

## 明 細 書

発明の名称：精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法に関し、詳しくは、不純物として金属不純物を含有する粗第四級アンモニウム化合物水溶液から該金属不純物の含有量を低減させる前記製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 第四級アンモニウム化合物は、相間移動触媒、界面活性剤、消毒剤などに用いられており、特に、水酸化テトラメチルアンモニウムに代表される水酸化第四級アンモニウム化合物は強塩基性を示す有機アルカリの一種として、pH調整剤や、水溶液の形態で半導体製造時の洗浄、食刻、現像液などに利用されている。かかる半導体関係の処理剤用途においては、集積化が進むにつれ、金属不純物は、電子デバイスの表面に残存した場合に欠陥の原因になるため、これをできる限り低減することが求められている。詳述すれば、Na、K、Li、Ca、Mg、およびSr等の金属不純物の含有量は、これらの合計含有量で示せば100ppm以下に低減させることが望まれている。

[0003] 一般的に、第四級アンモニウム化合物水溶液は、三級アミンとアルキル塩による合成法やイオン交換膜を用いた電解槽による電解分解法などから製造されている。例えば、水酸化第四級アンモニウム水溶液は、第四級アンモニウム塩水溶液を原料に、これを電気分解等に供して合成されている。斯様に合成された水酸化第四級アンモニウム水溶液（或いはこれを得るための原料である第四級アンモニウム塩水溶液）において上記金属不純物は、前記半導体用途での欠陥防止効果の観点では満足できない数百ppm以上の高い含有レベルにある。

[0004] こうした粗第四級アンモニウム化合物水溶液の精製方法としては、フィルター処理が汎用的である。しかし、フィルター処理は、上記金属不純物にあっても粒子状のものに対しては優れた低減効果が得られるが、他方で、解離

したイオンに対しては、細孔径の限界から、除去効果はほとんど発揮されない問題があった。

[0005] 第四級アンモニウム化合物水溶液に対する金属イオンの除去には、陽イオン交換樹脂による吸着処理が有効と考えられる。例えば、特許文献1では上記電気分解法により合成された水酸化第四級アンモニウム化合物水溶液に対して当該処理が施されており、NaイオンやCaイオン等の金属イオンは夫々1ppb以下に低減されることが示されている([0016] 参考例1等参照)。

[0006] また、陽イオン交換樹脂による、粗水酸化第四級アンモニウム化合物水溶液（本発明置いて、粗水酸化第四級アンモニウム化合物水溶液とは、分子量1000g／mol以上の有機不純物が1000ppm以下であり、金属不純物を含有する、第四級アンモニウム化合物水溶液）の吸着処理は、水酸化第四級アンモニウム化合物水溶液を、半導体製造用フォトリソ現像液に用いた際の廃液からの、該水酸化第四級アンモニウム化合物成分の回収目的でも適用することも知られている（例えば、特許文献2等）。ここで、上記特許文献2において、陽イオン交換樹脂の代表例として示されている、実施例1で使用されている強酸性陽イオン交換樹脂製品は、特許文献3を参照(第3頁右下欄)すれば架橋度が2～10%のものとして説明されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開平06-025880号公報

特許文献2：特開2003-190949号公報

特許文献3：特開平1-98617号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 上記フォトリソ現像液廃液に対する、陽イオン交換樹脂による吸着処理であっても、金属イオンの低減効果はやはり十分に満足できないことが多

かった。しかも、本発明者らの検討によれば、この場合には、たとえ陽イオン交換樹脂の選定によって処理開始初期であれば、ある程度に高い金属イオンの低減効果が発揮されていたとしても、精製が継続されて処理量が多くなると、その低減効果が急速に悪化する現象が認められた。このため、現像液廃液を被処理液とした場合の金属イオン除去の知見は、長時間の安定生産が求められる、前記合成により得られる（換言すれば、有機不純物含有量の少ない状態の）第四級アンモニウム化合物水溶液の精製には参酌できないものであった。また、陽イオン交換樹脂にて第四級アンモニウム化合物水溶液から金属イオンを低減することは知られているが、数～数百ppmオーダーの低金属化を図る点、および長期で使用するための知見は知られていなかった。

- [0009] 以上の背景にあって、本発明の目的は、合成により得られるような、有機不純物含有量の少ない第四級アンモニウム化合物水溶液からの金属イオンの除去を、所定の処理量で継続しても、その除去効果が高度に維持できる方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、前記被処理液に対して、特定の架橋度の陽イオン交換樹脂を接触させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0011] 即ち、本発明は、分子量1000g／mol以上の有機不純物が1000ppm以下であり、金属不純物を含有する、特定の粗第四級アンモニウム化合物水溶液を、架橋度6以上であり、対イオンが非金属イオン型である陽イオン交換樹脂と接触させる、精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法である。ここで、本発明において、精製第四級アンモニウム化合物水溶液とは、粗水酸化第四級アンモニウム化合物水溶液を陽イオン交換樹脂と接触させて金属イオンを低減させた第四級アンモニウム化合物水溶液である。

### 発明の効果

- [0012] 本発明によれば、合成により得られるような、有機不純物含有量の少ない

、粗第四級アンモニウム化合物水溶液に対して、含有されている金属イオンを、優れた低減効果で吸着除去できる。そして、この優れた低減効果は、上記粗第四級アンモニウム化合物水溶液の処理量が多量に及んでも高度に維持できる。従って、本発明は、精製第四級アンモニウム化合物水溶液の工業的な製造方法として極めて有用である。特に、本発明によれば、特定のアルキル基を有する第四級アンモニウム化合物の製造方法として有用である。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]第四級アンモニウム化合物の製造に用いる電解槽の概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本発明において、陽イオン交換樹脂に接触させる被処理液である、粗第四級アンモニウム化合物水溶液は、分子量1000g／mol以上の有機不純物が1000ppm以下の清浄度にある。上記不純物は第四級アンモニウム化合物の合成において、使用する原料、および反応容器、配管、容器の接触部材などから混入される。高純度な原料を使用し、接触部材を適切に選定することにより、上記有機不純物の清浄度の要件を満足した第四級アンモニウム化合物水溶液を得ることが可能である。他方で、同じ第四級アンモニウム化合物水溶液であっても、半導体製造時に排出されるフォトリソ現像液廃液になると、このものにはフォトリソに由来して、分子量が大きい有機不純物(通常は、ノボラック樹脂誘導体やその分解物等)が様々に含有されているため、上記有機不純物の清浄度に関する要件は満足されることはない。また、中和してフォトリソを不溶化することで一部の分子量の大きい有機不純物の低減を図ることも可能だが、他にも様々な有機物が含まれており、やはり通常は上記有機不純物の清浄度に関する要件は満足されることはない。

[0015] なお、粗第四級アンモニウム化合物水溶液に含有される有機不純物であっても、分子量1000g／molよりも小さいものは、陽イオン交換樹脂による金属イオンの除去効果にはほとんど影響しない。従って、粗第四級アンモニウム化合物水溶液には、斯様に分子量の小さい有機不純物を含んでいても

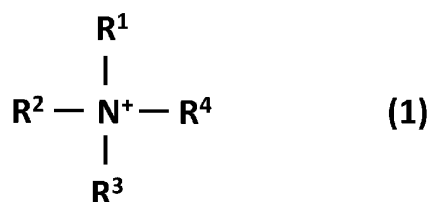
よいが、その含有量は3質量%以下であることが好ましい。こうした低分子量の有機不純物としては、第四級アンモニウム化合物水溶液の合成過程で使用する原料の未反応成分や不純物等から混入することが考えられ、メタノール、エタノールなどの有機溶剤や、界面活性剤等が挙げられる。

[0016] 粗第四級アンモニウム化合物水溶液は、前記分子量1000g／モル以上の有機不純物の含有量が、500ppm以下であるのがより好ましく、100ppm以下であるのが特に好ましい。

[0017] 粗第四級アンモニウム化合物水溶液における有機不純物の測定は以下の手順にて実施する。まず粗第四級アンモニウム化合物水溶液の試料をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）カラムに注入し、有機不純物1000g／モル以上を含む液の分離回収を行う。その後、回収した液とGPCによる分離に使用した溶離液の2液について、全有機体炭素（TOC）計にて、TOC濃度を取得し、回収した液のTOC濃度から溶離液のみのTOC濃度を差し引き、さらに回収した液中の粗第四級アンモニウム化合物水溶液の希釈倍率を乗じ、この値を粗第四級アンモニウム化合物水溶液における有機不純物の濃度とする。なお、GPCカラムの通液後に回収される液量が少なくTOC計による測定困難な場合や、TOC濃度が低すぎる場合などにおいては、複数回に及んで液を回収する、また液を濃縮するなどの対応を実施することでも有機不純物の濃度を測定することが可能である。

[0018] 本発明において第四級アンモニウム化合物は、第四級アンモニウムの水酸化物や塩が制限なく適用できる。第四級アンモニウム塩としては、塩化物塩、臭化物塩のハロゲン化物塩や炭酸塩（重炭酸塩、炭酸塩、これらの混合物が含まれる）が例示できる。第四級アンモニウムイオンは、下記式（1）で表される。

[化1]



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ はそれぞれ独立して、炭素数1～16のアルキル基であり、ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16である。)

[0019] 前記式(1)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ の全てが同一のアルキル基であってもよい。例えば、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ の全てがエチル、プロピル、またはブチルであってもよい。

一方で、前記式(1)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ の全てが同一のアルキル基であることはないことが好ましい。これを別の表現で示すと、下記(i)～(iii)で示す第四級アンモニウムイオンが好ましい。

(i)  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ のいずれか三つが同一のアルキル基であり、残りの一つがそれらと異なるアルキル基である第四級アンモニウムイオン

(ii)  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ のいずれか二つが同一のアルキル基であり、残りの二つがそれらと異なるアルキル基である第四級アンモニウムイオン  
(該残りの二つは同一であっても異なってもよい)

