出する金属不純物溶出量をICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析装置、アジレント・テクノロジー製）を用いて測定し、金属含有量を分析した。精製直後の湿潤品と、その乾燥品について金属含有量を分析した。乾燥品は、減圧乾燥器内に湿潤樹脂を静置した後、0 kPaの圧力下、80℃、24時間減圧乾燥を行い、含水率2重量%以下の乾燥キレート樹脂を得た。結果を表4に示す。

[0144] [表4]

金属含有量(μg/mL-湿潤樹脂)		
樹脂	DS-21 湿潤	DS-21 乾燥
Na	0.06	0.10
Mg	0.03	0.03
Al	<0.01	0.02
K	0.02	0.06
Ca	0.36	0.42
Fe	<0.01	0.03
Ni	<0.01	0.03
Zn	0.05	0.08

[0145] 金属含有量を分析した結果、乾燥後に極端に高くなる金属は見られなかった。よって、本試験で得られた乾燥キレート樹脂は、クリーン度の高い乾燥

キレート樹脂であると言える。

[0146] ＜実施例 5、比較例 2：乾燥キレート樹脂を用いた非水溶媒の精製＞

P F A樹脂製カラム（内径：16 mm、高さ：30 mm）に、実施例 3に記載の湿潤キレート樹脂（比較例 2）、および乾燥キレート樹脂（実施例 5）を 36 mL 充填した。乾燥キレート樹脂は、P G M E A に浸漬した際に 36 mL である乾燥重量を予め測定し、乾燥樹脂を 1 B V の P G M E A（商品名：P M シンナー、東京応化工業（株）製）を用いてスラリー状にして P F A カラムへ充填した。

[0147] そこへ、事前に調整した P G M E A 模擬液をカラム上部から接触させた。模擬液は P G M E A（商品名：P M シンナー、東京応化工業（株）製）へ、I C P - M S 用標準液（S P E X 社）を添加し調整した。その後、調整した模擬液を S V 5 にて前記樹脂へ接触させ、1 時間後（B V 5）にカラム出口から得られた P G M E A 中の水分濃度および金属濃度を分析した。得られた結果を精製前の P G M E A（原液）中の水分濃度および金属濃度と比較し、水分溶出濃度と金属除去量を比較した。結果を表 5 に示す。

[0148] [表5]

	湿潤 比較例2	乾燥 実施例1	模擬液
	金属濃度 (ng/L)		
Na	<20	<20	73
Mg	<20	<20	54
Al	<20	<20	55
Ca	<20	<20	70
Fe	<20	<20	67
Ni	<20	<20	61
Cu	<20	<20	90
Zn	<20	<20	32
水分 (%)	0.6	0.05	0.041

[0149] 乾燥キレート樹脂（実施例 5）を用いた場合、水分溶出濃度が低かった。

[0150] ＜実施例 6：P G M E A 溶液中の水分と酢酸濃度＞

樹脂から溶出した水分が、加水分解性溶媒である P G M E A へ与える影響

を確認するため、実施例 2 に記載の方法で調製した湿潤キレート樹脂である、H 形キレート樹脂 DS-22PGMEA（商品名：PMシンナー、東京応化工業（株）製）を接触させ、樹脂処理液を得た。通液初期の水分を 0.6 重量％含有する PGMEA（比較例 3）と、さらに通液を続けて水分溶出量が低減され、水分を 0.05 重量％含有する樹脂処理 PGMEA を得た。これらの樹脂処理液を 14 日間、室温（ $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ）で保管し、保管後の酢酸濃度を測定した。結果を表 6 に示す。

[0151] [表6]

酢酸（mg/L）	比較例3 水分濃度0.6%	実施例6 0.05%	PGMEA
14日後	20	17	17

[0152] その結果、水分濃度が低い方が生成する酢酸量が少ないことを確認し、乾燥キレート樹脂を用いることによって、樹脂溶出水分が特に保管中の PGMEA 中の酢酸濃度増加を抑制する効果があることを確認した。

