(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
2023年9月28日(28.09.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/182229 A1

(51) 国際特許分類:
*C08F 2/44* (2006.01) *C08F 259/08* (2006.01)
*C08F 214/18* (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/010694

(22) 国際出願日： 2023年3月17日(17.03.2023)

(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 2022-047008 2022年3月23日(23.03.2022) JP

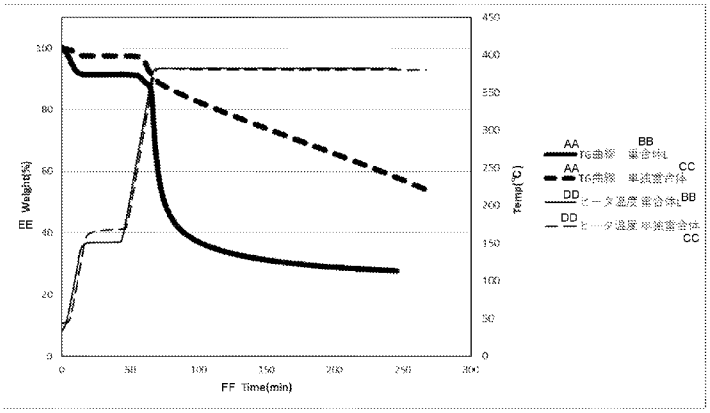
(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (**DAIKIN INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 湯浅 颯太(**YUASA, Sota**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 加藤 丈人(**KATO, Taketo**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 難波 義典(**NANBA, Yoshinori**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 森川 達也(**MORIKAWA, Tatsuya**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 竹村 光平(**TAKEMURA, Kouhei**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 入江 正樹

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER, AND COMPOSITION

(54) 発明の名称： フルオロポリマーの製造方法および組成物

[図1]




AA TG curve
BB Polymer L
CC Homopolymer
DD Heater temperature
EE Weight
FF Time (min)

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a fluoropolymer by polymerizing a fluoromonomer in an aqueous medium in the presence of a polymer (I), wherein the polymer (I) comprises a polymerization unit (I) based on a monomer (I) represented by general formula (I) and a polymerization unit (II) based on the monomer (II) represented by formula (II). General formula (I): $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$ Formula (II): CHF=CHF

(57) 要約：重合体（Ｉ）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法であって、重合体（Ｉ）が、一般式（ｉ）で表される単量体（ｉ）に基づく重合単位（Ｉ）、および、式（ＩＩ）で表される単量体（ＩＩ）に基づく重合単位（ＩＩ）を含有する製造方法を提供する。 $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$ （ｉ） CHF＝CHF （ＩＩ）



WO 2023/182229 A1

**(IRIE, Masaki)**; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

**(74)** 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 **(TOKOSHIE PATENT FIRM)**; 〒1600023 東京都新宿区西新宿７丁目２２番２７号 西新宿ＫＮビル 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)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： フルオロポリマーの製造方法および組成物

## 技術分野

[0001] 本開示は、フルオロポリマーの製造方法および組成物に関する。

## 背景技術

[0002] 特許文献１には、下記一般式（１）で表される単量体に基づく重合単位（１）を含む重合体（１）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーの重合を行うことによりフルオロポリマーを得る工程を含むフルオロポリマーの製造方法が記載されている。

$CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-A)$　　（１）

（式中、Ｘは、同一又は異なって、－Ｈ又は－Ｆであり、Ｙは－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Ｚは、同一又は異なって、－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又はフルオロアルキル基である。Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Ａは、－ＣＯＯＭ、－$SO_3$Ｍ又は－$OSO_3$Ｍ（Ｍは、－Ｈ、金属原子、－$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、Ｈ又は有機基である。但し、Ｘ、Ｙ及びＺの少なくとも１つはフッ素原子を含む。）

[0003] 特許文献２には、重合体（１）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法であって、重合体（１）が、一般式（１）で表される単量体（１）の重合体であって、かつ、単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）に対して、１．０質量％以下である製造方法が記載されている。

$CF_2=CF-R-CZ^1Z^2-A^0$　　（１）

（式中、Ｒは連結基であり、$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ独立して、Ｆまたは

$CF_3$であり、$A^0$はアニオン性基である。）

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１９／１６８１８３号

特許文献2：国際公開第２０２１／１００８３６号

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示では、高温で速やかに分解され、フルオロポリマー中に残留しにくい重合体を用いたフルオロポリマーの製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本開示によれば、重合体（Ｉ）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法であって、重合体（Ｉ）が、一般式（ｉ）で表される単量体（ｉ）に基づく重合単位（Ｉ）、および、式（ＩＩ）で表される単量体（ＩＩ）に基づく重合単位（ＩＩ）を含有する製造方法が提供される。

$$CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m \quad (i)$$

（式中、$X^1$および$X^3$は、それぞれ独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｈまたは$CF_3$であり；$X^2$は、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；$A^0$は、アニオン性基であり；Ｒは連結基であり；$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ独立して、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；ｍは１以上の整数である。）

$$CHF=CHF \quad (II)$$

[0007] 本開示の製造方法において、重合体（Ｉ）中の重合単位（Ｉ）の含有量が、重合体（Ｉ）を構成する全重合単位に対して、２０～９９モル％であり、重合単位（ＩＩ）の含有量が、重合体（Ｉ）を構成する全重合単位に対して、８０～１モル％であることが好ましい。

本開示の製造方法において、重合体（Ｉ）中の単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下であることが好ましい。

本開示の製造方法において、重合体（Ｉ）中の単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下であることが好ましい。

本開示の製造方法において、$A^0$が、$-SO_3M$または－ＣＯＯＭ（Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、Ｈまたは有機基である。）であることが好ましい。

本開示の製造方法において、重合体（Ｉ）の重量平均分子量（Ｍｗ）が、$1.0\times10^4$以上であることが好ましい。

本開示の製造方法において、重合体（Ｉ）のイオン交換容量が、０．８ｍｅｑ／ｇ以上であることが好ましい。

本開示の製造方法において、重合体（Ｉ）のイオン交換率（ＩＸＲ）が、４３以下であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーが、フッ素ゴムであることが好ましい。

[0008] また、本開示によれば、重合体（Ｉ）およびフルオロポリマーを含有する組成物であって、重合体（Ｉ）が、一般式（Ｉ）で表される単量体（Ｉ）に基づく重合単位（Ｉ）、および、一般式（ＩＩ）で表される単量体（ＩＩ）に基づく重合単位（ＩＩ）を含有する組成物が提供される。

$$CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m \qquad (I)$$

（式中、$X^1$および$X^3$は、それぞれ独立して、Ｆ、ＣＩ、Ｈまたは$CF_3$であり；$X^2$は、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；$A^0$は、アニオン性基であり；Ｒは連結基であり；$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ独立し

て、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；ｍは１以上の整数である。）

ＣＨＦ＝ＣＨＦ　　（ＩＩ）

[0009] 本開示の組成物において、前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

本開示の組成物において、前記フルオロポリマーが、フッ素ゴムであることが好ましい。

## 発明の効果

[0010] 本開示によれば、高温で速やかに分解され、フルオロポリマー中に残留しにくい重合体を用いたフルオロポリマーの製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、調製例１で実施したＴＧ－ＤＴＡ分析における時間に対するヒータの温度変化を表す曲線、および、ＴＧ－ＤＴＡ分析に得られたＴＧ曲線を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0012] 本開示を具体的に説明する前に、本開示で使用するいくつかの用語を定義または説明する。

[0013] 本開示において、フッ素樹脂とは、部分結晶性フルオロポリマーであり、フルオロプラスチックスである。フッ素樹脂は、融点を有し、熱可塑性を有するが、溶融加工性であっても、非溶融加工性であってもよい。

[0014] 本開示において、溶融加工性とは、押出機及び射出成形機等の従来の加工機器を用いて、ポリマーを溶融して加工することが可能であることを意味する。従って、溶融加工性のフッ素樹脂は、後述する測定方法により測定されるメルトフローレートが０．０１～５００ｇ／１０分であることが通常である。

[0015] 本開示において、フッ素ゴムとは、非晶質フルオロポリマーである。「非晶質」とは、フルオロポリマーの示差走査熱量測定〔ＤＳＣ〕（昇温速度１

０℃／分）あるいは示差熱分析〔ＤＴＡ〕（昇温速度１０℃／分）において現われた融解ピーク（ΔＨ）の大きさが４．５Ｊ／ｇ以下であることをいう。フッ素ゴムは、架橋することにより、エラストマー特性を示す。エラストマー特性とは、ポリマーを延伸することができ、ポリマーを延伸するのに必要とされる力がもはや適用されなくなったときに、その元の長さを保持できる特性を意味する。

[0016] 本開示において、部分フッ素化ゴムとは、フルオロモノマー単位を含み、全重合単位に対するパーフルオロモノマー単位の含有量が９０モル％未満のフルオロポリマーであって、２０℃以下のガラス転移温度を有し、４．５Ｊ／ｇ以下の融解ピーク（ΔＨ）の大きさを有するフルオロポリマーである。

[0017] 本開示において、パーフルオロゴム（パーフルオロエラストマー）とは、全重合単位に対するパーフルオロモノマー単位の含有量が９０モル％以上、好ましくは９１モル％以上のフルオロポリマーであって、２０℃以下のガラス転移温度を有し、４．５Ｊ／ｇ以下の融解ピーク（ΔＨ）の大きさを有するフルオロポリマーであり、更に、フルオロポリマーに含まれるフッ素原子の濃度が７１質量％以上、好ましくは７１．５質量％以上であるポリマーである。本開示において、フルオロポリマーに含まれるフッ素原子の濃度は、フルオロポリマーを構成する各モノマーの種類と含有量より、フルオロポリマーに含まれるフッ素原子の濃度（質量％）を計算により求めるものである。

[0018] 本開示において、パーフルオロモノマーとは、分子中に炭素原子－水素原子結合を含まないモノマーである。上記パーフルオロモノマーは、炭素原子及びフッ素原子の他、炭素原子に結合しているフッ素原子のいくつかが塩素原子で置換されたモノマーであってもよく、炭素原子の他、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、硼素原子又は珪素原子を有するものであってもよい。上記パーフルオロモノマーとしては、全ての水素原子がフッ素原子に置換されたモノマーであることが好ましい。上記パーフルオロモノマーには、架橋部位を与えるモノマーは含まれない。

[0019] 架橋部位を与えるモノマーとは、硬化剤により架橋を形成するための架橋部位をフルオロポリマーに与える架橋性基を有するモノマー（キュアサイトモノマー）である。

[0020] 本開示において、ポリテトラフルオロエチレン〔ＰＴＦＥ〕は、全重合単位に対するテトラフルオロエチレン単位の含有量が９９モル％以上であるフルオロポリマーであることが好ましい。

[0021] 本開示において、フッ素樹脂（但し、ポリテトラフルオロエチレンを除く）及びフッ素ゴムは、いずれも、全重合単位に対するテトラフルオロエチレンの含有量が９９モル％未満であるフルオロポリマーであることが好ましい。

[0022] 本開示において、フルオロポリマーを構成する各モノマーの含有量は、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0023] 本開示において、「有機基」は、１個以上の炭素原子を含有する基、または有機化合物から１個の水素原子を除去して形成される基を意味する。

当該「有機基」の例は、

１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、

１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、

１個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、

シアノ基、

ホルミル基、

ＲａＯ－、

ＲａＣＯ－、

$RaSO_2$－、

ＲａＣＯＯ－、

ＲａＮＲａＣＯ－、

ＲａＣＯＮＲａ－、

ＲａＯＣＯ－、

$RaOSO_2$－、および、

$RaNRbSO_2$－

（これらの式中、Ｒａは、独立して、

１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、

１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、または、

１個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、

Ｒｂは、独立して、Ｈまたは１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基である）

を包含する。

上記有機基としては、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

[0024] また、本開示において、「置換基」は、置換可能な基を意味する。当該「置換基」の例は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ環オキシ

基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、芳香族スルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、芳香族オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、芳香族スルフィニル基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、芳香族オキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、および、ジ芳香族オキシホスフィニル基を包含する。

[0025] 上記脂肪族基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記脂肪族基としては、総炭素原子数１～８、好ましくは１～４のアルキル基、たとえば、メチル基、エチル基、ビニル基、シクロヘキシル基、カルバモイルメチル基などが挙げられる。

[0026] 上記芳香族基は、たとえば、ニトロ基、ハロゲン原子、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記芳香族基としては、炭素数６～１２、好ましくは総炭素原子数６～１０のアリール基、たとえば、フェニル基、４－ニトロフェニル基、４－アセチルアミノフェニル基、４－メタンスルホニルフェニル基などが挙げられる。

[0027] 上記ヘテロ環基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族

アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記ヘテロ環基としては、総炭素原子数２～１２、好ましくは２～１０の５～６員ヘテロ環、たとえば２－テトラヒドロフリル基、２－ピリミジル基などが挙げられる。

[0028] 上記アシル基は、脂肪族カルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、芳香族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記アシル基としては、総炭素原子数２～８、好ましくは２～４のアシル基、たとえばアセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、３－ピリジンカルボニル基などが挙げられる。

[0029] 上記アシルアミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよく、たとえば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、２－ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基などを有していてもよい。上記アシルアミノ基としては、総炭素原子数２～１２、好ましくは２～８のアシルアミノ基、総炭素原子数２～８のアルキルカルボニルアミノ基、たとえばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、２－ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基などが挙げられる。

[0030] 上記脂肪族オキシカルボニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記脂肪族オキシカルボニル基としては、総炭素原子数２～８、好ましくは２～４のアルコキシカルボニル基、たとえばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、（ｔ）－ブトキシカルボニル基などが挙げられる。

[0031] 上記カルバモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよい。上記カルバモイル基としては、無置換のカルバモイル基、総炭素数２～９のアルキルカルバモイル基、好ましくは無置換のカルバモイル基、

総炭素原子数２～５のアルキルカルバモイル基、たとえばＮ－メチルカルバモイル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル基、Ｎ－フェニルカルバモイル基などが挙げられる。

[0032] 上記脂肪族スルホニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、芳香族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記脂肪族スルホニル基としては、総炭素原子数１～６、好ましくは総炭素原子数１～４のアルキルスルホニル基、たとえばメタンスルホニル基などが挙げられる。

[0033] 上記芳香族スルホニル基は、ヒドロキシ基、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記芳香族スルホニル基としては、総炭素原子数６～１０のアリールスルホニル基、たとえばベンゼンスルホニル基などが挙げられる。

[0034] 上記アミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよい。

[0035] 上記アシルアミノ基は、たとえば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、２－ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基などを有していてもよい。上記アシルアミノ基としては、総炭素原子数２～１２、好ましくは総炭素原子数２～８のアシルアミノ基、より好ましくは総炭素原子数２～８のアルキルカルボニルアミノ基、たとえばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、２－ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基などが挙げられる。

[0036] 上記脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基は、たとえば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、２－ピリジンスルホンアミド基などであってもよい。

[0037] 上記スルファモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよい。上記スルファモイル基としては、スルファモイル基、総炭素原

子数１～９のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数２～１０のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数７～１３のアリールスルファモイル基、総炭素原子数２～１２のヘテロ環スルファモイル基、より好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数１～７のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数３～６のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数６～１１のアリールスルファモイル基、総炭素原子数２～１０のヘテロ環スルファモイル基、たとえば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、４－ピリジンスルファモイル基などが挙げられる。

[0038] 上記脂肪族オキシ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、メトキシ基、エトキシ基、ｉ－プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基などを有していてもよい。上記脂肪族オキシ基としては、総炭素原子数１～８、好ましくは１～６のアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、ｉ－プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基などが挙げられる。

[0039] 上記芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基は、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、該アリール基と縮環したヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、好ましくは総炭素原子数１～４の脂肪族基、総炭素原子数１～４の脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、総炭素原子数１～４のカルバモイル基、ニトロ基、総炭素原子数２～４の脂肪族オキシカルボニル基を有していてもよい。

[0040] 上記脂肪族チオ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、総炭素原子数１～８、より好ましくは総炭素原子数１～６のアルキルチオ基、たとえばメチルチオ基、エチルチオ基、カルバモイルメチルチオ基、ｔ－ブチルチオ基などが挙げられる。

[0041] 上記カルバモイルアミノ基は、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基などを有していてもよい。上記カルバモイルアミノ基としては、カルバモイルアミノ基、総炭素原子数２～９のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数

３～１０のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数７～１３のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数３～１２のヘテロ環カルバモイルアミノ基、好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数２～７のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数３～６のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数７～１１のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数３～１０のヘテロ環カルバモイルアミノ基、たとえば、カルバモイルアミノ基、メチルカルバモイルアミノ基、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイルアミノ基、フェニルカルバモイルアミノ基、４－ピリジンカルバモイルアミノ基などが挙げられる。

[0042] 本開示において、端点によって表わされる範囲には、その範囲内に含まれるすべての数値が含まれる（たとえば、１～１０には、１．４、１．９、２．３３、５．７５、９．９８などが含まれる）。

[0043] 本開示において、「少なくとも１」の記載には、１以上の全ての数値が含まれる（たとえば、少なくとも２、少なくとも４、少なくとも６、少なくとも８、少なくとも１０、少なくとも２５、少なくとも５０、少なくとも１００など）。

[0044] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0045] 本開示の製造方法は、重合体（Ｉ）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法である。

[0046] ＜重合体（Ｉ）＞

重合体（Ｉ）は、一般式（ｉ）で表される単量体（ｉ）に基づく重合単位（Ｉ）、および、式（ＩＩ）で表される単量体（ＩＩ）に基づく重合単位（ＩＩ）を含有する重合体である。

[0047] 重合体（Ｉ）は、驚くべきことに、分解温度以上に加熱されると速やかに分解される性質を有していることが明らかになった。本開示の製造方法は、重合体（Ｉ）の存在下にフルオロモノマーを重合するものであることから、

得られるフルオロポリマー中に重合体（Ｉ）が残留するのであるが、得られたフルオロポリマーを加熱することにより、フルオロポリマー中の重合体（Ｉ）が速やかに分解され、高純度のフルオロポリマーを得ることができる。すなわち、本開示の製造方法によれば、極めて容易に高純度のフルオロポリマーを製造することができる。

[0048] 重合体（Ｉ）は、重合単位（Ｉ）および重合単位（ＩＩ）を含有する。

[0049] 重合単位（Ｉ）は、一般式（Ｉ）で表される単量体（Ｉ）に基づく重合単位である。

$$CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m \qquad (I)$$

（式中、$X^1$および$X^3$は、それぞれ独立して、Ｆ、ＣＩ、ＨまたはＣＦ$_3$であり；$X^2$は、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；$A^0$は、アニオン性基であり；Ｒは連結基であり；$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ独立して、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；ｍは１以上の整数である。）

[0050] また、重合単位（ＩＩ）は、式（ＩＩ）で表される単量体（ＩＩ）に基づく重合単位である。

$$CHF=CHF \qquad (II)$$

[0051] 本開示において、アニオン性基には、サルフェート基、カルボキシレート基などのアニオン性基に加えて、－ＣＯＯＨのような酸基、－ＣＯＯＮＨ$_4$のような酸塩基などのアニオン性基を与える官能基が含まれる。アニオン性基としては、サルフェート基、カルボキシレート基、ホスフェート基、ホスホネート基、スルホネート基、または、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＭ（式中、Ｍは、－Ｈ、金属原子、－ＮＲ$^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、Ｒ$^7$は、Ｈまたは有機基である。）が好ましい。

[0052] 重合体（Ｉ）は、一般式（Ｉ）で表される単量体（Ｉ）として、１種または２種以上の単量体を含有することができる。

[0053] Ｒは、連結基である。本開示において「連結基」は、（ｍ＋１）価連結基

であり、ｍが１の場合は二価連結基である。連結基は、単結合であってもよく、少なくとも１個の炭素原子を含むことが好ましく、炭素原子の数は、２以上であってよく、４以上であってよく、８以上であってよく、１０以上であってよく、２０以上であってもよい。上限は限定されないが、たとえば、１００以下であってよく、５０以下であってよい。

[0054] 連結基は、鎖状または分岐鎖状、環状または非環状構造、飽和または不飽和、置換または非置換であってよく、所望により硫黄、酸素、および窒素からなる群から選択される１つ以上のヘテロ原子を含み、所望によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素およびカルバメートからなる群から選択される１つ以上の官能基を含んでよい。上記連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄または窒素等のカテナリーヘテロ原子であってもよい。

[0055] ｍは１以上の整数であり、好ましくは１または２であり、より好ましくは１である。ｍが２以上の整数である場合、$Z^1$、$Z^2$および$A^0$は、同一であっても、異なっていてもよい。

次に、一般式（Ｉ）においてｍが１である場合の好適な構成について説明する。

[0056] Ｒは、たとえば、酸素、硫黄、窒素等のカテナリーヘテロ原子、または、２価の有機基であることが好ましい。

[0057] Ｒが２価の有機基である場合、炭素原子に結合する水素原子は、フッ素以外のハロゲン、たとえば塩素等で置き換えられてもよく、二重結合を含んでも含まなくてもよい。また、Ｒは、鎖状および分岐鎖状のいずれでもよく、環状および非環状のいずれでもよい。また、Ｒは、官能基（たとえば、エステル、エーテル、ケトン（ケト基）、アミン、ハロゲン化物等）を含んでもよい。

[0058] Ｒはまた、非フッ素の２価の有機基であってもよいし、部分フッ素化または過フッ素化された２価の有機基であってもよい。

[0059] Ｒとしては、たとえば、炭素原子にフッ素原子が結合していない炭化水素

基、炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭化水素基、または、炭素原子に結合する水素原子の全てがフッ素原子で置換された炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

[0060] Ｒは、エーテル結合またはケト基を含んでいてもよい炭素数１～１００の炭化水素基であることが好ましく、該炭化水素基は、炭素原子に結合する水素原子の一部または全部がフッ素に置換されていてもよい。

[0061] Ｒとして好ましくは、－（ＣＨ$_2$）$_a$－、－（ＣＦ$_2$）$_a$－、－（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ－、－Ｏ－（ＣＦ$_2$）$_a$－、－（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ－（ＣＦ$_2$）$_b$－、－Ｏ（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ－（ＣＦ$_2$）$_b$－、－（ＣＦ$_2$）$_a$－［Ｏ－（ＣＦ$_2$）$_b$］$_c$－、－Ｏ（ＣＦ$_2$）$_a$－［Ｏ－（ＣＦ$_2$）$_b$］$_c$－、－［（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ］$_b$－［（ＣＦ$_2$）$_c$－Ｏ］$_d$－、－Ｏ［（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ］$_b$－、－Ｏ［（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ］$_b$－［（ＣＦ$_2$）$_c$－Ｏ］$_d$－、－Ｏ－［ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）Ｏ］$_a$－（ＣＦ$_2$）$_b$－、－Ｏ－（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ－［ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$Ｏ］$_b$－Ｏ－、－Ｏ－［ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）Ｏ］$_a$－（ＣＦ$_2$）$_b$－Ｏ－、－Ｏ－［ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）Ｏ］$_a$－（ＣＦ$_2$）$_b$－Ｏ－［ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$Ｏ］$_c$－Ｏ－、－［ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）Ｏ］$_a$－、－［ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$Ｏ］$_a$－、－（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ－［ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$Ｏ］$_a$－、－（ＣＦ$_2$）$_a$－Ｏ－［ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$Ｏ］$_a$－（ＣＦ$_2$）$_b$－、－［ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）］$_a$－ＣＯ－（ＣＦ$_2$）$_b$－、および、これらの組み合わせから選択される少なくとも１種である。

式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは独立して少なくとも１以上である。ａ、ｂ、ｃおよびｄは独立して、２以上であってよく、３以上であってよく、４以上であってよく、１０以上であってよく、２０以上であってよい。ａ、ｂ、ｃおよびｄの上限は、たとえば、１００である。

[0062] Ｒとしてより好ましくは、－Ｏ－ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－Ｏ－、および、

－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－ＣＦ$_2$－から選択される少なくとも１種である。

[0063] Ｒとしては、一般式（ｒ１）：

－ＣＦ$_2$－Ｏ－（ＣＸ$^6_2$）$_e$－｛Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）｝$_f$－（Ｏ）$_g$－　（ｒ１）

（式中、Ｘ$^6$はそれぞれ独立してＨ、ＦまたはＣＦ$_3$であり、ｅは０～３の整数であり、ｆは０～３の整数であり、ｇは０または１である）で表される２価の基が好ましく、一般式（ｒ２）：

－ＣＦ$_2$－Ｏ－（ＣＸ$^7_2$）$_e$－（Ｏ）$_g$－　（ｒ２）

（式中、Ｘ$^7$はそれぞれ独立してＨ、ＦまたはＣＦ$_3$であり、ｅは０～３の整数であり、ｇは０または１である）で表される２価の基がより好ましい。

[0064] Ｒとして好適な具体的としては、－ＣＦ$_2$－Ｏ－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$－等が挙げられる。なかでも、Ｒは、酸素原子を含んでもよい、パーフルオロアルキレン基が好ましく、具体的には、－ＣＦ$_2$－Ｏ－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－、または、－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ－が好ましい。

[0065] 一般式（Ｉ）の－Ｒ－ＣＺ$^1$Ｚ$^2$－としては、一般式（ｓ１）：

－ＣＦ$_2$－Ｏ－（ＣＸ$^6_2$）$_e$－｛Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）｝$_f$－（Ｏ）$_g$－Ｃ

$Z^1Z^2-$ （ｓ１）

（式中、$X^6$はそれぞれ独立してＨ、ＦまたはＣＦ$_3$であり、ｅは０～３の整数であり、ｆは０～３の整数であり、ｇは０または１であり、$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ独立して、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基である）で表されるものが好ましく、式（ｓ１）において、$Z^1$および$Z^2$は、ＦまたはＣＦ$_3$がより好ましく、一方がＦで他方がＣＦ$_3$であることがさらに好ましい。

[0066] また、一般式（Ｉ）において、－Ｒ－ＣＺ$^1$Ｚ$^2$－としては、一般式（ｓ２）：

$-CF_2-O-(CX^7_2)_e-(O)_g-CZ^1Z^2-$ （ｓ２）

（式中、$X^7$はそれぞれ独立してＨ、ＦまたはＣＦ$_3$であり、ｅは０～３の整数であり、ｇは０または１であり、$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ独立して、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基である）で表されるものが好ましく、式（ｓ２）において、$Z^1$および$Z^2$は、ＦまたはＣＦ$_3$がより好ましく、一方がＦで他方がＣＦ$_3$であることがさらに好ましい。

[0067] 一般式（Ｉ）の－Ｒ－ＣＺ$^1$Ｚ$^2$－としては、$-CF_2-O-CF_2-$、$-O-CF_2CF_2-$、$-O-CF_2CF_2CF_2-$、$-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2-$、$-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-$、$-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)-$、$-CF_2-O-C(CF_3)_2-$、$-CF_2-O-CF_2-CF_2-$、$-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-$、$-CF_2-O-CF_2-C(CF_3)_2-$、$-CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-$、$-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$、$-CF_2-O-CF_2CF_2-C(CF_3)_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-C(CF_3)_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-$、$-CF_2-O-CF($C

$F_3$）$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－、または、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－O－C（$CF_3$）$_2$－が好ましく、－O－$CF_2CF_2$－、－O－$CF_2CF_2CF_2$－、－O－$CF_2CF_2CF_2CF_2$－、－O－$CF_2$CF（$CF_3$）－O－$CF_2$－、－O－$CF_2$CF（$CF_3$）－O－$CF_2CF_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－$CF_2$－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－$CF_2CF_2$－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－CF（$CF_3$）－、または、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－がより好ましく、－O－$CF_2CF_2$－、－O－$CF_2$CF（$CF_3$）－O－$CF_2CF_2$－が更に好ましい。

[0068] アニオン性基（$A^0$）は、－$SO_2M$、－$SO_3M$、－$OSO_3M$、－COOM、－$SO_2NR'CH_2COOM$、－$CH_2OP$（O）（OM）$_2$、［－$CH_2O$］$_2$P（O）（OM）、－$CH_2CH_2OP$（O）（OM）$_2$、［－$CH_2CH_2O$］$_2$P（O）（OM）、－$CH_2CH_2OSO_3M$、－P（O）（OM）$_2$、－$SO_2NR'CH_2CH_2OP$（O）（OM）$_2$、［－$SO_2NR'CH_2CH_2O$］$_2$P（O）（OM）、－$CH_2OSO_3M$、－$SO_2NR'CH_2CH_2OSO_3M$、または、－C（$CF_3$）$_2$OMであってよい。なかでも、－$SO_3M$、－$OSO_3M$、－COOM、－P（O）（OM）$_2$または－C（$CF_3$）$_2$OMが好ましく、－COOM、－$SO_3M$、－$OSO_3M$、－P（O）（OM）$_2$または－C（$CF_3$）$_2$OMがより好ましく、－$SO_3M$、－COOMまたは－P（O）（OM）$_2$がさらに好ましく、－$SO_3M$または－COOMが特に好ましい。

[0069] Mは、H、金属原子、$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、Hまたは有機基である。

[0070] 金属原子としては、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、Ｎａ、ＫまたはＬｉが好ましい。

[0071] Mとしては、－H、金属原子または$NR^7_4$が好ましく、－H、アルカリ金

属（１族）、アルカリ土類金属（２族）または$NR^7_4$がより好ましく、－Ｈ、－Ｎａ、－Ｋ、－ＬｉまたはＮＨ$_4$が更に好ましく、－Ｈ、－Ｎａ、－ＫまたはＮＨ$_4$が更により好ましく、－Ｈ、－ＮａまたはＮＨ$_4$が特に好ましい。

[0072] 重合体（Ｉ）において、各重合単位（Ｉ）で異なるアニオン性基を有してもよいし、同じアニオン性基を有してもよい。

[0073] 単量体（Ｉ）は、一般式（Ｉａ）で示される単量体であることも好ましい。

重合体（Ｉ）は、一般式（Ｉａ）で示される単量体に基づく重合単位（Ｉａ）を含む重合体であることも好ましい。

$$CF_2=CF-O-Rf^0-A^0 \qquad (Ia)$$

（式中、Ａ$^0$はアニオン性基であり、Ｒｆ$^0$は、過フッ素化されており、鎖状または分岐鎖状、環状または非環状構造、飽和または不飽和、置換または非置換であってもよく、硫黄、酸素、および窒素からなる群から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意追加的に含有する過フッ素化二価連結基である。）

[0074] 単量体（Ｉ）は、一般式（Ｉｂ）で示される単量体であることも好ましい。

重合体（Ｉ）は、一般式（Ｉｂ）で示される単量体に基づく重合単位（Ｉｂ）を含む重合体であることも好ましい。

$$CH_2=CH-O-Rf^0-A^0 \qquad (Ib)$$

（式中、Ａ$^0$はアニオン性基であり、Ｒｆ$^0$は式Ｉａで定義される過フッ素化二価連結基である。）

[0075] 一般式（Ｉ）において、Ａ$^0$はサルフェート基であることが好ましい形態の一つである。Ａ$^0$は、たとえば、$-CH_2OSO_3M$、$-CH_2CH_2OSO_3M$、または、$-SO_2NR'CH_2CH_2OSO_3M$であり、式中、Ｒ’はＨ、または炭素数１～４のアルキル基であり、Ｍは上記と同じである。

[0076] Ａ$^0$がサルフェート基である場合、一般式（Ｉ）で表される単量体としては、たとえば、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF($

O（$CF_2$）$_4CH_2OSO_3M$）、$CF_2=CF$（$OCF_2CF$（$CF_3$）$CH_2OSO_3M$）、$CF_2=CF$（$OCF_2CF$（$CF_3$）$OCF_2CF_2CH_2OSO_3M$）、$CH_2=CH$（O（$CF_2$）$_4CH_2OSO_3M$）、$CF_2=CF$（O$CF_2CF_2SO_2N$（$CH_3$）$CH_2CH_2OSO_3M$）、$CH_2=CH$（O$CF_2CF_2CH_2OSO_3M$）、$CF_2=CF$（$OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N$（$CH_3$）$CH_2CH_2OSO_3M$）、$CH_2=CH$（$OCF_2CF_2CF_2CH_2OSO_3M$）等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0077] 一般式（Ｉ）において、$A^0$はスルホネート基であることも好ましい形態の一つである。$A^0$としてはたとえば、$-SO_3M$であり、式中、Mは上記と同じである。

[0078] $A^0$がスルホネート基である場合、一般式（Ｉ）で表される単量体としては、$CF_2=CF$（$OCF_2CF_2SO_3M$）、$CF_2=CF$（O（$CF_2$）$_3SO_3M$）、$CF_2=CF$（O（$CF_2$）$_4SO_3M$）、$CF_2=CF$（$OCF_2CF$（$CF_3$）$SO_3M$）、$CF_2=CF$（$OCF_2CF$（$CF_3$）$OCF_2CF_2SO_3M$）、$CH_2=CH$（$OCF_2CF_2SO_3M$）、$CF_2=CF$（$OCF_2CF$（$CF_3$）$OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M$）、$CH_2=CH$（O（$CF_2$）$_4SO_3M$）、$CH_2=CH$（O（$CF_2$）$_3SO_3M$）等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0079] 一般式（Ｉ）において、$A^0$はカルボキシレート基であることも好ましい形態の一つである。$A^0$としては、たとえばCOOMまたは$SO_2NR'CH_2COOM$であり、式中、R’はＨまたは炭素数１～４のアルキル基であり、Mは上記と同じである。$A^0$がカルボキシレート基である場合、一般式（Ｉ）で表される単量体としては、$CF_2=CF$（$OCF_2CF_2COOM$）、$CF_2=CF$（O（$CF_2$）$_3COOM$）、$CF_2=CF$（O（$CF_2$）$_4COOM$）、$CF_2=CF$（O（$CF_2$）$_5COOM$）、$CF_2=CF$（$OCF_2CF$（$CF_3$）COOM）、$CF_2=CF$（$OCF_2CF$（$CF_3$）O（$CF_2$）$_n$COOM）（ｎは１より大きい）、$CH_2=CH$（$OCF_2CF_2COOM$）、$CH_2=CH$（O（$CF_2$）$_4COOM$）、$CH_2=CH$（O（$CF_2$）$_3COOM$）、$CF_2$

＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＯＯＭ）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（Ｏ（ＣＦ$_2$）$_4$ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＯＯＭ）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＯＯＭ）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＯＯＭ）、ＣＨ$_2$＝ＣＨ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＯＯＭ）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＯＯＭ）、ＣＨ$_2$＝ＣＨ（Ｏ（ＣＦ$_2$）$_4$ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＯＯＭ）、ＣＨ$_2$＝ＣＨ（Ｏ（ＣＦ$_2$）$_3$ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＯＯＭ）等が挙げられる。上記式中、Ｒ’はＨまたは炭素数１～４のアルキル基であり、Ｍは上記と同じである。