(iii)  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ の全てが異なるアルキル基である第四級アンモニウムイオン

上記(i)の場合、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ のいずれか三つが同一の炭素数1～16のアルキル基であり、残りの一つが炭素数1～16のアルキル基であり、最初の三つと残りの一つが異なるアルキル基であり、最初の三つか残りの一つのどちらかが炭素数2～16である第四級アンモニウムイオンを挙げることができる。前記式(1)の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ のうち、三つが同一の基であり、残りの一つが該基とは異なる炭素数2～16のアルキル基であることが好ましい。この場合、式(1)で表される第四級アンモニウ

ムイオンは2種類のアルキル基を有する。この態様において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ のいずれか三つがメチル基であり、残りの一つのアルキル基が炭素数2～16である第四級アンモニウムイオンが好ましい。その中でも、残りの一つのアルキル基が炭素数2、3または4である第四級アンモニウムイオンが好ましい。

上記(i i)の場合、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ のいずれか二つが同一の炭素数1～16のアルキル基であり、残りの二つが最初の二つとは異なる炭素数1～16のアルキル基であり、残りの二つは互いに同一または異なるアルキル基であり、最初の二つか残りの二つのどちらかが炭素数2～16である第四級アンモニウムイオンを挙げることができる。この場合、式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは2種または3種のアルキル基を有する。

上記(i i i)の場合、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の全てが異なるアルキル基であり、これらの少なくとも一つが炭素数2～16である第四級アンモニウムイオンを挙げることができる。この場合、式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは4種のアルキル基を有する。

[0020] 第四級アンモニウム化合物の具体例を示せば、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化エチルトリメチルアンモニウム、水酸化プロピルトリメチルアンモニウム、水酸化ブチルトリメチルアンモニウム、などの水酸化物；塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化エチルトリメチルアンモニウム、塩化プロピルトリメチルアンモニウム、塩化ブチルトリメチルアンモニウム、などの塩化物塩；臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、臭化エチルトリメチルアンモニウム、臭化プロピルトリメチルアンモニウム、臭化ブチルトリメチルアンモニウム、などの臭化物塩；炭酸テトラエチルアンモニウム、炭酸テトラプロピルアンモニウム、炭酸テトラブチルアンモニウム、炭酸エチルトリメチルアンモニウム、炭酸プロピルトリメチルアンモニウム、炭酸ブチルトリメチルアンモニウム

、などの炭酸塩、などが挙げられ、特に水酸化第四級アンモニウム、ハロゲン化第四級アンモニウム、炭酸第四級アンモニウムが好ましく、さらに水酸化エチルトリメチルアンモニウム、水酸化プロピルトリメチルアンモニウム、水酸化ブチルトリメチルアンモニウム、塩化エチルトリメチルアンモニウム、塩化プロピルトリメチルアンモニウム、塩化ブチルトリメチルアンモニウム、臭化エチルトリメチルアンモニウム、臭化プロピルトリメチルアンモニウム、臭化ブチルトリメチルアンモニウム、炭酸エチルトリメチルアンモニウム、炭酸プロピルトリメチルアンモニウム、及び炭酸ブチルトリメチルアンモニウムからなる群から選ばれる一種以上が好適に用いられ、さらに水酸化エチルトリメチルアンモニウム、塩化エチルトリメチルアンモニウム、臭化エチルトリメチルアンモニウム、および炭酸エチルトリメチルアンモニウムからなる群から選ばれる一種以上が好適である。これら第四級アンモニウム化合物は1種でも、複数種類の混合物でもよい。また本発明において、粗第四級アンモニウム化合物に関する具体例は、前記第四級アンモニウム化合物について記載した具体例と同様である。

[0021] 第四級アンモニウム化合物の濃度は、特に限定されるものではないが、一般に高濃度で吸着処理を行えば、通流量が少なく済み、また後工程で濃縮作業が不要となることから、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がさらに好ましい。他方で、第四級アンモニウム化合物はあまり高濃度になると結晶化、もしくは粘度が上昇するため、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。なお、高濃度で結晶化してしまう場合においては、その濃度に到達しない範囲で実施すればよい。また、本発明において、水溶液中の第四級アンモニウム化合物の濃度は、イオンクロマトグラフィー法、もしくは電位差滴定法により測定できる。

[0022] 粗第四級アンモニウム化合物水溶液を構成する水成分は、できるだけ清浄なものであるのが好ましく、超純水であるのがより好ましい。

[0023] これら粗第四級アンモニウム化合物水溶液には、金属不純物が、通常、1000ppm以上、少ない場合でも100ppmを超えて含有されているの

が普通である。そして、この程度の含有量でも、これらを前記半導体用途へ使用する場合には、欠陥抑制の観点から満足できるものではなく、本発明による精製処理を施すことが必要になる。

[0024] ここで、本発明において、金属不純物とは、具体的には、Na、K、Li、Ca、Mg、およびSrからなる元素であり、その含有量はこれらの合計含有量で評価する。なお、本発明において、第四級アンモニウム化合物水溶液中の前記金属不純物の含有量は、高周波誘導結合プラズマ質量計（ICP-MS）により分析した値をいう。

[0025] 粗第四級アンモニウム化合物水溶液は、前記有機不純物及び金属不純物の各含有要件を満足している限り如何なる由来のものであっても適用できる。通常は、電気分解等により合成して得られる水酸化第四級アンモニウム水溶液、或いはこれを実施するための原料になる第四級アンモニウム塩水溶液であるのが好ましい。ここで、電気分解による水酸化第四級アンモニウム水溶液の製造は、陽極と陰極の間に少なくとも1個の陽イオン交換膜が配置され、第四級アンモニウム塩水溶液を原料として供給する原料室と水酸化第四級アンモニウム水溶液が生成される塩基室（陰極室）を設けた電解槽が一般的に用いられる。この製造方法では、第四級アンモニウムイオンが、陰極側に配置された陽イオン交換膜を通り、塩基室にて水酸化第四級アンモニウム水溶液が生成される。また、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜、バイポーラ膜（陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を張り合わせた膜）から複数枚を設置した電解槽が提案されており、いずれの電解槽にも適用できる。

[0026] 本発明では、前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液を、陽イオン交換樹脂と接触させて、不純物の金属イオンを該陽イオン交換樹脂に吸着除去して金属不純物の含有量を低減する。粗第四級アンモニウム化合物水溶液は中性から塩基性を示すため、上記陽イオン交換樹脂は、陽イオン交換基が、スルホン酸基である強酸性陽イオン交換樹脂であっても、カルボキシル基やフェノール性ヒドロキシル基等である弱酸性陽イオン交換樹脂であっても、いずれも良好に使用できる。

- [0027] ただし、粗第四級アンモニウム化合物水溶液には、その製造過程で微量の酸が混入し酸性を呈する場合もあるため、強酸域でも交換可能な強酸性陽イオン交換樹脂を用いることが好ましい。また、酸を粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンを持つ水酸化物で中和してから、弱酸性陽イオン交換樹脂と接触させてもよい。
- [0028] 上記強酸性陽イオン交換樹脂は、陽イオン交換基導入前駆体モノビニルモノマーと架橋性モノマーとの共重合体からなる架橋性樹脂母体に、スルホン酸基を導入した構造のものが一般的である。係る陽イオン交換基導入前駆体モノビニルモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン等のアルキル置換スチレン類、ブロモスチレン等のハロゲン置換スチレン類が挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。モノビニルモノマーとしては、中でも、スチレン又はスチレンを主体とするモノマーが特に好ましい。
- [0029] また、架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、ジビニルキシレン、ジビニルビフェニル、ビス（ビニルフェニル）メタン、ビス（ビニルフェニル）エタン、ビス（ビニルフェニル）プロパン、ビス（ビニルフェニル）ブタン等の複数のビニル基を有する架橋性モノマーが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。架橋性モノマーとしては、中でも、ジビニルベンゼンが特に好ましい。
- [0030] 他方で、弱酸性陽イオン交換樹脂は、例えばアクリル酸、メタアクリル酸等の前記弱酸性陽イオン交換基を有するモノビニルモノマーと架橋性モノマーとの共重合体が挙げられる。特に好ましくは、アクリル酸－ジビニルベンゼン共重合体やメタアクリル酸－ジビニルベンゼン共重合体である。
- [0031] 本発明の最大の特徴は、上記粗第四級アンモニウム化合物水溶液を接触させる陽イオン交換樹脂として、架橋度が6以上であり、対イオンが非金属イオン型のものを用いることにある。それにより金属イオンの除去効果は、粗第四級アンモニウム化合物水溶液の処理量が多量に継続されても、高度に維

持されるものになる。ここで、陽イオン交換樹脂の架橋度とは、当該樹脂を製造する際の〔架橋性モノマーの重量／全仕込モノマーの重量〕×１００〕として求められる。なお、陽イオン交換樹脂が、強酸性陽イオン交換樹脂の場合、このものは前記説明したとおり、先に架橋性樹脂母体合成し、陽イオン交換基は後処理で導入することが多い。強酸性陽イオン交換樹脂において、上記架橋度の算出は、上記後処理で導入されることの多い陽イオン交換基の重量は考慮せずに、上記式に算入することなく求める。また、使用する陽イオン交換樹脂において、その架橋度が不明の場合には、陽イオン交換樹脂を熱分解ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)に供することにより、前記架橋性モノマーとその他のモノマーとの比率を求めて算出すればよい。

[0032] ここで、陽イオン交換樹脂として、架橋度が６以上のものを用いることにより、上記金属イオンの除去効果が高度に維持される作用は、粗第四級アンモニウム化合物水溶液として、前記分子量の大きい有機不純物が低含有量のものを用いた場合に特異的に発現する効果である。換言すれば、前記特許文献２で行われているような、フォトレジスト現像液廃液での処理では、上記分子量の大きい有機不純物は多量に含有されているため、この効果はほとんど発現しない。