[0153] <実施例 7, 8：含水率と金属溶出量（ガスバリア性袋、PE 製袋）>

実施例 2 と同じ方法でキレート樹脂 DS-21 H 形の乾燥樹脂を得た。含水率は 1 重量％であった。ガスバリア性容器として、内部が材質：ナイロン／ポリエチレンラミネートのラミジップ LZ-10（セイニチ製）（水蒸気透過度： $3 \sim 5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ ）に得られた乾燥樹脂を 30 g 充填し、ヒートシーラーで密閉した後、湿度 90％以上のアルミ袋に移し、 40°C の恒温槽内で 10 日間静置した。アルミ袋内には湿らせたタオルを入れ、タオルと樹脂充填容器が接触しないように、樹脂充填容器はタオルの上に設置した台の上に置いた。実施例 8 として、材質がポリエチレン（PE）のユニパック（セイニチ製）に得られた乾燥樹脂を 30 g 充填し、前記アルミ袋に入れて同条件で保管した。10 日間保管後の樹脂含水率を測定した。 105°C で 1 晩加熱し、乾燥前後の質量から含水率を算出した。結果を表 7 に示す。実施例 8 に記載の PE 容器の正確な水蒸気透過度は不明であるが、PE の水蒸気透過度は $15.2 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ という文献がある (<https://www.ad>

y-jp.jp/category/1213991.html)。

[0154] <比較例 4>

比較例 4 として、実施例 2 と同じ方法でキレート樹脂 DS-21 H 形の乾燥樹脂を得た。含水率は 1 重量%であった。シャーレに前記乾燥樹脂 30 g を載せて、実施例 7, 8 と同様に湿度 90%以上のアルミ袋内に静置し、アルミ袋を密閉し、40℃の恒温槽内で 10 日間静置した。10 日間保管後の樹脂含水率を測定した。105℃で 1 晩加熱し、乾燥前後の質量から含水率を算出した。結果を表 7 に示す。

[0155] [表7]

含水率 (重量%)	実施例7	実施例8	比較例4
10日後	4%	5%	54%

[0156] 一般的な実験室内よりも高温、高湿度の条件下で保管したところ、実施例 7 は実施例 8 よりも水分増加量が少なく、ガスバリア性容器を使用した効果が得られた。反対に高湿度の条件下でガスバリア性容器を使用せずに保管した比較例 4 は、大幅に含水率が上昇した。

[0157] 以上の通り、水分含有量および金属含有量が低減された乾燥イオン交換樹脂を得ることができた。また、実施例で得られた乾燥イオン交換樹脂を用いて被処理液である非水溶媒を精製することによって、水分含有量、含有金属不純物量が少ない高品質の処理液を得ることができた。

符号の説明

[0158] 1, 3 製造装置、5 精製装置、10, 50 イオン交換樹脂カラム、12 鉱酸溶液タンク、14, 56 排液タンク、16, 60, 62 ポンプ、18 水分トラップ、20 真空ポンプ、22 pH計、24, 64 比抵抗計 (導電率計)、26, 28, 30, 32, 34, 44, 66, 68, 70, 72, 74, 76 配管、36 カチオン交換樹脂、38 ヒーター、40, 80 目板/メッシュ、42 乾燥装置、52 被処理液タンク、54 前処理液タンク、58 処理液タンク、78 乾燥イオン交換樹脂。

請求の範囲

- [請求項1] 精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が 1 mg/L 以下でかつ濃度が5重量%以上の鉍酸溶液を接触させて精製することによって精製カチオン交換樹脂を得る精製工程であって、前記精製カチオン交換樹脂に濃度3重量%の塩酸を体積比2.5倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量は、 $5 \mu\text{g/mL}$ 以下である、精製工程と、
- 前記精製カチオン交換樹脂を、 80°C 以下で含水率を5重量%以下まで減圧乾燥する乾燥工程と、
- を含むことを特徴とする乾燥イオン交換樹脂の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の乾燥イオン交換樹脂の製造方法であって、
- 前記精製工程で使用する鉍酸溶液におけるナトリウム (Na)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、および鉄 (Fe) の含有量が、それぞれ $200 \mu\text{g/L}$ 以下であることを特徴とする乾燥イオン交換樹脂の製造方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の乾燥イオン交換樹脂の製造方法であって、
- 前記乾燥工程で得られた乾燥カチオン交換樹脂を、含水率が10重量%以下のアニオン交換樹脂と混合する混合工程をさらに含むことを特徴とする乾燥イオン交換樹脂の製造方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の乾燥イオン交換樹脂の製造方法であって、
- 前記カチオン交換樹脂は、アミノメチルリン酸基またはイミノ二酢酸基をキレート基として有することを特徴とする乾燥イオン交換樹脂の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の乾燥イオン交換樹脂の製造方法で得られる乾燥イオン交換樹脂を、前記乾燥イオン交換樹脂と接触する内部が非金属製材料で覆われた、24時間の水蒸気透過度が8 g

