

(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
2025年2月13日(13.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/033329 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/18 (2006.01) C08F 216/12 (2006.01)
C08F 8/20 (2006.01) C08F 216/14 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) C08L 29/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/027600
- (22) 国際出願日: 2024年8月1日(01.08.2024)
- (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 2023-129557 2023年8月8日(08.08.2023) JP
特願 2024-099100 2024年6月19日(19.06.2024) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柴崎 浩輔 (SHIBASAKI, Kosuke);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 豊田 瑞菜 (TOYODA, Mizuna); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 田口 大輔 (TAGUCHI, Daisuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING POLYMER, AQUEOUS DISPERSION, PARTICLES, AND COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体の製造方法、水性分散液、粒子及び組成物

(57) Abstract: A composition comprising a first perfluoro polymer having a glass transition temperature of 10 ° C or less, and a second fluoro polymer that is different from the first perfluoro polymer and contains tetrafluoroethylene and a structural unit based on a compound represented by formula (1), wherein the content of a structural unit based on perfluoro (alkyl vinyl ether) with respect to the total content of all structural units of the first perfluoro polymer and the second fluoro polymer is 0.05-5.0 mol%. Formula (1): $CF_2=CF-CF_2-O-R_f$. In formula (1), R_f is a C1-10 perfluoroalkyl group and may have an etheric oxygen atom between carbon atoms in the perfluoroalkyl group.

(57) 要約: ガラス転移温度が10℃以下である第1パーフルオロ重合体と、テトラフルオロエチレン及び下記式(1)で表される化合物に基づく構成単位を含み、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体と、を含有し、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位の含有量が0.05~5.0モル%である、組成物。 $CF_2=CF-CF_2-O-R_f$ (1)式(1)中、R_fは、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

WO 2025/033329 A1

明 細 書

発明の名称：

含フッ素重合体の製造方法、水性分散液、粒子及び組成物

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素重合体の製造方法、水性分散液、及び組成物に関する。

背景技術

[0002] テトラフルオロエチレン系共重合体等の含フッ素重合体は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、耐候性等に優れているため種々の産業分野で用いられている。

含フッ素重合体の製造方法として、含フッ素乳化剤を使用し、水性媒体中で含フッ素モノマーを乳化重合する方法が挙げられる（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2007/046377号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1の含フッ素重合体の製造方法では、水性媒体を使用するので環境負荷は小さいが、必須成分である含フッ素乳化剤が重合により得られた水性分散液に大量に残存する場合、用途によっては含フッ素乳化剤除去が必要になる。また、近年、含フッ素乳化剤の使用が制限される傾向にある。

[0005] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、含フッ素乳化剤を必須とせずに、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む組成物を提供することにある。

また、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、含フッ素乳化剤を必須とせずに、耐熱性に優れる含フッ素重合体を製造することが可能な含フッ素重合体の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む水性分散液を提供することにある。

さらに、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む粒子を提供することにある。

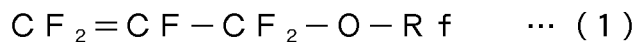
課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の態様を含む。

[1]

ガラス転移温度が10℃以下である第1パーフルオロ重合体と、テトラフルオロエチレン及び下記式(1)で表される化合物に基づく構成単位を含み、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体と、を含有し、

第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位の含有量が0.05~5.0モル%である、組成物。



式(1)中、Rfは、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

[2]

第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体がいずれも官能基を含まないか、又は、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の主鎖炭素数10⁶個あたりの官能基数の合計が100個未満である、[1]に記載の組成物。

[3]

第1パーフルオロ重合体が、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位と、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位と、を含む、

[1]又は[2]に記載の組成物。

[4]

第1パーフルオロ重合体における、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の合計に対して、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位が20～70モル%である、[3]に記載の組成物。

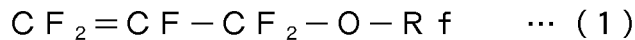
[5]

ガラス転移温度が10℃以下である第1パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Aを調製する工程と、

水性分散液A中において、テトラフルオロエチレン及び下記式(1)で表される化合物を含む単量体を重合して、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体を製造する工程と、を含み、

単量体の重合を開始する前において、第1パーフルオロ重合体の含有量が、水性分散液Aの全質量に対して0.01～4.0質量%であり、

単量体の重合を開始する前において、水性分散液Aが含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が、水性分散液Aの全質量に対して、100質量ppm以下である、含フッ素重合体の製造方法。



式(1)中、Rfは、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

[6]

単量体の使用量が、水性媒体の使用量100質量部に対して、1～50質量部である、[5]に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[7]

水性分散液Aを調製する工程が、第1パーフルオロ重合体の粒子、及び、水性媒体を含む水性分散液Aを調整する工程であり、

第2フルオロ重合体を製造する工程が、単量体を重合して、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体を製造し、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を含む粒子を製造する工程であり、

第1パーフルオロ重合体の粒子の平均粒子径に対する、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径の比が、2以上である、[5]又は[6]に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[8]

水性分散液Aの粘度が、 $2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である、[5]又は[6]に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[9]

水性分散液Aのチキソ比が、 $0.9 \sim 1.2$ である、[5]～[8]のいずれか1つに記載の含フッ素重合体の製造方法。

[10]

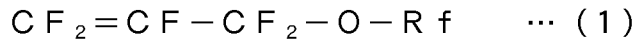
重合開始剤の存在下で単量体を重合する、[5]～[9]のいずれか1つに記載の含フッ素重合体の製造方法。

[11]

第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体に対してフッ素化処理を行う工程をさらに含む、[5]～[10]のいずれか1つに記載の含フッ素重合体の製造方法。

[12]

水性媒体と、溶融成形可能な粒子と、を含む水性分散液であって、
粒子の平均粒子径が、 $1 \mu\text{m}$ 以下であり、
粒子が1種以上の含フッ素重合体を含み、
含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンに基づく構成単位、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位、及び下記式（1）で表される化合物に基づく構成単位を含み、
パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が、含フッ素重合体の全構成単位に対して、 $0.05 \sim 5.0$ モル%であり、
粒子の含有量が水性分散液の全質量に対して $1 \sim 50$ 質量%であり、
含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して 100 質量ppm以下である、水性分散液。



式(1)中、Rfは、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

[13]

粘度が、0.8～2.0 mPa・sである、[12]に記載の水性分散液。

[14]

溶融成形可能な粒子であって、

粒子の平均粒子径が、1 μm以下であり、

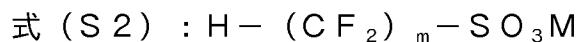
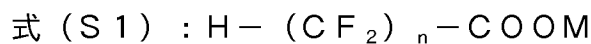
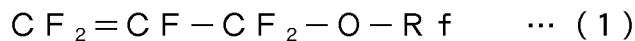
粒子が1種以上の含フッ素重合体を含み、

含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンに基づく構成単位、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位、及び下記式(1)で表される化合物に基づく構成単位を含み、

パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位の含有量が、含フッ素重合体の全構成単位に対して、0.05～5.0モル%であり、

含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して100質量ppm以下であり、

含フッ素重合体に対して、式(S1)に表される化合物の含有量が1～10000質量ppbであり、式(S2)に表される化合物の含有量が100質量ppb以下である、粒子。



式(S1)及び式(S2)において、Mはそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、NH₄を表し、nは7～11を表し、mは8～12を表す。

発明の効果

[0007] 本発明の一実施形態によれば、含フッ素乳化剤を必須とせずに、耐熱性に

優れる含フッ素重合体を含む組成物が提供される。

また、本発明の一実施形態によれば、含フッ素乳化剤を必須とせずに、耐熱性に優れる

含フッ素重合体を製造することが可能な含フッ素重合体の製造方法が提供される。

さらに、本発明の一実施形態によれば、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む水性分散液が提供される。

さらに、本発明の一実施形態によれば、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む粒子が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

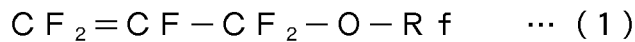
本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、「工程」という語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0009] [組成物]

本開示の組成物は、ガラス転移温度が10℃以下である第1パーフルオロ重合体と、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）に基づ

く構成単位（以下、「TFE単位」ともいう。）及び下記式（1）で表される化合物（以下、「化合物（1）」ともいう。）に基づく構成単位（以下、「化合物（1）単位」ともいう。）を含み、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体と、を含有し、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、「PAVE」ともいう）に基づく構成単位（以下、「PAVE単位」ともいう。）の含有量が0.05～5.0モル%である。



式（1）中、Rfは、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

[0010] 本開示の組成物は、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を含み、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、PAVE単位の含有量が0.05～5.0モル%であるため、耐熱性に優れる。

[0011] これに対して、特許文献1には、2種以上の含フッ素共重合体を含む組成物に着目した記載はない。

[0012] （第1パーフルオロ重合体）

第1パーフルオロ重合体は、ガラス転移温度が10℃以下であるパーフルオロ重合体である。

本開示において、「パーフルオロ重合体」とは、重合体の構成単位中の炭素原子に結合している水素原子の全てがフッ素原子に置換されている重合体を意味する。「フルオロ重合体」とは、重合体の構成単位中の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全てがフッ素原子に置換されている重合体を意味する。

[0013] 第1パーフルオロ重合体のガラス転移温度（以下、「Tg」ともいう。）は、10℃以下である。

第1パーフルオロ重合体の T_g は、後述する特定単量体を効率的に吸着する点から、 5°C 以下が好ましく、 3°C 以下がより好ましく、 0°C 以下が更に好ましい。

第1パーフルオロ重合体の T_g は、成型加工後の熱安定性の点から、 -50°C 以上が好ましく、 -45°C 以上がより好ましく、 -40°C 以上が更に好ましい。

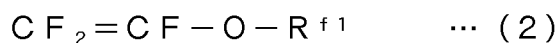
[0014] 第1パーフルオロ重合体の T_g は、示差走査熱量測定（DSC）法で測定される。

例えば、 T_g は、日立ハイテック社製のNEXTA DSC600を用いて測定する。具体的には、アルミニウム製のサンプルパンに測定用のサンプルを5mg量り取り、窒素雰囲気下、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 100°C までサンプルを昇温する。その後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で -60°C まで冷却する。所定の温度に到達したら 100°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で再度昇温する。この2回目の昇温操作で確認された変曲点から T_g を見積もる。

[0015] 第1パーフルオロ重合体の T_g を上記範囲にする方法としては、例えば、第1パーフルオロ重合体の製造に使用するモノマーの種類及び使用量を調整する方法が挙げられる。