[0033] 前記金属イオンの除去効果が継続して維持される効果が、分子量の大きい有機不純物が低含有量の粗第四級アンモニウム化合物水溶液に限って特異的に発現する理由は、必ずしも定かではないが、本発明者らは次の理由によるものではないかと推察している。即ち、陽イオン交換樹脂が高架強体になると、当該樹脂を構成する高分子鎖の絡みが激しくなり、樹脂密度が大きくなるため、イオン交換樹脂の内部へのイオン拡散がしにくくなる。

[0034] 粗第四級アンモニウム化合物水溶液を陽イオン交換樹脂に接触させると、陽イオンのうちでも、水素イオンや金属イオンのようにイオンサイズが微小(イオン半径２Å以下)なものであれば、樹脂密度が高くなったとしても粒子内部への拡散性は大きく変わるものではないが、他方で、第四級アンモニウムイオンのようにイオンサイズが大きくなると、樹脂密度が低い場合は粒子内

部へ容易に拡散できたとしても、架橋度が上がり樹脂密度が高くなるにつれ、徐々に内部拡散性に阻害作用を受けるようになる。この結果、高架橋の陽イオン交換樹脂では、第四級アンモニウムイオンの内部拡散が抑制されることで、拡散性の高い金属イオンの吸着選択性が発現されるものと推察される。斯くして前記架橋度が6以上の陽イオン交換樹脂を用いれば、金属イオン不純物は、被処理液中に大過剰に存在する第四級アンモニウムイオンに対して、高い選択性で吸着されるようになり、金属イオン濃度の低減が可能になる。上記のメカニズムは、特に第四級アンモニウムイオンのアルキル基の炭素数が大きくなるほど顕著になる。また、第四級アンモニウムイオンの各アルキル基の炭素数の合計が同じものである場合、アルキル基が全て同じものであるものに比べ、上記の(i)、(ii)、(iii)のイオンの方が、上記のメカニズムが顕著になる傾向がある。

[0035] ところが、この選択的な、優れた除去作用は、粗第四級アンモニウム化合物水溶液が、前記分子量1000g／モル以上の有機不純物が前記1000ppmを超えて多量に含有されたものであると、精製処理の開始初期にしか有意に発揮されない。これは粗第四級アンモニウム化合物水溶液において、上記有機不純物の長分子鎖は精製処理の開始初期までは液中に均質分散しており、陽イオン交換樹脂の吸着特性にほとんど影響を与える存在ではないが、精製が継続されるとこれは次第に樹脂粒子の表面に絡まるようになり、やがてはその表面の大部分を覆ってしまうことが原因と考えられる。即ち、斯様に陽イオン交換樹脂の粒子表面の大部分が有機不純物で覆われてしまうと、金属イオンであっても、もはやその内部への拡散性は強く阻害されるようになり、前記選択的な除去作用は円滑に発揮されなくなると推察される。

[0036] 上記金属イオンの除去効果をより高度に発揮させる観点からは、陽イオン交換樹脂の架橋度は8以上であるのが好ましく、11以上であるのがより好ましく、16以上であるのが特に好ましい。特に、下記で説明する粗第四級アンモニウム化合物水溶液に対する陽イオン交換樹脂の比（通液量）が200（L／L－樹脂）を超える場合には、陽イオン交換樹脂の架橋度は8以上

であることが好ましい。一方で、粗第四級アンモニウム化合物水溶液の前記分子量 1000 g / モル以上の有機不純物の含有量が 100 ppm を下回る場合には、上記通液量が 200 (L / L-樹脂) を超えても、陽イオン交換樹脂の架橋度が 6 以上でも十分な効果が得られる。なお、陽イオン交換樹脂の架橋度は、あまりに大きすぎると金属イオンといえども拡散速度が遅くなり、金属の補捉速度が遅くなってしまうため、30 以下が好ましく、さらに 25 以下であるのが好ましく、特に 22 以下であるのが特に好ましい。

[0037] こうした陽イオン交換樹脂の形状としてはゲル型、マクロポーラス型など、いずれの形状でもよいが、イオン交換樹脂と液との接触面積の大きい方が、イオン交換樹脂中へ金属イオンが拡散されやすいため、本発明においてマクロポーラス型がより好適に使用される。

[0038] その他、本発明で使用する陽イオン交換樹脂は、陽イオン交換容量が 1.0 ~ 5.0 当量 / L が好ましく、より好ましくは 1.5 ~ 3.0 当量 / L の範囲のものが使用される。陽イオン交換樹脂の樹脂体形状は、特に制限されるものではなく膜状等であってもよいが、通常は粒子状であるのが好ましい。

[0039] ここで、上記陽イオン交換樹脂の対イオンは、非金属イオン型のものを使用する必要がある。即ち、陽イオン交換樹脂の対イオンは、通常では、水素イオン型か、金属イオン型であるが、このうち金属イオン型は、精製工程において係る対イオンとして存在する金属イオンが溶出し、得られる精製第四級アンモニウム化合物水溶液の金属イオン濃度の低減を妨げるため本発明では使用できない。従って、陽イオン交換樹脂の対イオンは、金属イオン以外の他の陽イオン、具体的には上記水素イオンの他、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) や第一級~第四級アンモニウムイオン等からなるものが使用される。

[0040] 本発明では、陽イオン交換樹脂の対イオンとしては前記粗第四級アンモニウム化合物と同じ第四級アンモニウムイオンと水素イオン型の混合型、もしくは水素イオン型であるのが好ましく、前記粗第四級アンモニウム化合物水

溶液と同じ第四級アンモニウムイオンと水素イオン型の混合型であることがより好ましい。対イオンがアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) や第一級～第四級アンモニウムイオン型等の場合は、当該陽イオンが前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンである状態を除けば、当該別種陽イオンの溶出により、得られる精製第四級アンモニウム化合物水溶液が別種のアンモニウム化合物による汚染を引き起こす虞も生じ、これが生じた場合は分離が難しくなる。

[0041] 上記架橋度 6 以上であり、対イオンが非金属イオン型である陽イオン交換樹脂は、該対イオンが金属イオン型のものしか用意できない場合や、金属イオンが一定量含まれており、該金属イオン濃度を低減させたい場合などにおいては、金属イオン以外の陽イオンを含む水溶液と接触させることで金属イオンを除去し、非金属イオン型として得ることができる。しかしながら、前記の通り、高架橋度の陽イオン交換樹脂では、第四級アンモニウムイオンのようなサイズの大きい陽イオンは樹脂内部への拡散が進みにくいため、樹脂内部へ容易に侵入して金属イオンと速やかに交換可能なサイズの小さい陽イオンを含む水溶液と接触させることが考えられる。その好ましい形態としては陽イオンが水素イオンである水溶液であり、つまり酸と接触でさせることが考えられる。

[0042] また、本発明において陽イオン交換樹脂は、斯様な架橋度 6 以上であり、対イオンが水素イオン型であるものを、前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンを有する第四級アンモニウム化合物水溶液と接触させたものとして使用するのが特に好適な態様になる。即ち、この処理によれば、前記陽イオン交換樹脂は第四級アンモニウムイオンの拡散性阻害による影響により一部の対イオンは水素イオンのままとどまるが、相当の水素イオンが上記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンに交換される。斯くして、得られる陽イオン交換樹脂は、対イオンの相当割合が、前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンに交換されたものになり、斯様な状態の陽イオン交換樹脂

脂であれば、本発明による粗第四級アンモニウム化合物水溶液の精製開始時に、該被処理液の第四級アンモニウムイオンが陽イオン交換樹脂に吸着され、精製第四級アンモニウム化合物水溶液が一時的に濃度低下して製造される現象が防止でき、好適である。

[0043] 上記のように前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンを有する第四級アンモニウム化合物水溶液と接触させた後においても、高架橋の陽イオン交換樹脂の対イオンとして、水素イオンの一部が残存している。その水素イオンの好適な残存量は、少なくとも1モル%が水素イオン型であることが好ましく、少なくとも3モル%であることがより好ましく、少なくとも10モル%であることがさらに好ましく、少なくとも20モル%であることが特に好ましい。残存する水素イオンが多いほど、粗第四級アンモニウム化合物水溶液の処理量が増加できるため好ましい。また、陽イオン交換樹脂の対イオンが、前記粗第四級アンモニウム化合物と同じ第四級アンモニウムイオンである割合は、対イオンの99モル%以下であることが好ましく、97モル%以下であることがより好ましく、90モル%以下であることがさらに好ましく、80モル%以下であることが特に好ましく、残りの対イオンは水素イオン型である。

[0044] 一方、水素イオン型の陽イオン交換樹脂に前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液を接触させることによっても、金属を溶出することなく精製が可能である。しかしながら、斯様な状態の陽イオン交換樹脂に粗第四級アンモニウム化合物水溶液の精製を行った場合、該被処理液の第四級アンモニウムイオンが陽イオン交換樹脂に吸着され、精製第四級アンモニウム化合物水溶液が一時的に濃度低下する。また、吸着量と同量の水素イオンが溶出するため酸濃度が一時的に上昇して汚染が発生する。このため、精製前に粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンを有する第四級アンモニウム化合物水溶液と接触させ、拡散性阻害により残存する水素イオン以外の対イオンをあらかじめ第四級アンモニウムイオンとしておくことが好適である。精製前の陽イオン交換樹脂中の粗第四級アンモニウム化合物水溶

液と同じ第四級アンモニウムイオンと交換可能な交換基に対する第四級アンモニウムイオンの割合は、60モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることがさらに好ましく、99モル%以上であることが特に好ましい。