／ m^2 以下の容器に収納することを特徴とする乾燥イオン交換樹脂の製造方法。

[請求項6] 精製対象のカチオン交換樹脂に、含有金属不純物量が 1 mg/L 以下でかつ濃度が 5 重量%以上の鉍酸溶液を接触させて精製することによって精製カチオン交換樹脂を得る精製手段であって、前記精製カチオン交換樹脂に濃度 3 重量%の塩酸を体積比 2.5 倍量で通過させたときに溶出する全金属不純物溶出量は、 $5 \mu\text{g/mL}$ 以下である、精製手段と、

前記精製カチオン交換樹脂を、 80°C 以下で含水率を 5 重量%以下まで減圧乾燥する乾燥手段と、

を備えることを特徴とする乾燥イオン交換樹脂の製造装置。

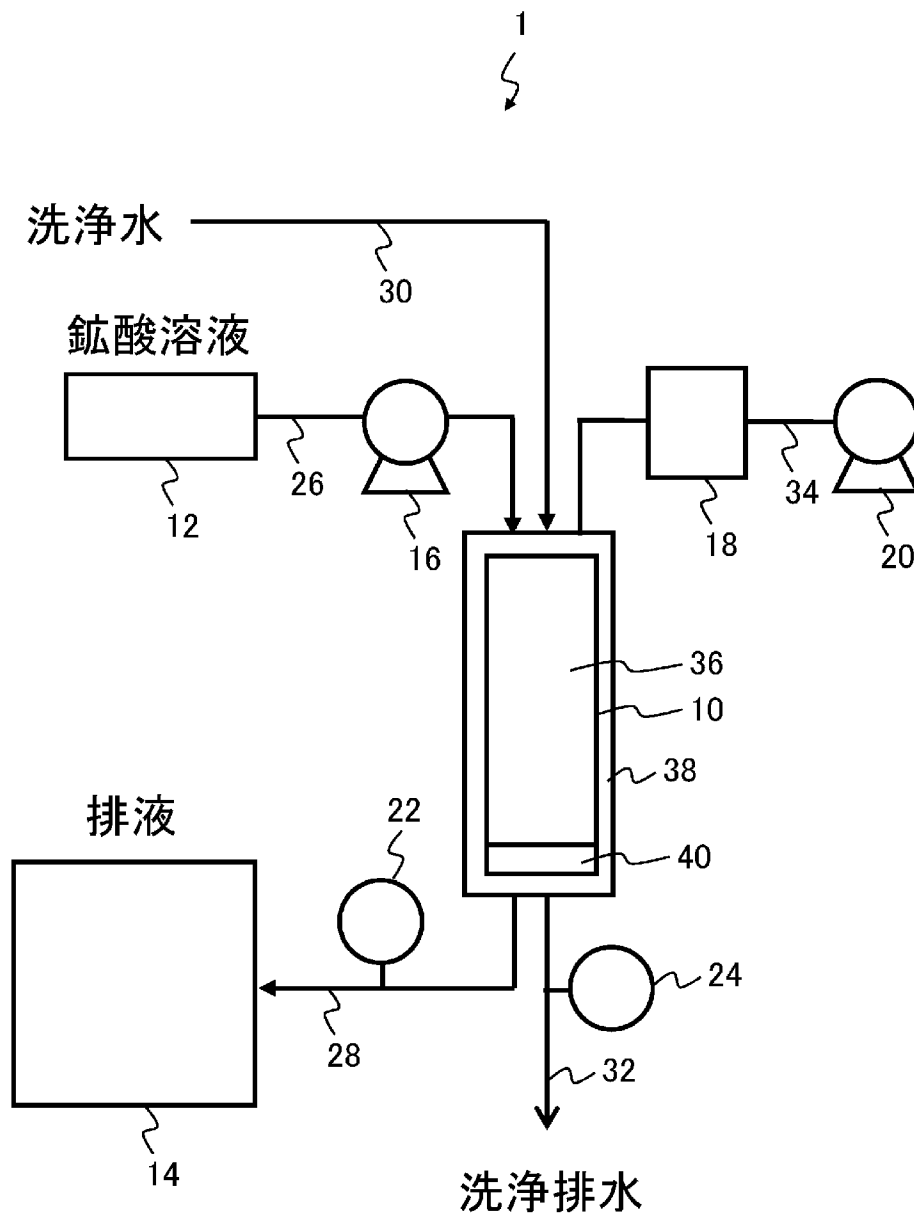
[請求項7] 請求項 6 に記載の乾燥イオン交換樹脂の製造装置であって、
前記乾燥手段は、前記精製カチオン交換樹脂が収納されたカラムの外部の少なくとも一部を覆うように設置されたヒーターと、前記カラム内を減圧するポンプと、を備えることを特徴とする乾燥イオン交換樹脂の製造装置。