[0080] 一般式（Ｉ）において、Ａ$^0$はホスフェート基であることも好ましい形態の一つである。Ａ$^0$としては、たとえば、－ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$、［－ＣＨ$_2$Ｏ］$_2$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$、［－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ］$_2$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）、［－ＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ］$_2$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）またはＳＯ$_2$ＮＲ’ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$であり、式中、Ｒ’は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｍは上記と同じである。

[0081] Ａ$^0$がホスフェートである場合、一般式（Ｉ）で表される単量体としては、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（Ｏ（ＣＦ$_2$）$_4$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＨ$_2$＝ＣＨ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＨ$_2$＝ＣＨ（Ｏ（ＣＦ$_2$）$_4$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＨ$_2$＝ＣＨ（Ｏ（ＣＦ$_2$）$_3$ＣＨ$_2$ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）等が挙げられる。上記式中、Ｍは上記と同じである。

[0082] 一般式（Ｉ）において、Ａ$^0$はホスホネート基であることも好ましい形態の一つである。Ａ$^0$がホスホネート基である場合、一般式（Ｉ）で表される単量体としては、ＣＦ$_2$＝ＣＦ（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、ＣＦ$_2$＝ＣＦ

（O（$CF_2$）$_4$P（O）（OM）$_2$）、$CF_2$＝CF（O$CF_2$CF（$CF_3$）P（O）（OM）$_2$）、$CF_2$＝CF（O$CF_2$CF（$CF_3$）O$CF_2CF_2$P（O）（OM）$_2$）、$CH_2$＝CH（O$CF_2CF_2$P（O）（OM）$_2$）、$CH_2$＝CH（O（$CF_2$）$_4$P（O）（OM）$_2$）、$CH_2$＝CH（O（$CF_2$）$_3$P（O）（OM）$_2$）が挙げられ、式中、Mは上記と同じである。

[0083] 単量体（I）は、一般式（1）で表される単量体（1）であることが好ましい。

重合体（I）は、重合単位（I）として、一般式（1）で表される単量体（1）に基づく重合単位（1）を含む重合体（1）であることが好ましい。

$CX_2$＝CY（－$CZ_2$－O－Rf－A）　（1）

（式中、Xは、同一または異なって、HまたはFであり、YはH、F、アルキル基または含フッ素アルキル基であり、Zは、同一または異なって、H、F、アルキル基またはフルオロアルキル基である。Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、－COOM、－$SO_3$M、－O$SO_3$Mまたは－C（$CF_3$）$_2$OM（Mは、H、金属原子、$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、Hまたは有機基である。）である。但し、X、YおよびZの少なくとも1つはフッ素原子を含む。）

[0084] 上記炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0085] 一般式（1）において、XはHまたはFである。Xは、両方がFであってもよいし、少なくとも1つがHであってよい。たとえば、片方がFで他方がHであってもよいし、両方がHであってもよい。

[0086] 一般式（1）において、YはH、F、アルキル基または含フッ素アルキル基である。上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、

炭素数は１以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも１つ含有するアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。上記Ｙとしては、Ｈ、ＦまたはＣＦ$_3$が好ましく、Ｆがより好ましい。

[0087] 一般式（１）において、Ｚは、同一または異なって、Ｈ、Ｆ、アルキル基またはフルオロアルキル基である。上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも１つ含有するアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。上記Ｚとしては、Ｈ、ＦまたはＣＦ$_3$が好ましく、Ｆがより好ましい。

[0088] 一般式（１）において、上記Ｘ、ＹおよびＺの少なくとも１つはフッ素原子を含む。たとえば、ＸがＨであり、ＹおよびＺがＦであってよい。

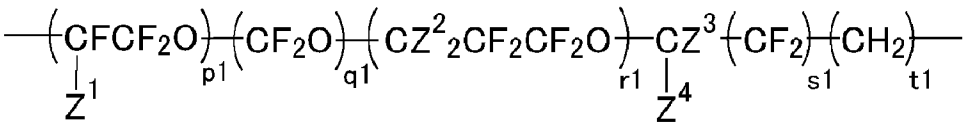
[0089] 一般式（１）において、上記Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、または、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

[0090] 上記含フッ素アルキレン基の炭素数は２以上が好ましい。また、上記含フッ素アルキレン基の炭素数は、３０以下が好ましく、２０以下がより好ましく、１０以下が更に好ましく、６以下が特に好ましく、３以下が最も好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、－ＣＦ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$－等が挙げられる。上記含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0091] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は３以上が好ま

しい。また、上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、６０以下が好ましく、３０以下がより好ましく、１２以下が更に好ましく、９以下が特に好ましく、６以下が最も好ましい。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、たとえば、一般式：

[化1]



（式中、$Z^1$はＦまたは$CF_3$；$Z^2$および$Z^3$はそれぞれＨまたはＦ；$Z^4$はＨ、Ｆまたは$CF_3$；ｐ１＋ｑ１＋ｒ１が１～１０の整数；ｓ１は０または１；ｔ１は０～５の整数）で表される２価の基であることも好ましい。

[0092] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、$-CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2-$、$-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$、$-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)-$（式中、ｎは１～１０の整数）、$-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$、$-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)CH_2-$（式中、ｎは１～１０の整数）、$-CH_2CF_2CF_2O-CH_2CF_2CH_2-$、$-CF_2CF_2CF_2O-CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2CH_2-$、$-CF_2CF_2O-CF_2-$、$-CF_2CF_2O-CF_2CH_2-$等が挙げられる。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0093] 一般式（１）において、Ａは、$-COOM$、$-SO_3M$、$-OSO_3M$または$-C(CF_3)_2OM$（Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、Ｈまたは有機基）である。

[0094] $R^7$としては、Ｈまたは$C_{1-10}$の有機基が好ましく、Ｈまたは$C_{1-4}$の有機基がより好ましく、Ｈまたは$C_{1-4}$のアルキル基が更に好ましい。

[0095] 金属原子としては、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、Ｎａ、ＫまたはＬｉが好ましい。

[0096] Ｍとしては、Ｈ、金属原子または$NR^7_4$が好ましく、Ｈ、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）または$NR^7_4$がより好ましく、Ｈ、Ｎａ、Ｋ、Ｌｉまたは$NH_4$が更に好ましく、Ｈ、Ｎａ、Ｋまたは$NH_4$が更により好ましく、Ｈ、Ｎａまたは$NH_4$が特に好ましい。

[0097] Ａとしては、－ＣＯＯＭまたは－$SO_3M$が好ましい。

[0098] 一般式（１）で表される単量体としては、たとえば、一般式（１ａ）：

$$CX_2=CFCF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n5}-CF(CF_3)-A \quad (1a)$$

（式中、各Ｘは、同一であり、ＦまたはＨを表す。ｎ５は０または１～１０の整数を表し、Ａは、上記定義と同じ。）で表される単量体が例示される。

[0099] 一般式（１ａ）において、ｎ５は、一次粒子径が小さい粒子を得ることができる点で、０または１～５の整数であることが好ましく、０、１または２であることがより好ましく、０または１であることが更に好ましい。

[0100] 単量体（１）は、一般式（１Ａ）で表される単量体であることが好ましい。

重合単位（１）は、一般式（１Ａ）で表される単量体に基づく重合単位（１Ａ）であることが好ましい。

$$CH_2=CF(-CF_2-O-Rf-A) \quad (1A)$$

（式中、ＲｆおよびＡは前記と同じ。）

[0101] 式（１Ａ）で表される単量体として具体的には、一般式

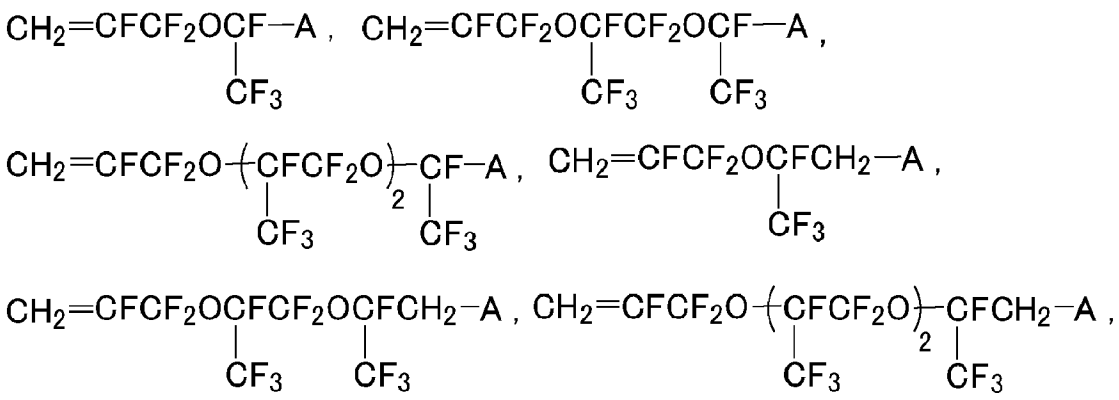
[0102] [化2]

$$CH_2=CFCF_2O\left(\underset{Z^1}{CFCF_2O}\right)_{p1}\left(CF_2O\right)_{q1}$$

$$\left(CZ^2_2CF_2CF_2O\right)_{r1}\underset{Z^4}{CZ^3}\left(CF_2\right)_{s1}\left(CH_2\right)_{t1}A \ ,$$

[0103] （式中、$Z^1$はＦまたは$CF_3$；$Z^2$および$Z^3$はそれぞれＨまたはＦ；$Z^4$はＨ、Ｆまたは$CF_3$；ｐ１＋ｑ１＋ｒ１が０～１０の整数；ｓ１は０または１；ｔ１は０～５の整数、ただし、$Z^3$および$Z^4$がともにＨの場合、ｐ１＋ｑ１＋ｒ１＋ｓ１が０でない；Ａは上記定義と同じ）で表される単量体が挙げられる。より具体的には、

[0104] [化3]



$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)-A$, $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)-A$,

$CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)-A$, $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CH_2-A$,

$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2-A$, $CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)CH_2-A$,

$CH_2=CFCF_2OCH_2CF_2-A$, $CH_2=CFCF_2O(CH_2CF_2CF_2O)CH_2CF_2-A$,

$CH_2=CFCF_2OCH_2CF_2CH_2-A$,

$CH_2=CFCF_2O(CH_2CF_2CF_2O)CH_2CF_2CH_2-A$,

$CH_2=CFCF_2OCF_2CF_2-A$, $CH_2=CFCF_2O(CF_2CF_2CF_2O)CF_2CF_2-A$,

$CH_2=CFCF_2OCF_2CF_2CH_2-A$,

$CH_2=CFCF_2O(CF_2CF_2CF_2O)CF_2CF_2CH_2-A$,

$CH_2=CFCF_2OCF_2-A$, $CH_2=CFCF_2O(CF_2CF_2O)CF_2-A$,

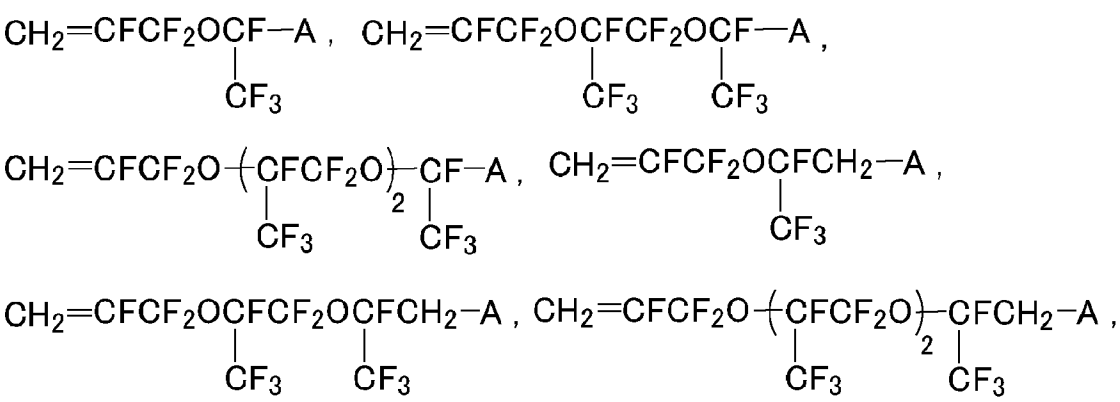
$CH_2=CFCF_2OCF_2CH_2-A$,

$CH_2=CFCF_2O(CF_2CF_2O)CF_2CH_2-A$,

[0105] などが好ましく挙げられ、なかでも

[0106]

[化4]



[0107] であることが好ましい。

[0108] 一般式（１Ａ）で表される単量体としては、式（１Ａ）中のＡが－ＣＯＯＭであることが好ましく、特に、ＣＨ$_2$＝ＣＦＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＯＯＭ、および、ＣＨ$_2$＝ＣＦＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＯＯＭ（式中、Ｍは上記定義と同じ。）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、ＣＨ$_2$＝ＣＦＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＯＯＭがより好ましい。

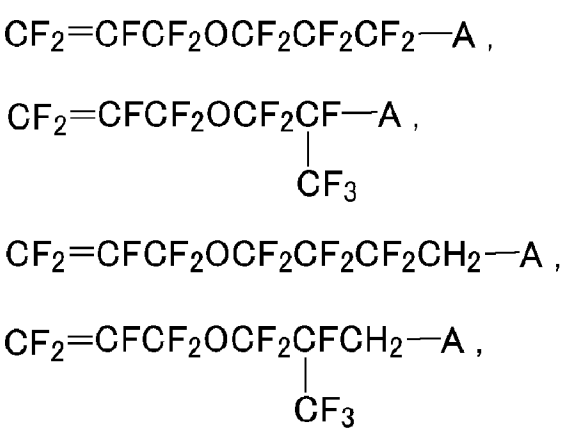
[0109] また、一般式（１）で表される単量体としては、下記式で表される単量体等も挙げられる。

ＣＦ$_2$＝ＣＦＣＦ$_2$－Ｏ－Ｒｆ－Ａ

（式中、ＲｆおよびＡは上記と同じ）

[0110] より具体的には、

[化5]



等が挙げられる。

[0111] 単量体（Ｉ）は、一般式（２）で表される単量体（２）であることも好ましい。

重合体（Ｉ）は、重合単位（Ｉ）として、一般式（２）で表される単量体（２）に基づく重合単位（２）を含む重合体（２）であることも好ましい。

$$CX_2=CY(-O-Rf-A) \quad (2)$$

（式中、Ｘは、同一または異なって、ＨまたはＦであり、ＹはＨ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり、Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、または、炭素数２～１００のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Ａは、前記と同じである。）

[0112] 一般式（２）において、ＸはＨまたはＦである。Ｘは、両方がＦであってもよいし、少なくとも１つがＨであってよい。たとえば、片方がＦで他方がＨであってもよいし、両方がＨであってもよい。

[0113] 一般式（２）において、ＹはＨ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基である。アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも１つ含有するアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。Ｙとしては、Ｈ、Ｆまたは$CF_3$が好ましく、Ｆがより好ましい。

[0114] 一般式（２）において、上記ＸおよびＹの少なくとも１つはフッ素原子を含むことが好ましい。たとえば、ＸがＨであり、ＹおよびＺがＦであってよい。

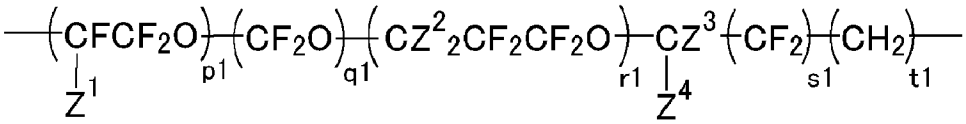
[0115] 一般式（２）において、上記Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、または、炭素数２～１００のケト基を有する含フッ素アルキレン基である。なお、上記炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでい

るアルキレン基である。

[0116] Ｒｆの含フッ素アルキレン基の炭素数は２以上が好ましい。また、３０以下が好ましく、２０以下がより好ましく、１０以下が更に好ましく、５以下が特に好ましい。含フッ素アルキレン基としては、－ＣＦ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－等が挙げられる。含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましく、分岐していない直鎖状のパーフルオロアルキレン基であることがより好ましい。

[0117] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は３以上が好ましい。また、上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、６０以下が好ましく、３０以下がより好ましく、１２以下が更に好ましく、５以下が特に好ましい。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、たとえば、一般式：

[化6]



（式中、Ｚ$^1$はＦまたはＣＦ$_3$；Ｚ$^2$およびＺ$^3$はそれぞれＨまたはＦ；Ｚ$^4$はＨ、ＦまたはＣＦ$_3$；ｐ１＋ｑ１＋ｒ１が１～１０の整数；ｓ１は０または１；ｔ１は０～５の整数）で表される２価の基であることも好ましい。

[0118] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－、－（ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ）$_n$－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－（式中、ｎは１～１０の整数）、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$－、－（ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ）$_n$－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$－（式中、ｎは１～１０の整数）、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ

－$CF_2CF_2CF_2$－、－$CF_2CF_2CF_2O$－$CF_2CF_2CH_2$－、－$CF_2CF_2O$－$CF_2$－、－$CF_2CF_2O$－$CF_2CH_2$－等が挙げられる。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0119] 上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は３以上が好ましい。また、上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、６０以下が好ましく、３０以下がより好ましく、１２以下が更に好ましく、５以下が特に好ましい。

[0120] 上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、－$CF_2CF(CF_3)CO$－$CF_2$－、－$CF_2CF(CF_3)CO$－$CF_2CF_2$－、－$CF_2CF(CF_3)CO$－$CF_2CF_2CF_2$－、－$CF_2CF(CF_3)CO$－$CF_2CF_2CF_2CF_2$－等が挙げられる。上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0121] 含フッ素アルキレン基中のケト基に水が付加してもよい。したがって、単量体（２）は水和物であってもよい。ケト基に水が付加した含フッ素アルキレン基としては、－$CF_2CF(CF_3)C(OH)_2$－$CF_2$－、－$CF_2CF(CF_3)C(OH)_2$－$CF_2CF_2$－、－$CF_2CF(CF_3)C(OH)_2$－$CF_2CF_2CF_2$－、－$CF_2CF(CF_3)C(OH)_2$－$CF_2CF_2CF_2CF_2$－等が挙げられる。

[0122] 一般式（２）で表される単量体は、一般式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（２ｄ）、（２ｅ）、（２ｆ）および（２ｇ）で表される単量体からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

$$CF_2=CF-O-(CF_2)_{n1}-A \qquad (2a)$$

（式中、ｎ１は、１～１０の整数を表し、Ａは前記と同じ。）

$$CF_2=CF-O-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-A \qquad (2b)$$

（式中、ｎ２は、１～５の整数を表し、Ａは、前記定義と同じ。）

$$CF_2=CF-O-(CFX^1)_{n3}-A \qquad (2c)$$

（式中、$X^1$は、Ｆまたは$CF_3$を表し、ｎ３は、１～１０の整数を表し、Ａ

は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CF_2CFX^1O)_{n4}-(CF_2)_{n6}-A$　（2d）

（式中、ｎ４は、１～１０の整数を表し、ｎ６は、１～３の整数を表し、Ａおよび$X^1$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CF_2CF_2CFX^1O)_{n5}-CF_2CF_2CF_2-A$　（２ｅ）

（式中、ｎ５は、０～１０の整数を表し、Ａおよび$X^1$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CF_2)_{n7}-O-(CF_2)_{n8}-A$　（２ｆ）

（式中、ｎ７は、１～１０の整数を表し、ｎ８は、１～３の整数を表す。Ａは、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_{n9}O(CF_2)_{n10}O[CF(CF_3)CF_2O]_{n11}CF(CF_3)-A$　（２ｇ）

（式中、ｎ９は、０～５の整数を表し、ｎ１０は、１～８の整数を表し、ｎ１１は、０～５の整数を表す。Ａは、前記定義と同じ。）

[0123] 一般式（２ａ）において、上記ｎ１は、５以下の整数であることが好ましく、２以下の整数であることがより好ましい。

[0124] 一般式（２ａ）で表される単量体としては、たとえば、$CF_2=CF-O-CF_2COOM$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_3COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CFOCF_2SO_3M$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2SO_3M$（式中、Ｍは上記定義と同じ。）が挙げられる。

[0125] 一般式（２ｂ）において、ｎ２は、得られる組成物の分散安定性の点で、３以下の整数であることが好ましい。

[0126] 一般式（２ｃ）において、ｎ３は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、上記Ａは、－ＣＯＯＭであることが好ましく、上記Ｍは、Ｈ、Ｎａまたは$NH_4$であることが好ましい。

[0127] 一般式（２ｄ）において、$X^1$は、組成物の分散安定性の点で、－$CF_3$であることが好ましく、ｎ４は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、Ａは、－ＣＯＯＭであることが好ましく、Ｍは、Ｈ、Ｎａまたは$NH_4$であることが好ましい。

[0128] 一般式（２ｄ）で表される単量体としては、たとえば、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2SO_3M$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_3M$（式中、Ｍは、Ｈ、$NH_4$またはアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0129] 一般式（２ｅ）において、ｎ５は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、Ａは、－ＣＯＯＭであることが好ましく、Ｍは、Ｈまたは$NH_4$であることが好ましい。

[0130] 一般式（２ｅ）で表される単量体としては、たとえば、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOM$（式中、Ｍは、Ｈ、Ｎａ、$NH_4$またはアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0131] 一般式（２ｆ）において、ｎ７は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、Ａは、－ＣＯＯＭまたは－$SO_3M$であることが好ましく、－ＣＯＯＭがより好ましい。Ｍは、Ｈ、Ｎａ、Ｋまたは$NH_4$であることが好ましい。

[0132] 一般式（２ｆ）で表される単量体としては、たとえば、$CF_2=CF-O-(CF_2)_3-O-CF_2-COOM$（式中、Ｍは、Ｈ、$NH_4$またはアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0133] 一般式（２ｇ）において、ｎ９は、水溶性の点で３以下の整数であることが好ましく、ｎ１０は３以下の整数であることが好ましく、ｎ１１は３以下の整数であることが好ましく、Ａは、－ＣＯＯＭまたは－$SO_3M$であることが好ましく、－ＣＯＯＭがより好ましい。Ｍは、Ｈ、Ｎａ、Ｋまたは$NH_4$で

あることが好ましい。

[0134] 一般式（２ｇ）で表される単量体としては、たとえば、$CF_2=CFO(CF_2)_2OCF(CF_3)COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$、$CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_2O(CF_2)_2O[CF(CF_3)CF_2O]CF(CF_3)COOM$、$CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_3O(CF_2)_2O[CF(CF_3)CF_2O]_3CF(CF_3)COOM$（式中、Ｍは、Ｈ、$NH_4$またはアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0135] 単量体（Ｉ）は、一般式（３）で表される単量体（３）であることも好ましい。

重合体（Ｉ）は、重合単位（Ｉ）として、一般式（３）で表される単量体（３）に基づく重合単位（３）を含む重合体（３）であることも好ましい。

$$CX_2=CY(-Rf-A) \quad (3)$$

（式中、Ｘは、同一または異なって、－ＨまたはＦであり、Ｙは－Ｈ、－Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり、Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、または、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Ａは、前記と同じである。）

[0136] なお、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0137] 一般式（３）において、Ｒｆは、炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。一般式（３）において、ＸおよびＹの少なくとも１つはフッ素原子を含むことが好ましい。

[0138] 一般式（３）で表される単量体は、一般式（３ａ）：

$$CF_2=CF-(CF_2)_{n1}-A \quad (3a)$$

（式中、ｎ１は、１～１０の整数を表し、Ａは、前記定義と同じ。）で表される単量体、および、一般式（３ｂ）：

$CF_2=CF-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-A$ （３ｂ）

（式中、ｎ２は、１～５の整数を表し、Ａは、前記定義と同じ。）で表される単量体からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0139] 一般式（３ａ）および一般式（３ｂ）において、Ａは、$-SO_3M$または$COOM$が好ましく、Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであることが好ましい。$R^7$は、Ｈまたは有機基を表す。

[0140] 一般式（３ａ）において、ｎ１は、５以下の整数であることが好ましく、２以下の整数であることがより好ましい。Ａは、$-COOM$であることが好ましく、Ｍは、Ｈまたは$NH_4$であることが好ましい。

[0141] 一般式（３ａ）で表される単量体としては、たとえば、$CF_2=CFCF_2COOM$（式中、Ｍは上記定義と同じ。）が挙げられる。

[0142] 一般式（３ｂ）において、ｎ２は、得られる組成物の分散安定性の点で、３以下の整数であることが好ましく、Ａは、$-COOM$であることが好ましく、Ｍは、Ｈまたは$NH_4$であることが好ましい。

[0143] 次に、一般式（Ｉ）においてｍが２以上の整数である場合の好適な構成について説明する。

[0144] 単量体（Ｉ）は、一般式（４ａ）および一般式（４ｂ）で表される単量体からなる群より選択される少なくとも１種であることも好ましい。

重合体（Ｉ）は、一般式（４ａ）および一般式（４ｂ）で表される単量体からなる群より選択される少なくとも１種の単量体に基づく重合単位（４）を含む重合体（４）であることも好ましい。

$CF_2=CF-CF_2-O-Q^{F1}-CF(-Q^{F2}-CZ^1Z^2-A)_2$ （４ａ）

（式中、$Z^1$、$Z^2$およびＡは上記定義と同じ、$Q^{F1}$および$Q^{F2}$は、同一又は異なって、単結合、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキレン基または炭素炭素間にエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素

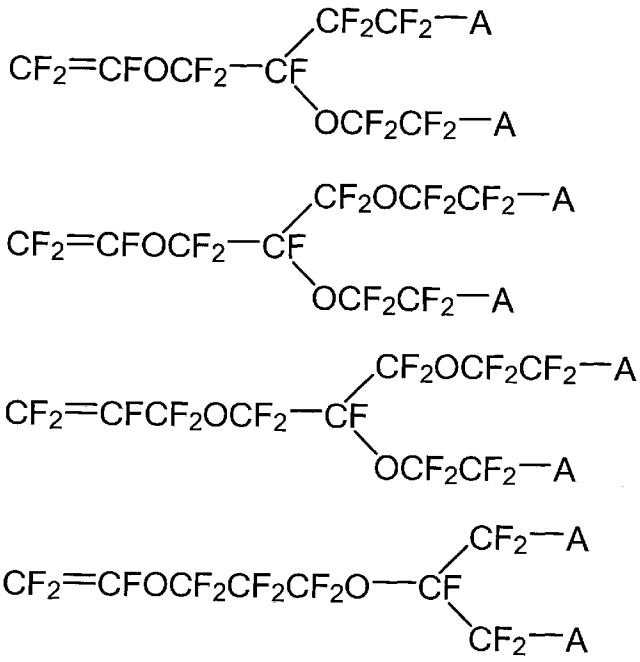
オキシアルキレン基である）

$$CF_2=CF-O-Q^{F1}-CF(-Q^{F2}-CZ^1Z^2-A)_2 \quad (4b)$$

（式中、$Z^1$、$Z^2$、A、$Q^{F1}$および$Q^{F2}$は上記定義と同じ）

[0145] 一般式（４ａ）および一般式（４ｂ）で表される単量体としては、

[化7]



等が挙げられる。

[0146] 単量体（Ｉ）としては、水溶性に一層優れる重合体（Ｉ）を得ることができることから、単量体（１）、単量体（２）および単量体（３）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、単量体（１）および単量体（２）からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましく、単量体（２）がさらに好ましく、一般式（２ａ）で表される単量体（２ａ）が尚さらに好ましい。

重合体（Ｉ）としては、水溶性に一層優れることができることから、重合体（１）、重合体（２）および重合体（３）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、重合体（１）および重合体（２）からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましく、重合体（２）がさらに好ましい。

[0147] 重合体（Ｉ）は、重合単位（Ｉ）および重合単位（ＩＩ）のみからなる共重合体であってもよいし、重合単位（Ｉ）および重合単位（ＩＩ）と、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とを含む共重合体であってもよい。重合単位（Ｉ）は、各出現において、同一または異なっていてもよく、重合体（Ｉ）は、２種以上の異なる一般式（Ｉ）で表される単量体（Ｉ）に基づく重合単位（Ｉ）を含んでいてもよい。

[0148] 上記他の単量体としては、一般式ＣＦＲ＝$CR_2$（式中、Ｒは、独立に、Ｈ、Ｆまたは炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。ただし、ＣＨＦ＝ＣＨＦを除く。）で表される単量体が好ましい。また、他の単量体としては、炭素数２または３の含フッ素エチレン性単量体が好ましい。他の単量体としては、たとえば、$CF_2$＝$CF_2$、$CF_2$＝ＣＦＣＩ、$CH_2$＝$CF_2$、ＣＦＨ＝$CH_2$、ＣＦＨ＝$CF_2$、$CF_2$＝$CFCF_3$、$CH_2$＝$CFCF_3$、$CH_2$＝$CHCF_3$、ＣＨＦ＝$CHCF_3$（Ｅ体）、ＣＨＦ＝$CHCF_3$（Ｚ体）などが挙げられる。

[0149] なかでも、共重合性が良好である点で、テトラフルオロエチレン（$CF_2$＝$CF_2$）、クロロトリフルオロエチレン（$CF_2$＝ＣＦＣＩ）およびフッ化ビニリデン（$CH_2$＝$CF_2$）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、テトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンからなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。従って、上記他の単量体に基づく重合単位は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位であることが好ましい。上記他の単量体に基づく重合単位は、各出現において、同一または異なっていてもよく、重合体（Ｉ）は、２種以上の異なる他の単量体に基づく重合単位を含んでいてもよい。

[0150] 上記他の単量体としては、また、一般式（ｎ１－２）：

[0151] [化8]

$$\begin{array}{l} CX^1X^2=CX^3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad (CX^4X^5)_a(O)_c Rf^3 \end{array} \qquad (n1-2)$$

[0152] （式中、$X^1$、$X^2$は同じかまたは異なりＨまたはＦ；$X^3$はH、Ｆ、ＣＩ、$CH_3$または$CF_3$；$X^4$、$X^5$は同じかまたは異なりＨまたはＦ；ａおよびｃは同じかまたは異なり０または１である。$Rf^3$は炭素数１～４０の含フッ素アルキル基または炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基）で表される単量体が挙げられる。

[0153] 具体的には、$CH_2=CFCF_2-O-Rf^3$、$CF_2=CF-O-Rf^3$、$CF_2=CFCF_2-O-Rf^3$、$CF_2=CF-Rf^3$、$CH_2=CH-Rf^3$、$CH_2=CH-O-Rf^3$（式中、$Rf^3$は前記式（ｎ１－２）と同じ）などが好ましく挙げられる。

[0154] 上記他の単量体としては、式（ｎ２－１）：

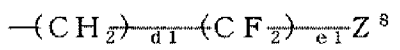
[0155] [化9]

$$CH_2=CX^9-COO-Rf^4 \qquad (n2-1)$$

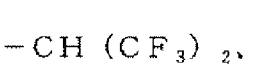
[0156] （式中、$X^9$はＨまたは$CH_3$；$Rf^4$は炭素数１～４０の含フッ素アルキル基または炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基）で表される含フッ素アクリレート単量体も挙げられる。上記$Rf^4$基は、

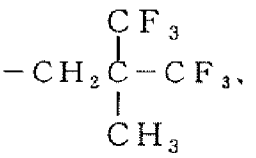
[0157]

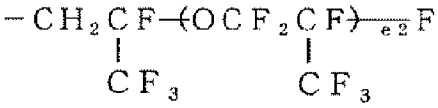
[化10]



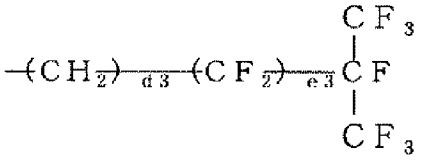
（式中、$Z^8$はH、FまたはCl；d1は1～4の整数；e1は1～10の整数）、







（式中、e2は1～5の整数）、



[0158] （式中、d3は1～4の整数；e3は1～10の整数）などが挙げられる。

[0159] 上記他の単量体としては、式（n2－2）：

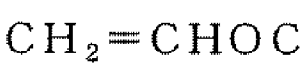
$CH_2=CHO-Rf^5$ （n2－2）

（式中、$Rf^5$は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基）で表される含フッ素ビニルエーテルも挙げられる。

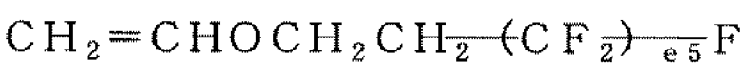
[0160] 一般式（n2－2）の単量体として具体的には、

[0161]

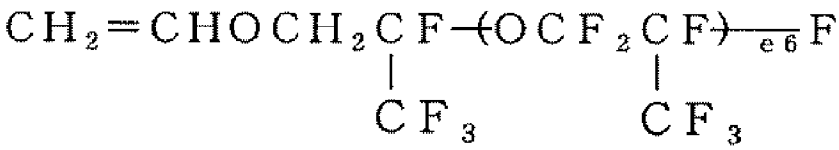
[化11]