[0045] なお、前記したように陽イオン交換樹脂の対イオンは非金属イオン型であるが、これは全ての対イオンが完全に金属イオン以外ということの意味するものではなく、効果に大きく影響しない範囲であれば、不可避免的に金属イオンが混入する程度で含有されるのは許容される。具体的には、金属イオンは対イオンの3モル%以下、好適には0.1モル%以下、特に好適には0.001モル%以下程度の含有であれば、本発明の範疇として許容される。

[0046] ここで、本発明において、陽イオン交換樹脂の対イオンは、酸と接触させ、金属イオンおよび水素イオンを除く非金属イオンを溶出させ、イオンクロマトグラフにより各成分を定量できる。また、水素イオンについては塩と接触させて水素イオンを溶出し、中和滴定を行うことで定量できる。

[0047] ここで、前記対イオンが金属イオン型の陽イオン交換樹脂との接触に使用される酸水溶液は、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸水溶液が使用され、樹脂材料の劣化防止の観点から、塩酸水溶液または硫酸水溶液を用いるのが好ましい。また、酸の濃度も制限なく使用できるが、高濃度の酸と接触させると対イオンが短時間で置き換わり、急激な体積変化が生じることによる亀裂や破壊が起こる可能性があるため、1mol/L以下が好ましく、より好ましくは0.5mol/L以下、さらに好ましくは0.3mol/L以下である。また、陽イオン交換樹脂の対イオンに含まれる水素イオン以外のイオンを十分に溶出させる観点から、使用する陽イオン交換樹脂の交換基総量の1.2～5倍相当の酸で処理するのが好ましく、1.5～3.5倍相当の酸で処理するのがより好ましい。

[0048] 接触処理はバッチ式でも通液式でも特に制限はない。樹脂塔を形成させた通液式の場合においては、上昇流、下降流のいずれであっても良く、処理するイオン交換樹脂の交換基量の3倍相当以上の量を含む酸を通液させること

が好ましく、通液速度は特に指定はないが、処理時間や効率の観点で $SV = 1 \sim 20$  ( $1/h$ ) の範囲で行うのが好ましい。また、バッチ式の場合は処理する陽イオン交換樹脂の交換基総量の $3 \sim 15$ 倍相当の酸で3回以上液交換することが好ましい。

[0049] また、酸水溶液に含まれる金属イオンの含有量が高いとその濃度に応じて陽イオン交換樹脂の中に金属イオンが残ることになり、精製時に金属イオンの交換量が低下したり、場合によっては放出されて汚染する可能性もある。このため、酸水溶液に含まれる、 $Na$ 、 $K$ 、 $Li$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 、および $Sr$ からなる金属不純物の合計含有量が $100\text{ ppt}$ 以下、より好ましくは $10\text{ ppt}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ ppt}$ 以下であるのが好ましい。さらに、酸水溶液は、 $Fe$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、および $Pb$ からなる金属不純物の合計含有量も、 $100\text{ ppt}$ 以下、より好ましくは $10\text{ ppt}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ ppt}$ 以下であるのが好ましい。

[0050] なお、前記酸水溶液と接触させた後、陽イオン交換樹脂は超純水で洗浄することが好ましい。これにより、樹脂の表面に付着するなどして対イオンとして入り込んでいない余計な酸が除去され、後工程へ酸の混入を防ぐことができる。特に、粗第四級アンモニウム化合物水溶液に含有される第四級アンモニウム化合物が水酸化第四級アンモニウムの場合には、陽イオン交換樹脂に酸が残留すると中和反応による急激な発熱が発生し、樹脂の急激な膨潤による樹脂破壊が起こる恐れがあるため、超純水による洗浄を実施することが好ましい。

[0051] また、対イオンが水素イオン型の陽イオン交換樹脂を、前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンを有する第四級アンモニウム化合物水溶液と接触させる場合に使用する、該第四級アンモニウム化合物水溶液も、その濃度や接触方法、金属イオンの含有量は、上記酸水溶液で説明とした規定と同様のものが好適に使用される。特に、使用する陽イオン交換樹脂の交換基総量の $1.5 \sim 3.5$ 倍相当の前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンを有する第四級アンモニ

ウム化合物水溶液で処理すれば、陽イオン交換樹脂中の粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンと交換可能な交換基に対する第四級アンモニウムイオンの割合が99モル%以上となり好ましい。また、前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンを有する第四級アンモニウム化合物水溶液としては、水酸化物、塩化物、臭化物塩、炭酸塩などが使用できるが、水酸化物であることが好ましい。水酸化物の場合には、陽イオン交換樹脂から溶出した水素イオンが直ちに水酸化物イオンと水を形成するため、液中の水素イオン濃度が上昇せず、効率よく第四級アンモニウムイオンへの交換を進めることが可能である。さらに、第四級アンモニウム化合物水溶液と接触させた後に陽イオン交換樹脂を超純水で洗浄することが好ましいことも同様である。

[0052] 次に、本発明において、上記陽イオン交換樹脂を、粗第四級アンモニウム化合物水溶液と接触させる方法は、バッチ式でも通液式でもどのような形式でもよいが、工業的には通液式であるのが好ましい。通液式は樹脂塔を設けて通液を行うことで精製を行う。通液方向は上昇流、下降流のいずれであっても良く、精製効率を高める観点から下降流とした方が好ましい。その通液条件は、空間速度  $SV = 1 \sim 20$  ( $1/h\ r$ ) の条件が好ましく、 $5 \sim 20$  ( $1/h\ r$ ) の条件がより好ましく、 $8 \sim 20$  の条件がさらに好ましい。

[0053] 粗第四級アンモニウム化合物水溶液を接触させる処理量は、一般には  $100$  ( $L/L$ —樹脂) 以上が効率的である。前記したように本発明の方法における、金属イオンの優れた除去効果は、粗第四級アンモニウム化合物水溶液の処理量が多量に及んだ場合に顕著に発揮されるため、前記処理量は、粗第四級アンモニウム化合物水溶液に対して陽イオン交換樹脂を  $2000$  ( $L/L$ —樹脂) 以上、より好ましくは  $10000$  ( $L/L$ —樹脂) 以上となる条件であるのが、より効果的である。ただし、それでもあまりに処理量が多くなりすぎると、金属イオンの除去効果は低減するため、上記処理量は、一般的には  $10^8$  ( $L/L$ —樹脂) 以下、特には  $50000$  ( $L/L$ —樹脂) 以下とするのが好ましい。

- [0054] 斯様に金属イオンの除去効果が低減した陽イオン交換樹脂は、樹脂再生処理として前記酸処理を施した後に通液を再開し、精製を繰り返し行うのが効率的である。また、樹脂塔は2つ以上連続で通液させてもよい。
- [0055] 一方、バッチ式による精製は、粗第四級アンモニウム化合物水溶液を200 L/Lー樹脂以上の浸漬を実施するのが、前記金属イオンの優れた除去効果を顕著に発揮させる観点から好ましい。また、バッチ処理を繰り返し実施することで前期金属イオンをより低減できることから好ましい。繰り返し回数は、2～5回が良好である。
- [0056] 本発明の方法において、粗第四級アンモニウム化合物水溶液に、粒子性の金属不純物が含有されている場合には、陽イオン交換樹脂に接触させる前工程または後工程として、フィルター処理を施して、これを除去するのが好ましい。粗第四級アンモニウム化合物水溶液に、粒子状の金属不純物、或いは樹脂粒子が含有されていると、本発明における、陽イオン交換樹脂による金属イオンの除去において、その作用を妨げたり、通液式の場合は目詰まりを起こす可能性もあるため、前処理として、フィルター処理しておくことが好ましい。また、フィルター処理は、陽イオン交換樹脂による接触後に残存する粒子状の金属不純物、さらに、場合によっては陽イオン交換樹脂の破損片も混入する虞があるため、後処理として実施することも好ましい。
- [0057] 使用するフィルターの平均孔径は、1  $\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、0.02～1  $\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。ここで、フィルターの平均孔径が不明な場合においては、バブルポイント法により測定した値を平均孔径とする。
- [0058] 本発明の製造方法を実施するために使用する容器、タンク、樹脂塔、配管などの装置内壁は耐薬品性があり、かつ金属汚染を極力抑えた材料であることが望ましい。そのため、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系樹脂の素材で作られた、またはライニングされたものが好ましい。特に、フッ素系樹脂は金属汚染防止の観点から、最適である。これら部材の表面はあらかじめ洗浄してから使用することが好ましく、例えば水酸化第四級アンモニウム

化合物水溶液や酸により洗浄を行い清浄化しておくのが好ましい。

[0059] 以上の方法により、金属イオンが低減化された、精製第四級アンモニウム化合物水溶液が効果的に製造される。具体的には、Na、K、Li、Ca、Mg、およびSrからなる金属不純物の合計含有量が、100ppm以下、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは20ppm以下である第四級アンモニウム化合物水溶液を得ることも可能である。第四級アンモニウム化合物水溶液は、これら各金属元素のそれぞれの含有量についても、30ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下とすることが可能である。

[0060] また、第四級アンモニウム化合物水溶液は、該第四級アンモニウム化合物が水酸化物塩である場合、このものは強アルカリ性のため、上記各金属元素を除く一部の金属元素においては、陰イオン、もしくは非イオンの形態をとる場合があり、その除去効果は十分でない場合がある。しかし、第四級アンモニウム化合物が水酸化物以外の、ハロゲン化第四級アンモニウム化合物や炭酸第四級アンモニウム化合物の場合には、上記以外の各金属元素の低減効果も高く発揮される。このため上記対イオンが水酸化物以外の場合には、さらにFe、Ni、Cu、およびPbからなる金属不純物の合計含有量が、100ppm以下より好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは20ppm以下である第四級アンモニウム化合物水溶液を得ることも可能である。

### 実施例

[0061] 以下、本発明を具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例において実施されている物性の測定は、以下の方法により求めた。