[0016] 第1パーフルオロ重合体は、 T_g を上記範囲に調整しやすい点、及び、耐熱性がより優れる点から、TFE単位とPAVE単位とを含むことが好ましい。

[0017] PAVEは、第1パーフルオロ重合体を製造する際の重合反応性に優れる点から、式(2)で表される単量体が好ましい。



式(2)中、 $\text{R}^{\text{f}1}$ は、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基を示す。 $\text{R}^{\text{f}1}$ の炭素数は、重合反応性がより優れる点から、1~8が好ましく、1~6がより好ましく、1~5が更に好ましく、1~3が特に好ましい。

パーフルオロアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0018] PAVEの具体例としては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（以

下、「PMVE」ともいう。）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（以下、「PEVE」ともいう。）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、「PPVE」ともいう。）が挙げられる。

[0019] 中でも、第2フルオロ重合体をより効率よく製造できる点から、PAVEは、PMVE、又はPPVEが好ましく、PMVEがより好ましい。

[0020] 第1パーフルオロ重合体がTFE単位及びPAVE単位を含む場合、第1パーフルオロ重合体中において、TFE単位及びPAVE単位の合計含有量に対するPAVE単位の含有量は、Tgを上記範囲に調整しやすい点から、20.0～70.0モル%が好ましく、25.0～65.0モル%がより好ましく、30.0～60.0モル%が更に好ましい。

[0021] 第1パーフルオロ重合体は、TFE及びPAVE以外の他の単量体に基づく構成単位を含んでいてもよい。第2フルオロ重合体をより効率よく製造できる点から、他の単量体に基づく構成単位は、第1パーフルオロ重合体の全構成単位に対して、20.0モル%以下が好ましく、15.0モル%以下がより好ましい。第1パーフルオロ重合体は、他の単量体に基づく構成単位を実質的に含まないことが更に好ましい。

他の単量体に基づく単位を実質的に含まないとは、他の単量体に基づく単位の含有量が、第1パーフルオロ重合体の全構成単位に対して、0.01モル%以下であることを意味し、0.00モル%がより好ましい。

他の単量体に基づく構成単位を含む場合、他の単量体としてはヘキサフルオロプロピレンが好ましい。

[0022] （第2フルオロ重合体）

第2フルオロ重合体は、第1パーフルオロ重合体とは異なるフルオロ重合体である。

第2フルオロ重合体は、TFE単位及び化合物（1）単位を含む。

[0023] $CF_2=CF-CF_2-O-Rf \quad \dots (1)$

式（1）中、Rfは、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、

パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

[0024] R f の炭素数は 2～8 が好ましく、3～8 がより好ましい。

R f は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環構造を含んでいてもよい。

R f としては、例えば、 $-(CF_2)_mCF_3$ 、及び $-(CF_2)_{r_1}-O-(CF_2)_{r_2}CF_3$ が挙げられる。

m は 0～9 の整数である。

r 1 は 1～9 の整数であり、r 2 は 0～8 の整数であり、r 1 + r 2 は 1～9 の整数である。

[0025] 中でも、m は、1～7 の整数が好ましく、1～5 の整数がより好ましい。

r 1 は、1～6 の整数が好ましく、1～4 の整数がより好ましい。

r 2 は、1～6 の整数が好ましく、1～4 の整数がより好ましい。

[0026] 特に、化合物 (1) は、 $CF_2=CF-CF_2-OCF_2CF_2CF_3$ が好ましい。

[0027] 第 2 フルオロ重合体中において、TFE 単位及び化合物 (1) 単位の合計含有量に対する化合物 (1) 単位の含有量は、耐熱性の観点から、0.2～7.0 モル% が好ましく、0.5～6.0 モル% がより好ましく、1.0～5.0 モル% が更に好ましい。

[0028] 第 2 フルオロ重合体は、TFE 及び化合物 (1) 以外の他の単量体に基づく構成単位を含んでいてもよいが、耐熱性の観点から、他の単量体に基づく構成単位は、第 2 フルオロ重合体の全構成単位に対して、10.0 モル% 以下が好ましく、5.0 モル% 以下がより好ましい。第 2 フルオロ重合体は、他の単量体に基づく構成単位を実質的に含まないことが更に好ましい。

他の単量体に基づく単位を実質的に含まないとは、他の単量体に基づく単位の含有量が、第 2 フルオロ重合体の全構成単位に対して、0.01 モル% 以下であることを意味し、

0.00 モル% がより好ましい。

他の単量体に基づく構成単位を含む場合、他の単量体としては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン（HF P）、PAVE等のフルオロオレフィン（ただし、TFEおよび化合物（1）を除く）；無水イタコン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物等の酸無水物が挙げられる。

[0029] 本開示の組成物において、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、PAVE単位の含有量は0.05～5.0モル%であり、0.1～4.0モル%が好ましく、0.1～3.0モル%がより好ましい。PAVE単位の含有量が0.05～5.0モル%であるため、耐熱性に優れる。

[0030] 本開示の組成物の固形分量における、第1パーフルオロ重合体の含有量は、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。

本開示の組成物における、第1パーフルオロ重合体の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0031] 本開示の組成物の固形分量における、第2フルオロ重合体の含有量は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。

本開示の組成物における、第2フルオロ重合体の含有量は、99.99質量%以下が好ましく、99.9質量%以下がより好ましい。

[0032] 本開示の組成物における、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する、第1パーフルオロ重合体の含有量の割合は、重合安定性の観点から、0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する、第1パーフルオロ重合体の含有量の割合は、耐熱性の観点から10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0033] 耐熱性により優れる点から、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体はいずれも官能基を含まないか、又は、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の主鎖炭素数10⁶個あたりの官能基数の合計は100個未満であることが好ましく、50個以下がより好ましく、30個以下が更に好

ましい。

[0034] 官能基の種類同定、及び、官能基数の測定には、赤外分光分析法を用いることができる。

[0035] 官能基数は、以下の方法で測定される。

第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を340℃でプレス成形することで、厚さ200μmのフィルムを作製する。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置により16回スキャンし、分析して赤外吸収スペクトルを得る。

第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体に、後述のフッ素化工程におけるフッ素化処理を長時間施して、完全にフッ素化された、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を得る。完全にフッ素化された、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を、340℃でプレス成形し、厚さ200μmの完全フッ素化フィルムを作製する。完全フッ素化フィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置により16回スキャンし、分析してベーススペクトルを得る。

得られた赤外吸収スペクトルとベーススペクトルとの差スペクトルに現れる特定の官能基の吸収ピークから、下記式(A)により、主鎖炭素数 10^6 個あたりの官能基数Nを算出する。

$$N = I \times K / t \quad \dots (A)$$

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

[0036] 表1に、 $-CF_2H$ 等の特定官能基について、吸収周波数、モル吸光係数、及び補正係数を示す。特定官能基のモル吸光係数は、低分子モデル化合物のFT-IR測定データから決定される。

[0037]

[表1]

官能基	吸収周波数 (cm^{-1})	モル吸光係数 (l/cm/mol)	補正係数	モデル化合物
-COF	1883	600	388	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$
-COOH free	1815	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$
-COOH bonded	1779	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$
-COOCH ₃	1795	680	342	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_3$
-CONH ₂	3436	506	460	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$
-CH ₂ OH, -OH	3648	104	2236	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$
-CF ₂ H	3020	8.8	26485	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
-CF=CF ₂	1795	635	366	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

[0038] なお、共重合体において、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COF}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、及び $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ の吸収周波数は、表中に示す $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ (free及びbonded)、 $-\text{COOCH}_3$ 並びに $-\text{CONH}_2$ のそれぞれの吸収周波数から、数十カイザー (cm^{-1}) 低くなる。

例えば、 $-\text{COF}$ の数は、 $-\text{CF}_2\text{COF}$ に起因する吸収周波数 1883 cm^{-1} の吸収ピークから求めた官能基の数と、 $-\text{CH}_2\text{COF}$ に起因する吸収周波数 1840 cm^{-1} の吸収ピークから求めた官能基の数との合計である。

[0039] 第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体中の官能基は、各重合体の主鎖末端又は側鎖末端に存在する官能基、及び、主鎖中又は側鎖中に存在する官能基である。

官能基としては、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、及び $-\text{CH}_2\text{OH}$ が挙げられる。

[0040] 官能基数は、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、及び $-\text{CH}_2\text{OH}$ の合計数であってもよい。

[0041] 上記官能基は、例えば第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を製造する際に用いた連鎖移動剤又は重合開始剤によって導入される。また、官能基を有する単量体を重合することによって、上記官能基が重合体の側鎖

末端に導入される。

[0042] 官能基を有する重合体に対してフッ素化処理を行うことによって、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の主鎖炭素数10⁶個あたりの官能基数の合計を100個未満とすることができる。すなわち、本開示の組成物は、フッ素化処理が行われた重合体を含む組成物であることが好ましい。

[0043] 本開示の組成物は、粒子であってもよく、複数の粒子を含む粉体組成物であってもよく、液状組成物であってもよい。また、本開示の組成物が液状組成物である場合、本開示の組成物は、粒子が水や有機溶媒に分散した分散液であってもよい。

本開示の組成物が粒子である場合、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を含み、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、PAVE単位の含有量が0.1~10.0モル%である粒子（以下、「本粒子」とも記す。）であることが好ましい。

[0044] 本開示の組成物が粉体組成物又は液状組成物である場合、本粒子を含むことが好ましい。

本粒子の平均粒子径は、1 μm以下が好ましく、700 nm以下がより好ましく、500 nm以下がさらに好ましい。本粒子の平均粒子径の下限值は、凝集性の観点から、30 nmが好ましい。

また、本開示の組成物は、ペレットであってもよく、フィルムやチューブ等の成形品であってもよい。

[0045] 本開示の組成物が粒子又は粉体組成物である場合、本粒子の平均粒子径とは、本粒子を走査電子顕微鏡によって撮影して、得られるSEM像から異なる5個の粒子の粒子径を求めて、これを算術平均した値を意味する。

本開示の組成物が液状組成物である場合、本粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径(D50)である。

[0046] 本開示の組成物が分散液である場合、取り扱い易さの観点から、分散液の

粘度は0.8～2.0 mPa・sが好ましく、1.0～1.5 mPa・sがより好ましい。

分散液の粘度は、B型粘度計を用いて、室温下（25℃）で回転数が30 rpmの条件下で測定される値である。測定を3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

[0047] 本開示の組成物は、含フッ素乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。含フッ素乳化剤の詳細は、後述のとおりである。

本開示の組成物は、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対して100質量ppm以下が好ましく、10質量ppm以下がより好ましく、5質量ppm以下がさらに好ましく、1質量ppm以下が特に好ましい。