（式中、$Z^9$はHまたはF；ｅ４は１～１０の整数）、



（式中、ｅ５は１～１０の整数）、

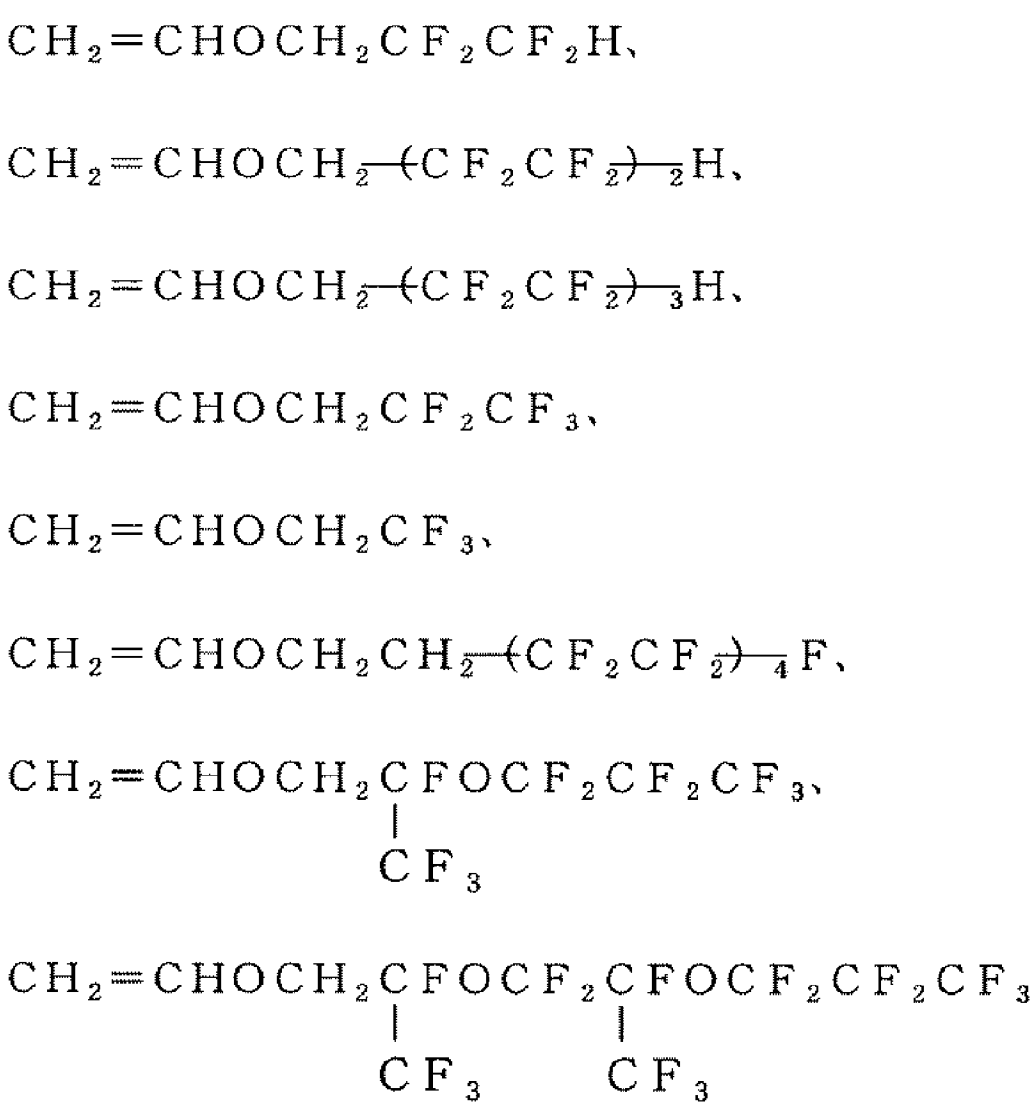


[0162] （式中、ｅ６は１～１０の整数）などが好ましく挙げられる。

[0163] より具体的には、

[0164]

[化12]



[0165] などが挙げられる。

[0166] その他、一般式（ｎ２－３）：

$CH_2=CHCH_2O-Rf^6$ （ｎ２－３）

（式中、$Rf^6$は炭素数１～４０の含フッ素アルキル基または炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基）で表される含フッ素アリルエーテル、一般式（ｎ２－４）：

$CH_2=CH-Rf^7$ （ｎ２－４）

（式中、$Rf^7$は炭素数１～４０の含フッ素アルキル基または炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基）で表される含フッ素ビニル

単量体等も挙げられる。

[0167] 一般式（ｎ２－３）および（ｎ２－４）で表される単量体として具体的には、

[0168] [化13]

$CH_2=CHCH_2OCH_2CF_2CF_2H$、

$CH_2=CHCH_2OCH_2-(CF_2CF_2)_2-H$、

$CH_2=CHCH_2OCH_2-(CF_2CF_2)_3-H$、

$CH_2=CHCH_2OCH_2CF_2CF_3$、

$CH_2=CHCH_2OCH_2CF_2CF_3$、

$CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2-(CF_2CF_2)_4-F$、

$CH_2=CHCH_2OCH_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2CF_3$、

$CH_2=CHCH_2OCH_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2CF_3$、

$CH_2=CH-(CF_2CF_2)_2-F$、

$CH_2=CH-(CF_2CF_2)_4-F$

[0169] などの単量体が挙げられる。

[0170] 重合体（Ｉ）における重合単位（Ｉ）の含有量の下限は、水溶性が一層向上することから、重合体（Ｉ）を構成する全重合単位に対して、より好ましくなる順に、２０モル％以上、４０モル％以上、４５モル％以上である。

重合体（Ｉ）における重合単位（Ｉ）の含有量の上限は、分解開始温度が一層高くなることから、重合体（Ｉ）を構成する全重合単位に対して、より

好ましくなる順に、９９モル％以下、９０モル％以下、８０モル％以下である。

[0171] 重合体（Ｉ）における重合単位（ＩＩ）の含有量の下限は、分解開始温度が一層高くなることから、重合体（Ｉ）を構成する全重合単位に対して、より好ましくなる順に、１モル％以上、１０モル％以上、２０モル％以上である。

重合体（Ｉ）における重合単位（Ｉ）の含有量の上限は、水溶性が一層向上することから、重合体（Ｉ）を構成する全重合単位に対して、より好ましくなる順に、８０モル％以下、６０モル％以下、５５モル％以下である。

[0172] 重合体（Ｉ）において、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量の上限は、５９モル％以下、４５モル％以下、３５モル％以下、２５モル％以下、１５モル％以下、５モル％以下、１モル％以下である。

[0173] 重合体（Ｉ）の数平均分子量の下限は、より好ましくなる順に、０．３×１０$^{4}$以上、０．４×１０$^{4}$以上、０．５×１０$^{4}$以上、０．７×１０$^{4}$以上、０．８×１０$^{4}$以上、１．０×１０$^{4}$以上、１．２×１０$^{4}$以上、１．４×１０$^{4}$、１．６×１０$^{4}$以上、１．８×１０$^{4}$以上、２．０×１０$^{4}$以上、３．０×１０$^{4}$以上、４．０×１０$^{4}$以上である。重合体（Ｉ）の数平均分子量の上限は、より好ましくなる順に、７５．０×１０$^{4}$以下、５０．０×１０$^{4}$以下、４０．０×１０$^{4}$以下、３０．０×１０$^{4}$以下、２０．０×１０$^{4}$以下である。

[0174] 重合体（Ｉ）の重量平均分子量の下限は、より好ましくなる順に、０．４×１０$^{4}$以上、０．５×１０$^{4}$以上、０．６×１０$^{4}$以上、０．８×１０$^{4}$以上、１．０×１０$^{4}$以上、１．２×１０$^{4}$以上、１．４×１０$^{4}$以上、１．７×１０$^{4}$以上、１．９×１０$^{4}$以上、２．１×１０$^{4}$以上、２．３×１０$^{4}$以上、２．７×１０$^{4}$以上、３．１×１０$^{4}$以上、３．５×１０$^{4}$以上、３．９×１０$^{4}$以上、４．３×１０$^{4}$以上、４．７×１０$^{4}$以上、５．１×１０$^{4}$以上、９．０×１０$^{4}$以上、１５．０×１０$^{4}$以上、２０．０×１０$^{4}$以上、２５．０×１０$^{4}$以上である。重合体（Ｉ）の重量平均分子量の上限は、より好ましくなる順

に、１５０．０×１０$^{4}$以下、１００．０×１０$^{4}$以下、６０．０×１０$^{4}$以下、５０．０×１０$^{4}$以下、４０．０×１０$^{4}$以下である。

[0175] 重合体（Ｉ）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、より好ましくなる順に、３．０以下、２．７以下、２．４以下、２．２以下、２．０以下、１．９以下、１．７以下、１．５以下、１．４以下、１．３以下である。

[0176] 数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）により、単分散ポリスチレンを標準として分子量を算出する値である。また、ＧＰＣによる測定ができない場合には、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ等により得られた末端基数から計算された数平均分子量とメルトフローレートとの相関関係により、重合体（Ｉ）の数平均分子量を求めることができる。メルトフローレートは、ＪＩＳ　Ｋ　７２１０に準拠して測定できる。

[0177] 重合体（Ｉ）の酸価は、好ましくは６０以上であり、より好ましくは９０以上であり、さらに好ましくは１２０以上であり、特に好ましくは１５０以上であり、最も好ましくは１８０以上であり、上限は特に限定されないが、好ましくは３００以下である。

[0178] 重合体（Ｉ）の酸価は、重合体（Ｉ）が－ＳＯ$_{3}$Ｈ、－ＣＯＯＨなどの酸型の官能基以外の酸塩型の官能基（たとえば、－ＳＯ$_{3}$Ｍ、－ＣＯＯＭなど（Ｍは、金属原子、－ＮＲ$^{7}_{4}$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムである。）を有している場合には、酸塩型の官能基を酸型の官能基に変換した後、酸型の官能基の酸－塩基滴定によって測定できる。

[0179] 重合体（Ｉ）は、通常、末端基を有する。末端基は、重合時に生成する末端基であり、代表的な末端基は、水素、ヨウ素、臭素、鎖状または分岐鎖状のアルキル基、および、鎖状または分岐鎖状のフルオロアルキル基から独立に選択され、任意追加的に少なくとも１つのカテナリーヘテロ原子を含有してもよい。アルキル基またはフルオロアルキル基は、炭素数が１～２０であることが好ましい。これらの末端基は、一般的には、重合体（Ｉ）の形成に

使用される開始剤または連鎖移動剤から生成するか、または連鎖移動反応中に生成する。

[0180] 重合体（Ｉ）は、４３以下のイオン交換率（ＩＸＲ）を有することが好ましい。上記ＩＸＲは、イオン性基に対するポリマー主鎖中の炭素原子数と定義される。加水分解によりイオン性となる前駆体基（たとえば、－$SO_2F$）は、ＩＸＲを決定する目的ではイオン性基と見なされない。

[0181] ＩＸＲは、０．５以上が好ましく、１以上がより好ましく、３以上が更に好ましく、４以上が更により好ましく、５以上が特に好ましい。また、ＩＸＲは、３３以下が更に好ましく、２３以下が特に好ましく、１２以下が殊更に好ましく、１０以下が最も好ましい。

[0182] 重合体（Ｉ）のイオン交換容量としては、より好ましくなる順に、０．８０ｍｅｑ／ｇ以上、１．５０ｍｅｑ／ｇ以上、１．７５ｍｅｑ／ｇ以上、２．００ｍｅｑ／ｇ以上、２．２０ｍｅｑ／ｇ以上、２．５０ｍｅｑ／ｇ以上、２．７５０ｍｅｑ／ｇ以上、３．００ｍｅｑ／ｇ以上、３．２０ｍｅｑ／ｇ以上、３．５０ｍｅｑ／ｇ以上、４．０ｍｅｑ／ｇ以上、４．５０ｍｅｑ／ｇ以上、５．００ｍｅｑ／ｇ以上である。イオン交換容量は、重合体（Ｉ）のイオン性基（アニオン性基）の含有量であり、重合体（Ｉ）の組成から計算により求められる。

[0183] 重合体（Ｉ）において、イオン性基（アニオン性基）は、典型的に、ポリマー主鎖に沿って分布している。重合体（Ｉ）は、ポリマー主鎖を、この主鎖に結合された繰り返し側鎖とともに含み、この側鎖はイオン性基を有することが好ましい。

[0184] 重合体（Ｉ）は、水溶性を有していることが好ましい。水溶性とは、容易に水性媒体に溶解または分散する性質を意味する。水溶性を有する重合体（Ｉ）は、たとえば、動的光散乱法（ＤＬＳ）によって、粒子径を測定できないか、または、１０ｎｍ以下の粒子径が示される。

[0185] 重合体（Ｉ）は、十分な水溶性を有していることが好ましい。一般に、水溶液中の重合体（Ｉ）の含有量が高いほど、重合体（Ｉ）が水性媒体に十分

に溶解または分散することが困難になる。したがって、水溶液中の重合体（Ｉ）の含有量の高い場合でも、動的光散乱法（ＤＬＳ）によって粒子径を測定できない重合体（Ｉ）は、水溶性が高いといえる。重合体（Ｉ）は、１．０質量％の含有量で水溶液中に含まれる場合でも粒子径を測定できないことが好ましい。より好ましくは１．５質量％、さらに好ましくは２．０質量％の含有量で重合体（Ｉ）が水溶液中に含まれる場合でも粒子径を測定できないことが好ましい。

[0186] 重合体（Ｉ）の水溶液の粘度は、好ましくは５．０ｍＰａ．ｓ以上であり、より好ましくは８．０ｍＰａ．ｓ以上であり、さらに好ましくは１０．０ｍＰａ．ｓ以上であり、特に好ましくは１２．０ｍＰａ．ｓ以上であり、最も好ましくは１４．０ｍＰａ．ｓ以上であり、好ましくは１００．０ｍＰａ．ｓ以下であり、より好ましくは５０．０ｍＰａ．ｓ以下であり、さらに好ましくは２５．０ｍＰａ．ｓ以下であり、殊更に好ましくは２０．０ｍＰａ．ｓ以下である。

[0187] 重合体（Ｉ）の水溶液の粘度は、水溶液中の重合体（Ｉ）の含有量を水溶液に対して３３質量％に調整し、得られた水溶液の粘度を、エー・アンド・デイ社製音叉振動式粘度計（型番：ＳＶ－１０）を用いて、２０℃で測定することにより、特定することができる。

[0188] 重合体（Ｉ）の臨界ミセル濃度（ＣＭＣ）は、好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．５質量％以上であり、さらに好ましくは１質量％以上であり、好ましくは２０質量％以下であり、より好ましくは１０質量％以下であり、さらに好ましくは５質量％以下である。

[0189] 重合体（Ｉ）の臨界ミセル濃度は、表面張力を測定することで決定できる。表面張力は、例えば、協和界面化学株式会社製表面張力計ＣＢＶＰ－Ａ３型により測定することができる。

[0190] 重合体（Ｉ）は、単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないものであってよい。単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマーは、通常、単量体（Ｉ）を重合して重合体（Ｉ）を得る際に生じる。重合体（Ｉ）中

のダイマーおよびトリマーの含有量としては、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下であり、好ましくは０．１質量％以下であり、より好ましくは０．０１質量％以下であり、さらに好ましくは０．００１質量％以下であり、特に好ましくは０．０００１質量％以下である。

[0191] 重合体（Ｉ）は、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないものであってよい。単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーは、通常、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）を重合して重合体（Ｉ）を得る際に生じる。重合体（Ｉ）中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下であり、好ましくは０．１質量％以下であり、より好ましくは０．０１質量％以下であり、さらに好ましくは０．００１質量％以下であり、特に好ましくは０．０００１質量％以下である。

[0192] 重合体（Ｉ）中のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（Ｉ）のゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析を行い、ＧＰＣ分析により得られるクロマトグラムの各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合（面積百分率）を算出することにより、特定することができる。

[0193] また、重合体（Ｉ）中のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（Ｉ）に対して、０．５質量％未満の場合には、液体クロマトグラフィー質量分析法（ＬＣ／ＭＳ）による測定により、特定することができる。

具体的には、単量体（Ｉ）の５水準以上の含有量の水溶液を作成し、それぞれの含有量のＬＣ／ＭＳ分析を行ない、含有量と、その含有量に対するエリア面積（ピークの積分値）との関係をプロットし、単量体（Ｉ）の検量線を作成する。さらに、単量体（Ｉ）の検量線から、単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマー、または、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーの検量線を作成する。

重合体（Ｉ）にメタノールを加えて混合物を調製し、限外ろ過デイスク（分画分子量３０００Ｄａ）を用いてろ過し、得られた回収液をＬＣ／ＭＳ分

析する。

そして、検量線を用いて、単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマー、または、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーのクロマトグラムのエリア面積（ピークの積分値）を、それぞれ、ダイマーおよびトリマーの含有量に換算することができる。

[0194] 重合体（Ｉ）中の分子量３０００以下の画分の含有量は、重合体（Ｉ）に対して、３．７％以下であってよく、好ましくは３．２％以下であり、さらに好ましくは２．７％以下であり、なお更に好ましくは１．７％以下であり、殊更に好ましくは１．２％以下であり、特に好ましくは１．０％以下であり、最も好ましくは０．５％以下である。分子量３０００以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、０．０１％である。分子量３０００以下の画分の含有量はＧＰＣのピーク面積により算出することができる。分子量３０００以下の画分には、分子量３０００以下の全ての化合物が含まれる。

[0195] 重合体（Ｉ）中の分子量２０００以下の画分の含有量は、重合体（Ｉ）に対して、３．２％以下であってよく、好ましくは２．７％以下であり、さらに好ましくは２．２％以下であり、なお更に好ましくは１．７％以下であり、殊更に好ましくは１．２％以下であり、特に好ましくは０．６％以下である。分子量２０００以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、０．０１％である。分子量２０００以下の画分の含有量はＧＰＣのピーク面積により算出することができる。分子量２０００以下の画分には、分子量２０００以下の全ての化合物が含まれる。

[0196] 重合体（Ｉ）中の分子量１５００以下の画分の含有量は、重合体（Ｉ）に対して、２．７％以下であってよく、好ましくは２．２％以下であり、さらに好ましくは１．７％以下であり、なお更に好ましくは１．２％以下であり、殊更に好ましくは０．６％以下である。分子量１５００以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、０．０１％である。分子量１５００以下の画分の含有量はＧＰＣのピーク面積により算出することがで

きる。分子量１５００以下の画分には、分子量１５００以下の全ての化合物が含まれる。

[0197] 重合体（Ｉ）中の分子量１０００以下の画分の含有量は、重合体（Ｉ）に対して、２．２％以下であってよく、好ましくは１．７％以下であり、さらに好ましくは１．２％以下であり、なお更に好ましくは０．６％以下である。分子量１０００以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、０．０１％である。分子量１０００以下の画分の含有量はＧＰＣのピーク面積により算出することができる。分子量１０００以下の画分には、分子量１０００以下の全ての化合物が含まれる。

[0198] 重合体（Ｉ）は、好適には、含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない。本開示において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない」とは、重合体（Ｉ）中の含フッ素界面活性剤の含有量が、１０質量ｐｐｍ以下であることを意味し、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは１００質量ｐｐｂ以下であり、更に好ましくは１０質量ｐｐｂ以下であり、更により好ましくは１質量ｐｐｂ以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー－質量分析法（ＬＣ／ＭＳ）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界未満である。

[0199] 含フッ素界面活性剤の含有量は、公知な方法で定量できる。例えば、ＬＣ／ＭＳ分析にて定量することができる。

まず、重合体（Ｉ）にメタノールを加え、抽出を行ない、得られた抽出液をＬＣ／ＭＳ分析する。さらに抽出効率を高めるために、ソックスレー抽出、超音波処理等による処理を行ってもよい。

得られたＬＣ／ＭＳスペクトルから、分子量情報を抜出し、候補となる含フッ素界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された含フッ素界面活性剤の５水準以上の含有量の水溶液を作製し、それぞれの含有量の水溶液のＬＣ／ＭＳ分析を行ない、含有量と、その含有量に対するエリア面積と関係をプロットし、検量線を描く。

そして、検量線を用いて、抽出液中の含フッ素界面活性剤のＬＣ／ＭＳク

ロマトグラムのエリア面積を、含フッ素界面活性剤の含有量に換算することができる。

[0200] 含フッ素界面活性剤については、フルオロモノマーの重合に関する説明において後述する。

[0201] ＜重合体（Ｉ）の製造方法＞

重合体（Ｉ）は、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を行うことにより、重合体を製造する製造方法により、製造することができる。

[0202] 単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合温度は、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、７０℃以下であることが好ましく、６５℃以下であることがより好ましく、６０℃以下であることがさらに好ましく、５５℃以下であることがさらにより好ましく、５０℃以下であることが殊更に好ましく、４５℃以下であることが特に好ましく、４０℃以下であることが最も好ましく、１０℃以上であることが好ましく、１５℃以上であることがより好ましく、２０℃以上であることがさらに好ましい。

[0203] 上記の製造方法において、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）と、上述した他の単量体とを共重合してもよい。

[0204] 上記の製造方法において、ｐＨ調整剤の存在下に重合を行ってもよい。ｐＨ調整剤は、重合開始前に添加してもよいし、重合開始後に添加してもよい。

[0205] ｐＨ調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン酸アンモニウム等を用いることができる。上記ｐＨは、ｏｒｉｏｎ社製ｐＨメーターによって測定することができる。

[0206] 重合圧力は、通常、大気圧～１０ＭＰａＧである。重合圧力は、使用する単量体の種類、目的とする重合体の分子量、反応速度によって適宜決定され

る。

[0207] 重合時間は、通常、１～２００時間であり、５～１００時間であってよい。

[0208] 上記の製造方法において、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合は、水性媒体中で行ってもよいし、水性媒体の非存在下で行ってもよい。また、水性媒体の非存在下であって、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）を含有する単量体の量に対して、１０質量％未満の非水性媒体（たとえばトルエンなどの有機溶媒）の存在下に、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を行ってもよい。単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合は、乳化重合または懸濁重合であってもよいし、塊状重合であってもよい。

[0209] 水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、たとえば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が４０℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。水性媒体として、好ましくは水である。

[0210] 重合の反応系中の酸素濃度は、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、好ましくは１５００体積ｐｐｍ以下であり、より好ましくは５００体積ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは１００体積ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは５０体積ｐｐｍ以下である。また、反応系中の酸素濃度は、通常、０．０１体積ｐｐｍ以上である。上記の製造方法においては、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）重合の全期間にわたって、反応系中の酸素濃度が上記範囲内に維持されることが好ましい。

[0211] 重合の反応系中の酸素濃度は、たとえば、窒素、アルゴンなどの不活性気体、または、気体状の単量体を用いる場合には当該気体状の単量体を、反応器中の液相または気相に流通させることにより、制御することができる。重合の反応系中の酸素濃度は、重合系の排ガスラインから出てきたガスを、低濃度酸素分析計で測定および分析することにより、求めることができる。

[0212] 上記の製造方法において、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を、

重合開始剤の存在下に行うことができる。重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。重合開始剤の濃度は、単量体の種類、目的とする重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を水性媒体中で行う場合には、過硫酸塩などの水溶性重合開始剤を用いることが好ましい。単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を水性媒体の非存在下に行う場合は、パーオキサイドなどの油溶性重合開始剤を用いることが好ましい。

[0213] 重合開始剤としては、過硫酸塩（例えば、過硫酸アンモニウム）や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキサイドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整したりすることもできる。

[0214] 重合開始剤としては、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、なかでも、過硫酸塩が好ましい。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどが挙げられ、過硫酸アンモニウムが好ましい。

[0215] 重合開始剤として、油溶性ラジカル重合開始剤を用いてもよい。油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジｔ－ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ（ω－ハイドロ－ドデカフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（ω－ハイドロ－テトラデカフルオロヘプタノイル）パーオ

キサイド、ジ（ω－ハイドロ－ヘキサデカフルオロノナノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロブチリル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロバレリル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロノナノイル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－ヘキサフルオロブチリル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－デカフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－テトラデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ω－ハイドロ－ドデカフルオロヘプタノイル－ω－ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル－パーオキサイド、ω－クロロ－ヘキサフルオロブチリル－ω－クロ－デカフルオロヘキサノイル－パーオキサイド、ω－ハイドロドデカフルオロヘプタノイル－パーフルオロブチリル－パーオキサイド、ジ（ジクロロペンタフルオロブタノイル）パーオキサイド、ジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル）パーオキサイド、ジ（ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル）パーオキサイドなどのジ［パーフロロ（またはフルオロクロロ）アシル］パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

[0216] 重合開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ｐｐｍ対水濃度）以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱で除熱を行ないながら、反応温度を上昇させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

[0217] 上記の製造方法においては、重合開始剤を重合開始時に添加するとともに、重合中にも添加することができる。重合開始時に添加する重合開始剤の添加量と、重合中に添加する重合開始剤の添加量との割合としては、好ましくは９５／５～５／９５であり、より好ましくは６０／４０～１０／９０であり、さらに好ましくは３０／７０～１５／８５である。重合中に添加する重

合開始剤の添加方法は、特に限定されず、一回で全量を添加してもよいし、２回以上に分割して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。

[0218] 上記の製造方法においては、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、水性媒体に対して、０．００００１～１０質量％であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、好ましくは０．０００１質量％以上であり、より好ましくは０．００１質量％以上であり、さらに好ましくは０．０１質量％以上であり、好ましくは５質量％以下であり、より好ましくは２質量％以下である。

[0219] 上記の製造方法においては、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、重合に用いる単量体の総添加量に対して、０．００１～１０モル％であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、より好ましくは０．００５モル％以上であり、さらに好ましくは０．０１モル％以上であり、殊更好ましくは０．１モル％以上であり、最も好ましくは０．５モル％以上であり、より好ましくは１０モル％以下であり、さらに好ましくは５．０モル％以下であり、殊更に好ましくは２．５モル％以下であり、特に最も好ましくは２．２モル％以下であり、好ましくは２．０モル％以下である。

[0220] 上記の製造方法においては、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、重合開始時の単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）を含有する単量体の存在量が、水性媒体の存在量に対して、２０質量％以上であることが好ましい。単量体の存在量は、より好ましくは３０質量％以上であり、さらに好ましくは４０質量％以上である。単量体の存在量の上限は特に限定されないが、重合を円滑に進行させる観点から、２００質量％以下であってよい。重合開始時の単量体の存在量とは、重合開始時の反応器内に存在する、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）、ならびに、存在する場合は他の単量体の合計の存在量である。

[0221] 単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を水性媒体の非存在下に行う場

合、パーオキサイドなどの重合開始剤の総添加量は、単量体（ｉ）および単量体（ｉｉ）を含有する単量体（単量体混合物）の総量に対して、０．００１～１０モル％であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、より好ましくは０．００５モル％以上であり、さらに好ましくは０．０１モル％以上であり、より好ましくは１０モル％以下であり、さらに好ましくは５．０モル％以下であり、殊更に好ましくは２．５モル％以下であり、特に最も好ましくは２．２モル％以下であり、好ましくは２．０モル％以下である。

[0222] 単量体（ｉ）および単量体（ｉｉ）の重合は、反応器に、水性媒体、単量体（ｉ）、単量体（ｉｉ）、および、必要に応じて他の単量体、必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を撹拌し、そして反応器を所定の重合温度に保持し、次に所定量の重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行うことができる。重合反応開始後に、目的に応じて、単量体、重合開始剤、他の添加剤を添加してもよい。

[0223] 単量体（ｉ）および単量体（ｉｉ）の重合は、実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下で行うことができる。本開示において「実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下に」とは、水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量が１０質量ｐｐｍ以下であることを意味する。水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量としては、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは１００質量ｐｐｂ以下であり、更に好ましくは１０質量ｐｐｂ以下であり、更により好ましくは１質量ｐｐｂ以下である。

[0224] 上記含フッ素界面活性剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤等が挙げられる。上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、例えば、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であってよい。

[0225] 含フッ素界面活性剤については、フルオロモノマーの重合に関する説明において後述する。

[0226] 上記の製造方法においては、水性媒体中で、単量体（ｉ）および単量体（

ＩＩ）の重合を行うことから、通常、重合体（Ｉ）および水性媒体を含有する水溶液が得られる。得られた重合体（Ｉ）を含む水溶液を、そのまま重合に利用してもよいし、水溶液から分離することにより得られる重合体（Ｉ）を、重合に利用してもよい。水溶液から重合体（Ｉ）を分離する方法は、特に限定されない。たとえば、水溶液中の重合体（Ｉ）の凝析、洗浄、乾燥などの方法により、重合体（Ｉ）を分離することができる。

[0227] 単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を行うことにより得られる重合体（Ｉ）または水溶液には、分子量３０００以下の画分、分子量２０００以下の画分、分子量１５００以下の画分、分子量１０００以下の画分、単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマー、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーなどが含まれる。これらを除去するために、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を行うことにより得られる重合体（Ｉ）または水溶液に対して、後処理を行ってもよい。

[0228] たとえば、上記の製造方法においては、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合終了後に、水性媒体および重合体（Ｉ）を含有する組成物を回収し、得られた組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも１種の手段により処理してもよい。

[0229] 単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を、水性媒体の非存在下で行った場合には、重合終了後に、重合体（Ｉ）または重合体（Ｉ）などを含有する組成物が得られるので、重合体（Ｉ）または組成物と水性媒体とを混合し、得られた水性媒体および重合体（Ｉ）を含有する組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも１種の手段により処理することができる。

[0230] 単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を行うことにより得られる組成物には、通常、重合体（Ｉ）の質量に対して、合計で１．０質量％超のダイマーおよびトリマーが含まれる。重合体（Ｉ）中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、たとえば、重合体（Ｉ）に対して、２．０質量％以上であってもよく、３．０質量％以上であってもよく、３０．０質量％以下であ

ってもよく、２０．０質量％以下であってもよい。組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量は、組成物のゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析を行い、ＧＰＣ分析により得られるクロマトグラムの各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合（面積百分率）を算出することにより、特定することができる。

[0231] 単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合を行うことにより得られる組成物には、通常、重合体（Ｉ）の質量に対して、合計で１．０質量％超の単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーが含まれる。重合体（Ｉ）中の単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーの含有量としては、たとえば、重合体（Ｉ）に対して、２．０質量％以上であってもよく、３．０質量％以上であってもよく、３０．０質量％以下であってもよく、２０．０質量％以下であってもよい。組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量は、組成物のゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析を行い、ＧＰＣ分析により得られるクロマトグラムの各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合（面積百分率）を算出することにより、特定することができる。

[0232] 次に、得られた水性媒体および重合体（Ｉ）を含有する組成物を回収し、得られた組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも１種の手段により処理することが好ましい。この処理によって、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合により得られた組成物に含まれる単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマー、または、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーを、組成物から除去することができる。処理手段としては、限外濾過、精密濾過、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも１種の手段がより好ましく、限外濾過および分液からなる群より選択される少なくとも１種の手段がさらに好ましく、限外濾過が特に好ましい。

[0233] 単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合により単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマー、または、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成され

るダイマーおよびトリマーが生成し、結果として、単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマー、または、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーが、重合体（Ｉ）中に含まれる。

[0234] ダイマーおよびトリマーを除去する際には、通常、未反応の単量体（Ｉ）も同時に組成物から除去される。また、後処理の手段を適切に選択することによって、分子量３０００以下の画分、分子量２０００以下の画分、分子量１５００以下の画分、分子量１０００以下の画分を除去することもできる。

[0235] 単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合により得られた組成物は、重合で得られた重合上がりの組成物であってもよいし、重合で得られた重合上がりの組成物を希釈又は濃縮したものであってもよいし、分散安定化処理等を行ったものであってもよい。限外濾過、精密濾過又は透析膜処理を円滑に進めるために、これらの処理によって、組成物の粘度を調整することも好ましい。

[0236] 組成物中の重合体（Ｉ）の含有量は、特に限定されず、たとえば、０．１～４０．０質量％であってよい。組成物中の重合体（Ｉ）の含有量としては、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、好ましくは３０．０質量％以下であり、より好ましくは２５．０質量％以下であり、更に好ましくは２０．０質量％以下であり、特に好ましくは１０．０質量％以下であり、好ましくは０．５質量％以上であり、より好ましくは１．０質量％以上であり、さらに好ましくは１．２質量％以上であり、特に好ましくは１．５質量％以上である。組成物中の重合体（Ｉ）の含有量は、たとえば、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合により得られた組成物に水を添加する方法、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合により得られた組成物を濃縮する方法などにより調整することができる。

[0237] 組成物のｐＨは、好ましくは－７．０～１１．０であり、より好ましくは－６．０～８．０であり、さらに好ましくは－５．０～７．０である。組成物のｐＨは、単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）の重合により得られた組成物に、ｐＨ調整剤を添加することにより調整することができる。ｐＨ調整剤

としては、酸又はアルカリであってよく、例えば、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等が挙げられる。

[0238] 限外濾過、精密濾過又は透析膜処理を行う場合には、これらの処理が円滑に進むことから、組成物の粘度は、２５ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましい。組成物の粘度は、たとえば、重合体（Ｉ）の重量平均分子量および数平均分子量を調整する方法、組成物中の重合体（Ｉ）の濃度を調整する方法、組成物の温度を調整する方法などにより、調整することができる。

[0239] 上記限外濾過又は精密濾過は、クロスフロー方式でもデッドエンド方式でもよく限定されないが、膜の目詰まりを低減する観点からクロスフロー方式が好ましい。

[0240] 上記限外濾過は、限外濾過膜を用いて行うことができる。限外濾過は、例えば、限外濾過膜を有する限外濾過装置を用いて行うことができ、遠心式限外濾過法、回分式限外濾過法、循環式限外濾過法等を採用できる。

[0241] 上記限外濾過膜の分画分子量は、通常、０．１×１０$^4$～３０×１０$^4$Ｄａ程度である。上記限外濾過膜は、膜の目詰まりを抑制し、効率的にダイマーおよびトリマーを低減できることから、分画分子量は０．３×１０$^4$Ｄａ以上であることが好ましい。上記分画分子量は、０．５×１０$^4$Ｄａ以上がより好ましく、０．８×１０$^4$Ｄａ以上が特に好ましく、１．０×１０$^4$Ｄａ以上が最も好ましい。上記分画分子量は、１．０×１０$^4$Ｄａ以上であってもよい。また、上記分画分子量は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、２０×１０$^4$Ｄａ以下が好ましく、１０×１０$^4$Ｄａ以下がより好ましい。

[0242] 上記限外濾過膜の分画分子量は、例えば、重量平均分子量が既知のポリスチレンを膜に通水し、９０％阻止できる分子量を分画分子量とすることができる。ポリスチレンの定量は、ゲル透過クロマトグラフィを用いて行うことができる。

[0243] 上記限外濾過膜の形状としては従来公知のものが挙げられ限定されるものではないが、例えば、中空糸型、平膜型、スパイラル型、チューブラー型等が挙げられる。目詰まり抑止の観点からは、中空糸型が好ましい。

中空糸型限外濾過膜の内径は限定されないが、例えば、０．１～２ｍｍであってよい。好ましくは、０．８～１．４ｍｍである。

中空糸型限外濾過膜の長さは限定されないが、例えば、０．０５～３ｍであってよい。好ましくは、０．０５～２ｍである。

[0244] 限外濾過膜の材質としては、特に限定されるものではないが、セルロース、セルロースエステル、ポリスルホン、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機材料、ステンレス等の金属、又はセラミック等の無機材料が挙げられる。

限外濾過膜の材質は、有機材料であることが好ましく、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリルニトリル、ポリスルホン、又は、ポリエーテルスルホンであることがより好ましく、ポリアクリルニトリル、ポリスルホン又はポリフッ化ビニリデンが更に好ましい。