[0062] 1) 第四級アンモニウム化合物水溶液に含まれる金属不純物の含有量  
高周波誘導結合プラズマ質量計(ICP-MS)にてNa、K、Li、Ca、Mg、Sr、Fe、Ni、Cu、およびPbの濃度を測定した。なお、測定下限は1ppmであり、1ppm未満の場合は<1ppmとした。

[0063] 2) 第四級アンモニウム化合物水溶液に含まれる、分子量1000g/mol

ル以上の有機不純物の含有量

粗第四級アンモニウム化合物水溶液の試料をGPCカラムに注入し、有機不純物1000g／mol以上を含む液の分離回収を行った。回収した液とGPCによる分離に使用した溶離液の2液をそれぞれTOC計にてTOC濃度を測定した。回収した液のTOC濃度から溶離液のTOC濃度を差し引き、さらに回収した液中の粗第四級アンモニウム化合物水溶液の希釈倍率を乗じて粗第四級アンモニウム化合物水溶液における有機不純物の濃度として求めた。

[0064] 3) 陽イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンおよび水素イオンの割合

実施例に示す前処理を施した陽イオン交換樹脂を塩化ナトリウムと接触させて水素イオンを溶出し、得られた液を水酸化ナトリウムによる中和滴定を行うことで、対イオンに含まれる水素イオンを定量した。また、同一の陽イオン交換樹脂を塩酸と接触（対イオンの全てを水素イオンとする）後、超純水で洗浄し、再度塩化ナトリウムと接触させ、得られた液を水酸化ナトリウムによる中和滴定により水素イオンを定量することで、該陽イオン交換樹脂の交換基量を求めた。前処理を施した陽イオン交換樹脂は対イオンが第四級アンモニウムイオンと水素イオンから成るため、最初に求めた水素イオン量を交換基量から引くことで第四級アンモニウムイオンの量が求められる。第四級アンモニウムイオン量、および水素イオン量をそれぞれ交換基量で割ることで、割合を求めた。

[0065] [第四級アンモニウム化合物水溶液]

- ・塩化エチルトリメチルアンモニウム（原料から作製）
- ・水酸化エチルトリメチルアンモニウム（前記塩化エチルトリメチルアンモニウムより作製）
- ・塩化テトラメチルアンモニウム（A社市販品、一般グレード）
- ・水酸化テトラメチルアンモニウム（トクヤマ製、25%水溶液）

[0066] 塩化エチルトリメチルアンモニウムを以下の手順で作製した。トリメチル

アミンとエチルクロライドをモル比 1 : 1 で、超純水を入れた反応容器中に仕込み、反応温度 60℃で保持し、60質量%塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液を作製した。

[0067] 水酸化エチルトリメチルアンモニウムを図 1 に示す電源 3 を有する電解槽を用いて以下の手順で作製した。陰極 2 には白金メッキしたニッケル板、陽極 1 には白金メッキしたチタン板、陽イオン交換膜 9 にはナフィオン N 3 2 4 (ケマーズ製) を 2 枚、陰イオン交換膜 8 には A S E (アストム製) を用い、陽極室 4 に 0.5 規定の塩酸、陰イオン交換膜 8 と陰極側の陽イオン交換膜 9 の間の原料室 5 に 50 質量%に調整した塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液、陰極室 7 と 2 枚の陽イオン交換膜 9 の間の中間室 6 に超純水をそれぞれ循環させ、電流密度を徐々に上げていき、最終的に電流密度 30 A/dm<sup>2</sup>、温度は 40℃に維持しながら、連続的に電解を実施した。電解中は原料室 5 の塩化エチルトリメチルアンモニウム濃度が 40 質量%以上を維持するように塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液を補充し、また陰極室 7 より得られる水酸化エチルトリメチルアンモニウムの濃度が 25 質量%で一定となるように超純水を添加して調整し、陰極室 7 より適宜液を抜き出すことで連続的に水酸化エチルトリメチルアンモニウムを取得した。また、陽イオン交換樹脂の前処理用に使用する水酸化エチルトリメチルアンモニウムは、0.3 mol/L 塩酸処理、超純水処理を行った後、アンバーライト 200CT Na (架橋度 20、陽イオン交換容量 1.7 当量/L、オルガノ社製) に通液させ、金属濃度を低減させた。

[0068] 実施例 1

作製した 60 質量%の粗塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液について、金属不純物の含有量を測定し、Na、K、Li、Ca、Mg、および Sr なる金属不純物の合計含有量を表 1 に、Fe、Ni、Cu、および Pb かなる金属不純物の合計含有量を表 2 にそれぞれ示した。また、分子量 1000 g/mol 以上の有機不純物の含有量を測定したところ、233 ppm であった。

[0069] 次いで、強酸性イオン交換樹脂であるアンバーライト200CT Na（架橋度20、陽イオン交換容量1.7当量/L、オルガノ社製）、50mLを直径22mm×750mmのカラムに充填した。この充填カラムに、前処理として、

- 1) 超純水洗浄、
- 2) 0.3mol/L塩酸処理、
- 3) 超純水処理、
- 4) 0.3mol/L水酸化エチルトリメチルアンモニウム水溶液処理
- 5) 超純水処理

の順に通液した。各液の通液量は600mLとし、空間速度は $SV=5$ （1/h r）となるようにした。

[0070] なお、0.3mol/L塩酸、及び0.3mol/L水酸化エチルトリメチルアンモニウム水溶液のそれぞれは、Na、K、Li、Ca、Mg、およびSrからなる金属不純物の合計含有量が100ppt以下、及びFe、Ni、Cu、およびPbからなる金属不純物の合計含有量も、100ppt以下の性状であった。また、超純水はNa、K、Li、Ca、Mg、Sr、Fe、Ni、Cu、およびPbからなる金属不純物の合計含有量が1ppt以下の液を使用した。また、係る前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンおよび水素イオンの割合を測定したところ、第四級アンモニウムイオンの割合が77モル%、水素イオンの割合が23モル%であった。

[0071] 上記カラムに粗塩化テトラメチルアンモニウム水溶液を $SV=20$ （1/h r）の条件で1050Lを通液した。通液量が10L（200L/L一樹脂）、100L（2000L/L一樹脂）、500L（10000L/L一樹脂）、及び1000L（20000L/L一樹脂）に達した後、それぞれの液を10L採取し、金属不純物の含有量を測定した。結果を、前記表1及び表2にそれぞれ示した。

[0072] 実施例2

実施例 1 において、使用する強酸性イオン交換樹脂を、ダイヤイオン U B K 1 6（架橋度 1 6、陽イオン交換容量 2. 3 当量／L、三菱ケミカル社）に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。この時の前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンの割合は 8 7 モル％、水素イオンの割合が 1 3 モル％であった。金属不純物含有量の測定結果を、前記表 1 及び表 2 にそれぞれ示した。

[0073] 実施例 3

実施例 1 において、使用する強酸性イオン交換樹脂を、ダイヤイオン S K 1 1 2（架橋度 1 2、陽イオン交換容量 2. 1 当量／L、三菱ケミカル社製）に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。この時の前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンの割合は 9 5 モル％、水素イオンの割合が 5 モル％であった。金属不純物含有量の測定結果を、前記表 1 及び表 2 にそれぞれ示した。

[0074] 実施例 4

実施例 1 において、使用する強酸性イオン交換樹脂を、ダイヤイオン S K 1 B（架橋度 8、陽イオン交換容量 2. 0 当量／L、三菱ケミカル社製）に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。この時の前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンの割合は 9 7 モル％、水素イオンの割合が 3 モル％であった。金属不純物含有量の測定結果を、前記表 1 及び表 2 にそれぞれ示した。

[0075] 実施例 5

実施例 1 において、使用する強酸性イオン交換樹脂を、ダイヤイオン P K 2 1 2（架橋度 6、陽イオン交換容量 1. 5 当量／L、三菱ケミカル社製）に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。この時の前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンの割合は 9 9 モル％、水素イオンの割合が 1 モル％であった。金属不純物含有量の測定結果を、前記表 1 及び表 2 にそれぞれ示した。

[0076]

[表1]

|                                                         |             | 金属 (ppt)            |                     |                     |                     |                     |                     |
|---------------------------------------------------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                                         |             | Na                  | K                   | Li                  | Ca                  | Mg                  | Sr                  |
| 60%塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液 (精製前)<br>〔分子量大有機不純物*の含有量 233ppm〕 |             | 4.8×10 <sup>4</sup> | 3.5×10 <sup>3</sup> | 1.1×10 <sup>3</sup> | 3.7×10 <sup>4</sup> | 8.8×10 <sup>2</sup> | 1.0×10 <sup>2</sup> |
| 実施例1                                                    | 200L/L—樹脂   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 2                   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 3                   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
| 実施例2                                                    | 200L/L—樹脂   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 2                   | 2                   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 4                   | 3                   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
| 実施例3                                                    | 200L/L—樹脂   | 2                   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | 4                   | 2                   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 8                   | 7                   | 2                   | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 23                  | 20                  | 7                   | 3                   | <1                  | <1                  |
| 実施例4                                                    | 200L/L—樹脂   | 3                   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | 7                   | 2                   | <1                  | <1                  | <1                  | <1                  |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 22                  | 15                  | 6                   | 3                   | <1                  | <1                  |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 4.8×10 <sup>4</sup> | 3.5×10 <sup>3</sup> | 1.1×10 <sup>3</sup> | 3.7×10 <sup>4</sup> | 8.8×10 <sup>2</sup> | 1.0×10 <sup>2</sup> |
| 実施例5                                                    | 200L/L—樹脂   | 43                  | 19                  | 11                  | 4                   | <1                  | <1                  |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | 4.8×10 <sup>4</sup> | 3.5×10 <sup>3</sup> | 1.1×10 <sup>3</sup> | 3.7×10 <sup>4</sup> | 8.8×10 <sup>2</sup> | 1.0×10 <sup>2</sup> |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 4.8×10 <sup>4</sup> | 3.5×10 <sup>3</sup> | 1.1×10 <sup>3</sup> | 3.7×10 <sup>4</sup> | 8.8×10 <sup>2</sup> | 1.0×10 <sup>2</sup> |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 4.8×10 <sup>4</sup> | 3.5×10 <sup>3</sup> | 1.1×10 <sup>3</sup> | 3.7×10 <sup>4</sup> | 8.8×10 <sup>2</sup> | 1.0×10 <sup>2</sup> |