第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する含フッ素乳化剤の含有量は、国際公開第2021/045227号の[0364]～[0369]段落に記載された、液体クロマトグラフィー質量分析法による含フッ素界面活性剤の含有量の測定方法と同様の方法で求められる。

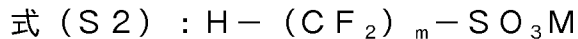
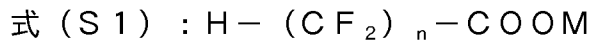
[0048] 本開示の組成物における、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する下式（S1）で表される化合物の含有量は、加工性の観点から、含フッ素重合体に対して、1質量ppb以上が好ましく、10質量ppb以上がより好ましい。

[0049] 本開示の組成物における、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する下式（S1）で表される化合物の含有量は、本開示の組成物の耐熱性等の物性低下を抑制する観点から、10000質量ppb以下が好ましく、1000質量ppb以下がより好ましく、300質量ppb以下がさらに好ましい。

[0050] 本開示の組成物における、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する下式（S2）で表される化合物の含有量は、加工性

の観点から、含フッ素重合体に対して、0.1質量ppb以上が好ましく、1質量ppb以上がより好ましい。

[0051] 本開示の組成物における、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する下式(S2)で表される化合物の含有量は、本開示の組成物の耐熱性等の物性低下を抑制する観点から、50質量ppb以下が好ましく、25質量ppb以下がより好ましい。



式(S1)及び式(S2)において、Mはそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、NH₄を表し、nは7~11を表し、mは8~12を表す。

[0052] 第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する、式(S1)で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0710]~[0720]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出できる。

[0053] 第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する、式(S2)で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0721]~[0732]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出できる。

[0054] 本開示の組成物は、フッ素化処理を行って、式(S1)で表される化合物の含有量を調節してもよい。フッ素化処理の方法としては、後述の方法が挙げられる。

本開示の組成物をフッ素化すれば、本開示の粒子における、式(S1)で表される化合物の含有量を低下できる。

[0055] [含フッ素重合体の製造方法]

本開示の含フッ素重合体の製造方法は、T_gが10℃以下である第1パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Aを調製する工程と、上

記水性分散液A中において、TFE及び化合物(1)を含む単量体(以下、「特定単量体」ともいう)を重合して、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体を製造する工程と、を含む。特定単量体の重合を開始する前において、第1パーフルオロ重合体の含有量が、水性分散液Aの全質量に対して0.01~4.0質量%であり、特定単量体の重合を開始する前において、水性分散液Aが含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が、水性分散液Aの全質量に対して、100質量ppm以下である。

[0056] 本開示において、「特定単量体の重合を開始する前」とは、特定単量体の重合開始時点の直前を意味する。ここで、「重合開始時点」とは、反応器内を重合温度以上にした後に特定単量体及び重合開始剤を反応器内に共存させた時点、及び、特定単量体と重合開始剤を反応器内に共存させた後に反応器内を重合温度以上にした時点等が挙げられる。

[0057] 本開示の含フッ素重合体の製造方法では、Tgが10℃以下である第1パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液A中において、TFE及びHFPを含む単量体を重合することで、含フッ素乳化剤の含有量が水性分散液Aの全質量に対して、100質量ppm以下であっても、効率良く第2フルオロ重合体を製造できる。

[0058] 本開示の含フッ素重合体の製造方法は、水性分散液Aを調製する工程と、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体を製造する工程とをこの順に有することが好ましい。

[0059] <水性分散液A調製工程>

本開示の含フッ素重合体の製造方法は、Tgが10℃以下である第1パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Aを調製する工程(以下、「水性分散液A調製工程」ともいう)を含む。

[0060] (第1パーフルオロ重合体)

水性分散液A調製工程で調製される水性分散液Aに含まれる、Tgが10℃以下である第1パーフルオロ重合体の詳細は上記のとおりである。

[0061] 第1パーフルオロ重合体は、粒子の形態で水性媒体中に分散していることが好ましい。

第1パーフルオロ重合体の平均粒子径は、第2フルオロ重合体をより効率よく製造できる点から、1~200nmが好ましく、10~150nmがより好ましく、30~120nmが更に好ましい。

[0062] 第1パーフルオロ重合体の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径(D50)である。

[0063] 第1パーフルオロ重合体は、例えば、重合開始剤の存在下に、重合溶媒中で単量体（好ましくは、TFE及び化合物(1)を含む単量体の混合物)を重合することにより製造できる。これにより、重合溶媒中で粒子状に分散した第1パーフルオロ重合体の分散液が得られる。

[0064] 第1パーフルオロ重合体を得るために単量体を重合する場合の、重合を開始する前における、単量体及び重合溶媒を含む反応系のpHは、重合を効率的に進行させるという観点から、6.5以上が好ましく、7.0以上がより好ましい。反応系のpHは、第1パーフルオロ重合体の安定性を向上させる観点から、10.5以下が好ましく、10以下がより好ましい。

反応系のpHは、pH調整剤を用いて調整できる。pH調整剤としては、後述の水性分散液Aが含んでもよいpH調整剤及びアンモニアが挙げられ、アンモニアが好ましい。

[0065] このようにして得られた第1パーフルオロ重合体の分散液を、そのまま上記水性分散液Aとして用いてもよい。第1パーフルオロ重合体の分散液に別の水性媒体を加えて、これを上記水性分散液として用いてもよい。また、溶媒置換して別の水性媒体に第1パーフルオロ重合体を分散させて、これを上記水性分散液Aとして用いてもよい。

[0066] 第1パーフルオロ重合体の製造に用いる重合開始剤としては、水溶性重合開始剤が好ましく、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウ

ム等の過硫酸塩；ジコハク酸過酸化物等の過酸化物；アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等のアゾ化合物がより好ましく、過硫酸塩が更に好ましく、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

[0067] 重合溶媒としては、水、又は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。水溶性有機溶剤の具体例としては、tert-ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールが挙げられる。

[0068] 第1パーフルオロ重合体の製造方法は、第1パーフルオロ重合体が分散した分散液を得た後に、これを加熱する加熱工程をしてもよい。

[0069] (水性媒体)

水性分散液A調製工程で調製される水性分散液Aに含まれる水性媒体は、第1パーフルオロ重合体の製造時に使用した重合溶媒であってもよい。

水性分散液Aに含まれる水性媒体の具体例は、第1パーフルオロ重合体の製造に用いる重合溶媒の具体例と同様である。

第2パーフルオロ重合体の重合に用いる単量体の重合を開始する前ににおいて、水性媒体の含有量は、水性分散液Aの全質量に対して、60.0~99.9質量%が好ましく、96~99.9質量%がより好ましく、98.0~99.9質量%が更に好ましい。

[0070] (他の成分)

水性分散液Aは、第1パーフルオロ重合体及び水性媒体以外の他の成分を含んでいてもよい。

水性分散液Aが含み得る他の成分の具体例としては、連鎖移動剤、含フッ素乳化剤以外の乳化剤、pH調整剤、及びワックスが挙げられる。

[0071] 本開示において、乳化剤とは、親水性部位及び疎水性部位を有する化合物である。

[0072] 乳化剤としては、炭化水素含有界面活性剤、含フッ素乳化剤、及び、高分子乳化剤が挙げられる。

第1パーフルオロ重合体、及び、第2フルオロ重合体は、いずれも乳化剤

には該当しない。

乳化剤は、イオン性及び非イオン性のいずれであってもよい。

[0073] 炭化水素含有界面活性剤とは、炭化水素基を含む界面活性剤である。より具体的には、炭化水素含有界面活性剤は、炭化水素基を含む限り、フッ素原子及び塩素原子等のハロゲン原子による置換が含まれていてもよい。炭化水素含有界面活性剤においては、炭化水素基の炭素原子に結合する原子又は1価の基の75%以上が水素原子であることが好ましく、85%以上がより好ましく、95%以上が更に好ましい。

[0074] 炭化水素含有界面活性剤としては、炭化水素界面活性剤及びシロキサン界面活性剤が挙げられる。炭化水素界面活性剤とは、ケイ素原子を含まず、炭化水素基の炭素原子に結合する原子又は1価の基の100%が水素原子であるので、塩素原子及びフッ素原子等のハロゲン原子を含まない界面活性剤を意味する。シロキサン界面活性剤とは、多数のシロキサン単位を含むシロキサン骨格を含む疎水性基を有する炭化水素含有界面活性剤を意味する。

[0075] 炭化水素界面活性剤としては、アニオン性炭化水素界面活性剤が挙げられる。

アニオン性炭化水素界面活性剤とは、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基等の負に帯電している親水性部分と、疎水性部分としてアルキル基等の炭化水素部分とを有する炭化水素界面活性剤を意味する。

アニオン性炭化水素界面活性剤の一例としては、Resolution Performance ProductsによってVersatic（登録商標）10として供給されている、高度に分岐しているC10三級カルボン酸が挙げられる。アニオン性炭化水素界面活性剤の他の例としては、BASFによってAvanel（登録商標）Sシリーズとして供給されている直鎖アルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

[0076] アニオン性炭化水素界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウムも挙げられる。

[0077] アニオン性炭化水素界面活性剤の別の例としては、Akzo Nobel Surface Chemistry LLC. から入手可能なスルホサクシネート界面活性剤Lankropol (登録商標) K8300が挙げられる。

[0078] 炭化水素界面活性剤としては、非イオン性炭化水素界面活性剤も挙げられる。

非イオン性炭化水素界面活性剤は、荷電基を有さないが、長鎖炭化水素であることが多い疎水性部分を有する。非イオン性炭化水素界面活性剤の親水性部分としては、エチレンオキシドの重合から得られるポリエチレンオキシド鎖等の水溶性官能基が挙げられる。非イオン性炭化水素界面活性剤としては、様々な種類のポリアルキレンオキシドブロック、例えば、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドを有するブロックコポリマーが挙げられる。

[0079] 非イオン性炭化水素界面活性剤としては、特表2016-537499号公報の段落[0043]～[0052]に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0080] シロキサン界面活性剤としては、米国特許第6,841,616号(Willeら)及び同第7,977,438号(Brothersら)に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0081] 含フッ素乳化剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤が挙げられる。

アニオン性含フッ素界面活性剤としては、アニオン性基を除く部分の総炭素数が20以下のフッ素原子を含む界面活性剤、及び、アニオン性部分の分子量が800以下のフッ素を含む界面活性剤が挙げられる。なお、上記「アニオン性部分」は、含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。

[0082] 高分子乳化剤としては、水溶性であり、親水性基を側鎖に有する重合体が挙げられる。このような高分子乳化剤は、例えば、重合で反応可能な部位と親水性基とを有する化合物に基づく構成単位を含む重合体が挙げられる。また、親水性基となり得る基を有する化合物に基づく構成単位を含む重合体に対して加水分解等の後処理をした重合体も挙げられる。