[0245] 上記限外濾過膜として具体的には、ＤＥＳＡＬ社のＧ－５タイプ、Ｇ－１０タイプ、Ｇ－２０タイプ、Ｇ－５０タイプ、ＰＷタイプ、ＨＷＳ　ＵＦタイプ；ＫＯＣＨ社のＨＦＭ－１８０、ＨＦＭ－１８３、ＨＦＭ－２５１、ＨＦＭ－３００、ＨＦＭ－１１６、ＨＦＭ－１８３、ＨＦＭ－３００、ＨＦＫ－１３１、ＨＦＫ－３２８、ＭＰＴ－Ｕ２０、ＭＰＳ－Ｕ２０Ｐ、ＭＰＳ－Ｕ２０Ｓ；Ｓｙｎｄｅｒ社のＳＰＥ１、ＳＰＥ３、ＳＰＥ５、ＳＰＥ１０、ＳＰＥ３０、ＳＰＶ５、ＳＰＶ５０、ＳＯＷ３０；旭化成社製のマイクローザ（登録商標）ＵＦシリーズ；日東電工社製のＮＴＲ７４１０などが挙げられる。

[0246] 上記限外濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、０．０１ＭＰａ以上の圧力で行うことが好ましい。より好ましくは、０．０３ＭＰａ以上であり、更に好ましくは０．０５ＭＰａ以上である。また、上記圧力

は、耐圧の観点から、０．５ＭＰａ以下が好ましく、０．２５ＭＰａ以下がより好ましく、０．２ＭＰａ以下が更に好ましい。

[0247] 上記限外濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、１０ｍＬ／分以上の流速で行うことが好ましく、５０ｍＬ／分以上の流速で行うことがより好ましく、また、５０００ｍＬ／分以下の流速で行うことが好ましく、１０００ｍＬ／分以下の流速で行うことがより好ましい。

[0248] 上記精密濾過は、精密濾過膜を用いて行うことができる。精密濾過膜は、通常、０．０５～１．０μｍの平均細孔径を有する。

上記精密濾過膜は、効率的にダイマーおよびトリマーの除去効率できることから、平均細孔径が０．１μｍ以上であることが好ましい。より好ましくは０．０７５μｍ以上であり、更に好ましくは０．１μｍ以上である。また、平均細孔径が１．００μｍ以下であることが好ましい。より好ましくは平均細孔径が０．５０μｍ以下であり、更に好ましくは０．２５μｍ以下である。

上記精密濾過膜の平均細孔径は、ＡＳＴＭ　Ｆ　３１６－０３（バブルポイント法）に準拠して測定することが可能である。

[0249] 上記精密濾過膜の形状としては従来公知のものが挙げられ限定されず、例えば、中空糸型、平膜型、スパイラル型、チューブラー型等が挙げられる。目詰まり抑止の観点からは、中空糸型が好ましい。

中空糸型精密濾過膜の内径は限定されないが、例えば、０．１～２ｍｍであってよい。好ましくは、０．８～１．４ｍｍである。

中空糸型精密濾過膜の長さは限定されないが、例えば、０．０５～３ｍであってよい。好ましくは、０．０５～２ｍである。

[0250] 上記精密濾過膜の材質としては、例えばセルロース系、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、セラミックス、金属等が挙げられる。中でも、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホ

ン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、又は、ポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリアクリルニトリル又はポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

[0251] 精密濾過膜として具体的には、日本ガイシ社製のＣｅｆｉｌｔ；旭化成社製マイクローザＵシリーズ、マイクローザＰシリーズ；住友電工社製のポアフロンＳＰＭＷ、ポアフロンＯＰＭＷ、ポアフロンＰＭ；東レ社製のトレフィル；マイクロダイン・ナディア社製のＮＡＤＩＲ　ＭＰ００５、ＮＡＤＩＲ　ＭＶ０２０；Ｎｏｒｉｔ社製のＸ－ｆｌｏｗ等が挙げられる。

[0252] 上記精密濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、０．０１ＭＰａ以上の圧力で行うことが好ましい。より好ましくは、０．０３ＭＰａ以上であり、更に好ましくは０．０５ＭＰａ以上である。また、上記圧力は、耐圧の観点から、０．５ＭＰａ以下が好ましく、０．２５ＭＰａ以下がより好ましく、０．２ＭＰａ以下が更に好ましい。

[0253] 上記精密濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、１０ｍＬ／分以上の流速で行うことが好ましく、５０ｍＬ／分以上の流速で行うことがより好ましく、また、５０００ｍＬ／分以下の流速で行うことが好ましく、１０００ｍＬ／分以下の流速で行うことがより好ましい。

[0254] 上記透析膜処理は、透析膜を用いて行う。透析膜は、通常、０．０５×$10^4$～１００×$10^4$Ｄａの分画分子量を有する。

上記透析膜は、膜の目詰まりを抑制し、効率的にダイマーおよびトリマーを除去できることから、分画分子量が０．３×$10^4$Ｄａ以上であることが好ましい。上記分画分子量は、０．５×$10^4$Ｄａ以上がより好ましく、０．８×$10^4$Ｄａ以上が更に好まし、１．０×$10^4$Ｄａ以上が更により好ましい。上記分画分子量は１．０×$10^4$Ｄａ以上であってもよい。

また、上記分画分子量は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、２０×$10^4$Ｄａ以下が好ましく、１０×$10^4$Ｄａ以下がより好ましい。

上記透析膜の分画分子量は、例えば、限外濾過膜と同じ方法で測定することができる。

[0255] 上記透析膜の材質としては、特に限定されるものではないが、セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル系ポリマーアロイ等が挙げられる。

[0256] 透析膜として具体的には、スペクトラムラボラトリーズ社製のＳｐｅｃｔｒａ／Ｐｏｒ（登録商標）Ｆｌｏａｔ－Ａ－Ｌｙｚｅｒ、Ｔｕｂｅ－Ａ－Ｌｙｚｅｒ、Ｄｉａｌｙｓｉｓ ｔｕｂｉｎｇ、６Ｄｉａｌｙｓｉｓ ｔｕｂｉｎｇ、７Ｄｉａｌｙｓｉｓ ｔｕｂｉｎｇ等が例示される。

[0257] 上記限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、１０℃以上の温度で行うことが好ましい。より好ましくは、１５℃以上であり、更に好ましくは、２０℃以上であり、特に好ましくは、３０℃以上である。温度を上記範囲にすることでより効率的にダイマーおよびトリマーを低減することができる。上記温度は、９０℃以下が好ましく、８０℃以下がより好ましく、７０℃以下が更に好ましく、６０℃以下が特に好ましい。

[0258] 限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、組成物に水を添加しながら、または、組成物のｐＨを調整しながら、行うことができる。水は、組成物に間欠的に添加してもよいし、組成物に連続的に添加してもよい。

[0259] 限外濾過、精密濾過又は透析膜処理の終点は、適宜決定すればよく限定されない。また、上記限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、濾過膜の耐久性向上のため、１～２４時間の濾過時間を目安に一回程度水で逆洗浄してもよい。

[0260] 分液は、たとえば、組成物に対して、有機溶媒を添加し、水相と有機溶媒相との２相に分離させ、水相を回収することにより、実施することができる。

[0261] 再沈殿は、たとえば、組成物を貧溶媒に滴下して、重合体（Ｉ）を沈殿させ、沈殿した重合体（Ｉ）を回収し、回収した重合体（Ｉ）を良溶媒に溶解させ、得られた溶液を貧溶媒に滴下して、重合体（Ｉ）を再び沈殿させ、沈殿した重合体（Ｉ）を回収することにより、実施することができる。

[0262] 重合体（Ｉ）を含有する組成物を、上記の手段により後処理することによって、通常、ダイマーおよびトリマーを実質的に含有しない重合体（Ｉ）を含む水溶液、または、分子量３０００以下の画分の含有量が低減された重合体（Ｉ）を含む水溶液が得られる。組成物を処理することにより得られた重合体（Ｉ）を含む水溶液を、そのまま重合に利用してもよいし、水溶液から分離することにより得られる重合体（Ｉ）を、重合に利用してもよい。水溶液から重合体（Ｉ）を分離する方法は、特に限定されない。たとえば、水溶液中の重合体（Ｉ）の凝析、洗浄、乾燥などの方法により、重合体（Ｉ）を分離することができる。

[0263] 以上に説明した上記の製造方法により、重合体（Ｉ）または重合体（Ｉ）および水性媒体を含有する水溶液が得られる。

[0264] ＜フルオロモノマーの重合＞

本開示の製造方法においては、重合体（Ｉ）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得る。

[0265] フルオロモノマーとしては、二重結合を少なくとも１つ有するものが好ましい。上記フルオロモノマーとしては、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］、ヘキサフルオロプロピレン［ＨＦＰ］、クロロトリフルオロエチレン［ＣＴＦＥ］、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン［ＶＤＦ］、トリフルオロエチレン、フルオロアルキルビニルエーテル、フルオロアルキルエチレン、フルオロアルキルアリルエーテル、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、一般式（１００）：ＣＨＸ$^{101}$＝ＣＸ$^{102}$Ｒｆ$^{101}$（式中、Ｘ$^{101}$およびＸ$^{102}$は、一方がＨであり、他方がＦであり、Ｒｆ$^{101}$は炭素数１～１２の直鎖又は分岐したフルオロアルキル基）で表されるフルオロモノマー、フッ素化ビニルヘテロ環状体、及び、架橋部位を与えるモノマーからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0266] 上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては、例えば、

一般式（１１０）：$CF_2$＝ＣＦ－ＯＲｆ$^{111}$

（式中、$Rf^{111}$は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるフルオロモノマー、

一般式（１２０）：$CF_2=CF-OCH_2-Rf^{121}$

（式中、$Rf^{121}$は、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基）で表されるフルオロモノマー、

一般式（１３０）：$CF_2=CFOCF_2ORf^{131}$

（式中、$Rf^{131}$は炭素数１～６の直鎖又は分岐状パーフルオロアルキル基、炭素数５～６の環式パーフルオロアルキル基、１～３個の酸素原子を含む炭素数２～６の直鎖又は分岐状パーフルオロオキシアルキル基である。）で表されるフルオロモノマー、

一般式（１４０）：$CF_2=CFO(CF_2CF(Y^{141})O)_m(CF_2)_nF$

（式中、$Y^{141}$はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。ｍは１～４の整数である。ｎは１～４の整数である。）で表されるフルオロモノマー、及び、

一般式（１５０）：$CF_2=CF-O-(CF_2CFY^{151}-O)_n-(CFY^{152})_m-A^{151}$

（式中、$Y^{151}$は、フッ素原子、塩素原子、$-SO_2F$基又はパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、エーテル性の酸素及び$-SO_2F$基を含んでもよい。ｎは、０～３の整数を表す。ｎ個の$Y^{151}$は、同一であってもよいし異なっていてもよい。$Y^{152}$は、フッ素原子、塩素原子又は$-SO_2F$基を表す。ｍは、１～５の整数を表す。ｍ個の$Y^{152}$は、同一であってもよいし異なっていてもよい。$A^{151}$は、$-SO_2X^{151}$、$-COZ^{151}$又は$-POZ^{152}Z^{153}$を表す。$X^{151}$は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、$-OR^{151}$又は$-NR^{152}R^{153}$を表す。$Z^{151}$、$Z^{152}$及び$Z^{153}$は、同一又は異なって、$-NR^{154}R^{155}$又は$-OR^{156}$を表す。$R^{151}$、$R^{152}$、$R^{153}$、$R^{154}$、$R^{155}$及び$R^{156}$は、同一又は異なって、Ｈ、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでも良いアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を

表す。）で表されるフルオロモノマー

からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

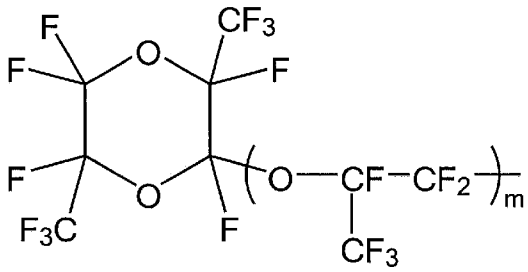
[0267] 本開示において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0268] 一般式（１１０）で表されるフルオロモノマーとしては、Ｒｆ$^{111}$が炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であるフルオロモノマーが挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは１～５である。

[0269] 一般式（１１０）におけるパーフルオロ有機基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

一般式（１１０）で表されるフルオロモノマーとしては、更に、上記一般式（１１０）において、Ｒｆ$^{111}$が炭素数４～９のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、Ｒｆ$^{111}$が下記式：

[0270] [化14]



[0271] （式中、ｍは、０又は１～４の整数を表す。）で表される基であるもの、Ｒｆが下記式：

[0272] $CF_3CF_2CF_2-(O-CF(CF_3)-CF_2)_n-$

（式中、ｎは、１～４の整数を表す。）で表される基であるもの等が挙げられる。

[0273] 一般式（１１０）で表されるフルオロモノマーとしては、なかでも、

一般式（１６０）：$CF_2=CF-ORf^{161}$

（式中、Ｒｆ$^{161}$は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるフルオロモノマーが好ましい。Ｒｆ$^{161}$は、炭素数が１～５のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0274] フルオロアルキルビニルエーテルとしては、一般式（１６０）、（１３０）及び（１４０）で表されるフルオロモノマーからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0275] 一般式（１６０）で表されるフルオロモノマーとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、及び、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、及び、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。

[0276] 一般式（１３０）で表されるフルオロモノマーとしては、$CF_2=CFOCF_2OCF_3$、$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$、及び、$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0277] 一般式（１４０）で表されるフルオロモノマーとしては、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3F$、$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_2(CF_2)_3F$、及び、$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_2(CF_2)_2F$からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0278] 一般式（１５０）で表されるフルオロモノマーとしては、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_2CF_2SO_2F)OCF_2CF_2SO_2F$及び$CF_2=CFOCF_2CF(SO_2F)_2$からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0279] 一般式（１００）で表されるフルオロモノマーとしては、Ｒｆ$^{101}$が直鎖のフルオロアルキル基であるフルオロモノマーが好ましく、Ｒｆ$^{101}$が直鎖のパーフルオロアルキル基であるフルオロモノマーがより好ましい。Ｒｆ$^{101}$の炭

素数は１～６であることが好ましい。一般式（１００）で表されるフルオロモノマーとしては、$CH_2=CFCF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2H$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$、$CHF=CHCF_3$（Ｅ体）、$CHF=CHCF_3$（Ｚ体）などが挙げられ、なかでも、$CH_2=CFCF_3$で示される２，３，３，３－テトラフルオロプロピレンが好ましい。

[0280] フルオロアルキルエチレンとしては、

一般式（１７０）：$CH_2=CH-(CF_2)_n-X^{171}$

（式中、$X^{171}$はＨ又はＦであり、ｎは３～１０の整数である。）で表されるフルオロアルキルエチレンが好ましく、$CH_2=CH-C_4F_9$、及び、$CH_2=CH-C_6F_{13}$からなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

[0281] 上記フルオロアルキルアリルエーテルとしては、例えば、

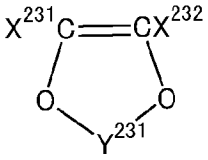
一般式（１８０）：$CF_2=CF-CF_2-ORf^{111}$

（式中、$Rf^{111}$は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

[0282] 一般式（１８０）の$Rf^{111}$は、一般式（１１０）の$Rf^{111}$と同じである。$Rf^{111}$としては、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基または炭素数１～１０のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。一般式（１８０）で表されるフルオロアルキルアリルエーテルとしては、$CF_2=CF-CF_2-O-CF_3$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$、及び、$CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、$CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$、及び、$CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましく、$CF_2=CF-CF_2-O-CF_2CF_2CF_3$がさらに好ましい。

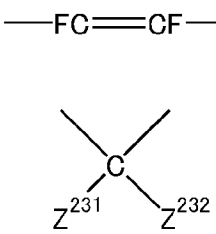
[0283] 上記フッ素化ビニルヘテロ環状体としては、一般式（２３０）：

[化15]



（式中、$X^{231}$及び$X^{232}$は、独立に、Ｆ、Ｃｌ、メトキシ基又はフッ素化メトキシ基であり、$Y^{231}$は式$Y^{232}$又は式$Y^{233}$である。

[0284] [化16]



（式中、$Z^{231}$及び$Z^{232}$は、独立に、Ｆ又は炭素数１～３のフッ素化アルキル基である。））で表されるフッ素化ビニルヘテロ環状体が挙げられる。

[0285] 架橋部位を与えるモノマーとしては、

一般式（１８０）：$CX^{181}{}_2=CX^{182}-R_f{}^{181}CHR^{181}X^{183}$

（式中、$X^{181}$及び$X^{182}$は、独立に、水素原子、フッ素原子又は$CH_3$、$R_f{}^{181}$は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロ（ポリ）オキシアルキレン基又はパーフルオロ（ポリ）オキシアルキレン基、$R^{181}$は、水素原子又は$CH_3$、$X^{183}$は、ヨウ素原子又は臭素原子である。）で表されるフルオロモノマー、

一般式（１９０）：$CX^{191}{}_2=CX^{192}-R_f{}^{191}X^{193}$

（式中、$X^{191}$及び$X^{192}$は、独立に、水素原子、フッ素原子又は$CH_3$、$R_f{}^{191}$は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基、$X^{193}$は、ヨウ素原子又は臭素原子である。）で表されるフルオロモノマー、

一般式（２００）：$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^{201}$

（式中、ｍは０～５の整数、ｎは１～３の整数、$X^{201}$は、シアノ基、カルボ

キシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は、－$CH_2I$である。）で表されるフルオロモノマー、及び、

一般式（２１０）：$CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n-X^{211}$

（式中、ｍは０～５の整数、ｎは１～３の整数、$X^{211}$は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は－$CH_2OH$である。）で表されるフルオロモノマー、及び、

一般式（２２０）：$CR^{221}R^{222}=CR^{223}-Z^{221}-CR^{224}=CR^{225}R^{226}$

（式中、$R^{221}$、$R^{222}$、$R^{223}$、$R^{224}$、$R^{225}$及び$R^{226}$は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。$Z^{221}$は、直鎖又は分岐状で酸素原子を有していてもよい、炭素数１～１８のアルキレン基、炭素数３～１８のシクロアルキレン基、少なくとも部分的にフッ素化している炭素数１～１０のアルキレン基若しくはオキシアルキレン基、又は、

$-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

（式中、Ｑはアルキレン基又はオキシアルキレン基である。ｐは０又は１である。ｍ／ｎが０．２～５である。）で表され、分子量が５００～１００００である（パー）フルオロポリオキシアルキレン基である。）で表されるモノマー

からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0286] $X^{183}$及び$X^{193}$は、ヨウ素原子であることが好ましい。$R_f^{181}$及び$R_f^{191}$は炭素数が１～５のパーフルオロアルキレン基であることが好ましい。$R^{181}$は、水素原子であることが好ましい。$X^{201}$は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は、－$CH_2I$であることが好ましい。$X^{211}$は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は－$CH_2OH$であることが好ましい。

[0287] 架橋部位を与えるモノマーとしては、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O$

$CF_2CF_2CN$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$、$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$、$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$、$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$、$CH_2=CHCF_2CF_2I$、$CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$、$CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$、及び、$CF_2=CFO(CF_2)_5CN$からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$及び$CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$からなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

[0288] 上記重合において、上記フルオロモノマーとフッ素非含有モノマーとを重合してもよい。上記フッ素非含有モノマーとしては、上記フルオロモノマーと反応性を有する炭化水素系モノマー等が挙げられる。上記炭化水素系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ｎ－酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ－ｔ－ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオイン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエー

テル等のアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステル等のアルキルアリルエステル；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ビニルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類等が挙げられる。

[0289] 上記フッ素非含有モノマーとしては、また、官能基含有炭化水素系モノマー（但し、架橋部位を与えるモノマーを除く）であってもよい。上記官能基含有炭化水素系モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、パーフルオロブテン酸等のカルボキシル基を有するフッ素非含有モノマー；ビニルスルホン酸などのスルホ基を有するフッ素非含有単量体；グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等のグリシジル基を有するフッ素非含有モノマー；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等のアミノ基を有するフッ素非含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミド等のアミド基を有するフッ素非含有モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基を有するフッ素非含有単量体等が挙げられる。

[0290] 上記重合において、上記フルオロモノマーの１種又は２種以上を重合することにより、所望のフルオロポリマーの粒子を得ることができる。

[0291] 上記重合における重合体（Ｉ）の添加量としては、水性媒体に対して、好ましくは０．０２質量％を超え１０質量％以下であり、より好ましい上限は１質量％以下である。重合体（Ｉ）の添加量を上記範囲内とすることにより

、水性媒体中でのフルオロモノマーの重合を円滑に進行させることができる。重合体（Ｉ）の添加量は、上記重合において添加する重合体（Ｉ）の合計添加量である。

[0292] 上記重合においては、重合体（Ｉ）を一括して添加してもよいし、重合体（Ｉ）を連続的に添加してもよい。重合体（Ｉ）を連続的に添加するとは、例えば、重合体（Ｉ）を一括ではなく、経時的に、かつ、間断なく又は分割して、添加することである。上記重合においては、重合体（Ｉ）と水を含む水溶液を調製して、該水溶液を添加してもよい。

[0293] 上記重合においては、水性媒体中に形成されるフルオロポリマーの固形分含有量が０．５質量％に達する前に、重合体（Ｉ）の添加を開始し、その後も重合体（Ｉ）を連続的に添加することが好ましい。重合体（Ｉ）の添加開始時期としては、好ましくはフルオロポリマーの固形分含有量が０．３質量％に達する前であり、より好ましくは０．２質量％に達する前であり、さらに好ましくは０．１質量％に達する前であり、特に好ましくは重合開始と同時である。上記固形分含有量は、水性媒体およびフルオロポリマーの合計に対するフルオロポリマーの含有量である。

[0294] 上記重合においては、重合体（Ｉ）を少なくとも１種用いれば、フルオロポリマーを効率よく製造することが可能である。また、重合体（Ｉ）に包含される化合物を２種以上同時に用いてもよいし、揮発性を有するもの又はフルオロポリマーからなる成形体等に残存してもよいものであれば、重合体（Ｉ）以外のその他の界面活性能を有する化合物を同時に使用してもよい。

[0295] 上記重合において、核形成剤を使用してもよい。核形成剤の添加量は、核形成剤の種類により適宜選択できる。核形成剤の添加量としては、水性媒体に対して、５０００質量ｐｐｍ以下であってよく、好ましくは１０００質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは５００質量ｐｐｍ以下であり、さらに好まくは１００ｐ質量ｐｍ以下であり、特に好ましくは５０質量ｐｐｍ以下であり、最も好ましくは１０質量ｐｐｍ以下である。

[0296] 上記重合においては、重合開始前、又は、水性媒体中に形成されるフルオ

ロポリマーの固形分含有量が５．０質量％に達する前に、核形成剤を水性媒体中に添加することが好ましい。重合初期に核形成剤を添加することによって、平均一次粒子径が小さく、安定性に優れる水性分散液を得ることができる。

[0297] 重合初期に添加する核形成剤の量としては、得られるフルオロポリマーに対して、好ましくは０．００１質量％以上であり、より好ましくは０．０１質量％以上であり、さらに好ましくは０．０５質量％以上であり、特に好ましくは０．１質量％以上である。重合初期に添加する核形成剤の量の上限は限定されるものではないが、たとえば、２０００質量％である。

[0298] 核形成剤を使用することにより、上記核形成剤の非存在下で重合を行うのと比較して、小さい一次粒子径を有するフルオロポリマーが得られる。

[0299] 上記核形成剤としては、ジカルボン酸、パーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）酸またはその塩、炭化水素含有界面活性剤等が挙げられる。上記核形成剤は、芳香環を含まないことが好ましく、脂肪族化合物であることが好ましい。

[0300] 上記核形成剤は、重合開始剤の添加より前、もしくは、重合開始剤の添加と同時に加えることが好ましいが、重合途中に加えることにより、粒度分布を調整することもできる。

[0301] 上記ジカルボン酸の好ましい量として、上記水性媒体に対し、１０００質量ｐｐｍ以下であり、より好ましい量として５００質量ｐｐｍ以下であり、更に好ましい量として１００質量ｐｐｍ以下である。

[0302] 上記パーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）酸またはその塩は、分子の主鎖中の酸素原子が、１～３個の炭素原子を有する飽和フッ化炭素基によって隔てられる任意の鎖構造を有してよい。また、２種以上のフッ化炭素基が、分子中に存在してよい。代表的な構造は、下式に表される繰り返し単位を有する：

$(-CFCF_3-CF_2-O-)_n$ （ＶＩＩ）

$(-CF_2-CF_2-CF_2-O-)_n$ （ＶＩＩＩ）

$$(-CF_2-CF_2-O-)_n-(-CF_2-O-)_m \quad (IX)$$

$$(-CF_2-CFCF_3-O-)n-(-CF_2-O-)_m \quad (X)$$

[0303] これらの構造は、Ｋａｓａｉによって、Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．５７，７９７（１９９５）に記載されている。この文献に開示されているように、上記ＰＦＰＥ酸又はその塩は、一方の末端または両方の末端にカルボン酸基またはその塩を有してよい。上記ＰＦＰＥ酸又はその塩は、また、一方の末端または両方の末端に、スルホン酸、ホスホン酸基又はこれらの塩を有してよい。また、上記ＰＦＰＥ酸又はその塩は、各末端に異なる基を有してよい。単官能性のＰＦＰＥについては、分子の他方の末端は、通常、過フッ素化されているが、水素または塩素原子を含有してよい。上記ＰＦＰＥ酸又はその塩は、少なくとも２つのエーテル酸素、好ましくは少なくとも４つのエーテル酸素、さらにより好ましくは少なくとも６つのエーテル酸素を有する。好ましくは、エーテル酸素を隔てるフッ化炭素基の少なくとも１つ、より好ましくは、このようなフッ化炭素基の少なくとも２つは、２または３個の炭素原子を有する。さらにより好ましくは、エーテル酸素を隔てるフッ化炭素基の少なくとも５０％は、２または３個の炭素原子を有する。また、好ましくは、上記ＰＦＰＥ酸又はその塩は、合計で少なくとも１５個の炭素原子を有し、例えば、上記の繰返し単位構造中のｎまたはｎ＋ｍの好ましい最小値は、少なくとも５である。１つの末端または両方の末端に酸基を有する２つ以上の上記ＰＦＰＥ酸又はその塩が、本開示の製造方法に使用され得る。上記ＰＦＰＥ酸又はその塩は、好ましくは、６０００ｇ／モル未満の数平均分子量を有する。

[0304] 上記炭化水素含有界面活性剤の添加量は、上記水性媒体に対して、好ましくは４０質量ｐｐｍ以下、より好ましくは３０質量ｐｐｍ以下、更に好ましくは質量２０ｐｐｍ以下である。上記水性媒体中に存在する親油性核形成部位のｐｐｍ量は、上記添加量よりも少ないと推測される。したがって、上記親油性核形成部位の量は、それぞれ上記の４０質量ｐｐｍ、３０質量ｐｐｍ、２０質量ｐｐｍよりも小さい。上記親油性核形成部位は分子として存在す

ると考えられるので、ごく少量の上記炭化水素含有界面活性剤でも、大量の親油性核形成部位を生成することができる。したがって、上記炭化水素含有界面活性剤を水性媒体に１質量ｐｐｍ程度加えるだけでも、有益な効果が得られる。好ましい下限値は０．０１質量ｐｐｍである。

[0305] 上記炭化水素含有界面活性剤には、米国特許第７８９７６８２号明細書（Ｂｒｏｔｈｅｒｓ　ｅｔ　ａｌ．）および米国特許第７９７７４３８号明細書（Ｂｒｏｔｈｅｒｓ　ｅｔ　ａｌ．）に開示されるものなどのシロキサン界面活性剤を含む、非イオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤が含まれる。

[0306] 上記炭化水素含有界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤（例えば、非イオン性炭化水素界面活性剤）が好ましい。すなわち、核形成剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましい。上記非イオン性界面活性剤は、好ましくは芳香族部分を含まない。

[0307] 非イオン性界面活性剤は、通常、帯電した基を含まず、長鎖炭化水素である疎水性部分を有する。非イオン性界面活性剤の親水性部分は、エチレンオキシドとの重合から誘導されるエチレンエーテルの鎖などの水溶性官能基を含む。

[0308] 非イオン性界面活性剤としては、下記が挙げられる。

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、グリセロールエステル、それらの誘導体。

[0309] ポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例：ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル等。

[0310] ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの具体例：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテ

ル等。

[0311] ポリオキシエチレンアルキルエステルの具体例：ポリエチレングリコールモノラウリレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールモノステアレート等。

[0312] ソルビタンアルキルエステルの具体例：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等。

[0313] ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルの具体例：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等。

[0314] グリセロールエステルの具体例：モノミリスチン酸グリセロール、モノステアリン酸グリセロール、モノオレイン酸グリセロール等。

[0315] 上記誘導体の具体例：ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニル－ホルムアルデヒド凝縮物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート等。

[0316] 上記エーテル及びエステルは、１０～１８のＨＬＢ値を有してよい。

[0317] 非イオン性界面活性剤としては、ダウ・ケミカル社製のＴｒｉｔｏｎ（登録商標）Ｘシリーズ（Ｘ１５、Ｘ４５、Ｘ１００等）、Ｔｅｒｇｉｔｏｌ（登録商標）１５－Ｓシリーズ、Ｔｅｒｇｉｔｏｌ（登録商標）ＴＭＮシリーズ（ＴＭＮ－６、ＴＭＮ－１０、ＴＭＮ－１００等）、Ｔｅｒｇｉｔｏｌ（登録商標）Ｌシリーズ、ＢＡＳＦ社製のＰｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｒシリーズ（３１Ｒ１、１７Ｒ２、１０Ｒ５、２５Ｒ４（ｍ～２２、ｎ～２３）、Ｉｃｏｎｏｌ（登録商標）ＴＤＡシリーズ（ＴＤＡ－６、ＴＤＡ－９、ＴＤＡ－１０）等が挙げられる。

[0318] 上記非イオン性界面活性剤としては、フッ素を含有しない非イオン性界面活性剤であることが好ましい。例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンア

ルキレンアルキルエーテル等のエーテル型非イオン性界面活性剤；エチレンオキサイド／プロピレンオキサイドブロック共重合体等のポリオキシエチレン誘導体；ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のエステル型非イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド等のアミン系非イオン性界面活性剤；等が挙げられる。

[0319] 上記非イオン性界面活性剤において、その疎水基は、アルキルフェノール基、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基の何れであってもよい。

[0320] 非イオン性界面活性剤としては、一般式（ｉ）で表される非イオン性界面活性剤が好ましい。

$$R^6-O-A^1-H \qquad (i)$$

（式中、$R^6$は、炭素数８～１８の直鎖状若しくは分岐鎖状の１級又は２級アルキル基であり、$A^1$は、ポリオキシアルキレン鎖である。）

[0321] 一般式（ｉ）において、$R^6$の炭素数は、１０～１６が好ましく、１２～１６がより好ましい。$R^6$の炭素数が１８以下であると組成物の優れた沈降安定性が得られやすい。また$R^6$の炭素数が１８を超えると流動温度が高いため取扱い難い。$R^6$の炭素数が８より小さいと組成物の表面張力が高くなり、浸透性やぬれ性が低下しやすい。

[0322] $A^1$のポリオキシアルキレン鎖はオキシエチレンとオキシプロピレンとからなるものであってもよい。オキシエチレン基の平均繰り返し数５～２０およびオキシプロピレン基の平均繰り返し数０～２からなるポリオキシアルキレン鎖であり、親水基である。オキシエチレン単位数は、通常提供される広いまたは狭い単峰性分布、またはブレンドすることによって得られるより広いまたは二峰性分布のいずれかを含み得る。オキシプロピレン基の平均繰り返し数が０超の場合、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシエチレン基とオキシプロピレン基はブロック状に配列しても、ランダム状に配列してもよい。組成物の粘度および沈降安定性の点からは、オキシエチレン基の平均繰り

返し数７～１２およびオキシプロピレン基の平均繰り返し数０～２より構成されるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。特にA[1]がオキシプロピレン基を平均して０．５～１．５有すると低起泡性が良好であり好ましい。

[0323] より好ましくは、R[6]は、（R’）（R’’）HC－であり、ここで、R’及びR’’は、同じか又は異なる直鎖、分岐鎖、又は環式のアルキル基であり、炭素原子の合計量は、少なくとも５個、好ましくは７～１７個である。好ましくは、R’またはR’’のうちの少なくとも一つは、分岐鎖または環状炭化水素基である。

[0324] 上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例としては、$C_{13}H_{27}$－O－$(C_2H_4O)_n$－H、$C_{12}H_{25}$－O－$(C_2H_4O)_n$－H、$C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2$－O－$(C_2H_4O)_n$－H、$C_{13}H_{27}$－O－$(C_2H_4O)_n$－$(CH(CH_3)CH_2O)$－H、$C_{16}H_{33}$－O－$(C_2H_4O)_n$－H、$HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})$－O－$(C_2H_4O)_n$－H（各式中、ｎは１以上の整数である）等が挙げられる。上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの市販品としては、例えば、Ｇｅｎａｐｏｌ　Ｘ０８０（商品名）を例とするＧｅｎａｐｏｌ　Ｘシリーズ（クラリアント社製）、ノイゲンＴＤＳ－８０（商品名）を例とするノイゲンＴＤＳシリーズ（第一工業製薬社製）、レオコールＴＤ－９０（商品名）を例とするレオコールＴＤシリーズ（ライオン社製）、ライオノール（登録商標）ＴＤシリーズ（ライオン社製）、Ｔ－Ｄｅｔ　Ａ１３８（商品名）を例とするＴ－Ｄｅｔ　Ａシリーズ（Ｈａｒｃｒｏｓ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社製）、Ｔｅｒｇｉｔｏｌ（登録商標）１５－Ｓシリーズ（ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

[0325] 上記非イオン性界面活性剤は、平均約４～約１８個のエチレンオキシド単位を有する２，６，８－トリメチル－４－ノナノールのエトキシレート、平均約６～約１２個のエチレンオキシド単位を有する２，６，８－トリメチル－４－ノナノールのエトキシレート、またはその混合物であることも好ましい。この種類の非イオン性界面活性剤は、例えば、ＴＥＲＧＩＴＯＬ　ＴＭＮ－６、ＴＥＲＧＩＴＯＬ　ＴＭＮ－１０、及びＴＥＲＧＩＴＯＬ　ＴＭＮ