\*:分子量大有機不純物 : 分子量1000g/モル以上の有機不純物

[0077] [表2]

|                                                         |             | 金属 (ppt)            |                     |                     |        |
|---------------------------------------------------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------|
|                                                         |             | Fe                  | Ni                  | Cu                  | Pb     |
| 60%塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液 (精製前)<br>〔分子量大有機不純物*の含有量 233ppm〕 |             | 2.2×10 <sup>3</sup> | 1.7×10 <sup>4</sup> | 6.3×10 <sup>2</sup> | 7.3×10 |
| 実施例1                                                    | 200L/L—樹脂   | <1                  | <1                  | <1                  | <1     |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | 2                   | <1                  | <1                  | <1     |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 2                   | <1                  | 2                   | <1     |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 3                   | <1                  | 3                   | <1     |
| 実施例2                                                    | 200L/L—樹脂   | 2                   | <1                  | <1                  | <1     |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | 2                   | <1                  | <1                  | <1     |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 3                   | <1                  | 2                   | <1     |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 4                   | 2                   | 4                   | <1     |
| 実施例3                                                    | 200L/L—樹脂   | 2                   | <1                  | 2                   | <1     |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | 3                   | <1                  | 3                   | <1     |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 5                   | <1                  | 5                   | <1     |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 17                  | 7                   | 19                  | <1     |
| 実施例4                                                    | 200L/L—樹脂   | 3                   | <1                  | 2                   | <1     |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | 5                   | <1                  | 5                   | <1     |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 21                  | 6                   | 17                  | <1     |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 2.2×10 <sup>3</sup> | 1.7×10 <sup>4</sup> | 6.3×10 <sup>2</sup> | 7.3×10 |
| 実施例5                                                    | 200L/L—樹脂   | 31                  | 21                  | 19                  | <1     |
|                                                         | 2000L/L—樹脂  | 2.2×10 <sup>3</sup> | 1.7×10 <sup>4</sup> | 6.3×10 <sup>2</sup> | 7.3×10 |
|                                                         | 10000L/L—樹脂 | 2.2×10 <sup>3</sup> | 1.7×10 <sup>4</sup> | 6.3×10 <sup>2</sup> | 7.3×10 |
|                                                         | 20000L/L—樹脂 | 2.2×10 <sup>3</sup> | 1.7×10 <sup>4</sup> | 6.3×10 <sup>2</sup> | 7.3×10 |

[0078] 比較例 1

実施例 1 とは別に作製した塩化エチルトリメチルアンモニウムを使用し、60質量%の粗塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液を調整した。粗塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液のNa、K、Li、Ca、Mg、お

よびS rなる金属不純物の合計含有量を表3に、F e、N i、C u、およびP bからなる金属不純物の合計含有量を表4にそれぞれ示した。また、分子量1 0 0 0 g／モル以上の有機不純物の含有量を測定したところ、1 7 2 1 p p mであった。

[0079]   このようにして調整した粗塩化テトラメチルアンモニウム水溶液について、実施例1と同様の操作による金属不純物含有量の測定を行った。なお、金属不純物含有量の測定するための液の採取は、1 0 L（2 0 0 L／L－樹脂）及び1 0 0 L（2 0 0 0 L／L－樹脂）で実施した。金属不純物含有量の測定結果を、前記表3及び表4にそれぞれ示した。

[0080] [表3]

|                                                            |            | 金属(ppm)              |                      |                      |                      |                      |                      |
|------------------------------------------------------------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                            |            | Na                   | K                    | Li                   | Ca                   | Mg                   | Sr                   |
| 60%塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液(精製前)<br>[分子量大有機不純物*の含有量<br>1721ppm] |            | 5. 1×10 <sup>4</sup> | 1. 9×10 <sup>4</sup> | 1. 2×10 <sup>3</sup> | 7. 2×10 <sup>4</sup> | 8. 0×10 <sup>3</sup> | 1. 1×10 <sup>2</sup> |
| 比較例1                                                       | 200L／L－樹脂  | 79                   | 61                   | 14                   | 47                   | 8                    | <1                   |
|                                                            | 2000L／L－樹脂 | 5. 1×10 <sup>4</sup> | 1. 9×10 <sup>4</sup> | 1. 2×10 <sup>3</sup> | 7. 2×10 <sup>4</sup> | 8. 0×10 <sup>3</sup> | 1. 1×10 <sup>2</sup> |

[0081] [表4]

|                                                            |            | 金属(ppm)              |                      |                      |                      |
|------------------------------------------------------------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                            |            | Fe                   | Ni                   | Cu                   | Pb                   |
| 60%塩化エチルトリメチルアンモニウム水溶液(精製前)<br>[分子量大有機不純物*の含有量<br>1721ppm] |            | 3. 6×10 <sup>3</sup> | 2. 4×10 <sup>4</sup> | 1. 9×10 <sup>3</sup> | 1. 4×10 <sup>2</sup> |
| 比較例1                                                       | 200L／L－樹脂  | 15                   | 11                   | 8                    | <1                   |
|                                                            | 2000L／L－樹脂 | 3. 6×10 <sup>3</sup> | 2. 4×10 <sup>4</sup> | 1. 9×10 <sup>3</sup> | 1. 4×10 <sup>2</sup> |

[0082]   実施例6～1 0

作製した2 5質量%の粗水酸化エチルトリメチルアンモニウム水溶液について、金属不純物含有量を測定し、結果を前記表5及び表6にそれぞれ示した。また、分子量1 0 0 0 g／モル以上の有機不純物の含有量も測定したところ、2 6 p p mであった。

[0083]   このようにして調整した粗水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いた以外は実施例1～5と同様の操作を行った（実施例6は実施例1、実施例7は実施例2、実施例8は実施例3、実施例9は実施例4、実施例1 0は実

施例 5 に対応)。金属不純物含有量の各測定結果を、前記表 5 及び表 6 にそれぞれ示した。

[0084] [表5]

|                                                               |             | 金属 (ppt) |    |    |     |    |    |     |
|---------------------------------------------------------------|-------------|----------|----|----|-----|----|----|-----|
|                                                               |             | Na       | K  | Li | Ca  | Mg | Sr | 合計  |
| 25%水酸化エチルトリメチル<br>アンモニウム水溶液 (精製前)<br>〔分子量大有機不純物の含有量<br>26ppm〕 |             | 103      | 81 | 8  | 179 | 5  | 3  | 378 |
| 実施例6                                                          | 200L/L—樹脂   | <1       | <1 | <1 | 1   | <1 | <1 | 6   |
|                                                               | 2000L/L—樹脂  | <1       | <1 | <1 | 1   | <1 | <1 | 6   |
|                                                               | 10000L/L—樹脂 | 1        | 1  | <1 | 2   | <1 | <1 | 7   |
|                                                               | 20000L/L—樹脂 | 2        | 2  | <1 | 3   | <1 | <1 | 10  |
| 実施例7                                                          | 200L/L—樹脂   | <1       | <1 | <1 | 1   | <1 | <1 | 6   |
|                                                               | 2000L/L—樹脂  | 1        | 1  | <1 | 1   | <1 | <1 | 6   |
|                                                               | 10000L/L—樹脂 | 2        | 2  | <1 | 2   | <1 | <1 | 9   |
|                                                               | 20000L/L—樹脂 | 4        | 3  | <1 | 3   | <1 | <1 | 13  |
| 実施例8                                                          | 200L/L—樹脂   | 1        | 1  | <1 | 1   | <1 | <1 | 6   |
|                                                               | 2000L/L—樹脂  | 2        | 1  | <1 | 2   | <1 | <1 | 8   |
|                                                               | 10000L/L—樹脂 | 3        | 2  | <1 | 3   | <1 | <1 | 11  |
|                                                               | 20000L/L—樹脂 | 6        | 4  | <1 | 5   | <1 | <1 | 18  |
| 実施例9                                                          | 200L/L—樹脂   | 1        | 1  | <1 | 2   | <1 | <1 | 7   |
|                                                               | 2000L/L—樹脂  | 2        | 2  | <1 | 2   | <1 | <1 | 9   |
|                                                               | 10000L/L—樹脂 | 4        | 3  | 1  | 4   | <1 | <1 | 14  |
|                                                               | 20000L/L—樹脂 | 7        | 5  | 1  | 7   | 1  | <1 | 22  |
| 実施例10                                                         | 200L/L—樹脂   | 3        | 2  | <1 | 4   | <1 | <1 | 12  |
|                                                               | 2000L/L—樹脂  | 12       | 9  | 1  | 16  | 1  | 1  | 40  |
|                                                               | 10000L/L—樹脂 | 101      | 80 | 3  | 172 | 5  | 3  | 368 |
|                                                               | 20000L/L—樹脂 | 103      | 81 | 8  | 179 | 5  | 3  | 378 |