[請求項8] 請求項 6 に記載の乾燥イオン交換樹脂の製造装置であって、
前記乾燥手段は、前記精製カチオン交換樹脂を収容して加熱する乾燥装置と、前記乾燥装置内を減圧するポンプと、を備えることを特徴とする乾燥イオン交換樹脂の製造装置。

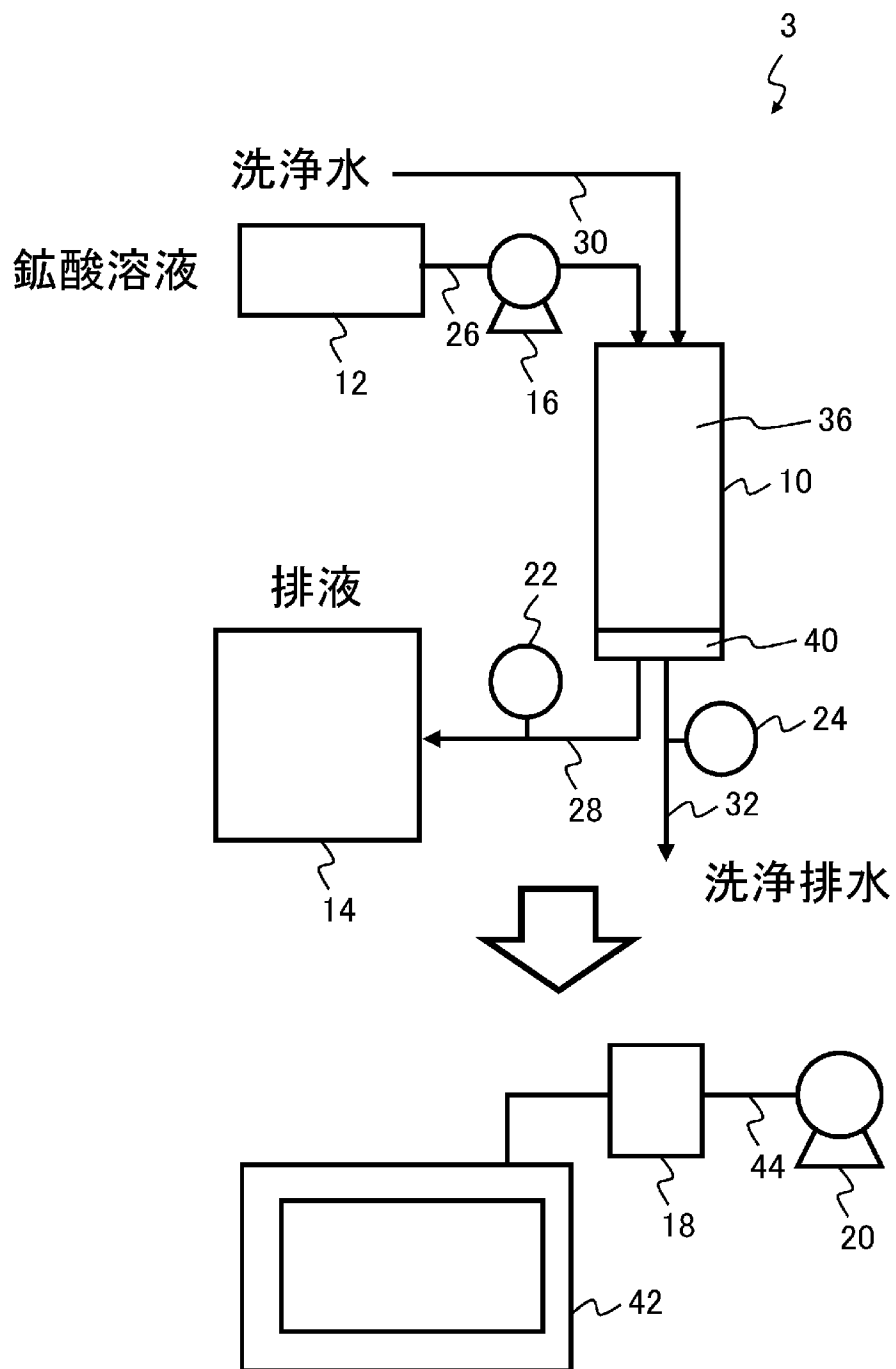
[請求項9] 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の乾燥イオン交換樹脂の製造方法で得られた乾燥イオン交換樹脂を用いて、イオン性不純物を有する水分濃度 1 重量%以下の被処理液を精製することを特徴とする被処理液の精製方法。