－１００Ｘ（いずれも商品名、ダウ・ケミカル社製）としても市販されている。

[0326] また、非イオン性界面活性剤の疎水基は、アルキルフェノール基、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基の何れかであってもよい。例えば、非イオン性界面活性剤としては、例えば、一般式（ｉｉ）

$R^7-C_6H_4-O-A^2-H$ （ｉｉ）

（式中、$R^7$は、炭素数４～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、$A^2$は、ポリオキシアルキレン鎖である。）で表される非イオン性界面活性剤が挙げられる。上記非イオン性界面活性剤として具体的には、トライトンＸ－１００（商品名、ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

[0327] $A^2$のポリオキシアルキレン鎖はオキシエチレンとオキシプロピレンとからなるものであってもよい。オキシエチレン基の平均繰り返し数５～２０およびオキシプロピレン基の平均繰り返し数０～２からなるポリオキシアルキレン鎖であり、親水基である。オキシエチレン単位数は、通常提供される広いまたは狭い単峰性分布、またはブレンドすることによって得られるより広いまたは二峰性分布のいずれかを含み得る。オキシプロピレン基の平均繰り返し数が０超の場合、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシエチレン基とオキシプロピレン基はブロック状に配列しても、ランダム状に配列してもよい。組成物の粘度および沈降安定性の点からは、オキシエチレン基の平均繰り返し数７～１２およびオキシプロピレン基の平均繰り返し数０～２より構成されるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。特に$A^2$がオキシプロピレン基を平均して０．５～１．５有すると低起泡性が良好であり好ましい。

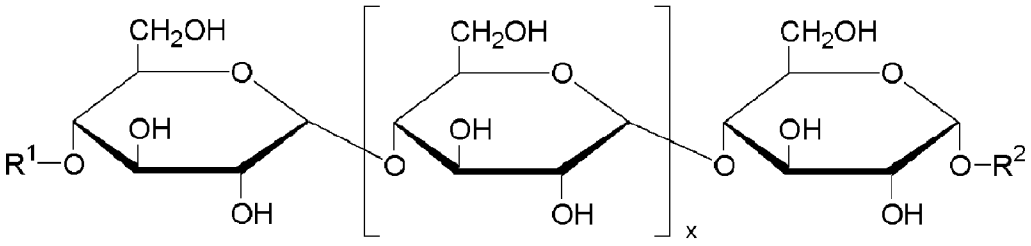
[0328] より好ましくは、$R^7$は、１級若しくは２級のアルキル基であり、より好ましくは（Ｒ’）（Ｒ’’）ＨＣ－であり、ここで、Ｒ’及びＲ’’は、同じか又は異なる直鎖、分岐鎖、又は環式のアルキル基であり、炭素原子の合計量は、少なくとも５個、好ましくは７～１７個である。好ましくは、Ｒ’またはは Ｒ’’のうちの少なくとも一つは、分岐鎖または環状炭化水素基である。

[0329] 上記非イオン性界面活性剤としてはポリオール化合物も挙げられる。具体的には、国際公開第２０１１／０１４７１５号に記載されたもの等が挙げられる。ポリオール化合物の典型例としては、ポリオール単位として１個以上の糖単位を有する化合物が挙げられる。糖単位は、少なくとも１個の長鎖を含有するように変性されてもよい。少なくとも１つの長鎖部分を含有する好適なポリオール化合物としては、例えば、アルキルグリコシド、変性アルキルグリコシド、糖エステル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。糖としては、単糖、オリゴ糖、及びソルビタンが挙げられるが、これらに限定されない。単糖としては、五炭糖及び六炭糖が挙げられる。単糖の典型例としては、リボース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、アラビノース、キシロースが挙げられる。オリゴ糖としては、２～１０個の同一又は異なる単糖のオリゴマーが挙げられる。オリゴ糖の例としては、サッカロース、マルトース、ラクトース、ラフィノース、及びイソマルトースが挙げられるが、これらに限定されない。

[0330] 典型的に、ポリオール化合物として使用するのに好適な糖としては、４個の炭素原子と１個のヘテロ原子（典型的に、酸素又は硫黄であるが、好ましくは酸素原子）との五員環を含有する環状化合物、又は５個の炭素原子と上述のような１個のヘテロ原子、好ましくは酸素原子との六員環を含有する環状化合物が挙げられる。これらは、炭素環原子に結合している少なくとも２個の又は少なくとも３個のヒドロキシ基（－ＯＨ基）を更に含有する。典型的に、糖は、エーテル又はエステル結合が長鎖残基と糖部分との間に作製されるように、炭素環原子に結合しているヒドロキシ基（及び／又はヒドロキシアルキル基）の水素原子のうちの１個以上が、長鎖残基によって置換されているという点で変性されている。糖系ポリオールは、１個の糖単位又は複数の糖単位を含有してもよい。１個の糖単位又は複数の糖単位は、上述のような長鎖部分で変性されてもよい。糖系ポリオール化合物の特定の例としては、グリコシド、糖エステル、ソルビタンエステル、並びにこれらの混合物及び組み合わせが挙げられる。

[0331] ポリオール化合物の好ましい種類は、アルキル又は変性アルキルグルコシドである。これらの種類の界面活性剤は、少なくとも１個のグルコース部分を含有する。

[化17]



（式中、ｘは、０、１、２、３、４、又は５を表し、Ｒ$^{1}$及びＲ$^{2}$は、独立して、Ｈ又は少なくとも６個の炭素原子を含有する長鎖単位を表すが、但しＲ$^{1}$及びＲ$^{2}$のうちの少なくとも１個はＨではない）によって表される化合物が挙げられる。Ｒ$^{1}$及びＲ$^{2}$の典型例としては、脂肪族アルコール残基が挙げられる。脂肪族アルコールの例としては、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール（ラウリルアルコール）、テトラデカノール、ヘキサデカノール（セチルアルコール）、ヘプタデカノール、オクタデカノール（ステアリルアルコール）、エイコサン酸、及びこれらの組み合わせ挙げられる。上記の式は、ピラノース形態のグルコースを示すアルキルポリグルコシドの特定の例を表すが、他の糖又は同じ糖であるが異なる鏡像異性体又はジアステレオマー形態である糖を用いてもよいことが理解される。

アルキルグルコシドは、例えば、グルコース、デンプン、又はｎ－ブチルグルコシドと脂肪族アルコールとの酸触媒反応によって入手可能であり、これからは、典型例に、様々なアルキルグルコシドの混合物が得られる（Ａｌｋｙｌｐｏｌｙｇｙｌｃｏｓｉｄｅ，Ｒｏｍｐｐ，Ｌｅｘｉｋｏｎ Ｃｈｅｍｉｅ，Ｖｅｒｓｉｏｎ ２．０，Ｓｔｕｔｔｇａｒｔ／Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，Ｇｅｏｒｇ Ｔｈｉｅｍｅ Ｖｅｒｌａｇ，１９９９）。脂肪族アルコールの例としては、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール（ラウリルアルコール）、テ

トラデカノール、ヘキサデカノール（セチルアルコール）、ヘプタデカノール、オクタデカノール（ステアリルアルコール）、エイコサン酸、及びこれらの組み合わせ挙げられる。また、アルキルグルコシドは、Ｃｏｇｎｉｓ ＧｍｂＨ，Ｄｕｓｓｅｌｄｏｒｆ，Ｇｅｒｍａｎｙから商品名ＧＬＵＣＯＰＯＮ又はＤＩＳＰＯＮＩＬとして市販されている。

[0332] その他の非イオン性界面活性剤として、ＢＡＳＦ社からＰｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｒシリーズとして供給される二官能基ブロックコポリマー、ＢＡＳＦ社からＩｃｏｎｏｌ（登録商標）ＴＤＡシリーズとして供給されるトリデシルアルコールアルコキシレートが挙げられる。

[0333] 上記非イオン性界面活性剤としては、一般式（ｉ）で表される非イオン性界面活性剤、および、一般式（ｉｉ）で表される非イオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、一般式（ｉ）で表される非イオン性界面活性剤がより好ましい。

[0334] 上記非イオン性界面活性剤としては、好ましくは芳香族部分を含まないものである。

[0335] 上記重合において、重合体（Ｉ）とともに、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する化合物を使用してもよい。ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する化合物としては、後述する変性モノマー（Ａ）と同じ化合物を使用できる。

[0336] 上記重合において、重合体（Ｉ）と、所望により用いるその他の界面活性能を有する化合物に加え、各化合物を安定化するため添加剤を使用することができる。上記添加剤としては、緩衝剤、ｐＨ調整剤、安定化助剤、分散安定剤などが挙げられる。

[0337] 安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系溶剤、シリコーンオイルなどが好ましい。安定化助剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。安定化助剤としては、パラフィンワックスがより好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数１２以上の飽和炭化水素が好ましい。

パラフィンワックスの融点は、通常４０～６５℃が好ましく、５０～６５℃がより好ましい。

[0338] 安定化助剤の使用量は、使用する水性媒体の質量基準で０．１～１２質量％が好ましく、０．１～８質量％がより好ましい。安定化助剤は十分に疎水的で、重合後に水性分散液と完全に分離されて、コンタミ成分とならないことが望ましい。

[0339] 上記重合は、重合反応器に、水性媒体、重合体（Ｉ）、モノマー及び必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を撹拌し、そして反応器を所定の重合温度に保持し、次に所定量の重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行う。重合反応開始後に、目的に応じて、モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤及び重合体（Ｉ）等を追加添加してもよい。重合体（Ｉ）を重合反応が開始した後に添加してもよい。

[0340] 通常、重合温度は、５～１２０℃であり、重合圧力は、０．０５～１０ＭＰａＧである。重合温度、重合圧力は、使用するモノマーの種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0341] 上記重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、モノマーの種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0342] 上記重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル重合開始剤を使用できる。

[0343] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジｔ－ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ（ω－ハイドロ－ドデカフルオロヘキサノ

イル）パーオキサイド、ジ（ω－ハイドロ－テトラデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（ω－ハイドロ－ヘキサデカフルオロノナノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロブチリル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロバレリル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロノナノイル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－ヘキサフルオロブチリル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－デカフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－テトラデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ω－ハイドロ－ドデカフルオロヘプタノイル－ω－ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル－パーオキサイド、ω－クロロ－ヘキサフルオロブチリル－ω－クロ－デカフルオロヘキサノイル－パーオキサイド、ω－ハイドロドデカフルオロヘプタノイル－パーフルオロブチリル－パーオキサイド、ジ（ジクロロペンタフルオロブタノイル）パーオキサイド、ジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル）パーオキサイド、ジ（ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル）パーオキサイドなどのジ［パーフロロ（またはフルオロクロロ）アシル］パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

[0344] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物、ｔ－ブチルパーマレエート、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイドなどがあげられる。サルファイト類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対して０．１～２０倍であってよい。

[0345] 例えば、３０℃以下の低温で重合を実施する場合等では、重合開始剤として、酸化剤と還元剤を組み合わせるレドックス開始剤を用いるのが好ましい

。酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅（ＩＩ）、鉄塩としては硫酸鉄（ＩＩ）が挙げられる。

[0346] 上記レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／重亜硫酸塩／硫酸鉄、三酢酸マンガン／シュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム／シュウ酸、臭素酸塩／重亜硫酸塩等が挙げられ、過マンガン酸カリウム／シュウ酸が好ましい。レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸を用いる場合、重合槽にシュウ酸を仕込み、そこへ過マンガン酸カリウムを連続的に添加することが好ましい。

[0347] 重合開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ｐｐｍ対水濃度）以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱で除熱を行ないながら、反応温度を上昇させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

[0348] 上記水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が４０℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。

[0349] 上記重合において、更に、目的に応じて、公知の連鎖移動剤、ラジカル捕捉剤、分解剤を添加し、重合速度、分子量の調整を行うこともできる。

[0350] 上記連鎖移動剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、メタン、エタン、プロパン、メタノール、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素などの各種ハロゲン化炭化水素、シクロヘキサンなどがあげられる。

[0351] 連鎖移動剤として臭素化合物又はヨウ素化合物を使用してもよい。臭素化合物又はヨウ素化合物を使用して行う重合方法としては、たとえば、実質的に無酸素状態で、臭素化合物又はヨウ素化合物の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーの重合を行う方法があげられる（ヨウ素移動重合法）。使用する臭素化合物又はヨウ素化合物の代表例としては、たとえば、一般式：

$R^{a}I_{x}Br_{y}$

（式中、ｘおよびｙはそれぞれ０～２の整数であり、かつ１≦ｘ＋ｙ≦２を満たすものであり、$R^{a}$は炭素数１～１６の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数１～３の炭化水素基であり、酸素原子を含んでいてもよい）で表される化合物があげられる。臭素化合物又はヨウ素化合物を使用することによって、ヨウ素または臭素が重合体に導入され、架橋点として機能する。

[0352] 臭素化合物又はヨウ素化合物としては、たとえば１，３－ジヨードパーフルオロプロパン、２－ヨードパーフルオロプロパン、１，３－ジヨード－２－クロロパーフルオロプロパン、１，４－ジヨードパーフルオロブタン、１，５－ジヨード－２，４－ジクロロパーフルオロペンタン、１，６－ジヨードパーフルオロヘキサン、１，８－ジヨードパーフルオロオクタン、１，１２－ジヨードパーフルオロドデカン、１，１６－ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、１，２－ジヨードエタン、１，３－ジヨード－ｎ－プロパン、$CF_2Br_2$、$BrCF_2CF_2Br$、$CF_3CFBrCF_2Br$、$CFClBr_2$、$BrCF_2CFClBr$、$CFBrClCFClBr$、$BrCF_2CF_2CF_2Br$、$BrCF_2CFBrOCF_3$、１－ブロモ－２－ヨードパーフルオロエタン、１－ブロモ－３－ヨードパーフルオロプロパン、１

－ブロモ－４－ヨードパーフルオロブタン、２－ブロモ－３－ヨードパーフルオロブタン、３－ブロモ－４－ヨードパーフルオロブテン－１、２－ブロモ－４－ヨードパーフルオロブテン－１、ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、ならびに（２－ヨードエチル）および（２－ブロモエチル）置換体などがあげられ、これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。

[0353] これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、１，４－ジヨードパーフルオロブタン、１，６－ジヨードパーフルオロヘキサン、２－ヨードパーフルオロプロパンを用いるのが好ましい。

[0354] 上記連鎖移動剤の使用量は、通常、供給されるフルオロモノマー全量に対して、１～５０，０００質量ｐｐｍであり、好ましくは１～２０，０００質量ｐｐｍである。

[0355] 上記連鎖移動剤は、重合開始前に一括して反応容器中に添加してもよいし、重合開始後に一括して添加してもよいし、重合中に複数回に分割して添加してもよいし、また、重合中に連続的に添加してもよい。

[0356] 重合開始剤としては、過硫酸塩（例えば、過硫酸アンモニウム）や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキサイドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整したりすることもできる。

[0357] 上記重合においては、重合体（Ｉ）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合して、フルオロポリマー粒子の水性分散液を製造し、上記フルオロポリマー粒子の水性分散液中で、フルオロモノマーをフルオロポリマー粒子にシード重合することにより、フルオロポリマーを得てもよい。

[0358] 上記重合は、実質的に含フッ素界面活性剤（但し、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する化合物を除く）の非存在下に、フルオロモノ

マーを重合するものであることが好ましい。従来、水性媒体中でのフルオロモノマーの重合には、含フッ素界面活性剤が使用されてきたが、本開示の製造方法によれば、含フッ素界面活性剤を使用しない場合であってもフルオロポリマーを得ることができる。

[0359] 本開示において「実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下に」とは、水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量が１０質量ｐｐｍ以下であることを意味する。水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量としては、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは１００質量ｐｐｂ以下であり、更に好ましくは１０質量ｐｐｂ以下であり、更により好ましくは１質量ｐｐｂ以下である。

[0360] 上記含フッ素界面活性剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤等が挙げられる。上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、例えば、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であってよい。

[0361] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、アニオン性部分の分子量が１００００以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

なお、上記「アニオン性部分」は、上記含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。例えば、後述する式（Ｉ）で表されるＦ（ＣＦ$_2$）$_{n1}$ＣＯＯＭの場合には、「Ｆ（ＣＦ$_2$）$_{n1}$ＣＯＯ」の部分である。

[0362] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、ＬｏｇＰＯＷが３．５以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記ＬｏｇＰＯＷは、１－オクタノールと水との分配係数であり、ＬｏｇＰ［式中、Ｐは、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール／水（１：１）混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度／水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す］で表されるものである。

上記ＬｏｇＰＯＷは、カラム；ＴＯＳＯＨ　ＯＤＳ－１２０Ｔカラム（φ４．６ｍｍ×２５０ｍｍ、東ソー（株）製）、溶離液；アセトニトリル／０．６質量％ＨＣｌＯ$_4$水＝１／１（ｖｏｌ／ｖｏｌ％）、流速；１．０ｍｌ／

分、サンプル量；３００μＬ、カラム温度；４０℃、検出光；ＵＶ２１０ｎｍの条件で、既知のオクタノール／水分配係数を有する標準物質（ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸及びデカン酸）についてＨＰＬＣを行い、各溶出時間と既知のオクタノール／水分配係数との検量線を作成し、この検量線に基づき、試料液におけるＨＰＬＣの溶出時間から算出する。

[0363] 上記含フッ素界面活性剤として具体的には、米国特許出願公開第２００７／００１５８６４号明細書、米国特許出願公開第２００７／００１５８６５号明細書、米国特許出願公開第２００７／００１５８６６号明細書、米国特許出願公開第２００７／０２７６１０３号明細書、米国特許出願公開第２００７／０１１７９１４号明細書、米国特許出願公開第２００７／０１４２５４１号明細書、米国特許出願公開第２００８／００１５３１９号明細書、米国特許第３２５０８０８号明細書、米国特許第３２７１３４１号明細書、特開２００３－１１９２０４号公報、国際公開第２００５／０４２５９３号、国際公開第２００８／０６０４６１号、国際公開第２００７／０４６３７７号、特開２００７－１１９５２６号公報、国際公開第２００７／０４６４８２号、国際公開第２００７／０４６３４５号、米国特許出願公開第２０１４／０２２８５３１号、国際公開第２０１３／１８９８２４号、国際公開第２０１３／１８９８２６号に記載されたもの等が挙げられる。

[0364] 上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、下記一般式（Ｎ$^{0}$）：

$X^{n0}-Rf^{n0}-Y^{0}$ （Ｎ$^{0}$）

（式中、$X^{n0}$は、Ｈ、ＣＩ又は及びＦである。$Rf^{n0}$は、炭素数３～２０で、鎖状、分岐鎖状または環状で、一部または全てのＨがＦにより置換されたアルキレン基であり、該アルキレン基は１つ以上のエーテル結合を含んでもよく、一部のＨがＣＩにより置換されていてもよい。$Y^{0}$はアニオン性基である。）で表される化合物が挙げられる。

$Y^{0}$のアニオン性基は、－ＣＯＯＭ、－$SO_2$Ｍ、又は、－$SO_3$Ｍであってよく、－ＣＯＯＭ、又は、－$SO_3$Ｍであってよい。

Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^{7}_{4}$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム

、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、H又は有機基である。

上記金属原子としては、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、例えば、Ｎａ、Ｋ又はＬｉである。

$R^7$としては、H又は$C_{1-10}$の有機基であってよく、H又は$C_{1-4}$の有機基であってよく、H又は$C_{1-4}$のアルキル基であってよい。

Mは、H、金属原子又は$NR^7_4$であってよく、H、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）又は$NR^7_4$であってよく、H、Ｎａ、Ｋ、Ｌｉ又は$NH_4$であってよい。

上記$Rf^{n0}$は、Ｈの５０％以上がフッ素に置換されているものであってよい。

[0365] 上記一般式（$N^0$）で表される化合物としては、

下記一般式（$N^1$）：

$$X^{n0}-(CF_2)_{m1}-Y^0 \qquad (N^1)$$

（式中、$X^{n0}$は、H、ＣＩ及びＦであり、ｍ１は３～１５の整数であり、$Y^0$は、上記定義したものである。）で表される化合物、下記一般式（$N^2$）：

$$Rf^{n1}-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{m2}CFX^{n1}-Y^0 \qquad (N^2)$$

（式中、$Rf^{n1}$は、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であり、ｍ２は、０～３の整数であり、$X^{n1}$は、Ｆ又は$CF_3$であり、$Y^0$は、上記定義したものである。）で表される化合物、下記一般式（$N^3$）：

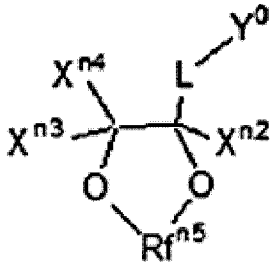
$$Rf^{n2}(CH_2)_{m3}-(Rf^{n3})_q-Y^0 \qquad (N^3)$$

（式中、$Rf^{n2}$は、炭素数１～１３のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、ｍ３は、１～３の整数であり、$Rf^{n3}$は、直鎖状又は分岐状の炭素数１～３のパーフルオロアルキレン基であり、ｑは０又は１であり、$Y^0$は、上記定義したものである。）で表される化合物、下記一般式（$N^4$）：

$$Rf^{n4}-O-(CY^{n1}Y^{n2})_pCF_2-Y^0 \qquad (N^4)$$

（式中、Ｒｆ$^{n4}$は、炭素数１～１２のエーテル結合及び／又は塩素原子を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、Ｙ$^{n1}$及びＹ$^{n2}$は、同一若しくは異なって、Ｈ又はＦであり、ｐは０又は１であり、Ｙ$^{0}$は、上記定義したものである。）で表される化合物、及び、一般式（Ｎ$^{5}$）：

[化18]




（Ｎ$^{5}$）

（式中、Ｘ$^{n2}$、Ｘ$^{n3}$及びＸ$^{n4}$は、同一若しくは異なってもよく、Ｈ、Ｆ、又は、炭素数１～６のエーテル結合を含んでよい直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基である。Ｒｆ$^{n5}$は、炭素数１～３のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキレン基であり、Ｌは連結基であり、Ｙ$^{0}$は、上記定義したものである。但し、Ｘ$^{n2}$、Ｘ$^{n3}$、Ｘ$^{n4}$及びＲｆ$^{n5}$の合計炭素数は１８以下である。）で表される化合物が挙げられる。

[0366] 上記一般式（Ｎ$^{0}$）で表される化合物としてより具体的には、下記一般式（Ｉ）で表されるパーフルオロカルボン酸（Ｉ）、下記一般式（ＩＩ）で表されるω－Ｈパーフルオロカルボン酸（ＩＩ）、下記一般式（ＩＩＩ）で表されるパーフルオロエーテルカルボン酸（ＩＩＩ）、下記一般式（ＩＶ）で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸（ＩＶ）、下記一般式（Ｖ）で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸（Ｖ）、下記一般式（ＶＩ）で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸（ＶＩ）、下記一般式（ＶＩＩ）で表されるω－Ｈパーフルオロスルホン酸（ＶＩＩ）、下記一般式（ＶＩＩＩ）で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸（ＶＩＩＩ）、下記一般式（ＩＸ）で表されるアルキルアルキレンカルボン

酸（ＩＸ）、下記一般式（Ｘ）で表されるフルオロカルボン酸（Ｘ）、下記一般式（ＸＩ）で表されるアルコキシフルオロスルホン酸（ＸＩ）、下記一般式（ＸＩＩ）で表される化合物（ＸＩＩ）、下記一般式（ＸＩＩＩ）で表される化合物（ＸＩＩＩ）などが挙げられる。

[0367] 上記パーフルオロカルボン酸（Ｉ）は、下記一般式（Ｉ）

$$F(CF_2)_{n1}COOM \qquad (I)$$

（式中、ｎ１は、３～１４の整数であり、Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、Ｈ又は有機基である。）で表されるものである。

[0368] 上記ω－Ｈパーフルオロカルボン酸（ＩＩ）は、下記一般式（ＩＩ）

$$H(CF_2)_{n2}COOM \qquad (II)$$

（式中、ｎ２は、４～１５の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0369] 上記パーフルオロエーテルカルボン酸（ＩＩＩ）は、下記一般式（ＩＩＩ）

$$Rf^1-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n3}CF(CF_3)COOM \qquad (III)$$

（式中、$Rf^1$は、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であり、ｎ３は、０～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0370] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸（ＩＶ）は、下記一般式（ＩＶ）

$$Rf^2(CH_2)_{n4}Rf^3COOM \qquad (IV)$$

（式中、$Rf^2$は、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であり、$Rf^3$は、直鎖状又は分岐状の炭素数１～３のパーフルオロアルキレン基、ｎ４は、１～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0371] 上記アルコキシフルオロカルボン酸（Ｖ）は、下記一般式（Ｖ）

$$Rf^4-O-CY^1Y^2CF_2-COOM \quad (V)$$

（式中、$Rf^4$は、炭素数１～１２のエーテル結合及び／又は塩素原子を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、$Y^1$及び$Y^2$は、同一若しくは異なって、Ｈ又はＦであり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0372] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸（ＶＩ）は、下記一般式（ＶＩ）

$$F(CF_2)_{n5}SO_3M \quad (VI)$$

（式中、ｎ５は、３～１４の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0373] 上記ω－Ｈパーフルオロスルホン酸（ＶＩＩ）は、下記一般式（ＶＩＩ）

$$H(CF_2)_{n6}SO_3M \quad (VII)$$

（式中、ｎ６は、４～１４の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0374] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸（ＶＩＩＩ）は、下記一般式（ＶＩＩＩ）

$$Rf^5(CH_2)_{n7}SO_3M \quad (VIII)$$

（式中、$Rf^5$は、炭素数１～１３のパーフルオロアルキル基であり、ｎ７は、１～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0375] 上記アルキルアルキレンカルボン酸（ＩＸ）は、下記一般式（ＩＸ）

$$Rf^6(CH_2)_{n8}COOM \quad (IX)$$

（式中、$Rf^6$は、炭素数１～１３のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、ｎ８は、１～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0376] 上記フルオロカルボン酸（Ｘ）は、下記一般式（Ｘ）

$$Rf^7-O-Rf^8-O-CF_2-COOM \quad (X)$$

（式中、$Rf^7$は、炭素数１～６のエーテル結合及び／又は塩素原子を含み得

る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、$Rf^8$は、炭素数１～６の直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

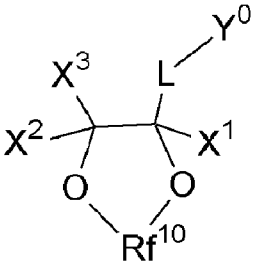
[0377] 上記アルコキシフルオロスルホン酸（ＸＩ）は、下記一般式（ＸＩ）

$$Rf^9-O-CY^1Y^2CF_2-SO_3M \qquad (XI)$$

（式中、$Rf^9$は、炭素数１～１２のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、$Y^1$及び$Y^2$は、同一若しくは異なって、Ｈ又はＦであり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0378] 上記化合物（ＸＩＩ）は、下記一般式（ＸＩＩ）：

[化19]




（ＸＩＩ）

（式中、$X^1$、$X^2$及び$X^3$は、同一若しくは異なってもよく、Ｈ、Ｆ及び炭素数１～６のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、$Rf^{10}$は、炭素数１～３のパーフルオロアルキレン基であり、Ｌは連結基であり、$Y^0$はアニオン性基である。）で表されるものである。

$Y^0$は、－ＣＯＯＭ、$-SO_2M$、又は、$-SO_3M$であってよく、$-SO_3M$、又は、ＣＯＯＭであってよい（式中、Ｍは上記定義したものである。）。

Ｌとしては、例えば、単結合、炭素数１～１０のエーテル結合を含みうる部分又は完全フッ素化されたアルキレン基が挙げられる。

[0379] 上記化合物（ＸＩＩＩ）は、下記一般式（ＸＩＩＩ）：

$Rf^{11}-O-(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COOM$ （XIII）

（式中、$Rf^{11}$は、塩素を含む炭素数１～５のフルオロアルキル基であり、ｎ９は、０～３の整数であり、ｎ１０は、０～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。化合物（ＸＩＩＩ）としては、$CF_2ClO(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COONH_4$（平均分子量７５０の混合物、式中、ｎ９およびｎ１０は上記定義したものである。）が挙げられる。

[0380] 上述したように上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が挙げられる。

[0381] 含フッ素界面活性剤は、１種の含フッ素界面活性剤であってもよいし、２種以上の含フッ素界面活性剤を含有する混合物であってもよい。

[0382] 含フッ素界面活性剤としては、以下の式で表される化合物が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、これらの化合物の混合物であってよい。上記重合の一実施形態においては、実質的に以下の式で表される化合物の非存在下に、フルオロモノマーを重合する。

$F(CF_2)_7COOM$、

$F(CF_2)_5COOM$、

$H(CF_2)_6COOM$、

$H(CF_2)_7COOM$、

$CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COOM$、

$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$、

$CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$、

$C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

$CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

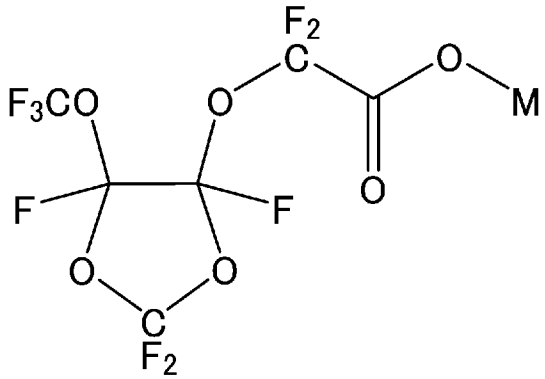
$CF_2ClCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$、

$CF_2ClCF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、

$CF_2ClCF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$、

$CF_2ClCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、

[化20]



（各式中、Mは、H、金属原子、$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、Hまたは有機基である。）

[0383] 上記重合により、上記フルオロポリマーを含む水性分散液を得ることができる。上記フルオロポリマーは、通常、上記重合を行うことにより得られる水性分散液の８～５０質量％の濃度である。上記水性分散液中において、フルオロポリマーの濃度の好ましい下限は１０質量％、より好ましい下限は１５質量％、好ましい上限は４０質量％、より好ましい上限は３５質量％である。

[0384] 水性分散液中のフルオロポリマーの含有量は、水性分散液１ｇを送風乾燥機中で１５０℃、６０分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、水性分散液の質量（１ｇ）に対する、加熱残分の質量の割合を百分率を算出することにより得られる値である。

[0385] ＜フルオロポリマー＞

本開示の製造方法により、フルオロポリマーを得ることができる。フルオロポリマーとしては、ポリマーにおけるモノマーのモル分率が最も多いモノマー（以下、「最多単量体」）がＴＦＥであるＴＦＥ重合体、最多単量体がＶＤＦであるＶＤＦ重合体、最多単量体がＣＴＦＥであるＣＴＦＥ重合体等が挙げられる。

[0386] 上記フルオロポリマーは、５３より高いイオン交換率（ＩＸＲ）を有することが好ましい。好ましいフルオロポリマーは、イオン性基を全く有さないか、または約１００より高いイオン交換率をもたらす限られた数のイオン性基を有する。好ましいフルオロポリマーのイオン交換率は、１０００以上が好ましく、２０００以上がより好ましく、５０００以上が更に好ましい。

[0387] ＴＦＥ重合体としては、好適には、ＴＦＥ単独重合体であってもよいし、（１）ＴＦＥ、（２）炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のＴＦＥ以外のフッ素含有モノマー、特にＶＤＦ、ＨＦＰ若しくはＣＴＦＥ、及び、（３）その他のモノマーからなる共重合体であってもよい。上記（３）その他のモノマーとしては、例えば、炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つフルオロ（アルキルビニルエーテル）；フルオロジオキソール；パーフルオロアルキルエチレン；ω－ヒドロパーフルオロオレフィン等が挙げられる。

[0388] ＴＦＥ重合体としては、また、ＴＦＥと、１つ又は２つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよい。上記フッ素非含有モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン等のアルケン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類が挙げられる。ＴＦＥ重合体としては、また、ＴＦＥと、炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のフッ素含有モノマーと、１つ又は２つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよい。

[0389] ＶＤＦ重合体としては、好適には、ＶＤＦ単独重合体［ＰＶＤＦ］であってもよいし、（１）ＶＤＦ、（２）炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のＶＤＦ以外のフルオロオレフィン、特にＴＦＥ、ＨＦＰ若しくはＣＴＦＥ、及び、（３）炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる共重合体等であってもよい。

[0390] ＣＴＦＥ重合体としては、好適には、ＣＴＦＥ単独重合体であってもよいし、（１）ＣＴＦＥ、（２）炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のＣＴＦＥ以外のフルオロオレフィン、特にＴＦＥ若しくはＨＦＰ、及び、（

３）炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる共重合体であってもよい。

[0391] ＣＴＦＥ重合体としては、また、ＣＴＦＥと、１つ又は２つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよく、上記フッ素非含有モノマーとしては、エチレン、プロピレン等のアルケン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類等が挙げられる。

[0392] 上記フルオロポリマーは、ガラス状、可塑性又はエラストマー性であり得る。これらのものは非晶性又は部分的に結晶性であり、圧縮焼成加工、溶融加工又は非溶融加工に供することができる。

[0393] 本開示の製造方法では、例えば、（Ｉ）非溶融加工性フッ素樹脂として、テトラフルオロエチレン重合体［ＴＦＥ重合体（ＰＴＦＥ）］が、（ＩＩ）溶融加工性フッ素樹脂として、エチレン／ＴＦＥ共重合体［ＥＴＦＥ］、ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体［ＦＥＰ］、ＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体［ＰＦＡ、ＭＦＡ等］、ＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体、ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体、電解質ポリマー前駆体が、（ＩＩＩ）フッ素ゴムとして、ＴＦＥ／プロピレン共重合体、ＴＦＥ／プロピレン／第３モノマー共重合体（上記第３モノマーは、ＶＤＦ、ＨＦＰ、ＣＴＦＥ、フルオロアルキルビニルエーテル類等）、ＴＦＥとフルオロアルキルビニルエーテル類とからなる共重合体；ＨＦＰ／エチレン共重合体、ＨＦＰ／エチレン／ＴＦＥ共重合体；ＶＤＦ／ＨＦＰ共重合体、ＨＦＰ／エチレン共重合体、ＶＤＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体；及び、特公昭６１－４９３２７号公報に記載の含フッ素セグメント化ポリマー等が好適に製造されうる。