[0085] [表6]

|                                                        |             | 金属 (ppt) |    |    |    |    |
|--------------------------------------------------------|-------------|----------|----|----|----|----|
|                                                        |             | Fe       | Ni | Cu | Pb | 合計 |
| 25%水酸化エチルトリメチルアンモニウム水溶液 (精製前)<br>〔分子量大有機不純物の含有量 26ppm〕 |             | 35       | 43 | 7  | 4  | 89 |
| 実施例 6                                                  | 200L/L—樹脂   | 4        | 4  | 2  | 2  | 12 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 4        | 5  | 2  | 2  | 13 |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | 4        | 5  | 2  | 2  | 13 |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | 5        | 6  | 2  | 2  | 15 |
| 実施例 7                                                  | 200L/L—樹脂   | 4        | 4  | 2  | 2  | 12 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 4        | 5  | 2  | 2  | 13 |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | 5        | 6  | 3  | 2  | 16 |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | 5        | 6  | 3  | 2  | 16 |
| 実施例 8                                                  | 200L/L—樹脂   | 4        | 4  | 2  | 2  | 12 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 5        | 5  | 2  | 2  | 14 |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | 6        | 6  | 3  | 3  | 18 |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | 6        | 7  | 3  | 3  | 19 |
| 実施例 9                                                  | 200L/L—樹脂   | 4        | 5  | 2  | 3  | 14 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 6        | 7  | 3  | 3  | 19 |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | 7        | 8  | 3  | 3  | 21 |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | 9        | 10 | 3  | 3  | 25 |
| 実施例 10                                                 | 200L/L—樹脂   | 5        | 8  | 3  | 3  | 19 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 7        | 11 | 4  | 3  | 25 |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | 33       | 41 | 7  | 4  | 85 |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | 35       | 43 | 7  | 4  | 89 |

## [0086] 比較例 2

合成品の塩化テトラメチルアンモニウム（A社市販品、一般グレード）の粉末を水で溶解し、）質量で60%となるように調整し、粗塩化テトラメチルアンモニウム水溶液を調整した。この粗塩化テトラメチルアンモニウム水溶液について、金属不純物の含有量を測定し、Na、K、Li、Ca、Mg、およびSrからなる金属不純物の合計含有量を表7に、Fe、Ni、Cu、およびPbからなる金属不純物の合計含有量を表8にそれぞれ示した。また、分子量1000g／mol以上の有機不純物の含有量も測定したところ、372ppmであった。

[0087] 次いで、強酸性イオン交換樹脂であるアンバーライト200CT Na（架橋度20、陽イオン交換容量1.7当量／L、オルガノ社製）、50mLを直径22mm×750mmのカラムに充填した。この充填カラムに、前処理として、

- 1) 超純水洗浄、
- 2) 0.3mol/L塩酸処理、
- 3) 超純水処理、
- 4) 0.3mol/L水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液処理
- 5) 超純水処理

の順に通液した。各液の通液量は600mLとし、空間速度は $SV=5$ （1／hr）となるようにした。

[0088] なお、0.3mol/L塩酸、及び0.3mol/L水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液のそれぞれは、Na、K、Li、Ca、Mg、およびSrからなる金属不純物の合計含有量が100ppt以下、及びFe、Ni、Cu、およびPbからなる金属不純物の合計含有量も、100ppt以下の性状であった。また、超純水はNa、K、Li、Ca、Mg、Sr、Fe、Ni、Cu、およびPbからなる金属不純物の合計含有量が1ppt以下の液を使用した。また、係る前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンおよび水素イオンの割合を測定したところ、

第四級アンモニウムイオンの割合が80モル%、水素イオンの割合が20モル%であった。

[0089] 上記カラムに粗塩化テトラメチルアンモニウム水溶液を $SV = 20$  (1/h r) の条件で1050Lを通液した。通液量が10L (200L/Lー樹脂)、100L (2000L/Lー樹脂)、500L (10000L/Lー樹脂)、及び1000L (20000L/Lー樹脂)に達した後、それぞれの液を10L採取し、金属不純物の含有量を測定した。結果を、前記表7及び表8にそれぞれ示した。

[0090] 比較例3

比較例2において、使用する強酸性イオン交換樹脂を、ダイヤイオンUBK16 (架橋度16、陽イオン交換容量2.3当量/L、三菱ケミカル社)に変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。この時の前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンの割合は89モル%、水素イオンの割合が11モル%であった。金属不純物含有量の測定結果を、前記表7及び表8にそれぞれ示した。

[0091] 比較例4

比較例2において、使用する強酸性イオン交換樹脂を、ダイヤイオンSK112 (架橋度12、陽イオン交換容量2.1当量/L、三菱ケミカル社製)に変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。この時の前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンの割合は97モル%、水素イオンの割合が3モル%であった。金属不純物含有量の測定結果を、前記表7及び表8にそれぞれ示した。

[0092] 比較例5

比較例2において、使用する強酸性イオン交換樹脂を、ダイヤイオンSK1B (架橋度8、陽イオン交換容量2.0当量/L、三菱ケミカル社製)に変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。この時の前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンの割合は99モル%、水素イオンの割合が1モル%であった。金属不純物含有量の測定

結果を、前記表 7 及び表 8 にそれぞれ示した。

[0093] 比較例 6

比較例 2 において、使用する強酸性イオン交換樹脂を、ダイヤイオン P K 2 1 2（架橋度 6、陽イオン交換容量 1. 5 当量／L、三菱ケミカル社製）に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。この時の前処理後の強酸性イオン交換樹脂の対イオンに含まれる第四級アンモニウムイオンの割合は 9 9. 9 モル％以上、水素イオンの割合が 0. 1 モル％であった。金属不純物含有量の測定結果を、前記表 7 及び表 8 にそれぞれ示した。

[0094] [表7]

|                                                             |             | 金属 (ppt)          |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------------------------------------------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                                             |             | Na                | K                 | Li                | Ca                | Mg                | Sr                | 合計                |
| 60%塩化テトラメチル<br>アンモニウム水溶液(精製前)<br>〔分子量大有機不純物*の含有量<br>372ppm〕 |             | $3.6 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^3$ | $5.1 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.1 \times 10^2$ | $8.7 \times 10^4$ |
| 比較例2                                                        | 200L／L—樹脂   | 2                 | <1                | <1                | <1                | <1                | <1                | 7                 |
|                                                             | 2000L／L—樹脂  | 2                 | <1                | <1                | <1                | <1                | <1                | 7                 |
|                                                             | 10000L／L—樹脂 | 2                 | <1                | <1                | <1                | <1                | <1                | 7                 |
|                                                             | 20000L／L—樹脂 | 4                 | 3                 | <1                | <1                | <1                | <1                | 11                |
| 比較例3                                                        | 200L／L—樹脂   | 2                 | 2                 | <1                | <1                | <1                | <1                | 8                 |
|                                                             | 2000L／L—樹脂  | 2                 | 2                 | <1                | <1                | <1                | <1                | 8                 |
|                                                             | 10000L／L—樹脂 | 3                 | 4                 | <1                | <1                | <1                | <1                | 11                |
|                                                             | 20000L／L—樹脂 | 8                 | 7                 | 2                 | <1                | <1                | <1                | 20                |
| 比較例4                                                        | 200L／L—樹脂   | 3                 | 4                 | <1                | <1                | <1                | <1                | 11                |
|                                                             | 2000L／L—樹脂  | 5                 | 5                 | <1                | <1                | <1                | <1                | 14                |
|                                                             | 10000L／L—樹脂 | 8                 | 9                 | 5                 | <1                | <1                | <1                | 25                |
|                                                             | 20000L／L—樹脂 | $3.6 \times 10^4$ | $3.8 \times 10^3$ | $5.1 \times 10^2$ | $4.4 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.1 \times 10^2$ | $8.6 \times 10^4$ |
| 比較例5                                                        | 200L／L—樹脂   | 8                 | 6                 | <1                | <1                | <1                | <1                | 18                |
|                                                             | 2000L／L—樹脂  | 10                | 9                 | <1                | <1                | <1                | <1                | 23                |
|                                                             | 10000L／L—樹脂 | $3.6 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^3$ | $5.0 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.1 \times 10^2$ | $8.7 \times 10^4$ |
|                                                             | 20000L／L—樹脂 | $3.6 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^3$ | $5.1 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.1 \times 10^2$ | $8.7 \times 10^4$ |
| 比較例6                                                        | 200L／L—樹脂   | $3.6 \times 10^4$ | $3.8 \times 10^3$ | $5.0 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.0 \times 10^2$ | $8.7 \times 10^4$ |
|                                                             | 2000L／L—樹脂  | $3.6 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^3$ | $5.1 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.1 \times 10^2$ | $8.7 \times 10^4$ |
|                                                             | 10000L／L—樹脂 | $3.6 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^3$ | $5.1 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.1 \times 10^2$ | $8.7 \times 10^4$ |
|                                                             | 20000L／L—樹脂 | $3.6 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^3$ | $5.1 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.1 \times 10^2$ | $8.7 \times 10^4$ |

\*:分子量大有機不純物 : 分子量1000g／モル以上の有機不純物

[0095]