[請求項10] 請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載の乾燥イオン交換樹脂の製造装置で得られた乾燥イオン交換樹脂を用いて、イオン性不純物を有する水分濃度 1 重量%以下の被処理液を精製する被処理液精製手段を備えることを特徴とする被処理液の精製装置。

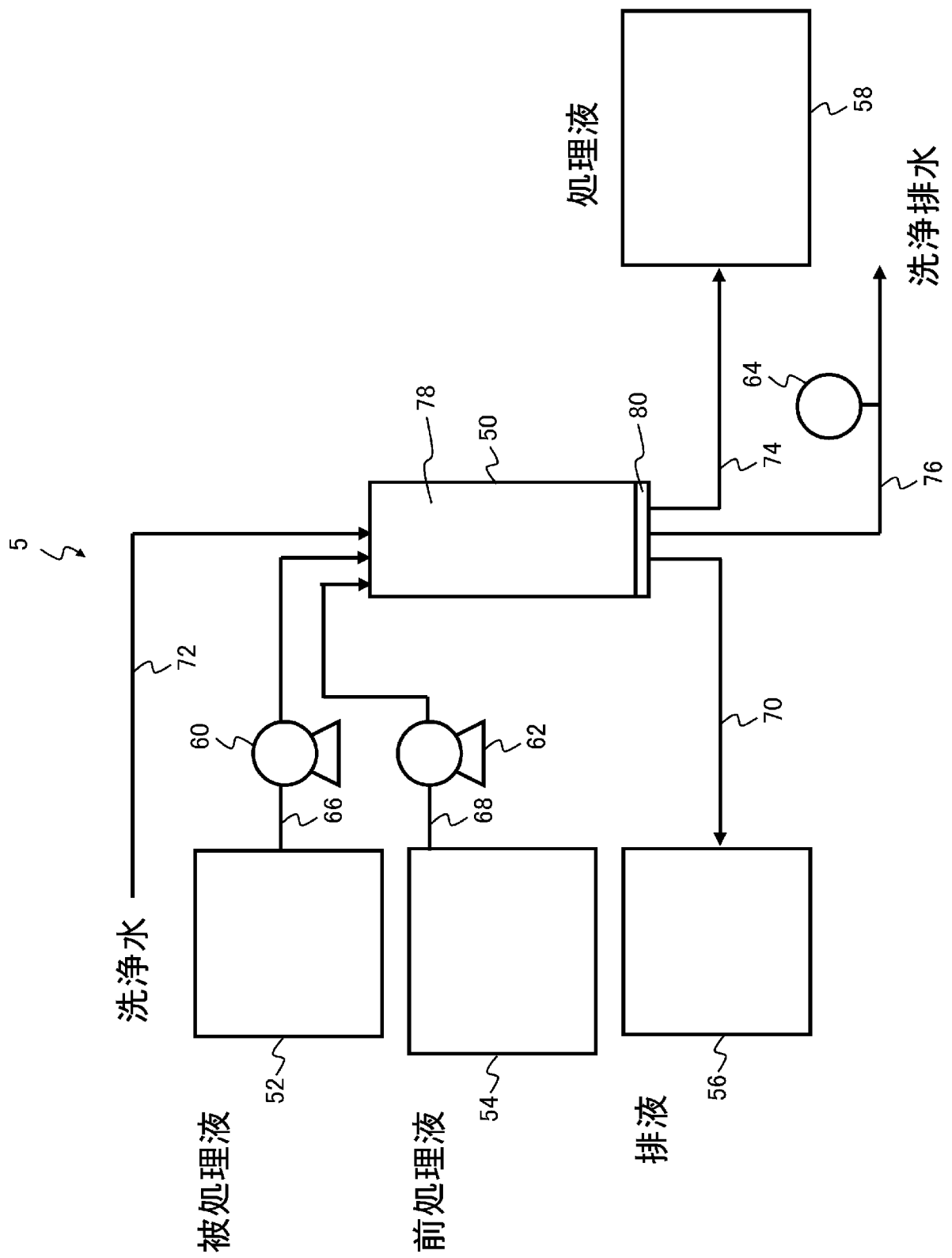
[図1]