[0083] 連鎖移動剤の具体例としては、酢酸エチル、メタノール、エタノール、*t*-ブチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、*n*-ペンタン、シクロヘキサン、メタン、及びプロパンが挙げられる。少量で分子量を制御できる観点から、連鎖移動剤は、*t*-ブチルメチルエーテル又はメタンが好ましく、*t*-ブチルメチルエーテルがより好ましい。

[0084] pH調整剤の具体例としては、無機塩類が挙げられる。無機塩類の具体例としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム等のリン酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩が挙げられる。リン酸塩のより好ましい具体例としては、リン酸水素二ナトリウム2水和物、リン酸水素二ナトリウム12水和物等が挙げられる。

[0085] ワックスの具体例としては、Paraffin Wax-155、及びParaffin Wax-150（いずれも日本精蠟社製）が挙げられる。

[0086] 水性分散液Aが連鎖移動剤を含む場合、連鎖移動剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.1~5.0質量部が好ましい。また、連鎖移動剤の使用量は、後述の特定単量体の使用量100質量部に対して、0.1~20.0質量部が好ましく、0.1~15.0質量部がより好ましく、0.1~10.0質量部が更に好ましい。

水性分散液Aが含フッ素乳化剤以外の乳化剤を含む場合、含フッ素乳化剤以外の乳化剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.01~5.0質量部が好ましい。

[0087] 水性分散液AがpH調整剤を含む場合、pH調整剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.01~3.0質量部が好ましい。

[0088] 水性分散液AのpHは、第2フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、1.0以上が好ましく、2.0以上がより好ましい。水性分散液AのpHは、第2フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、11以下が好ましく、10.5以下がより好ましい。

水性分散液Aがワックスを含む場合、ワックスの含有量は、水性媒体の1

00質量部に対して、1～10質量部が好ましい。

[0089] 水性分散液Aの粘度は、第2フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、2.0 mPa・s以下が好ましく、1.9 mPa・s以下がより好ましく、1.7 mPa・s以下がさらに好ましい。水性分散液Aの粘度は、第2フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、0.85 mPa・s以上が好ましく、0.9 mPa・s以上がより好ましい。

[0090] 水性分散液Aのチキソ比は、第2フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、0.9以上が好ましく、0.95以上がより好ましい。水性分散液Aのチキソ比は、第2フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、1.2以下が好ましく、1.1以下がより好ましい。

水性分散液Aの粘度は、B型粘度計を用いて、室温下（25℃）で回転数が30 rpmの条件下で測定される値である。測定を3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

水性分散液Aのチキソ比は、回転数が30 rpmの条件で測定される水性分散液Aの粘度を、回転数が60 rpmの条件で測定される水性分散液Aの粘度で除した値とする。

[0091] <第2フルオロ重合体製造工程>

本開示の含フッ素重合体の製造方法は、水性分散液A中において、特定単量体を重合して、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体を製造する工程（以下、「第2フルオロ重合体製造工程」ともいう）を含む。

[0092] 第2フルオロ重合体の詳細は、上記のとおりである。

[0093] 特定単量体の重合を開始する前において、第1パーフルオロ重合体の含有量は、水性分散液Aの全質量に対して0.01～4.0質量%であり、0.05～3.0質量%が好ましく、0.1～2.0質量%がより好ましい。第1パーフルオロ重合体の含有量が0.01質量%以上であると、重合安定性（生産性）に優れ、第1パーフルオロ重合体の含有量が4.0質量%以下であると、重合によって得られるポリマー（すなわち、第1パーフルオロ重合体と第2フルオロ重合体と

の混合物)の耐熱性に優れる。

[0094] 特定単量体の重合を開始する前において、水性分散液Aは含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量は、水性分散液Aの全質量に対して、100質量ppm以下であり、50質量ppm以下が好ましく、25質量ppmがより好ましく、5質量ppm以下が更に好ましい。下限としては、0質量ppmが挙げられる。

本開示の含フッ素重合体の製造方法では、含フッ素乳化剤の含有量が100質量ppm以下であっても、効率良く第2フルオロ重合体を製造できる。

[0095] 特定単量体の重合を開始する前において、フッ化物イオンの濃度は、水性分散液Aの全質量に対して、重合安定性の点から、100質量ppm以下が好ましく、50質量ppm以下がより好ましい。下限としては、0質量ppmが挙げられる。

フッ化物イオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第1パーフルオロ重合体の製造時にアニオン交換樹脂を用いて硫酸イオンを除去する方法が挙げられる。

ここで、フッ化物イオンは、重合開始剤(例えば、過硫酸アンモニウム)と、第1含フッ素重合体の製造に使用する単量体と、の反応によって生じて、水性分散液中に含まれる場合がある。

[0096] 特定単量体の重合を開始する前において、硫酸イオンの濃度は、水性分散液中の水性媒体の全質量に対して、第2含フッ素重合体の着色が抑制される点から、10質量ppm以下が好ましく、5質量ppm以下がより好ましい。下限としては、0質量ppmが挙げられる。

[0097] 硫酸イオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第1パーフルオロ重合体の製造時にアニオン交換樹脂を用いて硫酸イオンを除去する方法が挙げられる。

[0098] ここで、硫酸イオンは、例えば、第1パーフルオロ重合体の製造時に使用する重合開始剤(特に、過硫酸アンモニウム)を由来としており、第1パーフルオロ重合体を含む水性分散液中に含まれる場合がある。硫酸イオンの含

有量が10質量ppm以下（特に5質量ppm以下）であることで、耐熱性の低い末端基が第2フルオロ重合体に形成されることを抑制できる結果、第2フルオロ重合体の着色が抑制されると推測される。

[0099] 特定単量体の重合を開始する前において、アンモニウムイオンの濃度は、水性分散液中の水性媒体の全質量に対して、第2フルオロ重合体の凝集が抑制される点から、20質量ppm以下が好ましく、10質量ppm以下がより好ましい。下限としては、0質量ppmが挙げられる。

[0100] アンモニウムイオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第1パーフルオロ重合体の製造時にカチオン交換樹脂を用いてアンモニウムイオンを除去する方法が挙げられる。

ここで、アンモニウムイオンは、例えば、第1パーフルオロ重合体の製造時に使用する開始剤（特に、過硫酸アンモニウム）を由来としており、第1パーフルオロ重合体を含む水性分散液中に含まれる場合がある。アンモニウムイオンの含有量が20質量ppm以下であることで、水性媒体中のイオン強度が減少する結果、第2フルオロ重合体の製造効率が向上すると推測される。

[0101] （特定単量体）

特定単量体は、TFE及び化合物（1）を含む。

[0102] 化合物（1）の好ましい態様は、上記のとおりである。

[0103] TFE及び化合物（1）の合計使用量に対する化合物（1）の使用量は、耐熱性の観点から、0.2～7.0モル%が好ましく、0.5～6.0モル%がより好ましく、1.0～5.0モル%が更に好ましい

[0104] 特定単量体は、TFE及び化合物（1）以外の他の単量体を含んでもよい。耐熱性の観点から、他の単量体の使用量は、特定単量体の全使用量に対して、10.0モル%以下が好ましく、5.0モル%以下がより好ましい。特定単量体は、他の単量体を実質的に含まないことが更に好ましい。

他の単量体を実質的に含まないとは、他の単量体の使用量が、特定単量体の全使用量に対して、0.01モル%以下であることを意味し、0.00モル

%であってもよい。

他の単量体としては、例えば、H F P、P A V E等のフルオロオレフィン（ただし、T F Eおよび化合物（1）を除く）；無水イタコン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物等の酸無水物が挙げられる。

[0105] 特定単量体の使用量は、水性分散液Aに含まれる水性媒体の使用量100質量部に対して、1~50質量部が好ましく、1~40質量部がより好ましく、1~30質量部が更に好ましい。

[0106] (重合開始剤)

第2フルオロ重合体製造工程では、重合開始剤の存在下で特定単量体を重合することが好ましい。

[0107] 重合開始剤としては、油性ラジカル開始剤、水性ラジカル開始剤、又は水性酸化還元系触媒が好ましい。

[0108] 油性ラジカル開始剤としては、tert-ブチルパーオキシピバレート（以下、「PBPV」ともいう。）、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート（以下、「IPP」ともいう。）等の油性有機過酸化物が挙げられる。

[0109] 水性ラジカル開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ジコハク酸過酸化物、ビスグルタル酸過酸化物、tert-ブチルヒドロペルオキシド（以下、「TBHP」ともいう。）等の水性有機過酸化物が挙げられる。

[0110] 水性酸化還元系触媒としては、臭素酸又はその塩、塩素酸又はその塩、過硫酸又はその塩、過マンガン酸又はその塩、過酸化水素等の酸化剤と、亜硫酸又はその塩、亜硫酸水素又はその塩、チオ硫酸又はその塩、有機酸、無機塩等の還元剤と、の組み合わせが好ましい。過硫酸塩としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが好ましい。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウムが好ましい。無機塩としては、硫酸アニオン、亜硫酸アニオン及び塩化物アニオンと、金属イオンの組み合わせが挙げられる。金属イオンとしては、

遷移金属のイオンが好ましく、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セリウム及び銀のイオンが挙げられ、中でも鉄イオンが好ましい。無機塩としては硫酸鉄（ⅠⅠ）が好ましい。

[0111] 重合開始剤は、油溶性ラジカル開始剤、又は水溶性ラジカル開始剤が好ましく、含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、油溶性ラジカル開始剤がより好ましく、油溶性有機過酸化物が更に好ましい。

重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0112] 重合開始剤の使用量は、特定単量体の使用量に対して1～1000質量ppmが好ましく、5～750ppmがより好ましく、10～500ppmが更に好ましい。

[0113] (他の成分)

特定単量体の重合の際に、上記以外の成分（以下、「他の成分」ともいう。）を更に用いてもよい。他の成分の具体例としては、還元剤が挙げられる。

他の成分の使用量は、特定単量体の使用量100質量部に対して、1～2000ppmが好ましい。

[0114] (製造方法)

第2フルオロ重合体製造工程で得られる第2フルオロ重合体は、第1パーフルオロ重合体と共重合していてもよい。

[0115] 特定単量体は、常法により、反応系（つまり、重合反応容器）に投入される。例えば、重合圧力が所定の圧力となるように、特定単量体を連続的又は断続的に反応系に投入してもよい。特定単量体を水性媒体に溶解させて、得られた溶液を連続的又は断続的に反応系に投入してもよい。