[0394] 上記フルオロポリマーとしては、フッ素樹脂が好ましく、なかでも下記式により算出されるフッ素置換率が５０％以上のフッ素樹脂がより好ましく、上記フッ素置換率が５０％を超えるフッ素樹脂が更に好ましく、上記フッ素置換率が５５％以上のフッ素樹脂が更により好ましく、上記フッ素置換率が６０％以上のフッ素樹脂が更により好ましく、上記フッ素置換率が７５％以上のフッ素樹脂が更により好ましく、上記フッ素置換率が８０％以上のフッ

素樹脂が特に好ましく、上記フッ素置換率が９０～１００％のフッ素樹脂、すなわちパーフルオロ樹脂が最も好ましい。

（式）

フッ素置換率（％）＝（フルオロポリマーを構成する炭素原子に結合するフッ素原子の個数）／（（フルオロポリマーを構成する炭素原子に結合する水素原子の個数）＋（フルオロポリマーを構成する炭素原子に結合するフッ素原子及び塩素原子の個数））×１００

[0395] 上記パーフルオロ樹脂としては、上記フッ素置換率が９５～１００％のフッ素樹脂がより好ましく、ＰＴＦＥ、ＦＥＰ又はＰＦＡが更に好ましく、ＰＴＦＥが特に好ましい。

[0396] 特に、本開示の製造方法によりＰＴＦＥを製造する場合、得られるＰＴＦＥは、特許文献１および２に記載のような従来の重合体の存在下にフルオロモノマーを重合することにより得られるＰＴＦＥと比べて、０．１％分解開始温度が高いという特徴をも有している。したがって、本開示の製造方法を用いることにより、優れた耐熱性を有するＰＴＦＥを製造することができる。

[0397] 上記フルオロポリマーは、コアシェル構造を有していてもよい。コアシェル構造を有するフルオロポリマーとしては、例えば、粒子中に高分子量のＰＴＦＥのコアと、より低分子量のＰＴＦＥ又は変性のＰＴＦＥシェルとを含む変性ＰＴＦＥが挙げられる。このような変性ＰＴＦＥとしては、例えば、特表２００５－５２７６５２号公報に記載されるＰＴＦＥが挙げられる。

[0398] 上記コアシェル構造としては、次の構造をとり得る。

コア：ＴＦＥ単独重合体　シェル：ＴＦＥ単独重合体

コア：変性ＰＴＦＥ　　シェル：ＴＦＥ単独重合体

コア：変性ＰＴＦＥ　　シェル：変性ＰＴＦＥ

コア：ＴＦＥ単独重合体　シェル：変性ＰＴＦＥ

コア：低分子量ＰＴＦＥ　シェル：高分子量ＰＴＦＥ

コア：高分子量ＰＴＦＥ　シェル：低分子量ＰＴＦＥ

[0399] 上記コアシェル構造を有するフルオロポリマーにおいて、コアの比率の下限は、好ましくは０．５質量％、より好ましくは１．０質量％、更に好ましくは３．０質量％、特に好ましくは５．０質量％、最も好ましくは１０．０質量％である。コアの比率の上限は、好ましくは９９．５質量％、より好ましくは９９．０質量％、更に好ましくは９８．０質量％、更により好ましくは９７．０質量％、特に好ましくは９５．０質量％、最も好ましくは９０．０質量％である。

[0400] 上記コアシェル構造を有するフルオロポリマーにおいて、シェルの比率の下限は、好ましくは０．５質量％、より好ましくは１．０質量％、更に好ましくは３．０質量％、特に好ましくは５．０質量％、最も好ましくは１０．０質量％である。シェルの比率の上限は、好ましくは９９．５質量％、より好ましくは９９．０質量％、更に好ましくは９８．０質量％、更により好ましくは９７．０質量％、特に好ましくは９５．０質量％、最も好ましくは９０．０質量％である。

[0401] 上記コアシェル構造を有するフルオロポリマーにおいて、上記コア又は上記シェルを２層以上の構成とすることもできる。例えば、変性ＰＴＦＥのコア中心部と、ＴＦＥ単独重合体のコア外層部と、変性ＰＴＦＥのシェルとを有する３層構造を有するフルオロポリマーであってよい。

[0402] 上記コアシェル構造を有するフルオロポリマーとしては、また、上記フルオロポリマーの１つの粒子が複数のコアを有するものも挙げられる。

[0403] 本開示の製造方法により好適に製造される上述の（Ｉ）非溶融加工性フッ素樹脂、（ＩＩ）溶融加工性フッ素樹脂及び（ＩＩＩ）フッ素ゴムは、以下の態様で製造することが好ましい。

[0404] 特に、本開示の製造方法によりフッ素ゴムを製造する場合には、重合槽へのフッ素ゴムの付着を抑制しながら、重合中に多数のフッ素ゴム粒子を発生させることができ、十分な速度で重合を進行させることができる。

[0405] （Ｉ）非溶融加工性フッ素樹脂

本開示の製造方法において、ＴＦＥの重合は、通常、重合温度１０～１５

０℃、重合圧力０．０５～５ＭＰａＧにて行われる。例えば、重合温度は、３０℃以上がより好ましく、５０℃以上が更に好ましい。また、１２０℃以下がより好ましく、１００℃以下が更に好ましい。また、重合圧力は、０．３ＭＰａＧ以上がより好ましく、０．５ＭＰａＧ以上が更に好ましく、また、５．０ＭＰａＧ以下がより好ましく、３．０ＭＰａＧ以下が更に好ましい。特に、フルオロポリマーの得量を向上させる観点からは、１．０ＭＰａＧ以上が好ましく、１．２ＭＰａＧ以上がより好ましく、１．５ＭＰａＧ以上が更に好ましく、２．０ＭＰａＧ以上がより好ましい。

[0406] 一の態様において、上記重合は、攪拌機を備えた耐圧の反応容器に純水を仕込み、脱酸素後、ＴＦＥを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して反応を開始する。反応の進行とともに圧力が低下する場合は、初期圧力を維持するように、追加のＴＦＥを連続的又は間欠的に追加供給する。所定量のＴＦＥを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のＴＦＥをパージし、温度を室温に戻して反応を終了する。圧力が低下しないように、追加のＴＦＥを連続的又は間欠的に追加供給してもよい。

[0407] 上記ＴＦＥ重合体（ＰＴＦＥ）の製造において、知られている各種変性モノマーを併用することもできる。本開示において、上記ＴＦＥ重合体は、ＴＦＥ単独重合体のみならず、ＴＦＥと変性モノマーとの共重合体であって、非溶融加工性であるもの（以下、「変性ＰＴＦＥ」という。）をも含む概念である。

[0408] 上記変性モノマーとしては、ＴＦＥとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、フルオロモノマーおよび非フルオロモノマーが挙げられる。また、用いる変性モノマーは１種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0409] 非フルオロモノマーとしては、特に限定されず、一般式：

$CH_2=CR^{Q1}-LR^{Q2}$

（式中、$R^{Q1}$は、水素原子またはアルキル基を表す。Ｌは、単結合、－ＣＯ－Ｏ－＊、－Ｏ－ＣＯ－＊または－Ｏ－を表す。＊は$R^{Q2}$との結合位置を表す。$R^{Q2}$は、水素原子、アルキル基またはニトリル基を表す。）で表される

モノマーが挙げられる。

[0410] 非フルオロモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレートブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ビニルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどが挙げられる。非フルオロモノマーとしては、なかでも、ブチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸が好ましい。

[0411] フルオロモノマーとして、例えば、ヘキサフルオロプロピレン〔ＨＦＰ〕等のパーフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン〔ＶＤＦ〕等の水素含有フルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン等のパーハロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル；（パーフルオロアルキル）エチレン；パーフルオロアリルエーテル等が挙げられる。

[0412] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、一般式（Ａ）：

$$CF_2=CF-ORf \qquad (A)$$

（式中、Ｒｆは、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。本開示において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

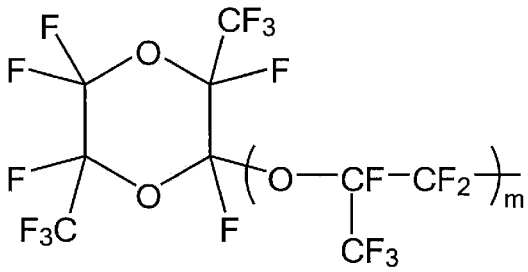
[0413] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、一般式（Ａ）において、Ｒｆが炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔ＰＡＶＥ〕が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは１～５である。

[0414] 上記ＰＡＶＥにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフ

ルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

[0415] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、更に、一般式（Ａ）において、Ｒｆが炭素数４～９のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、Ｒｆが下記式：

[0416] [化21]



[0417] （式中、ｍは、０又は１～４の整数を表す。）で表される基であるもの、Ｒｆが下記式：

[0418] $CF_3CF_2CF_2-(O-CF(CF_3)-CF_2)_n-$

（式中、ｎは、１～４の整数を表す。）で表される基であるもの等が挙げられる。

[0419] 水素含有フルオロオレフィンとしては、$CH_2=CF_2$、$CFH=CH_2$、$CFH=CF_2$、$CH_2=CFCF_3$、$CH_2=CHCF_3$、$CHF=CHCF_3$（Ｅ体）、$CHF=CHCF_3$（Ｚ体）などが挙げられる。

[0420] （パーフルオロアルキル）エチレン（ＰＦＡＥ）としては特に限定されず、例えば、（パーフルオロブチル）エチレン（ＰＦＢＥ）、（パーフルオロヘキシル）エチレン等が挙げられる。

[0421] パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、

一般式：$CF_2=CF-CF_2-ORf$

（式中、Ｒｆは、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

[0422] 上記一般式のＲｆは、一般式（Ａ）のＲｆと同じである。Ｒｆとしては、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基または炭素数１～１０のパーフル

オロアルコキシアルキル基が好ましい。パーフルオロアリルエーテルとしては、$CF_2=CF-CF_2-O-CF_3$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$、及び、$CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、$CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$、及び、$CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましく、$CF_2=CF-CF_2-O-CF_2CF_2CF_3$がさらに好ましい。

[0423] 上記変性モノマーとしては、モノマー反応性比が０．１～８である変性モノマー（３）も好ましく例示される。変性モノマー（３）を存在させることによって、粒子径が小さいＰＴＦＥ粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。

[0424] ここで、ＴＦＥとの共重合におけるモノマー反応性比とは、成長ラジカルがＴＦＥに基づく繰り返し単位未満であるときに、該成長ラジカルがＴＦＥと反応する場合の速度定数を、該成長ラジカルが変性モノマーと反応する場合の速度定数で除した値である。この値が低いほど、変性モノマーがＴＦＥと高反応性であることを表す。モノマー反応性比は、ＴＦＥと変性モノマーとを共重合して開始直後の生成ポリマー中の組成を求め、ファインマン－ロスの式より算出できる。

[0425] 上記共重合は、内容積６．０Ｌのステンレス製オートクレーブに３６００ｇの脱イオン脱気水、上記水に対して１０００質量ｐｐｍのパーフルオロオクタン酸アンモニウム、１００ｇのパラフィンワックスを使用して、圧力０．７８ＭＰａＧ、温度７０℃で実施する。０．０５ｇ、０．１ｇ、０．２ｇ、０．５ｇ、１．０ｇの変性モノマーをそれぞれ反応器に加え、０．０７２ｇの過硫酸アンモニウム（対水２０質量ｐｐｍ）を加えて、重合圧力０．７８ＭＰａＧを維持させるため、ＴＦＥを連続的に供給する。ＴＦＥ仕込量が１０００ｇに到達したとき、撹拌を停止して、反応器が大気圧になるまで脱圧を行なう。冷却後、パラフィンワックスを分離することにより、生成ポリマーを含む水性分散液が得られる。上記水性分散液を撹拌して生成ポリマー

を凝析させ、１５０℃で乾燥させる。得られた生成ポリマー中の組成を、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出する。

[0426] モノマー反応性比が０．１～８である変性モノマー（３）としては、式（３ａ）～（３ｄ）で表される変性モノマーからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

$CH_2=CH-Rf^1$ （３ａ）

（式中、$Rf^1$は炭素数が１～１０のパーフルオロアルキル基である。）

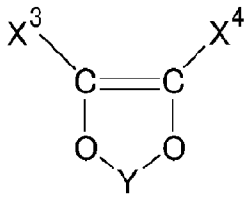
$CF_2=CF-O-Rf^2$ （３ｂ）

（式中、$Rf^2$は炭素数が１～２のパーフルオロアルキル基である。）

$CF_2=CF-O-(CF_2)_nCF=CF_2$ （３ｃ）

（式中、ｎは１又は２である。）

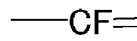
[0427] [化22]



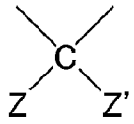

(3d)

（式中、$X^3$及び$X^4$はＦ、ＣＩ又はメトキシ基であり、Ｙは式Ｙ１又はＹ２である。）

[0428] [化23]




(Y1)




(Y2)

（式Ｙ２中、Ｚ及びＺ’はＦ又は炭素数１～３のフッ素化アルキル基である。）

[0429] 変性モノマー（３）単位の含有量は、ＰＴＦＥの全重合単位に対して０．００００１～１．０質量％の範囲であることが好ましい。下限としては、０

．０００１質量％がより好ましく、０．０００５質量％がより好ましく、０．００１質量％が更に好ましく、０．００５質量％が更により好ましい。上限としては、より好ましくなる順に、０．９０質量％、０．５０質量％、０．４０質量％、０．３０質量％、０．２０質量％、０．１５質量％、０．１０質量％、０．０８質量％、０．０５質量％、０．０１質量％である。

[0430] 上記変性モノマーとしては、一次粒子の平均一次粒子径が小さく、一次粒子のアスペクト比が小さく、安定性に優れる水性分散液を得ることができることから、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、（パーフルオロアルキル）エチレン、エチレン、及び、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマーからなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。上記変性モノマーを使用することで、より平均一次粒子径が小さく、一次粒子のアスペクト比が小さく、分散安定性に優れるＰＴＦＥの水性分散液を得ることができる。また、未凝析ポリマーが少ない水性分散液を得ることができる。

[0431] 上記変性モノマーは、ＴＦＥとの反応性の観点からは、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）及び（パーフルオロアルキル）エチレンからなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

より好ましくは、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、（パーフルオロブチル）エチレン、（パーフルオロヘキシル）エチレン、及び、（パーフルオロオクチル）エチレンからなる群より選択される少なくとも１種を含むことである。

上記ヘキサフルオロプロピレン単位、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位及び（パーフルオロアルキル）エチレン単位の合計量は、ＰＴＦＥの全重合単位に対して、０．００００１～１質量％の範囲であることが好ましい。上記合計量の下限としては、０．０００１質量％がより好ましく、

０．０００５質量％がより好ましく、０．００１質量％が更に好ましく、０．００５質量％が更に好ましい。上限としては、より好ましくなる順に、０．８０質量％、０．７０質量％、０．５０質量％、０．４０質量％、０．３０質量％、０．２０質量％、０．１５質量％、０．１０質量％、０．０８質量％、０．０５質量％、０．０１質量％である。

[0432] 上記変性モノマーは、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマー（以下「変性モノマー（Ａ）」と記載する。）を含むことも好ましい。

[0433] 上記変性モノマー（Ａ）を存在させることによって、一次粒子径が小さいＰＴＦＥ粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。また、未凝析ポリマー量を少なくすることもできる。更に、一次粒子のアスペクト比を小さくすることができる。

[0434] 上記変性モノマー（Ａ）の使用量は、水性媒体の０．１質量ｐｐｍに相当する量を超える量であることが好ましく、０．５質量ｐｐｍを超える量であることがより好ましく、１．０質量ｐｐｍを超える量であることが更に好ましく、５質量ｐｐｍ以上であることが更により好ましく、１０質量ｐｐｍ以上であることが特に好ましい。上記変性モノマー（Ａ）の使用量が少なすぎると、得られるＰＴＦＥの平均一次粒子径が小さくならないおそれがある。

上記変性モノマー（Ａ）の使用量は、上記範囲であればよいが、例えば、上限を５０００質量ｐｐｍとすることができる。また、上記製造方法では、反応中または反応後の水性分散液の安定性を向上させるために、反応途中で変性モノマー（Ａ）を系中に追加してもよい。

[0435] 上記変性モノマー（Ａ）は水溶性が高いので、未反応の変性モノマー（Ａ）が水性分散液中に残存したとしても、濃縮工程、あるいは凝析・洗浄工程での除去は容易である。

[0436] 上記変性モノマー（Ａ）は、重合の過程で生成ポリマー中に取り込まれるが、重合系中の変性モノマー（Ａ）の濃度そのものが低く、ポリマーに取り込まれる量が少ないため、ＰＴＦＥの耐熱性が低下したり焼成後に着色した

りする問題はない。

[0437] 上記変性モノマー（Ａ）における親水基としては、例えば、－ＮＨ$_2$、－ＰＯ$_3$Ｍ、－ＯＰＯ$_3$Ｍ、－ＳＯ$_3$Ｍ、－ＯＳＯ$_3$Ｍ、－ＣＯＯＭ（各式において、Ｍは、Ｈ、金属原子、ＮＲ$^{7y}_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、Ｒ$^{7y}$は、Ｈ又は有機基であり、同一でも異なっていてもよい。いずれか２つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、－ＳＯ$_3$Ｍ又は－ＣＯＯＭが好ましい。Ｒ$^{7y}$における有機基としてはアルキル基が好ましい。Ｒ$^{7y}$としては、Ｈ又はＣ$_{1-10}$の有機基が好ましく、Ｈ又はＣ$_{1-4}$の有機基がより好ましく、Ｈ又はＣ$_{1-4}$のアルキル基が更に好ましい。

上記金属原子としては、１、２価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、Ｎａ、Ｋ又はＬｉが好ましい。

[0438] 上記変性モノマー（Ａ）における「ラジカル重合で反応可能な官能基」としては、例えば、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基は、下記式：

ＣＸ$^e$Ｘ$^g$＝ＣＸ$^f$Ｒ－

（式中、Ｘ$^e$、Ｘ$^f$及びＸ$^g$は、それぞれ独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｈ、ＣＦ$_3$、ＣＦ$_2$Ｈ、ＣＦＨ$_2$、又は、ＣＨ$_3$であり；Ｒは連結基である。）で示すことができる。Ｒの連結基としては後述するＲ$^a$としての連結基が挙げられる。好ましくは－ＣＨ＝ＣＨ$_2$、－ＣＦ＝ＣＨ$_2$、－ＣＨ＝ＣＦ$_2$、－ＣＦ＝ＣＦ$_2$、－ＣＨ$_2$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$、－ＣＦ$_2$－ＣＦ＝ＣＨ$_2$、－ＣＦ$_2$－ＣＦ＝ＣＦ$_2$、－（Ｃ＝Ｏ）－ＣＨ＝ＣＨ$_2$、－（Ｃ＝Ｏ）－ＣＦ＝ＣＨ$_2$、－（Ｃ＝Ｏ）－ＣＨ＝ＣＦ$_2$、－（Ｃ＝Ｏ）－ＣＦ＝ＣＦ$_2$、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｃ（ＣＨ$_3$）＝ＣＨ$_2$、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｃ（ＣＦ$_3$）＝ＣＨ$_2$、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｃ（ＣＨ$_3$）＝ＣＦ$_2$、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｃ（ＣＦ$_3$）＝ＣＦ$_2$、－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$、－Ｏ－ＣＦ$_2$－ＣＦ＝ＣＨ$_2$、－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ＝ＣＦ$_2$、－Ｏ－ＣＦ$_2$－ＣＦ＝ＣＦ$_2$等の

不飽和結合を有する基が挙げられる。

[0439] 上記変性モノマー（Ａ）は、ラジカル重合で反応可能な官能基を有するので、上記重合において使用すると、重合反応初期に含フッ素モノマーと反応し、上記変性モノマー（Ａ）に由来する親水基を有し安定性が高い粒子が形成されると推測される。このため、上記変性モノマー（Ａ）の存在下に重合を行うと、粒子数が多くなると考えられる。

[0440] 上記重合は、上記変性モノマー（Ａ）を１種存在させるものであってもよいし、２種以上存在させるものであってもよい。

[0441] 上記重合において、上記変性モノマー（Ａ）として、不飽和結合を有する化合物を使用することができる。

[0442] 変性モノマー（Ａ）は、一般式（４）：

$CX^iX^k=CX^jR^a-(CZ^1Z^2)_k-Y^3$ （４）

（式中、$X^i$、$X^j$及び$X^k$は、それぞれ独立して、Ｆ、ＣＩ、Ｈ又は$CF_3$であり；$Y^3$は、親水基であり；$R^a$は連結基であり；$Z^1$及び$Z^2$は、それぞれ独立して、Ｈ、Ｆ又は$CF_3$であり、ｋは０又は１である）で表される化合物が好ましい。

上記親水基としては、例えば、$-NH_2$、$-PO_3M$、$-OPO_3M$、$-SO_3M$、$-OSO_3M$、－ＣＯＯＭ（各式において、Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^{7y}_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、$R^{7y}$は、Ｈ又は有機基であり、同一でも異なっていてもよい。いずれか２つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、$-SO_3M$又は－ＣＯＯＭが好ましい。$R^{7y}$における有機基としてはアルキル基が好ましい。$R^{7y}$としては、Ｈ又は$C_{1-10}$の有機基が好ましく、Ｈ又は$C_{1-4}$の有機基がより好ましく、Ｈ又は$C_{1-4}$のアルキル基が更に好ましい。上記金属原子としては、１、２価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、Ｎａ、Ｋ又はＬｉが好ましい。

上記変性モノマー（Ａ）を用いることによって、より平均一次粒子径が小さく、より安定性に優れる水性分散液を得ることができる。また、一次粒子のアスペクト比をより小さくすることもできる。

[0443] 上記Ｒａは、連結基である。本開示において「連結基」は、二価連結基を指す。連結基は、単結合であってもよく、少なくとも１個の炭素原子を含むことが好ましく、炭素原子の数は、２以上であってよく、４以上であってよく、８以上であってよく、１０以上であってよく、２０以上であってもよい。上限は限定されないが、例えば、１００以下であってよく、５０以下であってよい。

上記連結基は、鎖状又は分岐状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってよく、所望により硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される１つ以上のヘテロ原子を含み、所望によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素及びカルバメートからなる群から選択される１つ以上の官能基を含んでよい。上記連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄又は窒素等のカテナリーヘテロ原子であってもよい。

[0444] 上記Ｒａは、例えば、酸素、硫黄、窒素等のカテナリーヘテロ原子、又は、２価の有機基であることが好ましい。

Ｒａが２価の有機基である場合、炭素原子に結合する水素原子は、フッ素以外のハロゲン、例えば塩素等で置き換えられてもよく、二重結合を含んでも含まなくてもよい。また、Ｒａは、鎖状及び分岐状のいずれでもよく、環状及び非環状のいずれでもよい。また、Ｒａは、官能基（例えば、エステル、エーテル、ケトン、アミン、ハロゲン化物等）を含んでもよい。

Ｒａはまた、非フッ素の２価の有機基であってもよいし、部分フッ素化又は過フッ素化された２価の有機基であってもよい。

Ｒａとしては、例えば、炭素原子にフッ素原子が結合していない炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の全てがフッ素原子で置換された炭化水素基

、－（Ｃ＝Ｏ）－、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－、又は、エーテル結合を含有する炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

[0445] $R^a$は、－（Ｃ＝Ｏ）－、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－、又は、エーテル結合を含んでいてもよく、カルボニル基を含んでいてもよい炭素数１～１００の炭化水素基であることが好ましく、該炭化水素基は、炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素に置換されていてもよい。

$R^a$として好ましくは、$-(CH_2)_a-$、$-(CF_2)_a-$、$-O-(CF_2)_a-$、$-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-O(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$、$-O(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$、$-[(CF_2)_a-O]_b-[(CF_2)_c-O]_d-$、$-O[(CF_2)_a-O]_b-[(CF_2)_c-O]_d-$、$-O-[CF_2CF(CF_3)O]_a-(CF_2)_b-$、－（Ｃ＝Ｏ）－、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－、$-(C=O)-(CH_2)_a-$、$-(C=O)-(CF_2)_a-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_a-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_a-$、$-(C=O)-[(CH_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-[(CF_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_a-O]_b-(CH_2)_c-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_a-O]_b-(CF_2)_c-$、$-(C=O)-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$、$-(C=O)-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(C=O)-O-C_6H_4-$、及び、これらの組み合わせから選択される少なくとも１種である。

式中、ａ、ｂ、ｃ及びｄは独立して少なくとも１以上である。ａ、ｂ、ｃ及びｄは独立して、２以上であってよく、３以上であってよく、４以上であってよく、１０以上であってよく、２０以上であってよい。ａ、ｂ、ｃ及びｄの上限は、例えば、１００である。

[0446] $R^a$として好適な具体例としては、$-CF_2-O-$、$-CF_2-O-CF_2-$

、－$CF_2$－O－$CH_2$－、－$CF_2$－O－$CH_2CF_2$－、－$CF_2$－O－$CF_2CF_2$－、－$CF_2$－O－$CF_2CH_2$－、－$CF_2$－O－$CF_2CF_2CH_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－O－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CH_2$－、－（C＝O）－、－（C＝O）－O－、－（C＝O）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O－（$CF_2$）－、－（C＝O）－［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－、－（C＝O）－［（$CF_2$）$_2$－O］$_n$－、－（C＝O）－O［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－、－（C＝O）－O［（$CF_2$）$_2$－O］$_n$－、－（C＝O）－O［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O［（$CF_2$）$_2$－O］$_n$－（$CF_2$）－、－（C＝O）－（$CH_2$）$_2$－O－（$CH_2$）－、－（C＝O）－（$CF_2$）$_2$－O－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）$_2$－O－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O－（$CF_2$）$_2$－O－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O－$C_6H_4$－等が挙げられる。中でも、上記$R^a$は、具体的には、－$CF_2$－O－、－$CF_2$－O－$CF_2$－、－$CF_2$－O－$CF_2CF_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－O－、－（C＝O）－、－（C＝O）－O－、－（C＝O）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－、－（C＝O）－O［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－（$CH_2$）－、－（C＝O）－（$CH_2$）$_2$－O－（$CH_2$）－、又は、－（C＝O）－O－$C_6H_4$－が好ましい。

上記式中、ｎは１～１０の整数である。

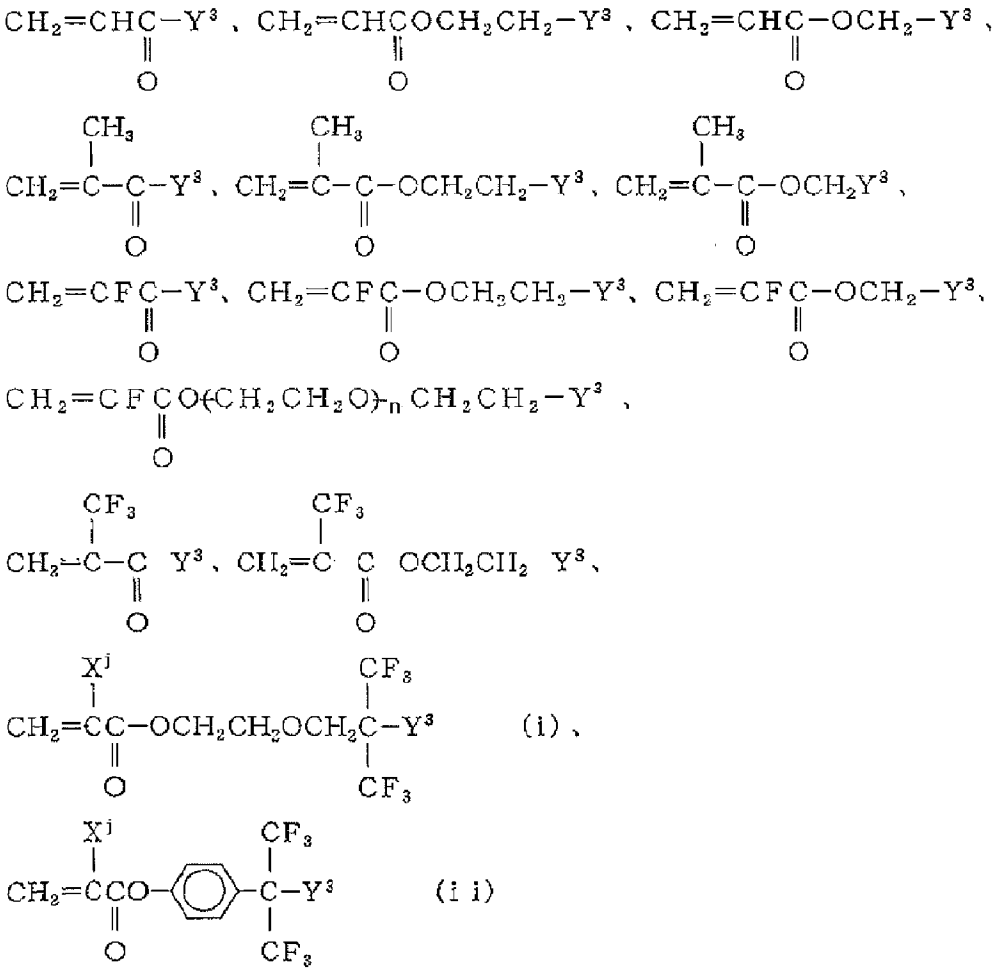
[0447] 一般式（４）における－$R^a$－（$CZ^1Z^2$）$_k$－としては、－$CF_2$－O－$CF_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－C（$CF_3$）$_2$－、－$CF_2$－O－$CF_2$－$CF_2$－、－$CF_2$－O－$CF_2$－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－$CF_2$－C（$CF_3$）$_2$－、－$CF_2$－O－$CF_2CF_2$－$CF_2$－、－$CF_2$－O－$CF_2CF_2$－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－$CF_2CF_2$－C（$CF_3$）$_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－$CF_2$－、－$CF_2$－O－CF

（$CF_3$）－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－C（$CF_3$）$_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－$CF_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－C（$CF_3$）$_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－O－$CF_2$－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－O－C（$CF_3$）$_2$－、－（C＝O）－、－（C＝O）－O－、－（C＝O）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O－（$CF_2$）－、－（C＝O）－［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－（$CH_2$）－、－（C＝O）－［（$CF_2$）$_2$－O］$_n$－（$CF_2$）－、－（C＝O）－［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－（$CH_2$）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－［（$CF_2$）$_2$－O］$_n$－（$CF_2$）－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－（$CH_2$）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O［（$CF_2$）$_2$－O］$_n$－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O［（$CF_2$）$_2$－O］$_n$－（$CF_2$）－（$CF_2$）－、－（C＝O）－（$CH_2$）$_2$－O－（$CH_2$）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－（$CF_2$）$_2$－O－（$CF_2$）－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）$_2$－O－（$CH_2$）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O－（$CF_2$）$_2$－O－（$CF_2$）－（$CF_2$）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）$_2$－O－（$CH_2$）－C（$CF_3$）$_2$－、－（C＝O）－O－（$CF_2$）$_2$－O－（$CF_2$）－C（$CF_3$）$_2$－、又は、－（C＝O）－O－$C_6H_4$－C（$CF_3$）$_2$－が好ましく、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－$CF_2$－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－$CF_2CF_2$－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－CF（$CF_3$）－、－$CF_2$－O－CF（$CF_3$）$CF_2$－O－CF（$CF_3$）－、－（C＝O）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O［（$CH_2$）$_2$－O］$_n$－（$CH_2$）－（$CH_2$）－、－（C＝O）－O－（$CH_2$）$_2$－O－（$CH_2$）－C（$CF_3$）$_2$－、又は、－（C＝O）－O－$C_6H_4$－C（$CF_3$）$_2$－がより好ましい。

上記式中、ｎは１～１０の整数である。

[0448] 一般式（４）で表される化合物の具体例としては、

[化24]



（式中、$X^j$及び$Y^3$は上記と同じ。ｎは１～１０の整数である。）等が挙げられる。

[0449] $R^a$としては、一般式（ｒ１）：

－（Ｃ＝Ｏ）$_h$－（Ｏ）$_i$－ＣＦ$_2$－Ｏ－（ＣＸ$^6_2$）$_e$－｛Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）｝$_f$－（Ｏ）$_g$－　　（ｒ１）

（式中、$X^6$はそれぞれ独立してＨ、Ｆ又はＣＦ$_3$であり、ｅは０～３の整数であり、ｆは０～３の整数であり、ｇは０又は１であり、ｈは０又は１であり、ｉは０又は１である）で表される２価の基が好ましく、一般式（ｒ２）：

－（Ｃ＝Ｏ）$_{h}$－（Ｏ）$_{i}$－ＣＦ$_{2}$－Ｏ－（ＣＸ$^{7}{}_{2}$）$_{e}$－（Ｏ）$_{g}$－　　（ｒ２）

（式中、Ｘ$^{7}$はそれぞれ独立してＨ、Ｆ又はＣＦ$_{3}$であり、ｅは０～３の整数であり、ｇは０又は１であり、ｈは０又は１であり、ｉは０又は１である。）で表される２価の基も好ましい。

[0450] 一般式（４）の－Ｒ$^{a}$－（ＣＺ$^{1}$Ｚ$^{2}$）$_{k}$－としてはまた、下記式（ｔ１）：

－（Ｃ＝Ｏ）$_{h}$－（Ｏ）$_{i}$－ＣＦ$_{2}$－Ｏ－（ＣＸ$^{6}{}_{2}$）$_{e}$－｛Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_{3}$）｝$_{f}$－（Ｏ）$_{g}$－ＣＺ$^{1}$Ｚ$^{2}$－　（ｔ１）

（式中、Ｘ$^{6}$はそれぞれ独立してＨ、Ｆ又はＣＦ$_{3}$であり、ｅは０～３の整数であり、ｆは０～３の整数であり、ｇは０又は１であり、ｈは０又は１であり、ｉは０又は１であり、Ｚ$^{1}$及びＺ$^{2}$は、それぞれ独立して、Ｆ又はＣＦ$_{3}$である）で表される２価の基も好ましく、式（ｔ１）において、Ｚ$^{1}$及びＺ$^{2}$は、一方がＦで他方がＣＦ$_{3}$であることがより好ましい。

また、一般式（４）において、－Ｒ$^{a}$－（ＣＺ$^{1}$Ｚ$^{2}$）$_{k}$－としては、下記式（ｔ２）：

－（Ｃ＝Ｏ）$_{h}$－（Ｏ）$_{i}$－ＣＦ$_{2}$－Ｏ－（ＣＸ$^{7}{}_{2}$）$_{e}$－（Ｏ）$_{g}$－ＣＺ$^{1}$Ｚ$^{2}$－　（ｔ２）