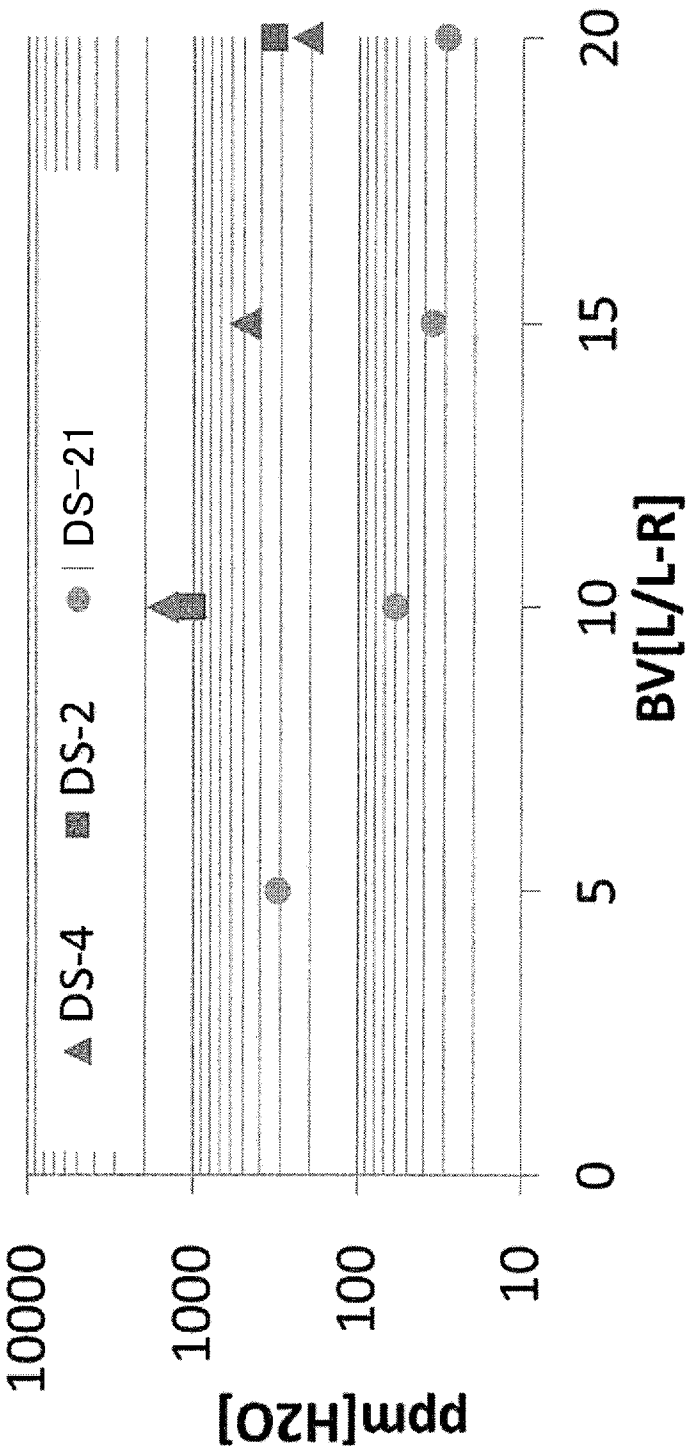
[図2]