重合開始剤を用いる場合、重合開始剤は反応系に一括して添加されてもよいし、分割して添加されてもよい。

[0116] 重合温度は、10～95℃が好ましく、15～90℃がより好ましい。

重合圧力は、0.5～4.0MPaGが好ましく、0.6～3.5MPaGがより好ましい。

重合時間は、バッチ処理の場合、90～1000分が好ましく、90～700分がより好ましい。

[0117] 第1パーフルオロ重合体が粒子状である場合、特定単量体の重合時に第1パーフルオロ重合体の粒子内又は粒子近傍で特定単量体が重合すると推測されるので、本開示の含フッ素重合体の製造方法では、第1パーフルオロ重合体と第2フルオロ重合体とを含む粒子が生成すると考えられる。すなわち、第2フルオロ重合体は、第1パーフルオロ重合体と第2フルオロ重合体を含む粒子の形態で得られると推定される。この場合、第1パーフルオロ重合体と第2フルオロ重合体を含む粒子が上記水性媒体中に分散した水性分散液が得られる。

[0118] 本開示の含フッ素重合体の製造方法では、第1パーフルオロ重合体と第2フルオロ重合体を含む粒子を得ることが好ましい。

すなわち、本開示の含フッ素重合体の製造方法は、

ガラス転移温度が10℃以下である第1パーフルオロ重合体の粒子、及び、水性媒体を含む水性分散液Aを調製する工程と、

水性分散液A中において、テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含む単量体を重合して、第1パーフルオロ重合体と、第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体とを含む粒子を製造する工程と、を含み、

単量体の重合を開始する前において、第1パーフルオロ重合体の含有量が、水性分散液Aの全質量に対して0.01～4.0質量%であり、

単量体の重合を開始する前において、水性分散液Aが含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が、水性分散液Aの全質量に対して、100質量ppm以下である、含フッ素重合体の製造方法であることが好ましい。

第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径は、重合安定性の観点から、1μm以下が好ましく、700nm以下が好ましく、500nm以下がより好ましい。第1パーフルオロ重合体及び第2フ

ルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径の下限値は、凝集性の観点から、30 nmが好ましい。

[0119] 本開示の含フッ素重合体の製造方法において、粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径である。

[0120] 第1パーフルオロ重合体が粒子状であり、本開示の含フッ素重合体の製造方法で第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を含む粒子を得る場合、第1パーフルオロ重合体の粒子の平均粒子径に対する、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径の比は、2以上が好ましく、3以上がより好ましい。平均粒子径の比は、重合安定性の観点から、10以下が好ましく、8以下がより好ましい。上記比が2以上であると、第2フルオロ重合体の物性を反映した、耐熱性に優れた粒子を得られる。

[0121] <フッ素化工程>

本開示の含フッ素重合体の製造方法は、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体に対してフッ素化処理を行う工程（以下、「フッ素化工程」ともいう）をさらに含むことが好ましい。

[0122] フッ素化処理の方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により行うことができる。例えば、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体にフッ素ガスを接触させることにより、フッ素化を行うことができる。

フッ素ガスは、不活性ガスで希釈して使用してもよい。

不活性ガスとしては、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス等の希ガス、及び窒素ガスが挙げられ、窒素ガス、又はヘリウムガスが好ましく、経済的に有利である点から窒素ガスがより好ましい。フッ素ガスの割合は、フッ素ガスと不活性ガスとの合計100体積%中、10～60体積%が好ましい。

[0123] フッ素化処理の温度は、例えば、100～250℃である。

フッ素化処理の時間は、例えば、1～15時間である。

[0124] フッ素化工程を行うことにより、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体に含まれる官能基がフッ素化される。フッ素化されることにより、耐熱性が向上する。

第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の主鎖炭素数 10^6 個あたりの官能基数の合計は100個未満であることが好ましく、50個以下がより好ましく、30個以下が更に好ましい。官能基数の下限は0個である。

[0125] [水性分散液]

本開示の水性分散液は、水性媒体と、溶融成形可能な粒子と、を含む水性分散液であって、粒子の平均粒子径が、 $1\mu\text{m}$ 以下であり、粒子が1種以上の含フッ素重合体を含み、含フッ素重合体がTFE単位、PAVE単位、及び化合物(1)単位を含み、PAVE単位の含有量が、含フッ素重合体の全構成単位に対して、0.05～5.0モル%であり、粒子の含有量が水性分散液の全質量に対して1～50質量%であり、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して10質量ppm以下である。

[0126] 本開示の水性分散液は、例えば、本開示の含フッ素重合体の製造方法によって得ることができる。

上記水性分散液Aは、本開示の含フッ素重合体の製造方法の途中で得られる水性分散液であり、本開示の水性分散液とは異なる。

[0127] <溶融成形可能な粒子>

本開示の水性分散液は、溶融成形可能な粒子を含む。

[0128] 本開示において、「溶融成形可能である」とは、メルトフローレート(MFR)が $0.1\sim 1000\text{g}/10\text{分}$ であることを意味する。

粒子のMFRは、 $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ が好ましく、 $1\sim 80\text{g}/10\text{分}$ がより好ましい。

本開示において、MFRは、ASTM D3307に準拠して、温度 372°C 、荷重 49N の条件下で測定され、直径 2mm 、長さ 8mm のオリフィ

スから10分間に流れ出す質量で測定される。

- [0129] 粒子の平均粒子径は、1 μm 以下であり、分散性の観点から、700 nm以下が好ましく、500 nm以下がより好ましい。粒子の平均粒子径の下限値は、凝集性の観点から、30 nmが好ましい。
- [0130] 本開示において、粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径である。
- [0131] 粒子の含有量は、分散安定性の観点から、本開示の水性分散液の全質量に対して1～50質量%であり、2～45質量%が好ましく、3～40質量%がより好ましい。
- [0132] 本開示の水性分散液に含まれる粒子は、1種以上の含フッ素重合体を含む。
- [0133] 粒子が2種以上の含フッ素重合体を含む場合、粒子には、TFE単位、PAVE単位、及び化合物(1)単位を含む含フッ素重合体が含まれていればよく、TFE単位、PAVE単位、及び化合物(1)単位を含む含フッ素重合体に該当しない含フッ素重合体が含まれていてもよい。
- [0134] 粒子が2種以上の含フッ素重合体を含む場合、一の含フッ素重合体は、TFE単位、PAVE単位、及び化合物(1)単位の全てを含んでいなくてもよい。例えば、粒子には、TFE単位及びPAVE単位を含む含フッ素重合体と、TFE単位及び化合物(1)単位を含む含フッ素重合体と、が含まれていてもよい。
- [0135] TFE単位及び化合物(1)単位の合計含有量に対する化合物(1)単位の含有量は、耐熱性の観点から、0.2～7.0モル%が好ましく、0.5～6.0モル%がより好ましく、1.0～5.0モル%が更に好ましい。
- [0136] また、粒子が2種以上の含フッ素重合体を含む場合、粒子が熔融成形可能であれば、粒子に含まれる含フッ素重合体のうちいずれかの含フッ素重合体が熔融成形できなくてもよい。
- [0137] PAVE単位の含有量は、含フッ素重合体の全構成単位に対して、0.0

5～5.0モル%であり、0.1～4.0モル%が好ましく、0.1～3.0モル%がより好ましい。PAVE単位の含有量が0.05～5.0モル%であるため、耐熱性に優れる。

[0138] 粒子が2種以上の含フッ素重合体を含む場合、「含フッ素重合体の全構成単位」とは、2種以上の含フッ素重合体における全構成単位を意味する。

[0139] PAVE単位において、PAVEは、上記式(2)で表される単量体が好ましい。

[0140] 粒子における、第1パーフルオロ重合体の含有量は、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。

粒子における、第1パーフルオロ重合体の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0141] 粒子における、第2フルオロ重合体の含有量は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。

粒子における、第2フルオロ重合体の含有量は、99.99質量%以下が好ましく、99.9質量%以下がより好ましい。

[0142] 粒子における、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する、第1パーフルオロ重合体の含有量の割合は、耐熱性等の物性向上の観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。

粒子における、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する、第1パーフルオロ重合体の含有量の割合は、耐熱性等の物性向上の観点から10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0143] 中でも、耐熱性により優れる点から、PAVEは、PMVEが好ましい。

[0144] 粒子は、上記第1パーフルオロ重合体及び上記第2フルオロ重合体を含むことが好ましい。第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の詳細は、上記のとおりである。

[0145] <水性媒体>

本開示の水性分散液に含まれる水性媒体の具体例は、上述の第1パーフル

オロ重合体の製造に用いる水性媒体の具体例と同様である。

[0146] 水性媒体の含有量は、本開示の水性分散液の全質量に対して、50～99質量%が好ましく、60～99質量%がより好ましく、70～99質量%が更に好ましい。

[0147] <その他>

本開示の水性分散液は、含フッ素乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。含フッ素乳化剤の詳細は、上記のとおりである。

本開示の水性分散液は、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が、含フッ素重合体の含有量に対して100質量ppm以下であり、10質量ppm以下が好ましく、5質量ppm以下がより好ましく、1質量ppm以下がさらに好ましい。

含フッ素重合体の含有量に対する含フッ素乳化剤の含有量は、国際公開第2021/045227号の[0364]～[0369]段落に記載された、液体クロマトグラフィー質量分析法による含フッ素界面活性剤の含有量の測定方法と同様の方法で求められる。

[0148] 本開示の水性分散液の粘度は、加工性の観点から、0.8～2.0mPa・sが好ましく、1.0～1.5mPa・sがより好ましい。

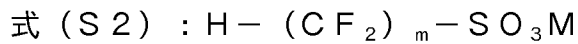
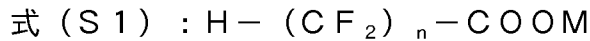
水性分散液の粘度は、B型粘度計を用いて、室温下(25℃)で回転数が30rpmの条件下で測定される値である。測定を3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

[0149] 本開示の水性分散液における、含フッ素重合体に対する下式(S1)で表される化合物の含有量は、水性分散液中の含フッ素重合体を安定させる観点から、含フッ素重合体に対して、1質量ppb以上が好ましく、10質量ppb以上がより好ましい。

本開示の水性分散液における、含フッ素重合体に対する下式(S1)で表される化合物の含有量は、物性低下の観点から、10000質量ppb以下が好ましく、1000質量ppb以下がより好ましく、300質量ppb以下がさらに好ましい。

[0150] 本開示の水性分散液における、含フッ素重合体に対する下式（S2）で表される化合物の含有量は、水性分散液中の含フッ素重合体を安定化させる観点から、含フッ素重合体に対して、0.1質量ppb以上が好ましく、1質量ppb以上がより好ましい。