[表8]

|                                                        |             | 金属(ppt)           |                   |                   |                 |                   |
|--------------------------------------------------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
|                                                        |             | Fe                | Ni                | Cu                | Pb              | 合計                |
| 60%塩化テトラメチルアンモニウム水溶液(精製前)<br>〔分子量大有機不純物の含有量<br>372ppm〕 |             | $2.0 \times 10^3$ | $1.5 \times 10^4$ | $7.3 \times 10^2$ | $4.0 \times 10$ | $1.8 \times 10^4$ |
| 比較例2                                                   | 200L/L—樹脂   | 2                 | <1                | 2                 | <1              | 6                 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 2                 | <1                | 2                 | <1              | 6                 |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | 3                 | <1                | 3                 | <1              | 8                 |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | 4                 | <1                | 3                 | <1              | 9                 |
| 比較例3                                                   | 200L/L—樹脂   | 2                 | <1                | 2                 | <1              | 6                 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 3                 | <1                | 2                 | <1              | 7                 |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | 3                 | <1                | 4                 | <1              | 9                 |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | 5                 | 2                 | 5                 | <1              | 13                |
| 比較例4                                                   | 200L/L—樹脂   | 3                 | <1                | 3                 | <1              | 8                 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 4                 | <1                | 3                 | <1              | 9                 |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | 7                 | <1                | 5                 | <1              | 14                |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | $1.9 \times 10^3$ | $1.3 \times 10^4$ | $7.2 \times 10^2$ | $3.7 \times 10$ | $1.6 \times 10^4$ |
| 比較例5                                                   | 200L/L—樹脂   | 3                 | <1                | 3                 | <1              | 8                 |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | 8                 | <1                | 5                 | <1              | 15                |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | $2.0 \times 10^3$ | $1.5 \times 10^4$ | $7.2 \times 10^2$ | $3.8 \times 10$ | $1.8 \times 10^4$ |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | $2.0 \times 10^3$ | $1.5 \times 10^4$ | $7.2 \times 10^2$ | $3.9 \times 10$ | $1.8 \times 10^4$ |
| 比較例6                                                   | 200L/L—樹脂   | $2.0 \times 10^3$ | $1.5 \times 10^4$ | $7.2 \times 10^2$ | $3.8 \times 10$ | $1.8 \times 10^4$ |
|                                                        | 2000L/L—樹脂  | $2.0 \times 10^3$ | $1.5 \times 10^4$ | $7.3 \times 10^2$ | $4.0 \times 10$ | $1.8 \times 10^4$ |
|                                                        | 10000L/L—樹脂 | $2.0 \times 10^3$ | $1.5 \times 10^4$ | $7.3 \times 10^2$ | $4.0 \times 10$ | $1.8 \times 10^4$ |
|                                                        | 20000L/L—樹脂 | $2.0 \times 10^3$ | $1.5 \times 10^4$ | $7.3 \times 10^2$ | $4.0 \times 10$ | $1.8 \times 10^4$ |

[0096] 比較例7～11

25質量%の粗水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液について、金属不純物含有量を測定し、結果を前記表9及び表10にそれぞれ示した。また、分子量1000g／mol以上の有機不純物の含有量も測定したところ、43ppmであった。

[0097] このようにして調整した粗水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いた以外は比較例2～6と同様の操作を行った（比較例7は比較例2、比較例8は比較例3、比較例9は比較例4、比較例10は比較例5、比較例11は比較例6に対応）。金属不純物含有量の各測定結果を、前記表9及び表10にそれぞれ示した。

[0098]

[表9]

|                                                            |            | 金属 (ppt) |    |    |    |    |    |     |
|------------------------------------------------------------|------------|----------|----|----|----|----|----|-----|
|                                                            |            | Na       | K  | Li | Ca | Mg | Sr | 合計  |
| 25%水酸化テトラメチル<br>アンモニウム水溶液(精製前)<br>〔分子量大有機不純物の含有量<br>43ppm〕 |            | 37       | 25 | 3  | 41 | 3  | 2  | 111 |
| 比較例7                                                       | 200L/L樹脂   | 1        | 1  | <1 | 1  | <1 | <1 | 6   |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 1        | 1  | <1 | 1  | <1 | <1 | 6   |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 2        | 1  | <1 | 2  | <1 | <1 | 8   |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 3        | 2  | <1 | 3  | <1 | <1 | 11  |
| 比較例8                                                       | 200L/L樹脂   | 1        | 1  | <1 | 1  | <1 | <1 | 6   |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 1        | 1  | <1 | 1  | <1 | <1 | 6   |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 2        | 2  | <1 | 3  | <1 | <1 | 10  |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 5        | 3  | <1 | 4  | <1 | <1 | 15  |
| 比較例9                                                       | 200L/L樹脂   | 1        | 1  | <1 | 2  | <1 | <1 | 7   |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 2        | 1  | <1 | 2  | <1 | <1 | 8   |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 4        | 2  | <1 | 4  | <1 | <1 | 13  |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 6        | 4  | 1  | 6  | 1  | <1 | 19  |
| 比較例10                                                      | 200L/L樹脂   | 1        | 2  | <1 | 2  | <1 | <1 | 8   |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 2        | 2  | 1  | 3  | <1 | <1 | 10  |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 5        | 4  | 1  | 6  | 1  | <1 | 18  |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 8        | 7  | 1  | 8  | 1  | <1 | 26  |
| 比較例11                                                      | 200L/L樹脂   | 33       | 23 | 3  | 38 | 3  | 2  | 102 |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 34       | 24 | 3  | 40 | 3  | 2  | 106 |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 36       | 25 | 3  | 40 | 3  | 2  | 109 |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 36       | 25 | 3  | 41 | 3  | 2  | 110 |

[0099] [表10]

|                                                            |            | 金属 (ppt) |    |    |    |    |
|------------------------------------------------------------|------------|----------|----|----|----|----|
|                                                            |            | Fe       | Ni | Cu | Pb | 合計 |
| 25%水酸化テトラメチル<br>アンモニウム水溶液(精製前)<br>〔分子量大有機不純物の含有量<br>43ppm〕 |            | 5        | 7  | 3  | 3  | 18 |
| 比較例7                                                       | 200L/L樹脂   | 4        | 4  | 2  | 2  | 12 |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 4        | 4  | 2  | 2  | 12 |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 4        | 5  | 2  | 2  | 13 |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 4        | 5  | 3  | 2  | 14 |
| 比較例8                                                       | 200L/L樹脂   | 4        | 4  | 2  | 2  | 12 |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 4        | 4  | 2  | 2  | 12 |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 4        | 5  | 3  | 2  | 14 |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 4        | 5  | 3  | 3  | 15 |
| 比較例9                                                       | 200L/L樹脂   | 4        | 4  | 2  | 2  | 12 |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 4        | 5  | 2  | 2  | 13 |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 4        | 5  | 3  | 3  | 15 |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 4        | 6  | 3  | 3  | 16 |
| 比較例10                                                      | 200L/L樹脂   | 4        | 5  | 2  | 3  | 14 |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 4        | 5  | 3  | 3  | 15 |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 4        | 6  | 3  | 3  | 16 |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 4        | 6  | 3  | 3  | 16 |
| 比較例11                                                      | 200L/L樹脂   | 5        | 6  | 3  | 3  | 17 |
|                                                            | 2000L/L樹脂  | 5        | 7  | 3  | 3  | 18 |
|                                                            | 10000L/L樹脂 | 5        | 7  | 3  | 3  | 18 |
|                                                            | 20000L/L樹脂 | 5        | 7  | 3  | 3  | 18 |

[0100] 分子量1000g／mol以上の有機不純物の含有量が1000ppm以下である第四級アンモニウムイオンがエチルトリメチルアンモニウムイオンである粗第四級アンモニウム水溶液を処理した実施例1～10では、架橋度6以上であり、対イオンが非金属イオン型である陽イオン交換樹脂と接触によ

り、通液量が10L（200L/Lー樹脂）の場合の処理開始初期には全てで優れた金属不純物濃度の低減効果が発揮された。また、第四級アンモニウムイオンがテトラメチルアンモニウムイオンである粗第四級アンモニウム水溶液を処理した比較例2～11と比較し、より低架橋の場合でも金属不純物の除去が可能であり、より通液量が多い場合でも除去効果が維持された。

[0101] さらに、処理する粗第四級アンモニウム水溶液が、これに含有される分子量1000g／mol以上の有機不純物量が1000ppmを超えて大きいものになる比較例1では、通液量が10L（200L/Lー樹脂）の処理開始初期では金属不純物のある程度除去できていたが、その効果は通液量が100L（2000L/Lー樹脂）に継続されると急速に低下してしまう結果であった。

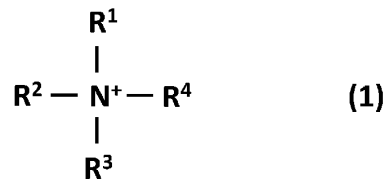
#### 符号の説明

- [0102] 1：陽極  
2：陰極  
3：電源  
4：陽極室  
5：原料室  
6：中間室  
7：陰極室  
8：陰イオン交換膜  
9：陽イオン交換膜

## 請求の範囲

[請求項1] 第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法であって、  
該第四級アンモニウム化合物水溶液は、分子量1000g／mol以上の有機不純物が1000ppm以下であり、下記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンを含み、且つ、金属不純物を含有する粗第四級アンモニウム化合物水溶液を、  
架橋度6以上であり、対イオンが非金属イオン型である陽イオン交換樹脂と接触させることを特徴とする、精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法。

[化1]



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～16のアルキル基であり、ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16である。)

[請求項2] 前記式(1)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>の全てが同一のアルキル基であることはない、請求項1に記載の精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法。

[請求項3] 前記式(1)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>のうち、三つが同一の基であり、残りの一つが該基とは異なる炭素数2～16のアルキル基である、請求項1に記載の精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法。

[請求項4] 前記陽イオン交換樹脂の架橋度が8～30である、請求項1～3のいずれか一項に記載の精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法。

[請求項5] 前記陽イオン交換樹脂が、強酸性陽イオン交換樹脂により構成され

てなる、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法。

[請求項6] 前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液への前記陽イオン交換樹脂の接触が通液式で行われてなり、空間速度  $SV = 1 \sim 20$  ( $1/h \cdot r$ ) の条件で、該粗第四級アンモニウム化合物水溶液に対して陽イオン交換樹脂を  $2000$  ( $L/L$ －樹脂) 以上の処理量で実施する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法。

[請求項7] 前記陽イオン交換樹脂が、対イオンが水素イオン型である陽イオン交換樹脂を、前記粗第四級アンモニウム化合物水溶液と同じ第四級アンモニウムイオンを有する第四級アンモニウム化合物水溶液と接触させて得たものである、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法。

[請求項8] 粗第四級アンモニウム化合物水溶液が、粗水酸化第四級アンモニウム化合物水溶液、粗ハロゲン化第四級アンモニウム化合物水溶液、または粗炭酸第四級アンモニウム化合物水溶液である、1 ～ 7 のいずれか一項に記載の精製第四級アンモニウム化合物水溶液の製造方法。