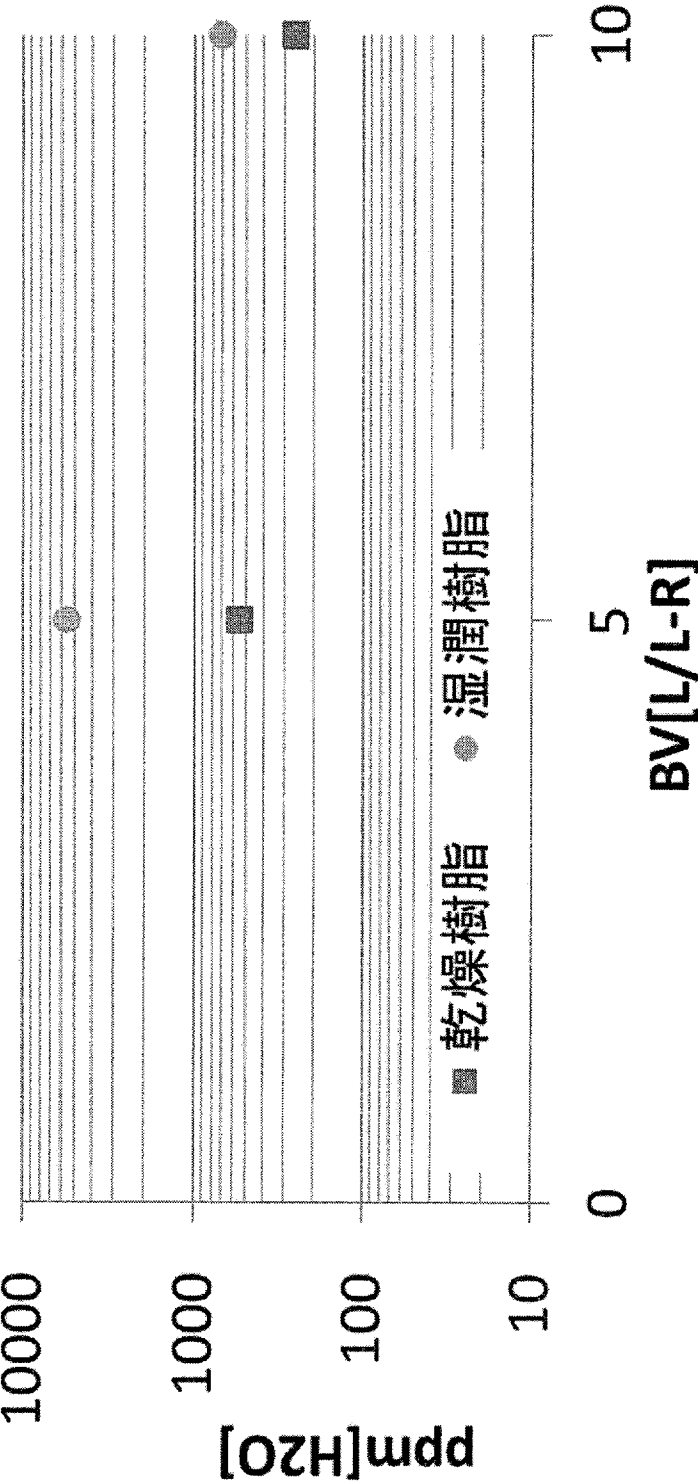
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/003045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 45/00(2006.01)i; **B01J 39/05**(2017.01)i; **B01J 39/07**(2017.01)i; **B01J 39/20**(2006.01)i; **B01J 47/016**(2017.01)i
 FI: B01J47/016; B01J45/00; B01J39/05; B01J39/07; B01J39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D15/00; B01J20/00-B01J20/34; B01J39/00-B01J49/90; C02F1/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-117781 A (JAPAN ORGANO CO LTD) 17 May 2007 (2007-05-17) claims, paragraphs [0034]-[0077], fig. 1-4	1-10
Y	JP 2019-141800 A (ORGANO CORP.) 29 August 2019 (2019-08-29) claims, paragraphs [0019]-[0093], fig. 1-5	1-10
Y	JP 2004-181351 A (ORGANO CORP.) 02 July 2004 (2004-07-02) claims, paragraphs [0011]-[0036]	1-10
Y	JP 2004-249238 A (ORGANO CORP.) 09 September 2004 (2004-09-09) claims, paragraphs [0013]-[0021]	1-10
Y	JP 2003-26251 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 29 January 2003 (2003-01-29) claims, paragraphs [0024], [0025]	5, 9-10
Y	JP 2012-81411 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 26 April 2012 (2012-04-26) claims, paragraphs [0011]-[0025], fig. 1-3	7-10
A	US 2003/0150814 A1 (BADER, Joachim) 14 August 2003 (2003-08-14)	6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2022