本開示の水性分散液における、含フッ素重合体に対する下式（S2）で表される化合物の含有量は、物性低下の観点から、50質量ppb以下が好ましく、25質量ppb以下がより好ましい。



式（S1）及び式（S2）において、Mはそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、NH₄を表し、nは7～11を表し、mは8～12を表す。

[0151] 含フッ素重合体に対する、式（S1）で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0710]～[0720]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出できる。

[0152] 含フッ素重合体に対する、式（S2）で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0721]～[0732]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出できる。

[0153] 式（S1）で表される化合物及び式（S2）で表される化合物は、重合開始剤、連鎖移動剤及び含フッ素乳化剤の存在下で、上述の特定単量体（特に、TFE）を重合する際に生じ得る成分である。したがって、本開示の含フッ素重合体の製造方法において、含フッ素乳化剤を使用しない場合には、式（S1）で表される化合物及び式（S2）で表される化合物の発生量を抑制できるので、これらの化合物の含有量を上記の範囲内にすることが容易である。

[0154] <用途>

本開示の水性分散液は、上述したように、含フッ素乳化剤を必須としない

ため、溶媒置換により例えばN-メチルピロリドン、アセトン等の有機溶媒の分散液とすることも容易である。

例えば、本開示の水性分散液を有機溶媒と混合し、蒸発又は無水硫酸ナトリウム等を用いて脱水することにより、有機溶媒の分散液とすることができる。

[0155] 本開示の水性分散液は、含フッ素乳化剤を含まなくても含フッ素重合体が安定して分散する。そのため、コーティング用途、バインダー等に好適に使用できる。

[0156] また、本開示の水性分散液から粒子を凝集させることにより、粉末を得ることができる。

[0157] 凝集方法としては、凍結凝集、酸凝集、塩基凝集及び凝析剤を用いた凝集が挙げられるがこれに限られない。

凍結凝集の場合、凝集温度は $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ が好ましい。凝集時間は1時間以上が好ましく、2時間以上がより好ましい。

酸凝集の場合、酸を含む溶液を本開示の水性分散液に添加する方法が好ましい。添加する酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、シュウ酸、フッ化水素酸等が挙げられ、塩酸が好ましい。酸を含む溶液中の酸の濃度は0.1~50質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、1~10質量%が更に好ましい。

塩基凝集としては、塩基を含む溶液を本開示の水性分散液に添加する方法が好ましい。添加する塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム等が挙げられ、水酸化ナトリウムが好ましい。塩基を含む溶液中の塩基の濃度は0.1~50質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、1~10質量%が更に好ましい。

凝析剤による凝集としては、公知の凝析剤が使用できる。公知の凝析剤としては、アルミニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。具体的には、硫酸アルミニウム、一般式 $M'Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 〔式中、 M' はリチウム以外の一価カチオンである。〕で表されるミョウバン、硝

酸カルシウム、硫酸マグネシウムが挙げられ、ミョウバンが好ましく、Mがカリウムであるカリミョウバンがより好ましい。

凝集方法としては、凝集が特に進みやすいことから塩基凝集が好ましい。

[0158] [粒子]

本開示の粒子は、溶融成形可能な粒子であって、

粒子の平均粒子径が、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、

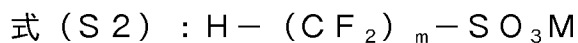
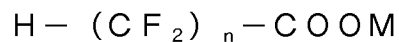
粒子が1種以上の含フッ素重合体を含み、

含フッ素重合体がTFE単位、PAVE単位、及び化合物(1)単位を含み、

PAVE単位の含有量が、含フッ素重合体の全構成単位に対して、0.05～5.0モル%であり、

含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して100質量ppm以下であり、

含フッ素重合体に対して、(S1)の含有量が1～10000質量ppbであり、(S2)の含有量が100質量ppb以下である。式(S1)：



式(S1)及び式(S2)において、Mはそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、 NH_4 を表し、nは7～11を表し、mは8～12を表す。

本開示の粒子は、例えば、本開示の含フッ素重合体の製造方法によって得ることができる。また、本開示の粒子は、本開示の水性分散液から粒子を凝集させることにより得てもよい。

[0159] <溶融成形可能な粒子>

本開示の粒子における、溶融成型可能な粒子の定義は、好適な態様及びその範囲も含めて、本開示の水性分散液におけるそれと同様である。

ただし、本開示の粒子において、粒子の平均粒子径は、粒子を走査電子顕微鏡によって撮影して、得られるSEM像から異なる5個の粒子の粒子径を求めて、これを算術平均した値を意味する。

[0160] <その他>

本開示の粒子は、含フッ素乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。含フッ素乳化剤の詳細は、上記のとおりである。

本開示の粒子は、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して100質量ppm以下であり、10質量ppm以下が好ましく、5質量ppm以下がより好ましく、1質量ppm以下がさらに好ましい。

含フッ素重合体の含有量に対する含フッ素乳化剤の含有量は、国際公開第2021/045227号の[0364]～[0369]段落に記載された、液体クロマトグラフィー質量分析法による含フッ素界面活性剤の含有量の測定方法と同様の方法で求められる。

[0161] 本開示の粒子は、含フッ素重合体に対して、式(S1)で表される化合物の含有量が1～10000質量ppbであり、式(S2)で表される化合物の含有量が100質量ppb以下である。

式(S1)で表される化合物及び式(S2)で表される化合物は、重合開始剤、連鎖移動剤及び乳化剤の存在下で、上述の特定単量体(特に、TFE)を重合する際に生じ得る成分である。したがって、本開示の含フッ素重合体の製造方法において、乳化剤を使用しない場合には、式(S1)で表される化合物及び式(S2)で表される化合物の発生量を抑制できるので、これらの化合物の含有量を上記の範囲内にすることが容易である。

[0162] 本開示の粒子における、含フッ素重合体に対する式(S1)で表される化合物の含有量は、加工性の観点から、含フッ素重合体に対して、10質量ppb以上が好ましい。

本開示の粒子における、含フッ素重合体に対する式(S1)で表される化合物の含有量は、耐熱性等の物性低下を抑制する観点から、1000質量ppb以下が好ましく、300質量ppb以下がより好ましい。

[0163] 本開示の粒子における、含フッ素重合体に対する式(S2)で表される化合物の含有量は、加工性の観点から、含フッ素重合体に対して、0.1質量

p p b以上が好ましく、1質量p p b以上がより好ましい。

本開示の粒子における、含フッ素重合体に対する式(S 2)で表される化合物の含有量は、耐熱性等の物性低下を抑制する観点から、50質量p p b以下が好ましく、25質量p p b以下がより好ましい。

[0164] 含フッ素重合体に対する、式(S 1)で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0710]～[0720]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、粉末を用いた方法によって算出できる。

[0165] 含フッ素重合体に対する、式(S 2)で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0721]～[0732]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、粉末を用いた方法によって算出できる。

[0166] 本開示の粒子は、さらにフッ素化処理を行って、式(S 1)で表される化合物の含有量を調節してもよい。フッ素化処理の方法としては、上述の方法が挙げられる。

本開示の粒子をフッ素化すれば、本開示の粒子における、式(S 1)で表される化合物の含有量を低下できる。

[0167] また、本開示の粒子の含フッ素重合体の主鎖炭素数 10^6 個あたりの官能基数の合計は100個未満であることが好ましく、50個以下がより好ましく、30個以下が更に好ましい。官能基数の下限は0個である。

官能基としては、上述のものが挙げられ、官能基数の測定方法も上述の通りである。

<用途>

本開示の粒子は、乳化剤を実質的に含まないため、例えばN-メチルピロリドン、アセトン等の有機溶媒の分散液とすることも容易である。

本開示の粒子は、粉体組成物として用いてもよい。

実施例

[0168] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1は実施例であり、例2及

び例3は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。なお、後述する表中における各成分の配合量は、質量基準を示す。

[0169] [測定及び評価方法]

各種測定方法及び評価方法は下記のとおりである。

[0170] <ガラス転移温度 (T_g)>

T_gは、日立ハイテック社製のNEXTA DSC600を用いて測定した。具体的には、アルミニウム製のサンプルパンに測定用のサンプルを5mg量り取り、窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で100℃までサンプルを昇温した。その後、10℃/分の速度で-60℃まで冷却した。所定の温度に到達したら100℃まで10℃/分で再度昇温した。この2回目の昇温操作で確認された変曲点からT_gを見積もった。

[0171] <液中の粒子の平均粒子径>

原料液を室温(25℃)で5分間脱気し、窒素を0.2MPaまで加圧した後、パージし、大気圧として、測定用のサンプルを得た。得られたサンプルの粒径をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(大塚電子株式会社、ELS Z)を用いて積算回数100回に設定し、測定を開始した。1~300nmの範囲で測定された粒子径からD50を算出し、これを原料液中の粒子の平均粒子径とした。

なお、原料液に対応する水性分散液中の粒子の平均粒子径を原料液と同様の方法で測定すると、原料液中の粒子の平均粒子径と同一であった。ここで、原料液に対応する水性分散液とは、後述の例1の場合、原料液T2に対応する水性分散液A1を意味する。

また、原料液に対応する水性分散液を用いて得られる各例の水性分散液中の粒子の平均粒子径(D50)については、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(大塚電子株式会社、ELS Z)を用いて測定した。ただし、測定対象とする粒子径の範囲については、原料液中の粒子の平均粒子径の測定方法とは異なり、限定しなかった。ここで、原料液に対応する水性分散液を用いて得られる各例の水性分散液とは、後述の例1の場合、水性分散液A1を

用いて得られる水性分散液1を意味する。

[0172] <乾燥後の粒子の平均粒子径>

各例において得られた第2含フッ素重合体を含む水性分散液を凝集し、濾別した後に乾燥して得られた粒子を、走査電子顕微鏡（例えば、日本電子社製、JSM-IT700HR InTouchScope）によって撮影した。得られたSEM像から測定される異なる5個の粒子の粒子径を求めて、これを算術平均した。

[0173] <重合体における各構成単位の割合>

重合体における各構成単位の割合は、 ^{19}F -NMR分析、赤外吸収スペクトル分析から求めた。

[0174] <含フッ素乳化剤の含有量>

含フッ素重合体の含有量に対する、含フッ素乳化剤の含有量は、国際公開第2021/045227号の[0364]～[0369]段落に記載された、液体クロマトグラフィー質量分析法による含フッ素界面活性剤の含有量の測定方法と同様の方法で求めた。