（式中、Ｘ$^{7}$はそれぞれ独立してＨ、Ｆ又はＣＦ$_{3}$であり、ｅは０～３の整数であり、ｇは０又は１であり、ｈは０又は１であり、ｉは０又は１であり、Ｚ$^{1}$及びＺ$^{2}$は、それぞれ独立して、Ｆ又はＣＦ$_{3}$である）で表される２価の基も好ましく、式（ｔ２）において、Ｚ$^{1}$及びＺ$^{2}$は、一方がＦで他方がＣＦ$_{3}$であることがより好ましい。

[0451] 一般式（４）で表される化合物は、親水基（Ｙ$^{3}$）を除いて、Ｃ－Ｆ結合を有し、Ｃ－Ｈ結合を有していないことも好ましい。すなわち、一般式（４）において、Ｘ$^{i}$、Ｘ$^{j}$、及びＸ$^{k}$の全てがＦであり、Ｒ$^{a}$は炭素数が１以上のパーフルオロアルキレン基であることが好ましく、上記パーフルオロアルキレン基は、鎖状及び分岐状のいずれでもよく、環状及び非環状のいずれでもよく、少なくとも１つのカテナリーヘテロ原子を含んでもよい。上記パーフル

オロアルキレン基の炭素数は、２～２０であってよく、４～１８であってもよい。

[0452] 一般式（４）で表される化合物は、部分フッ素化されたものであってもよい。すなわち、一般式（４）で表される化合物は、親水基（$Y^3$）を除いて、炭素原子に結合した少なくとも１つの水素原子を有し、炭素原子に結合した少なくとも１つのフッ素原子を有することも好ましい。

[0453] 一般式（４）で表される化合物は、下記式（４ａ）で示される化合物であることも好ましい。

$CF_2=CF-O-Rf^0-Y^3$ （４ａ）

（式中、$Y^3$は親水基であり、$Rf^0$は、過フッ素化されており、鎖状又は分岐状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってもよく、硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意追加的に含有する過フッ素化二価連結基である。）

[0454] 一般式（４）で表される化合物は、下記式（４ｂ）で示される化合物であることも好ましい。

$CH_2=CH-O-Rf^0-Y^3$ （４ｂ）

（式中、$Y^3$は親水基であり、$Rf^0$は式（４ａ）で定義される過フッ素化二価連結基である。）

[0455] 一般式（４）において、$Y^3$は$-OSO_3M$であることが好ましい形態の一つである。$Y^3$が$-OSO_3M$である場合、一般式（４）で表される化合物としては、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$等が挙げられる。上記式中、Ｍは上記と同じである。

[0456] 一般式（４）において、$Y^3$は－$SO_3M$であることも好ましい形態の一つである。$Y^3$が－$SO_3M$である場合、一般式（４）で表される化合物としては、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M)$、$CH_2=CH(OCF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M)$、$CH_2=CH(O(CF_2)_4SO_3M)$、$CH_2=CH(O(CF_2)_3SO_3M)$等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0457] 一般式（４）において、$Y^3$は－COOMであることも好ましい形態の一つである。$Y^3$が－COOMである場合、一般式（４）で表される化合物としては、$CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_5COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_nCOOM)$（ｎは１より大きい）、$CH_2=CH(OCF_2CF_2COOM)$、$CH_2=CH(O(CF_2)_4COOM)$、$CH_2=CH(O(CF_2)_3COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH(OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH(O(CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH(O(CF_2)_3SO_2NR'CH_2COOM)$等が挙げられる。上記式中、R’はH又は$C_{1-4}$アルキル基であり、Mは上記と同じである。

[0458] 一般式（４）において、$Y^3$は－$OPO_3M$または－OP（O）$(OM)_2$であることも好ましい形態の一つである。$Y^3$が－$OPO_3M$または－OP（O）$(OM)_2$である場合、一般式（４）で表される化合物としては、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$、$CF_2=CF(O(CF_2$

$)_4CH_2OP(O)(OM)_2$）、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OP(O)(OM)_2$）、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2$）、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$）、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$）、$CH_2=CH(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2$、$CH_2=CH(O(CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2$）、$CH_2=CH(O(CF_2)_3CH_2OP(O)(OM)_2$）等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0459] 一般式（４）において、$Y^3$は$-PO_3M$または$-P(O)(OM)_2$であることも好ましい形態の一つである。$Y^3$が$-PO_3M$または$-P(O)(OM)_2$である場合、一般式（４）で表される化合物としては、$CF_2=CF(OCF_2CF_2P(O)(OM)_2$）、$CF_2=CF(O(CF_2)_4P(O)(OM)_2$）、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)P(O)(OM)_2$）、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2P(O)(OM)_2$）、$CH_2=CH(OCF_2CF_2P(O)(OM)_2$）、$CH_2=CH(O(CF_2)_4P(O)(OM)_2$）、$CH_2=CH(O(CF_2)_3P(O)(OM)_2$）等が挙げられ、式中、Mは上記と同じである。

[0460] 一般式（４）で表される化合物としては、一般式（５）：

$CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-Y^3)$　　（５）

（式中、Ｘは、同一又は異なって、－Ｈ又は－Ｆであり、Ｙは－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Ｚは、同一又は異なって、－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。$Y^3$は、前記と同じである。）で表される化合物、一般式（６）：

$CX_2=CY(-O-Rf-Y^3)$　　（６）

（式中、Ｘは、同一又は異なって、－Ｈ又は－Ｆであり、Ｙは－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ

素アルキレン基、又は、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。$Y^3$は、前記と同じである。）で表される化合物、及び、一般式（７）：

$CX_2=CY(-Rf-Y^3)$　　（７）

（式中、Ｘは、同一又は異なって、－Ｈ又は－Ｆであり、Ｙは－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。$Y^3$は、前記と同じである。）で表される化合物、からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

なお、上記炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0461] 一般式（５）において、Ｘは－Ｈ又は－Ｆである。Ｘは、両方が－Ｆであってもよいし、少なくとも１つが－Ｈであってよい。例えば、片方が－Ｆで他方が－Ｈであってもよいし、両方が－Ｈであってもよい。

[0462] 一般式（５）において、Ｙは－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。

上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。

上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも１つ含有するアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。

上記Ｙとしては、－Ｈ、－Ｆ又は$-CF_3$が好ましく、－Ｆがより好ましい。

[0463] 一般式（５）において、Ｚは、同一又は異なって、－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又はフルオロアルキル基である。

上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は

１以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。

上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも１つ含有するアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。

上記Ｚとしては、－Ｈ、－Ｆ又は－ＣＦ$_3$が好ましく、－Ｆがより好ましい。

[0464] 一般式（５）において、上記Ｘ、Ｙ及びＺの少なくとも１つはフッ素原子を含むことが好ましい。例えば、Ｘが－Ｈであり、Ｙ及びＺが－Ｆであってよい。

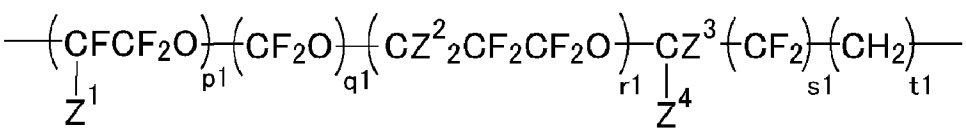
[0465] 一般式（５）において、上記Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

上記含フッ素アルキレン基の炭素数は２以上が好ましい。また、３０以下が好ましく、２０以下がより好ましく、１０以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、－ＣＦ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$－等が挙げられる。上記含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0466] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は３以上が好ましい。また、エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、６０以下が好ましく、３０以下がより好ましく、１２以下が更に好ましい。

エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基としては、例えば、下記式：

[化25]



（式中、Ｚ$^1$はＦまたはＣＦ$_3$；Ｚ$^2$及びＺ$^3$はそれぞれＨまたはＦ；Ｚ$^4$はＨ、ＦまたはＣＦ$_3$；ｐ１＋ｑ１＋ｒ１が１～１０の整数；ｓ１は０または１；ｔ

１は０～５の整数）で表される２価の基であることも好ましい。

上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－、－（ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ）$_n$－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－（式中、ｎは１～１０の整数）、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$－、－（ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－Ｏ）$_n$－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＨ$_2$－（式中、ｎは１～１０の整数）、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－等が挙げられる。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0467] 一般式（５）において、Ｙ$^3$は、－ＣＯＯＭ、－ＳＯ$_3$Ｍ又は－ＯＳＯ$_3$Ｍ（Ｍは、Ｈ、金属原子、ＮＲ$^{7y}_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、Ｒ$^{7y}$は、Ｈ又は有機基であり、同一でも異なっていてもよい。いずれか２つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）であることが好ましい。

Ｒ$^{7y}$における有機基としてはアルキル基が好ましい。

Ｒ$^{7y}$としては、Ｈ又はＣ$_{1-10}$の有機基が好ましく、Ｈ又はＣ$_{1-4}$の有機基がより好ましく、Ｈ又はＣ$_{1-4}$のアルキル基が更に好ましい。

上記金属原子としては、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、Ｎａ、Ｋ又はＬｉが好ましい。

Ｍとしては、－Ｈ、金属原子またはＮＲ$^7_4$が好ましく、－Ｈ、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）またはＮＲ$^7_4$がより好ましく、－Ｈ、－Ｎａ、－Ｋ、－ＬｉまたはＮＨ$_4$が更に好ましく、－Ｈ、－Ｎａ、－ＫまたはＮＨ$_4$が更により好ましく、－Ｈ、－ＮａまたはＮＨ$_4$が特に好ましく、－Ｈまたは－ＮＨ$_4$が最も好ましい。

上記Ｙ$^3$としては、－ＣＯＯＭ又は－ＳＯ$_3$Ｍが好ましく、－ＣＯＯＭがより好ましい。

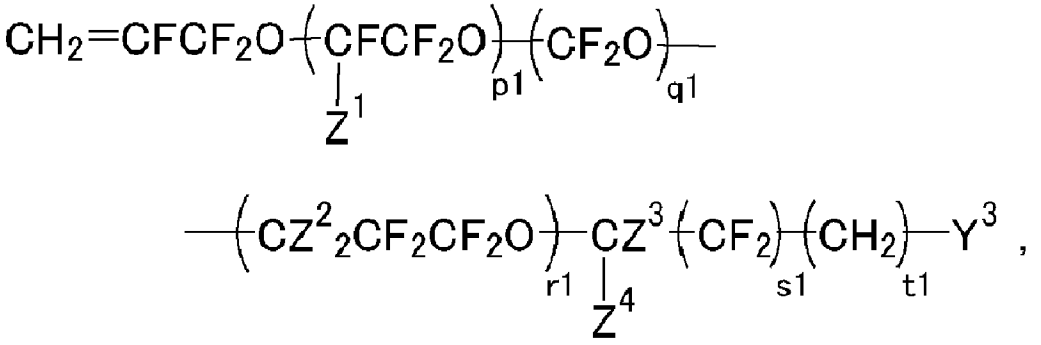
[0468] 一般式（５）で表される化合物は、一般式（５ａ）で表される化合物（５ａ）であることが好ましい。

$CH_2=CF(-CF_2-O-Rf-Y^3)$ （５ａ）

（式中、Ｒｆ及びＹ$^3$は前記と同じ。）

[0469] 一般式（５ａ）で表される化合物として具体的には、下記式

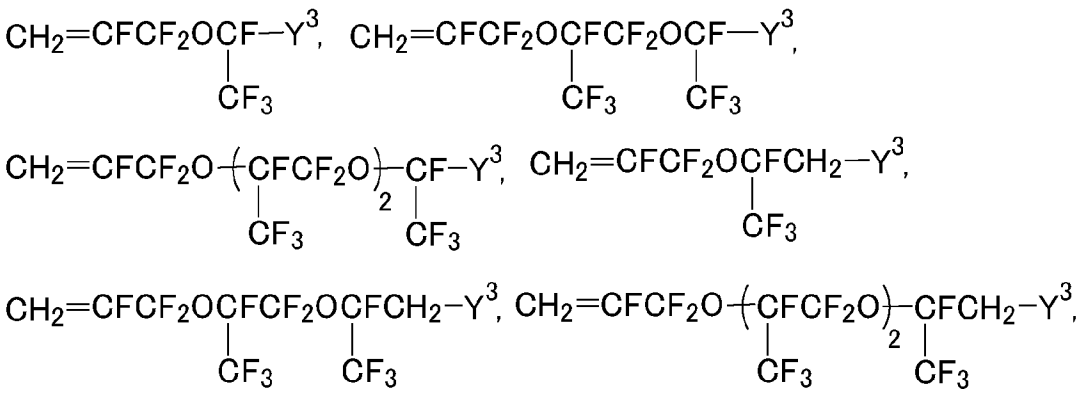
[0470] [化26]



[0471] （式中、Ｚ$^1$はＦまたはＣＦ$_3$；Ｚ$^2$及びＺ$^3$はそれぞれＨまたはＦ；Ｚ$^4$はＨ、ＦまたはＣＦ$_3$；ｐ１＋ｑ１＋ｒ１が０～１０の整数；ｓ１は０または１；ｔ１は０～５の整数、Ｙ$^3$は前記と同じ。ただし、Ｚ$^3$及びＺ$^4$がともにＨの場合、ｐ１＋ｑ１＋ｒ１＋ｓ１が０でない）で表される化合物が挙げられる。より具体的には、

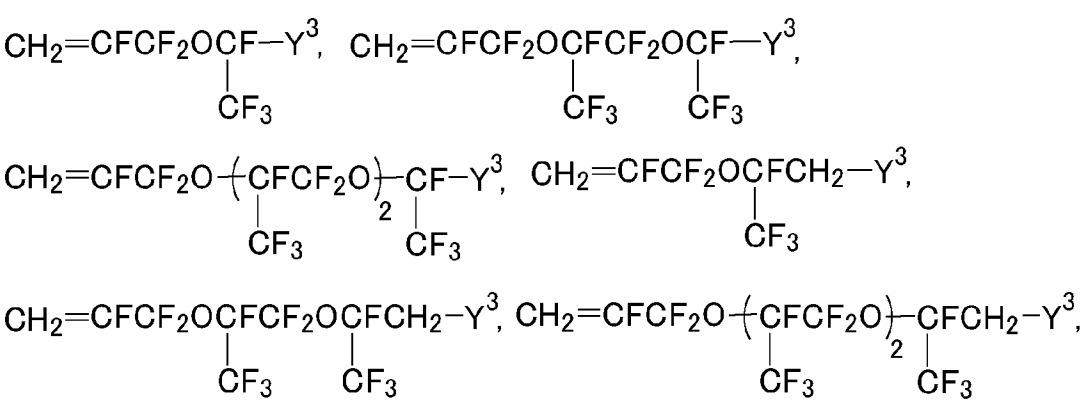
[0472]

[化27]



[0473] などが好ましく挙げられ、なかでも

[0474] [化28]



[0475] であることが好ましい。

[0476] 一般式（５ａ）で表される化合物としては、式（５ａ）中のＹ$^{3}$が－ＣＯＯＭであることが好ましく、特に、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭ、及び、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭ（式中、Ｍは上記定義と同じ。）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭがより好ましい。

[0477] 一般式（５）で表される化合物は、一般式（５ｂ）で表される化合物（５ｂ）であることが好ましい。

ＣＸ$^{2}_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$－Ｏ－（ＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＦ$_{2}$Ｏ）$_{n5}$－ＣＦ（ＣＦ$_{3}$）－Ｙ$^{3}$

（５ｂ）

（式中、各Ｘ$^{2}$は、同一であり、Ｆ又はＨを表す。ｎ５は、０又は１～１０の整数を表し、Ｙ$^{3}$は、前記定義と同じ。）

[0478] 上記式（５ｂ）において、上記ｎ５は、得られる水性分散液の安定性の点で０又は１～５の整数であることが好ましく、０、１又は２であることがより好ましく、０又は１であることが更に好ましい。上記Ｙ$^{3}$は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で－ＣＯＯＭであることが好ましく、上記Ｍは、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、Ｈ又はＮＨ$_{4}$であることが好ましい。

[0479] 上記式（５ｂ）で表される化合物としては、例えば、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭ、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭ（式中、Ｍは上記定義と同じ。）が挙げられる。

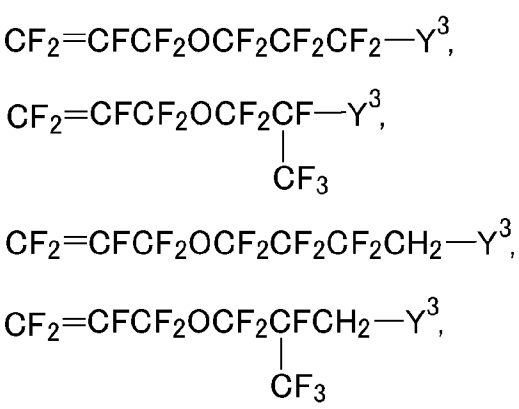
[0480] また、一般式（５）で表される化合物としては、一般式（５ｃ）で表される化合物等も挙げられる。

[0481] ＣＦ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$－Ｏ－Ｒｆ－Ｙ$^{3}$　　（５ｃ）

（式中、Ｒｆ及びＹ$^{3}$は上記と同じ）

[0482] より具体的には、

[化29]



等が挙げられる。

[0483] 一般式（６）において、Ｘは－Ｈ又は－Ｆである。Ｘは、両方が－Ｆであってもよいし、少なくとも１つが－Ｈであってよい。例えば、片方が－Ｆで他方が－Ｈであってもよいし、両方が－Ｈであってもよい。

[0484] 一般式（６）において、Ｙは－Ｈ、－Ｆ、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。

上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。

上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも１つ含有するアルキル基であり、炭素数は１以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は６以下が好ましく、４以下がより好ましく、３以下が更に好ましい。

上記Ｙとしては、－Ｈ、－Ｆ又は－ＣＦ$_3$が好ましく、－Ｆがより好ましい。

[0485] 一般式（６）において、上記Ｘ及びＹの少なくとも１つはフッ素原子を含むことが好ましい。例えば、Ｘが－Ｈであり、Ｙ及びＺが－Ｆであってよい。

[0486] 一般式（６）において、上記Ｒｆは炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

上記含フッ素アルキレン基の炭素数は２以上が好ましい。また、含フッ素アルキレン基の炭素数は、３０以下が好ましく、２０以下がより好ましく、１０以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、－$CF_2$－、－$CH_2CF_2$－、－$CF_2CF_2$－、－$CF_2CH_2$－、－$CF_2CF_2CH_2$－、－CF（$CF_3$）－、－CF（$CF_3$）$CF_2$－、－CF（$CF_3$）$CH_2$－等が挙げられる。上記含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0487] 上記一般式（６）において、$Y^3$は、－COOM、－$SO_3M$又は－$OSO_3M$（Mは、Ｈ、金属原子、$NR^{7y}_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、$R^{7y}$は、Ｈ又は有機基であり、同一でも異なっていてもよい。いずれか２つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）であることが好ましい。

$R^{7y}$の有機基としてはアルキル基が好ましい。$R^{7y}$としては、Ｈ又は$C_{1-10}$の有機基が好ましく、Ｈ又は$C_{1-4}$の有機基がより好ましく、Ｈ又は$C_{1-4}$のアルキル基が更に好ましい。

上記金属原子としては、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、Ｎａ、Ｋ又はＬｉが好ましい。

Ｍとしては、－Ｈ、金属原子または$NR^7_4$が好ましく、－Ｈ、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）または$NR^7_4$がより好ましく、－Ｈ、－Ｎａ、－Ｋ、－Ｌｉまたは$NH_4$が更に好ましく、－Ｈ、－Ｎａ、－Ｋまたは$NH_4$が更により好ましく、－Ｈ、－Ｎａまたは$NH_4$が特に好ましく、－Ｈまたは－$NH_4$が最も好ましい。

上記$Y^3$としては、－ＣＯＯＭ又は－$SO_3M$が好ましく、－ＣＯＯＭがより好ましい。

[0488] 一般式（６）で表される化合物は、一般式（６ａ）、（６ｂ）、（６ｃ）、（６ｄ）および（６ｅ）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

$CF_2=CF-O-(CF_2)_{n1}-Y^3$ （６ａ）

（式中、ｎ１は、１～１０の整数を表し、$Y^3$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-Y^3$ （６ｂ）

（式中、ｎ２は、１～５の整数を表し、$Y^3$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CFX^1)_{n3}-Y^3$ （６ｃ）

（式中、$X^1$は、Ｆ又は$CF_3$を表し、ｎ３は、１～１０の整数を表し、$Y^3$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CF_2CFX^1O)_{n4}-(CF_2)_{n6}-Y^3$ （６ｄ）

（式中、ｎ４は、１～１０の整数を表し、ｎ６は、１～３の整数を表し、$Y^3$及び$X^1$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CF_2CF_2CFX^1O)_{n5}-CF_2CF_2CF_2-Y^3$ （６ｅ）

（式中、ｎ５は、０～１０の整数を表し、$Y^3$及び$X^1$は、前記定義と同じ。）

[0489] 上記式（６ａ）において、上記ｎ１は、５以下の整数であることが好ましく、２以下の整数であることがより好ましい。上記$Y^3$は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、－ＣＯＯＭであることが好ましく、Ｍは、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、Ｈ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0490] 上記式（６ａ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2=CF-O-CF_2COOM$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$（式中、Ｍは上記定義と同じ。）が挙げられる。

[0491] 上記式（６ｂ）において、上記ｎ２は、得られる水性分散液の安定性の点で、３以下の整数であることが好ましく、$Y^3$は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性が得られる点で、－ＣＯＯＭであることが好ましく、Ｍは、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、Ｈ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0492] 上記式（６ｃ）において、上記ｎ３は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、上記$Y^3$は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性が得られる点で、－ＣＯＯＭであることが好ましく、上記Ｍは、分散安定性がよくなる点で、Ｈ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0493] 上記式（６ｄ）において、上記$X^1$は、水性分散液の安定性の点で、－$CF_3$であることが好ましく、上記ｎ４は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、上記$Y^3$は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で－ＣＯＯＭであることが好ましく、上記Ｍは、Ｈ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0494] 上記式（６ｄ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2COOM$（式中、Ｍは、Ｈ、$NH_4$又はアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0495] 一般式（６ｅ）において、上記ｎ５は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、上記$Y^3$は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で－ＣＯＯＭであることが好ましく、上記Ｍは、Ｈ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0496] 一般式（６ｅ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOM$（式中、Ｍは、Ｈ、$NH_4$又はアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0497] 一般式（７）において、Ｒｆは、炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。一般式（７）において、Ｘ及びＹの少なくとも１つはフッ素原子を含むことが好ましい。

[0498] 一般式（７）で表される化合物は、一般式（７ａ）：

$CF_2=CF-(CF_2)_{n1}-Y^3$ （７ａ）

（式中、ｎ１は、１～１０の整数を表し、$Y^3$は、前記定義と同じ。）で表される化合物、及び、一般式（７ｂ）：

$CF_2=CF-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-Y^3$ （７ｂ）

（式中、ｎ２は、１～５の整数を表し、$Y^3$は、前記定義と同じ。）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

上記$Y^3$は、－$SO_3M$又は－ＣＯＯＭが好ましく、Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^{7y}_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであることが好ましい。上記$R^{7y}$は、Ｈ又は有機基を表す。

[0499] 上記式（７ａ）において、上記ｎ１は、５以下の整数であることが好ましく、２以下の整数であることがより好ましい。上記$Y^3$は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、－ＣＯＯＭであることが好ましく、Ｍは、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、Ｈ又は$NH_4$であることが好ましい。

上記式（７ａ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2=CFCF_2COOM$（式中、Ｍは上記定義と同じ。）が挙げられる。

[0500] 上記式（７ｂ）において、上記ｎ２は、得られる水性分散液の安定性の点で、３以下の整数であることが好ましく、$Y^3$は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性が得られる点で、－ＣＯＯＭであることが好ましく、Ｍは、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、Ｈ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0501] 上記変性モノマーは、変性モノマー（Ａ）を含むことが好ましく、一般式（５ａ）、一般式（５ｃ）、一般式（６ａ）、一般式（６ｂ）、一般式（６ｃ）、及び、一般式（６ｄ）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、一般式（５ａ）または一般式（５ｃ）で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0502] 変性モノマーとして変性モノマー（Ａ）を用いる場合、変性モノマー（Ａ）単位の含有量は、上記ＴＦＥ重合体（ＰＴＦＥ）の全重合単位に対して、０．００００１～１．０質量％の範囲であることが好ましい。下限としては、０．０００１質量％がより好ましく、０．０００５質量％がより好ましく、０．００１質量％が更に好ましく、０．００５質量％が更により好ましい

。上限としては、より好ましくなる順に、０．９０質量％、０．５０質量％、０．４０質量％、０．３０質量％、０．２０質量％、０．１５質量％、０．１０質量％、０．０８質量％、０．０５質量％、０．０１質量％である。

[0503] 上記ＴＦＥ重合体の製造において、重合体（Ｉ）は、上述した本開示の製造方法における使用範囲で用いることができる。重合体（Ｉ）の濃度は、上記範囲であれば特に限定されない。添加量が多すぎるとアスペクト比の大きい針状粒子が生成し、水性分散液がゲル状となり安定性が損なわれる。重合体（Ｉ）の使用量の下限は、水性媒体に対して、好ましくは０．０００１質量％、より好ましくは０．００１質量％、更に好ましくは０．０１質量％、特に好ましくは０．０２質量％である。上記重合体（Ｉ）の使用量の上限は、水性媒体に対して、好ましくは１０質量％、より好ましくは５質量％である。

[0504] 重合体（Ｉ）は、重合開始前に一括して反応容器中に添加してもよいし、重合開始後に一括して添加してもよいし、重合中に複数回に分割して添加してもよいし、また、重合中に連続的に添加してもよい。

[0505] 上記ＴＦＥ重合体の製造において、重合開始剤としては、過硫酸塩（例えば、過硫酸アンモニウム）や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキサイドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整したりすることもできる。

[0506] 上記レドックス系の重合開始剤としては、酸化剤と還元剤を組み合わせるレドックス開始剤を用いるのが好ましい。酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、

亜硫酸アンモニウムが挙げられる。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅（ＩＩ）、鉄塩としては硫酸鉄（ＩＩ）が挙げられる。

[0507] 上記レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／重亜硫酸塩／硫酸鉄、三酢酸マンガン／シュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム／シュウ酸、臭素酸塩／重亜硫酸塩等が挙げられ、過マンガン酸カリウム／シュウ酸が好ましい。レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸を用いる場合、重合槽にシュウ酸を仕込み、そこへ過マンガン酸カリウムを連続的に添加することが好ましい。

[0508] 上記ＴＦＥ重合体の製造において、連鎖移動剤としては、公知のものが使用できるが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、クロロメタン、ジクロロメタン、ジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、水素等が挙げられるが、常温常圧で気体状態のものが好ましい。

[0509] 上記連鎖移動剤の使用量は、通常、供給されるＴＦＥ全量に対して、１～１００００質量ｐｐｍであり、好ましくは１～５０００質量ｐｐｍである。

[0510] 上記ＴＦＥ重合体の製造において、更に、反応系の分散安定剤として、実質的に反応に不活性であって、上記反応条件で液状となる炭素数が１２以上の飽和炭化水素を、水性媒体１００質量部に対して２～１０質量部で使用することもできる。また、反応中のｐＨを調整するための緩衝剤として、炭酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等を添加してもよい。

[0511] ＴＦＥの重合が終了した時点で、固形分濃度が１．０～５０質量％、平均一次粒子径が５０～５００ｎｍの重合分散液を得ることができる。

上記固形分濃度の下限は５質量％が好ましく、８質量％がより好ましい。上限は特に限定されないが４０質量％であってもよく、３５質量％であってもよい。

上記平均一次粒子径の下限は１００ｎｍが好ましく、１５０ｎｍがより好ましい。上限は４００ｎｍが好ましく、３５０ｎｍがより好ましい。

上記平均一次粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。上記平均一次粒子径は、固形分濃度約１．０質量％に調整した水性分散液を作成し、動的光散乱法を使用して、２５℃、溶媒（水）の屈折率は１．３３２８、溶媒（水）の粘度は０．８８７８ｍＰａ・ｓ、積算７０回にて測定できる。動的光散乱法としては、例えばＥＬＳＺ－１０００Ｓ（大塚電子社製）が使用できる。

[0512] ＴＦＥ重合体の水性分散液を凝析することによりファインパウダーを製造できる。上記ＴＦＥ重合体の水性分散液は、凝析、洗浄、乾燥を経てファインパウダーとして各種用途に使用することができる。上記ＴＦＥ重合体の水性分散液に対して凝析を行う場合、通常、ポリマーラテックス等の重合により得た水性分散液を、水を用いて５～２０質量％のポリマー濃度になるように希釈し、場合によっては、ｐＨを中性又はアルカリ性に調整した後、撹拌機付きの容器中で反応中の撹拌よりも激しく撹拌して行う。上記凝析は、メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等を凝析剤として添加しながら撹拌を行ってもよい。上記凝析は、また、インラインミキサー等を使用して連続的に行ってもよい。

[0513] 上記凝集により生じる排水中の未凝集の上記ＴＦＥ重合体濃度は、生産性の観点から低いことが好ましく、０．４質量％未満がより好ましく、０．３質量％未満が特に好ましい。

[0514] 上記凝析前や凝析中に、着色のための顔料や機械的性質を改良するための各種充填剤を添加することにより、顔料や充填剤が均一に混合した顔料入り又は充填剤入りのＴＦＥ重合体ファインパウダーを得ることができる。

[0515] 上記ＴＦＥ重合体の水性分散液を凝析して得られた湿潤粉末の乾燥は、通常、上記湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波、熱風等の手段を用いて行う。粉末同士の、特に高温

での摩擦は、一般にファインパウダー型のＴＦＥ重合体に好ましくない影響を与える。これは、この種のＴＦＥ重合体からなる粒子が小さな剪断力によっても簡単にフィブリル化して、元の安定な粒子構造の状態を失う性質を持っているからである。

[0516] 上記乾燥は、１０～３００℃、好ましくは１００～３００℃の乾燥温度で行う。

[0517] 得られるＴＦＥ重合体ファインパウダーは、成形用として好ましく、好適な用途としては、航空機及び自動車等の油圧系、燃料系のチューブ等が挙げられ、薬液、蒸気等のフレキシブルホース、電線被覆用途等が挙げられる。

[0518] ＴＦＥ重合体の水性分散液は、また、非イオン性界面活性剤を加えることにより、安定化して更に濃縮し、目的に応じ、有機又は無機の充填剤を加えた組成物として各種用途に使用することも好ましい。上記組成物は、金属又はセラッミクスからなる基材上に被覆することにより、非粘着性と低摩擦係数を有し、光沢や平滑性、耐摩耗性、耐候性及び耐熱性に優れた塗膜表面とすることができ、ロールや調理器具等の塗装、ガラスクロスの含浸加工等に適している。

[0519] 上記水性分散液からＴＦＥ重合体のオルガノゾルを調製することもできる。上記オルガノゾルは、上記ＴＦＥ重合体及び有機溶剤を含むことができ、上記有機溶剤としては、エーテル系溶媒、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤が挙げられ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルアセトアミド等を好適に使用できる。上記オルガノゾルの調製は、例えば、国際公開第２０１２／００２０３８号に記載の方法により実施できる。

[0520] 上記ＴＦＥ重合体の水性分散液又は上記ＴＦＥ重合体ファインパウダーは、加工助剤として使用することも好ましい。加工助剤として使用する場合、上記水性分散液又は上記ファインパウダーをホストポリマー等に混合することにより、ホストポリマー溶融加工時の溶融強度向上や、得られたポリマー

の機械的強度、電気特性、難燃性、燃焼時の滴下防止性、摺動性を向上することができる。

[0521] 上記ＴＦＥ重合体の水性分散液又は上記ＴＦＥ重合体ファインパウダーは、電池用結着剤、防塵用途として使用することも好ましい。

[0522] 上記ＴＦＥ重合体の水性分散液又は上記ＴＦＥ重合体ファインパウダーは、また、ＴＦＥ重合体以外の樹脂と複合させてから加工助剤として使用することも好ましい。上記水性分散液又は上記ファインパウダーは、例えば、特開平１１－４９９１２号公報、米国特許第５８０４６５４号明細書、特開平１１－２９６７９号公報、特開２００３－２９８０号公報に記載されたＰＴＦＥの原料として好適である。上記水性分散液又は上記ファインパウダーを使用した加工助剤は、上記各刊行物に記載された加工助剤に比べてもなんら劣るものではない。

[0523] 上記ＴＦＥ重合体の水性分散液は、溶融加工性フッ素樹脂の水性分散液と混合して凝析させることにより、共凝析粉末とすることも好ましい。上記共凝析粉末は、加工助剤として好適である。

[0524] 上記溶融加工性フッ素樹脂としては、例えば、ＦＥＰ、ＰＦＡ、ＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体、ＥＴＦＥ、エチレン／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体［ＥＦＥＰ］等が挙げられるが、中でも、ＰＦＡまたはＦＥＰが好ましい。

[0525] 上記水性分散液は、上記溶融加工性フッ素樹脂を含むことも好ましい。上記溶融加工性フッ素樹脂としては、例えば、ＦＥＰ、ＰＦＡ、ＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体、ＥＴＦＥ、ＥＦＥＰ等が挙げられる。上記溶融加工性フッ素樹脂を含む上記水性分散液は、塗料として使用できる。上記溶融加工性フッ素樹脂は、上記ＴＦＥ重合体の粒子同士を充分に融着させることができるので、造膜性を向上させ、得られる被膜に光沢を出すことができる。

[0526] 上記共凝析粉末を添加するフッ素非含有樹脂は、パウダー状であってもよいし、ペレット状であってもよいし、エマルションであってもよい。上記添

加は、各樹脂を充分に混合する点で、押出混練、ロール混練等の公知の方法により剪断力を与えながら行うことが好ましい。

[0527] 上記ＴＦＥ重合体の水性分散液は、塵埃抑制処理剤として使用することも好ましい。上記塵埃抑制処理剤は、発塵性物質と混合し、該混合物に２０～２００℃の温度で圧縮－せん断作用を施すことによりＴＦＥ重合体をフィブリル化して発塵性物質の塵埃を抑制する方法、例えば特許第２８２７１５２号公報、特許第２５３８７８３号公報等の方法において、用いることができる。

上記ＴＦＥ重合体の水性分散液は、例えば、国際公開第２００７／００４２５０号に記載の塵埃抑制処理剤組成物に好適に用いることができ、国際公開第２００７／０００８１２号に記載の塵埃抑制処理方法にも好適に用いることができる。