Date of mailing of the international search report

05 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/003045**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-171508 A (SUMITOMO KAGAKU KOGYO KK) 29 June 1999 (1999-06-29)	1-10
A	JP 61-171507 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 02 August 1986 (1986-08-02)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/003045

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-117781	A	17 May 2007	(Family: none)	
JP	2019-141800	A	29 August 2019	US 2020/0369795 A1 claims, paragraphs [0024]-[0090], fig. 1-5 WO 2019/163499 A1 CN 111699040 A KR 10-2020-0118132 A	
JP	2004-181351	A	02 July 2004	(Family: none)	
JP	2004-249238	A	09 September 2004	(Family: none)	
JP	2003-26251	A	29 January 2003	(Family: none)	
JP	2012-81411	A	26 April 2012	(Family: none)	
US	2003/0150814	A1	14 August 2003	WO 2001/088016 A1 DE 10024313 A1	
JP	11-171508	A	29 June 1999	TW 482740 B KR 10-1999-0062512 A	
JP	61-171507	A	02 August 1986	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 45/00(2006.01)i; B01J 39/05(2017.01)i; B01J 39/07(2017.01)i; B01J 39/20(2006.01)i; B01J 47/016(2017.01)i FI: B01J47/016; B01J45/00; B01J39/05; B01J39/07; B01J39/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01D15/00; B01J20/00-B01J20/34; B01J39/00-B01J49/90; C02F1/42		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-117781 A (オルガノ株式会社) 17.05.2007 (2007-05-17) 特許請求の範囲、[0034] - [0077]、図1-4	1-10
Y	JP 2019-141800 A (オルガノ株式会社) 29.08.2019 (2019-08-29) 特許請求の範囲、[0019] - [0093]、図1-5	1-10
Y	JP 2004-181351 A (オルガノ株式会社) 02.07.2004 (2004-07-02) 特許請求の範囲、[0011] - [0036]	1-10
Y	JP 2004-249238 A (オルガノ株式会社) 09.09.2004 (2004-09-09) 特許請求の範囲、[0013] - [0021]	1-10
Y	JP 2003-26251 A (日本特殊陶業株式会社) 29.01.2003 (2003-01-29) 特許請求の範囲、[0024]、[0025]	5, 9-10
Y	JP 2012-81411 A (東洋紡績株式会社) 26.04.2012 (2012-04-26) 特許請求の範囲、[0011] - [0025]、図1-3	7-10
A	US 2003/0150814 A1 (BADER Joachim) 14.08.2003 (2003-08-14)	6-10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.03.2022		国際調査報告の発送日 05.04.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小久保 勝伊 4Q 9831 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-171508 A (住友化学工業株式会社) 29.06.1999 (1999 - 06 - 29)	1-10
A	JP 61-171507 A (三菱化成工業株式会社) 02.08.1986 (1986 - 08 - 02)	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/003045

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-117781	A	17.05.2007	(ファミリーなし)	
JP	2019-141800	A	29.08.2019	US 2020/0369795 A1	
				特許請求の範囲、[0024] - [0090]、図1 - 5	
				WO 2019/163499 A1	
				CN 111699040 A	
				KR 10-2020-0118132 A	
JP	2004-181351	A	02.07.2004	(ファミリーなし)	
JP	2004-249238	A	09.09.2004	(ファミリーなし)	
JP	2003-26251	A	29.01.2003	(ファミリーなし)	
JP	2012-81411	A	26.04.2012	(ファミリーなし)	
US	2003/0150814	A1	14.08.2003	WO 2001/088016 A1	
				DE 10024313 A1	
JP	11-171508	A	29.06.1999	TW 482740 B	
				KR 10-1999-0062512 A	
JP	61-171507	A	02.08.1986	(ファミリーなし)	