[0175] <式(S1)で表される化合物の含有量>

含フッ素重合体の含有量に対する、上記式(S1)で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0710]～[0720]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液又は粉体組成物を用いた方法によって算出した。なお、装置はAgilent 1260シリーズHPLC/6460Sを使用し、カラムはImtakt製cadenza CD-C18を使用した。

[0176] <式(S2)で表される化合物の含有量>

含フッ素重合体の含有量に対する、上記式(S2)で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0721]～[0732]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液又は粉体組成物を用いた方法によって算出した。なお、装置はAgilent 1260シリーズHPLC/6460Sを使用し、カラム

は I m t a k t 製 c a d e n z a C D - C 1 8 を使用した。

[0177] [原料液 T 1 の製造]

1. 3 L のステンレス製耐圧反応器に超純水 (7 1 7 g) 、 P M V E (5 0 g) 、 T F E (8 g) を仕込み、5 0 0 r p m で攪拌しながら 9 0 ° C に昇温した。次に、過硫酸アンモニウム水溶液 (3 . 6 質量%、5 m L) を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するため T F E を添加し、圧力を一定に保った。T F E を 1 g 圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を原料液 T 1 とした。

原料液 T 1 を凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体 1 A を N M R で分析した結果、T F E 単位 / P M V E 単位 = 5 2 / 4 8 (モル比) であり、T g は - 5 . 9 ° C であった。

[0178] [原料液 T 2 の製造]

上記原料液 T 1 (4 9 0 g) に D o w e x M o n o s p h e r e 6 5 0 C (D u P o n t 社製、カチオン交換樹脂、2 0 g) を加えた。攪拌を開始してから 6 0 分後、ろ過することで原料液とイオン交換樹脂を濾別した。濾別した原料液に対して P u r o l i t e A 3 0 0 (P u r o l i t e 社製、アニオン交換樹脂、2 0 g) を加えた。攪拌を開始してから 6 0 分後、ろ過することで原料液とイオン交換樹脂とを濾別して、原料液 T 2 を得た。

原料液 T 2 は、含フッ素重合体 1 A の粒子 (平均粒子径 5 2 n m) が水性媒体中に分散しており、含フッ素重合体 1 A の含有量は、原料液 T 2 の全質量に対して 0 . 4 質量% であった。

[0179] < 例 1 >

1. 0 L のステンレス製耐圧反応器に超純水 (1 4 9 g) 、原料液 T 2 (4 7 5 g) 、 t - B u O M e (0 . 5 g) を仕込み、水性分散液 A 1 を得た。水性分散液 A 1 の p H は 4 . 7 、粘度は 1 . 1 m P a · s 、チキソ比は 1 . 0 であった。水性分散液 A 1 に、 $C F_2 = C F - C F_2 - O - C_3 F_7$ (M 1 、 2 . 3 g) を添加し、2 6 0 r p m で攪拌しながら 6 3 ° C に昇温した。反応

器の圧力が1.3 MPa GになるまでTFEを圧入し、過硫酸アンモニウム（APS）水溶液（0.5質量%、5 mL）を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFEを添加し、圧力を一定に保った。TFEを5 g圧入するごとにM1を0.24 g添加した。TFEを170 g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は470分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液1とした。水性分散液1は、含フッ素重合体1Aを含む粒子（平均粒子径267 nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が21.0質量%、pHが2.0、粘度が1.4 mPa·sであった。得られた粒子は、TFE単位及びPMVE単位を含む第1パーフルオロ重合体と、TFE単位及びM1単位を含む第2フルオロ重合体と、を同一粒子内に含んでいた。原料液T2に含まれていた含フッ素重合体1Aの粒子の平均粒子径に対する、得られた粒子の平均粒子径の比は、5.1であった。水性分散液1は、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対する含フッ素乳化剤の含有量が25質量ppb未満であった。

得られた粒子を凝集し、乾燥して、粒子1（平均粒子径252 nm）を得た。粒子1について、NMRを用いて組成を算出した結果、TFE単位/M1単位/PMVE単位=98.5/1/0.5（モル比）であった。MFRは6.5 g/10分であった。

粒子は、TFE単位及びPMVE単位を含む第1パーフルオロ重合体と、TFE単位及びM1単位を含む第2フルオロ重合体とを同一粒子内に含んでおり、第1パーフルオロ重合体の含有割合は98.9質量%、第2フルオロ重合体の含有割合は1.1質量%であった。

粒子1は、含フッ素乳化剤の含有量が、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対して25質量ppb未満であった。

粒子1は、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の合計含有量に対して、上記式（S1）で表される化合物の含有量が190質量ppbで

あり、上記式 (S 2) で表される化合物の含有量が 25 質量 p p b 未満であった。

[0180] <例 2>

1. 0 L のステンレス製耐圧反応器に超純水 (624 g)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ (M1、2.3 g)、 $t\text{-BuOMe}$ (0.5 g) を仕込み、水性分散液 C を得た。水性分散液 C を 260 rpm で攪拌しながら 63°C に昇温した。反応器の圧力が 1.3 MPa G になるまで TFE を圧入し、APS 水溶液 (0.5 質量%、5 mL) を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するため TFE を添加し、圧力を一定に保った。TFE を 5 g 圧入するごとに M1 を 0.24 g 添加した。TFE を 50 g 圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は 300 分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出したが全て凝集しており、含フッ素重合体の粒子が水性媒体に分散した水性分散液を得ることができなかった。

[0181] <例 3>

1. 0 L のステンレス製耐圧反応器に超純水 (608 g)、含フッ素乳化剤 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ のアンモニウム塩、30 質量%、16 g)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ (M1、2.3 g)、 $t\text{-BuOMe}$ (0.5 g) を仕込み、水性分散液 D を得た。水性分散液 D を 260 rpm で攪拌しながら 63°C に昇温した。反応器の圧力が 1.3 MPa G になるまで TFE を圧入し、APS 水溶液 (0.5 質量%、5 mL) を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するため TFE を添加し、圧力を一定に保った。TFE を 5 g 圧入するごとに M1 を 0.24 g 添加した。TFE を 170 g 圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は 210 分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液 3 とした。水性分散液 3 は固形分濃度が 22.0 質量%であった。

得られた粒子を凝集し、乾燥して、粒子3を得た。粒子3について、NMRを用いて組成を算出した結果、TFE単位/M1単位=99/1（モル比）であった。MFRは1.5g/10分であった。

粒子3は、含フッ素乳化剤の含有量が、TFE単位及びM1単位を有する含フッ素重合体の含有量に対して2000質量ppbであった。

粒子3は、TFE単位及びM1単位を有する含フッ素重合体の含有量に対して、上記式（S1）で表される化合物の含有量が180質量ppbであり、上記式（S2）で表される化合物の含有量が25質量ppb未満であった。

[0182] [評価]

（フッ素化処理）

粒子1及び粒子3を真空振動反応装置に入れ、210℃に昇温した。真空引き後、窒素ガスで20体積%に希釈したフッ素ガスを導入した。2時間後、反応器内を窒素ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了した。フッ素化した粒子を分析し、末端官能基数を算出した。

[0183] （主鎖炭素数 10^6 個あたりの官能基数）

フッ素化した、粒子1及び粒子3を、それぞれ340℃でプレス成形することで厚さ200 μ mのフィルムを作製した。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置により16回スキャンし、分析して赤外吸収スペクトルを得た。フッ素化した、粒子1及び粒子3を、真空振動反応装置に入れ、210℃に昇温した。真空引き後、窒素ガスで20体積%に希釈したフッ素ガスを導入した。10時間後、反応器内を窒素ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了し、完全にフッ素化した、粒子1及び粒子3を得た。完全にフッ素化した、粒子1及び粒子3を、それぞれ340℃でプレス成形することで、厚さ200 μ mの完全フッ素化フィルムを作製した。完全フッ素化フィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置により16回スキャンし、分析してベーススペクトルを得た。

得られた赤外吸収スペクトルとベーススペクトルとの差スペクトルに現れ

る特定の官能基の吸収ピークから、下記式 (A) により、フッ素化した、粒子 1 及び粒子 3 の、主鎖炭素数 10^6 個あたりの官能基数 N を算出した。

$$N = I \times K / t \quad \dots (A)$$

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

[0184] 表 2 に、 $-CF_2H$ 等の特定官能基について、吸収周波数、モル吸光係数及び補正係数を示す。特定官能基のモル吸光係数は、低分子モデル化合物の FT-IR 測定データから決定される。

[0185] [表2]

官能基	吸収周波数 (cm^{-1})	モル吸光係数 ($l/cm/mol$)	補正係数	モデル化合物
$-COF$	1883	600	388	$C_7F_{15}COF$
$-COOH$ free	1815	530	439	$H(CF_2)_5COOH$
$-COOH$ bonded	1779	530	439	$H(CF_2)_5COOH$
$-COOCH_3$	1795	680	342	$C_7F_{15}COOCH_3$
$-CONH_2$	3438	508	460	$C_7H_{15}CONH_2$
$-CH_2OH, -OH$	3648	104	2236	$C_7H_{15}CH_2OH$
$-CF_2H$	3020	8.8	26485	$H(CF_2CF_2)_5CH_2OH$
$-CF=CF_2$	1795	635	356	$CF_2=CF_2$

[0186] なお、共重合体において、 $-CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2COF$ 、 $-CH_2COOH$ 、 $-CH_2COOCH_3$ および $-CH_2CONH_2$ の吸収周波数は、表中に示す $-CF_2H$ 、 $-COF$ 、 $-COOH$ (free および bonded)、 $-COOCH_3$ 並びに $-CONH_2$ のそれぞれの吸収周波数から、数十カイザー (cm^{-1}) 低くなる。

例えば、 $-COF$ の数は、 $-CF_2COF$ に起因する吸収周波数 $1883 cm^{-1}$ の吸収ピークから求めた官能基の数と、 $-CH_2COF$ に起因する吸収周波数 $1840 cm^{-1}$ の吸収ピークから求めた官能基の数との合計である。

[0187] (耐熱性)

フッ素化した粒子 1 及び粒子 3 を 2 g 測り取り、 $340^\circ C$ で 2 時間加熱し

た。加熱後のサンプルの発泡度合いを目視で観察した。

[0188] フッ素化した粒子1は、第1パーフルオロ重合体及び第2フルオロ重合体の主鎖炭素数 10^6 個あたりの官能基数が10個未満であった。

フッ素化した粒子3は、TFE単位及びM1単位を有する含フッ素重合体の主鎖炭素数 10^6 個あたりの官能基数が10個未満であった。

また、フッ素化した粒子はいずれも、加熱によって発泡せず、耐熱性に優れることが分かった。

[0189] 以上より、例1では、含フッ素乳化剤を使用せずに、例3と同等の耐熱性に優れる含フッ素共重合体を得られることが分かった。

例2では、含フッ素乳化剤を使用せずに、含フッ素重合体を得ることができなかった。

[0190] 本開示の組成物は、含フッ素乳化剤を使用せずに得られるものであり、含フッ素乳化剤の使用が制限される場合において、非常に有用である。

[0191] なお、2023年8月8日に出願された日本国特許出願2023-129557号、及び、2024年6月19日に出願された日本国特許出願2024-099100号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

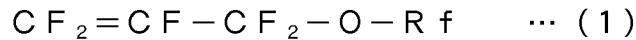
- [請求項1] ガラス転移温度が10℃以下である第1パーフルオロ重合体と、テトラフルオロエチレン及び下記式(1)で表される化合物に基づく構成単位を含み、前記第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体と、を含有し、
前記第1パーフルオロ重合体及び前記第2フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位の含有量が0.05～5.0モル%である、組成物。
$$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf} \quad \dots (1)$$

式(1)中、Rfは、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。
- [請求項2] 前記第1パーフルオロ重合体及び前記第2フルオロ重合体がいずれも官能基を含まないか、又は、前記第1パーフルオロ重合体及び前記第2フルオロ重合体の主鎖炭素数10⁶個あたりの官能基数の合計が100個未満である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記第1パーフルオロ重合体が、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位と、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位と、を含む、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記第1パーフルオロ重合体における、前記テトラフルオロエチレンに基づく構成単位と前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位の合計に対して、前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく構成単位が20～70モル%である、請求項3に記載の組成物。
- [請求項5] ガラス転移温度が10℃以下である第1パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Aを調製する工程と、
前記水性分散液A中において、テトラフルオロエチレン及び下記式

(1) で表される化合物を含む単量体を重合して、前記第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体を製造する工程と、を含み、

前記単量体の重合を開始する前において、前記第1パーフルオロ重合体の含有量が、前記水性分散液Aの全質量に対して0.01~4.0質量%であり、

前記単量体の重合を開始する前において、前記水性分散液Aが含フッ素乳化剤を含まないか、又は、前記含フッ素乳化剤の含有量が、前記水性分散液Aの全質量に対して、100質量ppm以下である、含フッ素重合体の製造方法。



式(1)中、Rfは、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

[請求項6] 前記単量体の使用量が、前記水性媒体の使用量100質量部に対して、1~50質量部である、請求項5に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項7] 前記水性分散液Aを調製する工程が、前記第1パーフルオロ重合体の粒子、及び、水性媒体を含む水性分散液Aを調整する工程であり、前記第2フルオロ重合体を製造する工程が、前記単量体を重合して、前記第1パーフルオロ重合体とは異なる第2フルオロ重合体を製造し、前記第1パーフルオロ重合体及び前記第2フルオロ重合体を含む粒子を製造する工程であり、

前記第1パーフルオロ重合体の粒子の平均粒子径に対する、前記第1パーフルオロ重合体及び前記第2フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径の比が、2以上である、請求項5又は6に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項8] 前記水性分散液Aの粘度が、2.0mPa·s以下である、請求項

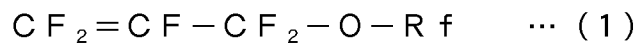
5又は6に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項9] 前記水性分散液Aのチキソ比が、0.9～1.2である、請求項5又は6に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項10] 重合開始剤の存在下で前記単量体を重合する、請求項5又は6に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項11] 前記第1パーフルオロ重合体及び前記第2フルオロ重合体に対してフッ素化処理を行う工程をさらに含む、請求項5又は6に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項12] 水性媒体と、溶融成形可能な粒子と、を含む水性分散液であって、前記粒子の平均粒子径が、1 μm以下であり、前記粒子が1種以上の含フッ素重合体を含み、前記含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンに基づく構成単位、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位、及び下記式（1）で表される化合物に基づく構成単位を含み、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が、前記含フッ素重合体の全構成単位に対して、0.05～5.0モル%であり、前記粒子の含有量が前記水性分散液の全質量に対して1～50質量%であり、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が前記含フッ素重合体の含有量に対して100質量ppm以下である、水性分散液。



式（1）中、Rfは、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロアルキル基における炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

[請求項13] 粘度が、0.8～2.0 mPa・sである、請求項12に記載の水性分散液。

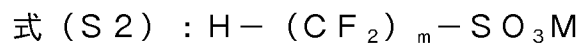
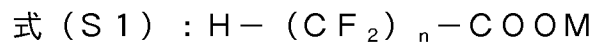
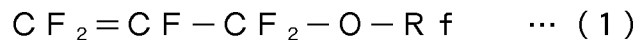
[請求項14]

溶融成形可能な粒子であって、
 前記粒子の平均粒子径が、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、
 前記粒子が1種以上の含フッ素重合体を含み、
 前記含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンに基づく構成単位、
 パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位、及び下
 記式（1）で表される化合物に基づく構成単位を含み、

前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の
 含有量が、前記含フッ素重合体の全構成単位に対して、 $0.05\sim 5$
 $.0$ モル%であり、

含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が前
 記含フッ素重合体の含有量に対して 100 質量ppm以下であり、

前記含フッ素重合体に対して、式（S1）に表される化合物の含有
 量が $1\sim 10000$ 質量ppbであり、式（S2）に表される化合物
 の含有量が 100 質量ppb以下である、粒子。



式（S1）及び式（S2）において、Mはそれぞれ独立に、水素原
 子、Na、K、又は、 NH_4 を表し、nは $7\sim 11$ を表し、mは $8\sim$
 12 を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/027600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 27/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 8/20</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/14</i> (2006.01)i; <i>C08L 29/10</i> (2006.01)i		
FI: C08L27/18; C08L29/10; C08F8/20; C08F214/26; C08F216/14; C08F216/12		
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) C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08F6/00-246/00; 301/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	JP 2021-514015 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 03 June 2021 (2021-06-03) entire text	1-14
A	JP 2018-510235 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 12 April 2018 (2018-04-12) entire text	1-14
A	JP 2004-244504 A (UNIMATEC CO., LTD.) 02 September 2004 (2004-09-02) entire text	1-14
A	JP 2003-145608 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 20 May 2003 (2003-05-20) entire text	1-14
A	JP 2002-194163 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 10 July 2002 (2002-07-10) entire text	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 02 October 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
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/JP2024/027600

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/170918 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 27 October 2016 (2016-10-27) entire text	1-14
A	WO 2019/004145 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 03 January 2019 (2019-01-03) entire text	1-14
A	WO 2019/225694 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 28 November 2019 (2019-11-28) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/027600

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-514015	A	03 June 2021	US 2021/0155790 A1 entire text	
				WO 2019/161153 A1	
				EP 3752567 A1	
				EP 3527634 A1	
				CN 111727227 A	

JP	2018-510235	A	12 April 2018	US 2018/0016375 A1 entire text	
				JP 2018-505283 A	
				JP 2019-85582 A	
				US 2018/0030183 A1	
				US 2018/0057625 A1	
				WO 2016/130904 A1	
				WO 2016/130900 A1	
				WO 2016/130894 A1	
				EP 3256499 A1	
				EP 3256500 A1	
				EP 3256502 A1	
				CN 107207671 A	
				CN 107223141 A	
				CN 107406550 A	

JP	2004-244504	A	02 September 2004	(Family: none)	

JP	2003-145608	A	20 May 2003	(Family: none)	

JP	2002-194163	A	10 July 2002	(Family: none)	

WO	2016/170918	A1	27 October 2016	US 2018/0037689 A1 entire text	
				EP 3287474 A1	

WO	2019/004145	A1	03 January 2019	US 2020/0123377 A1 entire text	
				EP 3623427 A1	
				CN 110799593 A	
				TW 201905081 A	

WO	2019/225694	A1	28 November 2019	US 2021/0206970 A1 entire text	
				EP 3789458 A1	
				CN 112189034 A	
				KR 10-2021-0010558 A	
				TW 202003699 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 27/18(2006.01)i; C08F 8/20(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08F 216/12(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i; C08L 29/10(2006.01)i FI: C08L27/18; C08L29/10; C08F8/20; C08F214/26; C08F216/14; C08F216/12		
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）） C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08F6/00-246/00; 301/00 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	JP 2021-514015 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 03.06.2021（2021-06-03） 全文	1-14
A	JP 2018-510235 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 12.04.2018（2018-04-12） 全文	1-14
A	JP 2004-244504 A（ユニマテック株式会社）02.09.2004（2004-09-02） 全文	1-14
A	JP 2003-145608 A（ダイキン工業株式会社）20.05.2003（2003-05-20） 全文	1-14
A	JP 2002-194163 A（ダイキン工業株式会社）10.07.2002（2002-07-10） 全文	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 02.10.2024	国際調査報告の発送日 15.10.2024	
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） 藤井 明子 4W 5813 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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	WO 2016/170918 A1 (旭硝子株式会社) 27.10.2016 (2016 - 10 - 27) 全文	1-14
A	WO 2019/004145 A1 (ダイキン工業株式会社) 03.01.2019 (2019 - 01 - 03) 全文	1-14
A	WO 2019/225694 A1 (ダイキン工業株式会社) 28.11.2019 (2019 - 11 - 28) 全文	1-14

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/JP2024/027600

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-514015 A	03.06.2021	US 2021/0155790 A1 全文	
		WO 2019/161153 A1	
		EP 3752567 A1	
		EP 3527634 A1	
		CN 111727227 A	
JP 2018-510235 A	12.04.2018	US 2018/0016375 A1 全文	
		JP 2018-505283 A	
		JP 2019-85582 A	
		US 2018/0030183 A1	
		US 2018/0057625 A1	
		WO 2016/130904 A1	
		WO 2016/130900 A1	
		WO 2016/130894 A1	
		EP 3256499 A1	
		EP 3256500 A1	
		EP 3256502 A1	
		CN 107207671 A	
		CN 107223141 A	
		CN 107406550 A	
JP 2004-244504 A	02.09.2004	(ファミリーなし)	
JP 2003-145608 A	20.05.2003	(ファミリーなし)	
JP 2002-194163 A	10.07.2002	(ファミリーなし)	
WO 2016/170918 A1	27.10.2016	US 2018/0037689 A1 全文	
		EP 3287474 A1	
WO 2019/004145 A1	03.01.2019	US 2020/0123377 A1 全文	
		EP 3623427 A1	
		CN 110799593 A	
		TW 201905081 A	
WO 2019/225694 A1	28.11.2019	US 2021/0206970 A1 全文	
		EP 3789458 A1	
		CN 112189034 A	
		KR 10-2021-0010558 A	
		TW 202003699 A	