[0528] 上記塵埃抑制処理剤は、建材分野、土壌安定材分野、固化材分野、肥料分野、焼却灰及び有害物質の埋立処分分野、防爆分野、化粧品分野、猫砂に代表されるペット排泄用の砂等の塵埃抑制処理に好適に用いられる。

[0529] 上記ＴＦＥ重合体の水性分散液は、分散紡糸法（Ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ Ｓｐｉｎｎｉｎｇ ｍｅｔｈｏｄ）によりＴＦＥ重合体繊維を得る原料として使用することも好ましい。上記分散紡糸法とは、上記ＴＦＥ重合体の水性分散液とマトリックス高分子の水性分散液とを混合し、当該混合物を押出加工して中間体繊維構造物を形成し、該中間体繊維構造物を焼成することによって上記マトリックス高分子を分解及びＴＦＥ重合体粒子の焼結を行ってＴＦＥ重合体繊維を得る方法である。

[0530] 重合により得られる高分子量ＰＴＦＥ粉末は、延伸性及び非溶融加工性を有し、延伸体（多孔体）の原料としても有用である。

この延伸体が膜である場合（ＰＴＦＥ延伸膜またはＰＴＦＥ多孔膜）、公知のＰＴＦＥ延伸方法によって延伸することができる。延伸することにより高分子量ＰＴＦＥは容易にフィブリル化し、結節と繊維からなるＰＴＦＥ多孔体（膜）となる。

好ましくは、シート状または棒状のペースト押出物を押出方向にロール延伸することで、一軸延伸膜を得ることができる。

更に、テンター等により幅方向に延伸して、二軸延伸膜も得ることができる。

延伸前に半焼成処理を行うことも好ましい。

[0531] このＰＴＦＥ延伸体は、高い空孔率を持つ多孔体であり、エアフィルター、薬液フィルター等の各種精密濾過フィルターの濾材、高分子電解質膜の支持材等として好適に利用できる。

また、繊維分野、医療分野、エレクトロケミカル分野、シール材分野、空気濾過分野、換気／内圧調整分野、液濾過分野、一般消費材分野等で使用する製品の素材としても有用である。

以下に、具体的な用途を例示する。

[0532] エレクトロケミカル分野

誘電材料プリプレグ、ＥＭＩ遮蔽材料、伝熱材料等。より詳細には、プリント配線基板、電磁遮蔽シールド材、絶縁伝熱材料、絶縁材料等。

シール材分野

ガスケット、パッキン、ポンプダイアフラム、ポンプチューブ、航空機用シール材等。

[0533] 空気濾過分野

ＵＬＰＡフィルター（半導体製造用）、ＨＥＰＡフィルター（病院・半導体製造用）、円筒カートリッジフィルター（産業用）、バグフィルター（産業用）、耐熱バグフィルター（排ガス処理用）、耐熱プリーツフィルター（排ガス処理用）、ＳＩＮＢＲＡＮフィルター（産業用）、触媒フィルター（排ガス処理用）、吸着剤付フィルター（ＨＤＤ組込み）、吸着剤付ベントフィルター（ＨＤＤ組込み用）、ベントフィルター（ＨＤＤ組込み用他）、掃除機用フィルター（掃除機用）、汎用複層フェルト材、ＧＴ用カートリッジフィルター（ＧＴ向け互換品用）、クーリングフィルター（電子機器筐体用）等。

[0534] 換気／内圧調整分野

凍結乾燥用の容器等の凍結乾燥用材料、電子回路やランプ向けの自動車用換気材料、容器キャップ向け等の容器用途、タブレット端末や携帯電話端末等の小型端末を含む電子機器向け等の保護換気用途、医療用換気用途等。

[0535] 液濾過分野

半導体液ろ過フィルター（半導体製造用）、親水性ＰＴＦＥフィルター（半導体製造用）、化学薬品向けフィルター（薬液処理用）、純水製造ライン用フィルター（純水製造用）、逆洗型液ろ過フィルター（産業排水処理用）等。

[0536] 一般消費材分野

衣類、ケーブルガイド（バイク向け可動ワイヤ）、バイク用衣服、キャストライナー（医療サポーター）、掃除機フィルター、バグパイプ（楽器）、ケーブル（ギター用信号ケーブル等）、弦（弦楽器用）等。

[0537] 繊維分野

ＰＴＦＥ繊維（繊維材料）、ミシン糸（テキスタイル）、織糸（テキスタイル）、ロープ等。

[0538] 医療分野

体内埋設物（延伸品）、人工血管、カテーテル、一般手術（組織補強材料）、頭頸部製品（硬膜代替）、口内健康（組織再生医療）、整形外科（包帯）等。

[0539] 本開示の製造方法により、低分子量ＰＴＦＥを製造することもできる。

低分子量ＰＴＦＥは、重合により製造しても良いし、重合で得られた高分子量ＰＴＦＥを公知の方法（熱分解、放射線照射分解等）で低分子量化して製造することもできる。

[0540] 分子量６０万以下の低分子量ＰＴＦＥ（ＰＴＦＥマイクロパウダーとも呼ばれる）は、化学的安定性に優れ、表面エネルギーが極めて低いことに加え、フィブリル化が生じにくいので、滑り性や塗膜表面の質感を向上させること等を目的とした添加剤として、プラスチック、インク、化粧品、塗料、グ

リース、オフィスオートメーション機器部材、トナー等の製造に好適である（例えば、特開平１０－１４７６１７号公報参照。）。

[0541] また、更に連鎖移動剤の存在下、水性媒体中に重合開始剤及び重合体（Ｉ）を分散させ、ＴＦＥ、又は、ＴＦＥと共重合し得るモノマーとＴＦＥを重合させることによって、低分子量ＰＴＦＥを得てもよい。この場合、連鎖移動剤としては、炭素数２～４のアルカンからなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。具体的には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタンがより好ましく、エタン、プロパンが更に好ましい。この場合、連鎖移動剤の量としては、水性媒体に対して、１０質量ｐｐｍ以上または１０質量ｐｐｍ超が好ましい。

[0542] 上記重合により得られる低分子量ＰＴＦＥを粉末として用いる場合、上記水性分散液を凝析させることで粉末粒子とすることができる。

[0543] 本開示において、高分子量ＰＴＦＥとは、非溶融加工性及びフィブリル化性を有するＰＴＦＥを意味する。他方、低分子量ＰＴＦＥとは、溶融加工性を有し、フィブリル化性を有しないＰＴＦＥを意味する。

[0544] 上記非溶融加工性とは、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８及びＤ　２１１６に準拠して、結晶化融点より高い温度でメルトフローレートを測定できない性質を意味する。

[0545] フィブリル化性の有無は、ＴＦＥの重合体から作られた粉末である「高分子量ＰＴＦＥ粉末」を成形する代表的な方法である「ペースト押出し」で判断できる。通常、ペースト押出しが可能であるのは、高分子量のＰＴＦＥがフィブリル化性を有するからである。ペースト押出しで得られた未焼成の成形物に実質的な強度や伸びがない場合、例えば伸びが０％で引っ張ると切れるような場合はフィブリル化性がないとみなすことができる。

[0546] 上記高分子量ＰＴＦＥは、標準比重（ＳＳＧ）が２．１３０～２．２８０であることが好ましい。上記標準比重は、ＡＳＴＭ　Ｄ４８９５－８９に準拠して成形されたサンプルを用い、ＡＳＴＭ　Ｄ　７９２に準拠した水置換法により測定する。本開示において、「高分子量」とは、上記標準比重が上

記の範囲内にあることを意味する。

[0547] 上記低分子量ＰＴＦＥは、３８０℃における溶融粘度が１×１０$^{2}$～７×１０$^{5}$Ｐａ・ｓである。本開示において、「低分子量」とは、上記溶融粘度が上記の範囲内にあることを意味する。溶融粘度は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８に準拠し、フローテスター（島津製作所社製）及び２φ－８Ｌのダイを用い、予め３８０℃で５分間加熱しておいた２ｇの試料を０．７ＭＰａの荷重にて上記温度に保って測定する値である。

[0548] 上記高分子量ＰＴＦＥは、上記低分子量ＰＴＦＥよりも溶融粘度が極めて高く、その正確な溶融粘度を測定することは困難である。他方、上記低分子量ＰＴＦＥの溶融粘度は測定可能であるが、上記低分子量ＰＴＦＥからは、標準比重の測定に使用可能な成形品を得ることが難しく、その正確な標準比重を測定することが困難である。従って、本開示では、上記高分子量ＰＴＦＥの分子量の指標として、標準比重を採用し、上記低分子量ＰＴＦＥの分子量の指標として、溶融粘度を採用する。なお、上記高分子量ＰＴＦＥ及び上記低分子量ＰＴＦＥのいずれについても、直接に分子量を特定できる測定方法は知られていない。

[0549] 上記高分子量ＰＴＦＥは、ピーク温度が３３３～３４７℃であることが好ましく、３３５～３４５℃であることがより好ましい。上記低分子量ＰＴＦＥは、ピーク温度が３２２～３３３℃であることが好ましく、３２４～３３２℃であることがより好ましい。ピーク温度は、ＴＧ／ＤＴＡ（示差熱熱重量同時測定装置）を用いて、３００℃以上の温度に加熱した履歴のないＰＴＦＥを１０℃／分の条件で昇温させることにより得られる示差熱（ＤＴＡ）曲線に現れる極大値に対応する温度として、特定できる。

[0550] ＰＴＦＥのピーク温度は、３２２～３４７℃であってよい。

ＰＴＦＥが高分子量ＰＴＦＥである場合のＰＴＦＥのピーク温度の上限は、３４７℃以下、３４６℃以下、３４５℃以下、３４４℃以下、３４３℃以下、３４２℃以下、３４１℃以下、３４０℃以下であってよい。

ＰＴＦＥが高分子量ＰＴＦＥである場合のＰＴＦＥのピーク温度の下限は

、３３３℃以上、３３５℃以上であってよい。

ＰＴＦＥが低分子量ＰＴＦＥである場合のＰＴＦＥのピーク温度の上限は、３３３℃以下、３３２℃以下であってよい。

ＰＴＦＥが低分子量ＰＴＦＥである場合のＰＴＦＥのピーク温度の下限は、３２２℃以上、３２４℃以上であってよい。

[0551] 低分子量ＰＴＦＥの一次粒子の平均一次粒子径は、好ましくは１０～３５０ｎｍであり、より好ましくは５０ｎｍ以上であり、さらに好ましくは９０ｎｍ以上であり、より好ましくは３００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは２５０ｎｍ以下である。一次粒子の比較的小さい平均一次粒子径は、たとえば、ＴＦＥの重合初期に、変性モノマーを重合系に添加することにより、得ることができる。

[0552] 低分子量ＰＴＦＥの一次粒子の平均一次粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。まず、ポリマー固形分濃度を約１．０質量％に調整した低分子量ＰＴＦＥ水性分散液を作製し、動的光散乱法を使用して、測定温度を２５℃、溶媒（水）の屈折率を１．３３２８、溶媒（水）の粘度を０．８８７８ｍＰａ・ｓ、積算回数を７０回として、測定できる。動的光散乱法においては、たとえば、ＥＬＳＺ－１０００Ｓ（大塚電子社製）が使用できる。

[0553] 上記高分子量ＰＴＦＥは、３００℃以上の温度に加熱した履歴がないＰＴＦＥについて示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕を用いて１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線において、３３３～３４７℃の範囲に少なくとも１つ以上の吸熱ピークが現れ、上記融解熱曲線から算出される２９０～３５０℃の融解熱量が５２ｍＪ／ｍｇ以上であることが好ましい。ＰＴＦＥの融解熱量は、より好ましくは５５ｍＪ／ｍｇ以上であり、さらに好ましくは５８ｍＪ／ｍｇ以上である。

[0554] 上記で得られたＰＴＦＥファインパウダーから、未焼成テープ（生テープ）を得ることもできる。

[0555] （ＩＩ）溶融加工性フッ素樹脂

（１）本開示の製造方法において、ＦＥＰの重合は、重合温度１０～１５０℃、重合圧力０．３～６．０ＭＰａＧにて行うことが好ましい。

[0556] ＦＥＰの好ましい単量体組成（質量％）は、ＴＦＥ：ＨＦＰ＝（６０～９５）：（５～４０）、より好ましくは（８５～９２）：（８～１５）である。

[0557] ＴＦＥおよびＨＦＰに加えて、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を重合することにより、ＦＥＰとして、ＴＦＥ、ＨＦＰおよび他の単量体の共重合体を得てもよい。他の単量体としては、上述した含フッ素単量体（ただし、ＴＦＥおよびＨＦＰを除く）およびフッ素非含有単量体が挙げられる。他の単量体として、１種または複数種を用いることができる。他の単量体としては、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）が好ましい。ＦＥＰにおける他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、０．１～２質量％であってよい。

[0558] 上記ＦＥＰの重合において、重合体（Ｉ）は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体１００質量％に対して０．０００１～１０質量％の量を添加する。

[0559] 上記ＦＥＰの重合において、連鎖移動剤としては、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等を使用することが好ましく、ｐＨ緩衝剤としては、炭酸アンモニウム、燐酸水素二ナトリウム等を使用することが好ましい。

[0560] 本開示の製造方法で得られるＦＥＰの水性分散液を必要に応じて濃縮等の後処理した後、乾燥、粉末にし、次いで溶融押出することによってペレットにしても良い。ＦＥＰの水性分散液中の水性媒体は、必要に応じて非イオン性界面活性剤などの添加剤を含むものであってもよいが、水溶性アルコール等の水溶性有機溶媒を含むものであってもよいし、水溶性有機溶媒を含まないものであってもよい。

[0561] また、溶融押出は、一般にペレット化可能な押出条件であれば、押出条件

を適宜設定して行うことができる。

[0562] 本開示の製造方法では、得られるＦＥＰが、ポリマー主鎖及びポリマー側鎖の少なくとも一方の部位に、－ＣＦ$_3$、－ＣＦ$_2$Ｈ等の末端基を有しているものであってよいが、－ＣＯＯＨ、－ＣＨ$_2$ＯＨ、－ＣＯＦ、－ＣＦ＝ＣＦ－、－ＣＯＮＨ$_2$、－ＣＯＯＣＨ$_3$等の熱的に不安定な基（以下「不安定末端基」という）は含有量が低いか、ないことが好ましい。

[0563] 上記不安定末端基は、化学的に不安定であることから、樹脂の耐熱性を低下させるだけでなく、得られた電線の減衰量が増大する原因となる。

[0564] 本開示の製造方法では、重合終了時のポリマーを、不安定末端基と－ＣＦ$_2$Ｈ末端基とを合計した数が炭素数１×１０$^6$個当たり５０個以下となるように製造することが好ましい。より好ましくは炭素原子１×１０$^6$個あたり２０個未満であることが好ましく、さらに好ましくは５個以下であることが好ましい。上記不安定末端基および－ＣＦ$_2$Ｈ末端基が存在せず全て－ＣＦ$_3$末端基であってもよい。

[0565] 不安定末端基および－ＣＦ$_2$Ｈ末端基はフッ素化処理により－ＣＦ$_3$末端基に変換させて安定化させることができる。フッ素化処理方法は特に限定されないが、重合体を、フッ素化処理条件下にてフッ素ラジカルを発生するフッ素ラジカル源にさらす方法を挙げることができる。上記フッ素ラジカル源としては、フッ素ガスや、ＣｏＦ$_3$、ＡｇＦ$_2$、ＵＦ$_6$、ＯＦ$_2$、Ｎ$_2$Ｆ$_2$、ＣＦ$_3$ＯＦ、及び、フッ化ハロゲン、例えば、ＩＦ$_5$、ＣＩＦ$_3$等が挙げられる。なかでも、フッ素ガスと本開示の製造方法によって得られるＦＥＰを直接接触させる方法が好ましく、上記接触は、反応制御の点で、フッ素ガス濃度１０～５０質量％の希釈フッ素ガスを用いて行うことが好ましい。上記希釈フッ素ガスは、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスでフッ素ガスを希釈することにより得ることができる。上記フッ素ガス処理は、例えば、１００～２５０℃の温度で行うことができる。なお、処理温度は、先の範囲に限定されることなく、状況に応じて適宜設定することができる。上記フッ素ガス処理は、希釈フッ素ガスを連続的又は間欠的に反応器内に供給して行うことが好

ましい。このフッ素化処理は重合後の乾燥粉末でも溶融押出したペレットでもよい。

[0566] 本開示の製造方法で得られるＦＥＰは、成形性がよく、成形不良が生じにくいことに加え、良好な耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、絶縁性、電気特性等を有する。

[0567] 上記ＦＥＰの粉末の製造方法は、上述した本開示の製造方法で得られたＦＥＰを乾燥させて粉体化することによって粉末を得る方法である。

[0568] 上記粉末は、フッ素化されていてもよい。上記のフッ素化された粉末の製造方法は、上述した粉末の製造方法で得られた粉末にフッ素ガスを供給することでフッ素化させることによってフッ素化された粉末を得る方法である。

[0569] 上記ＦＥＰのペレットの製造方法は、上述した本開示の製造方法で得られたＦＥＰをペレット化することによってペレットを得る方法である。

[0570] 上記ペレットは、フッ素化されていてもよい。上記のフッ素化されたペレットの製造方法は、上述したペレットの製造方法で得られたペレットにフッ素ガスを供給することでフッ素化させることによってフッ素化されたペレットを得る方法である。

[0571] このため、このＦＥＰは、例えば、電線、発泡電線、ケーブル、ワイヤ等の被覆材、チューブ、フィルム、シート、フィラメント等の種々の成形品の製造に供することができる。

[0572] （２）本開示の製造方法において、ＰＦＡ、ＭＦＡ等のＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体およびＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体の重合は、通常、重合温度１０～１００℃、重合圧力０．３～６．０ＭＰａＧで行うことが好ましい。

[0573] ＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の好ましい単量体組成（モル％）は、ＴＦＥ：パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）＝（９０～９９．７）：（０．３～１０）、より好ましくは（９７～９９）：（１～３）である。上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、式：$CF_2$＝ＣＦＯＲｆ$^4$（式中、Ｒｆ$^4$は炭素数１～６のパーフルオロア

ルキル基）で表されるものを使用することが好ましい。

[0574] ＴＦＥおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に加えて、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を重合することにより、ＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体として、ＴＦＥ、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）および他の単量体の共重合体を得てもよい。他の単量体としては、上述した含フッ素単量体（ただし、ＴＦＥおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を除く）およびフッ素非含有単量体が挙げられる。他の単量体として、１種または複数種を用いることができる。ＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体における他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、０．１～２質量％であってよい。

[0575] ＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体の好ましい単量体組成（モル％）は、ＴＦＥ：パーフルオロアリルエーテル＝（９０～９９．７）：（０．３～１０）、より好ましくは（９７～９９）：（１～３）である。上記パーフルオロアリルエーテルとしては、式：$CF_2=CFCF_2OR_f^4$（式中、$R_f^4$は炭素数１～６のパーフルオロアルキル基）で表されるものを使用することが好ましい。

[0576] ＴＦＥおよびパーフルオロアリルエーテルに加えて、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を重合することにより、ＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体として、ＴＦＥ、パーフルオロアリルエーテルおよび他の単量体の共重合体を得てもよい。他の単量体としては、上述した含フッ素単量体（ただし、ＴＦＥおよびパーフルオロアリルエーテルを除く）およびフッ素非含有単量体が挙げられる。他の単量体として、１種または複数種を用いることができる。ＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体における他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、０．１～２質量％であってよい。

[0577] 上記ＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体およびＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体の重合において、重合体（Ｉ）

は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体１００質量％に対して０．０００１～１０質量％の量で添加することが好ましい。

[0578] 上記ＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体およびＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体の重合において、連鎖移動剤としてシクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、メタン、エタン等を使用することが好ましく、ｐＨ緩衝剤として、炭酸アンモニウム、燐酸水素二ナトリウム等を使用することが好ましい。

[0579] 本開示の製造方法で得られるＰＦＡ、ＭＦＡ等のＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体およびＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体の水性分散液を必要に応じて濃縮等の後処理した後、乾燥、粉末にし、次いで溶融押出することによってペレットにしても良い。上記の水性分散液中の水性媒体は、必要に応じて非イオン性界面活性剤などの添加剤を含むものであってもよいが、水溶性アルコール等の水溶性有機溶媒を含むものであってもよいし、水溶性有機溶媒を含まないものであってもよい。

[0580] また、溶融押出は、一般にペレット化可能な押出条件であれば、押出条件を適宜設定して行うことができる。

[0581] 上記の共重合体は、その耐熱性を向上させ、さらに成形品の薬液透過抑制効果をさらに強化する目的でフッ素ガス処理を施すことが好ましい。

[0582] フッ素ガス処理は、フッ素ガスを共重合体に接触させることにより行なう。しかし、フッ素との反応は非常に発熱性であるから、フッ素を窒素のような不活性ガスで希釈することが好適である。フッ素ガス／不活性ガス混合物中のフッ素量は１～１００質量％、好ましくは１０～２５質量％である。処理温度は１５０～２５０℃、好ましくは２００～２５０℃であり、フッ素ガス処理時間は３～１６時間、好ましくは４～１２時間である。フッ素ガス処理のガス圧は１～１０気圧の範囲であるが、好ましくは大気圧が使用される

。反応器を大気圧で用いる場合、フッ素ガス／不活性ガス混合物を反応器中へ連続的に通過させればよい。その結果、上記共重合体の不安定な末端は－ＣＦ$_3$末端に転化され、熱的に安定となる。

[0583] 上記共重合体およびその組成物の成形方法としては、従来のＰＦＡと同様に圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、射出成形、ブロー成形などの成形法が適用できる。

[0584] このような成形法により所望の成形品を得ることができるが、成形品の例をあげると、シート、フィルム、パッキン、丸棒、角棒、パイプ、チューブ、丸槽、角槽、タンク、ウェハーキャリア、ウェハーボックス、ビーカー、フィルターハウジング、流量計、ポンプ、バルブ、コック、コネクター、ナット、電線、耐熱電線などがある。

[0585] これらのうち、特に薬液の不透過性が要求される各種の化学反応装置、半導体製造装置、さらには酸系またはアルカリ系の薬液供給装置などに使用するチューブ、パイプ、タンク、コネクターなどに好適に使用できる。

[0586] 更に、ＰＦＡ、ＭＦＡ等のＴＦＥ／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体およびＴＦＥ／パーフルオロアリルエーテル共重合体の水性分散液に、非イオン性界面活性剤を適宜加え、必要に応じて、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミドおよび／またはポリイミド、並びに金属粉末を、有機溶媒中に溶解または分散させることで、プライマー組成物を得ることができる。このプライマー組成物を金属表面に施し、かくして形成されたプライマー層上に溶融加工性フッ素樹脂組成物を施し、プライマー層と共に溶融加工性フッ素樹脂組成物層を焼成することからなる金属表面へのフッ素樹脂の被覆方法にも用いることができる。

[0587] （３）本開示の製造方法において、ＥＴＦＥの重合は、重合温度１０～１００℃、重合圧力０．３～２．０ＭＰａＧで行うことが好ましい。

[0588] ＥＴＦＥの好ましい単量体組成（モル％）は、ＴＦＥ：エチレン＝（５０～９９）：（５０～１）である。

[0589] エチレンおよびＴＦＥに加えて、これらの単量体と共重合可能な他の単量

体を重合することにより、ＥＴＦＥとして、エチレン、ＴＦＥおよび他の単量体の共重合体を得てもよい。他の単量体としては、上述した含フッ素単量体（ただし、ＴＦＥを除く）およびフッ素非含有単量体（ただし、エチレンを除く）が挙げられる。他の単量体として、１種または複数種を用いることができる。

[0590] 他の単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクター１－エン、２，３，３，４，４，５，５－ヘプタフルオロ－１－ペンテン（$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2H$）、２－トリフルオロメチル－３，３，３－トリフルオロプロペン（$(CF_3)_2CF=CH_2$）が好ましい。

[0591] ＥＴＦＥにおける他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、０～２０質量％であってよい。好ましい質量比は、ＴＦＥ：エチレン：他の単量体＝（６３～９４）：（２７～２）：（１～１０）である。

[0592] 上記ＥＴＦＥの重合において、重合体（Ｉ）は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体１００質量％に対して０．０００１～１０質量％の量で添加する。

[0593] 上記ＥＴＦＥの重合において、連鎖移動剤として、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等を使用することが好ましい。

[0594] 本開示の製造方法で得られるＥＴＦＥの水性分散液を必要に応じて濃縮等の後処理した後、乾燥、粉末にし、次いで溶融押出することによってペレットにしても良い。上記の水性分散液中の水性媒体は、必要に応じて非イオン性界面活性剤などの添加剤を含むものであってもよいが、水溶性アルコール等の水溶性有機溶媒を含むものであってもよいし、水溶性有機溶媒を含まないものであってもよい。

[0595] また、溶融押出は、一般にペレット化可能な押出条件であれば、押出条件

を適宜設定して行うことができる。

[0596] 上記ＥＴＦＥのシートは、押出成形してシートにすることができる。すなわち、ＥＴＦＥ粉末、またはペレットを溶融させ、ダイから連続的に押し出し、冷却して得られるシート状の成形品にすることができる。ＥＴＦＥには添加剤が添加されていてもよい。

[0597] 添加剤としては、公知のものを適宜用いることができる。具体例としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、赤外線吸収剤、難燃剤、難燃フィラー、有機顔料、無機顔料、染料等が挙げられる。耐候性が優れる点からは無機系添加剤が好ましい。

上記ＥＴＦＥのシートにおける添加剤の含有量は、ＥＴＦＥのシートの総質量に対し、２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下が特に好ましい。

[0598] 上記ＥＴＦＥのシートは、機械的強度および外観に優れることから、膜構造建築物（運動施設、園芸施設、アトリウム等）用の膜材（屋根材、天井材、外壁材、内壁材、被覆材等）として好適である。

また、膜構造建築物の膜材だけではなく、たとえば、屋外使用板材（防音壁、防風フェンス、越波柵、車庫天蓋、ショッピングモール、歩行路壁、屋根材）、ガラス飛散防止フィルム、耐熱・耐水シート、建材等（テント倉庫のテント材、日よけ用膜材、明かり取り用の部分屋根材、ガラスに替わる窓材、防炎仕切り用膜材、カーテン、外壁補強、防水膜、防煙膜、不燃透明仕切り、道路補強、インテリア（照明、壁面、ブランド等）、エクステリア（テント、看板等）等）、生活レジャー用品（釣りざお、ラケット、ゴルフクラブ、映写幕等）、自動車用材料（幌、制振材、ボディ等）、航空機材料、船舶材料、家電外装、タンク、容器内壁、フィルタ、工事用膜材、電子材料（プリント基板、配線基板、絶縁膜、離型膜等）、太陽電池モジュールの表面材料、太陽熱発電用のミラー保護材、ソーラー温水器の表面材等に有用である。

[0599] （４）本開示の製造方法を使用して、電解質ポリマー前駆体を製造することもできる。本開示の製造方法において、電解質ポリマー前駆体の重合は、

重合温度１０～１００℃、重合圧力０．１～２．０ＭＰａＧで行うことが好ましい。電解質ポリマー前駆体とは、－ＳＯ$_2$Ｘ$^{151}$、－ＣＯＺ$^{151}$又は－ＰＯＺ$^{152}$Ｚ$^{153}$（Ｘ$^{151}$、Ｚ$^{151}$、Ｚ$^{152}$およびＺ$^{153}$は、後述のとおりである）で表される官能基を含有するモノマーからなり、加水分解処理を経てイオン交換性ポリマーに変換しうるものである。

[0600] 電解質ポリマー前駆体に用いられるモノマーとしては、

一般式（１５０）：ＣＦ$_2$＝ＣＦ－Ｏ－（ＣＦ$_2$ＣＦＹ$^{151}$－Ｏ）$_n$－（ＣＦＹ$^{152}$）$_m$－Ａ$^{151}$

（式中、Ｙ$^{151}$は、フッ素原子、塩素原子、－ＳＯ$_2$Ｆ基又はパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、エーテル性の酸素及び－ＳＯ$_2$Ｆ基を含んでもよい。ｎは、０～３の整数を表す。ｎ個のＹ$^{151}$は、同一であってもよいし異なっていてもよい。Ｙ$^{152}$は、フッ素原子、塩素原子又は－ＳＯ$_2$Ｆ基を表す。ｍは、１～５の整数を表す。ｍ個のＹ$^{152}$は、同一であってもよいし異なっていてもよい。Ａ$^{151}$は、－ＳＯ$_2$Ｘ$^{151}$、－ＣＯＺ$^{151}$又は－ＰＯＺ$^{152}$Ｚ$^{153}$を表す。Ｘ$^{151}$は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、－ＯＲ$^{151}$又は－ＮＲ$^{152}$Ｒ$^{153}$を表す。Ｚ$^{151}$、Ｚ$^{152}$及びＺ$^{153}$は、同一又は異なって、－ＮＲ$^{154}$Ｒ$^{155}$又は－ＯＲ$^{156}$を表す。Ｒ$^{151}$、Ｒ$^{152}$、Ｒ$^{153}$、Ｒ$^{154}$、Ｒ$^{155}$及びＲ$^{156}$は、同一又は異なって、Ｈ、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでも良いアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。）で表される含フッ素単量体を挙げることができる。また、電解質ポリマー前駆体に用いられるモノマーとしては、国際公開第２００７／０１３５３２号に記載のフルオロスルホニル基を２つ含有する化合物、国際公開第２０１４／１７５１２３号に記載の－ＳＯ$_2$Ｆ基およびジオキソラン環を有するペルフルオロモノマーなども挙げることができる。電解質ポリマー前駆体の好ましい単量体組成（モル％）は、ＴＦＥ：ビニルエーテル＝（５０～９９）：（５０～１）であり、より好ましくは、ＴＦＥ：ビニルエーテル＝（５０～９３）：（５０～７）である。

[0601] 上記電解質ポリマー前駆体は、全単量体の０～２０質量％である範囲内で

第３モノマーで変性させたものであってもよい。第３モノマーとしては、ＣＴＦＥ、フッ化ビニリデン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロブテニルビニルエーテル；パーフルオロ－２，２－ジメチル－１，３－ジオキソラン、パーフルオロ－２－メチレン－４－メチル－１，３－ジオキソール等の環状モノマー；ジビニルベンゼン等の多官能モノマー等を挙げることができる。

[0602] このようにして得られた電解質ポリマー前駆体は、例えば膜状に成形した後、アルカリ溶液による加水分解及び、鉱酸による処理を経て、高分子電解質膜として燃料電池や電解装置及びレドックスフロー電池等に使用することができる。

また、電解質ポリマー前駆体の分散状態を維持したまま、アルカリ溶液による加水分解を施すことにより電解質ポリマー分散液を得ることができる。

引き続き、加圧容器内で、１２０℃以上に加熱することで、例えば、水／アルコール混合溶媒に溶解させ、溶液状態にすることが出来る。

このようにして得られた溶液は、例えば電極のバインダーとして使用したり、種々の添加剤と複合してキャスト製膜し、例えば防汚塗膜や有機アクチュエーター等に使用することができる。

[0603] （５）ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体

本開示の製造方法において、ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体の重合温度としては特に限定されず、０～１００℃であってよい。重合圧力は、重合温度等の他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常、０～９．８ＭＰａＧであってよい。

[0604] ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体の好ましい単量体組成（モル％）は、ＴＦＥ：ＶＤＦ＝（５～９０）：（９５～１０）である。ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体としては、また、更に第３モノマーを用い、全単量体の０～５０モル％である範囲内で変性させたものであってもよい。好ましくは、ＴＦＥ：エチレン：第３モノマー＝（３０～８５）：（１０～６９．９）：（０．１～１０）である。

[0605] 上記第３モノマーとしては、

式： $CX^{11}X^{12}=CX^{13}(CX^{14}X^{15})_{n11}X^{16}$

（式中、$X^{11}$～$X^{16}$は同一又は異なってＨ、Ｆ又はＣｌを表し、ｎ１１は０～８の整数を表す。但し、ＴＦＥ及びＶＤＦを除く。）で示されるモノマー、又は、

式： $CX^{21}X^{22}=CX^{23}-O(CX^{24}X^{25})_{n21}X^{26}$

（式中、$X^{21}$～$X^{26}$は同一又は異なってＨ、Ｆ又はＣｌを表し、ｎ２１は０～８の整数を表す。）で示されるモノマーが好ましい。

[0606] また、第３モノマーはフッ素非含有エチレン性単量体でもよい。上記フッ素非含有エチレン性単量体は、耐熱性や耐薬品性を維持する点で、炭素数６以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましい。例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等）、マレイン酸、イタコン酸、３－ブテン酸、４－ペンテン酸ビニルスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

[0607] ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体の重合において、重合体（Ｉ）は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体１００質量％に対して０．０００１～５質量％の量で添加する。

[0608] ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体を、アンモニア水、アンモニアガス又はアンモニアを生成しうる窒素化合物と接触させることによりアミド化処理してもよい。

[0609] 上述した方法により得たＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体は、紡糸延伸方法によりＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体繊維を得る原料として使用することも好ましい。上記紡糸延伸方法とは、ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体を溶融紡糸してから冷却固化して未延伸糸を得た後、該未延伸糸を加熱筒状体中に走行させて延伸することによりＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体繊維を得る方法である。

[0610] 上記ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体を、有機溶剤に溶解させて、上記ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体の溶液を得ることもできる。上記有機溶剤としては、例えば、

Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；更に、それらの混合溶剤等の低沸点の汎用有機溶剤を挙げることができる。上記溶液は、電池用結着剤として使用できる。

[0611] 上記ＴＦＥ／ＶＤＦ共重合体の水性分散液をポリオレフィン樹脂からなる多孔性基材上にコーティングし複合多孔膜として使用することも好ましい。水性分散液に無機粒子、及びまたは有機系粒子を分散させ、多孔性基材上にコーティングし複合多孔膜として使用することも好ましい。このようにして得られた複合多孔膜はリチウム二次電池のセパレーターなどの使用することができる。

[0612] 上記溶融加工性フッ素樹脂の粉末は、粉体塗料として好適に利用できる。上記溶融加工性フッ素樹脂粉末からなる粉体塗料を基材に適用すると、表面が平滑な皮膜を得ることができる。平均粒径が１μｍ以上１００μｍ未満である溶融加工性フッ素樹脂粉末は、特に静電塗装に使用する粉体塗料として好適であり、平均粒径が１００μｍ以上１０００μｍ以下である溶融加工性フッ素樹脂粉末は、特に回転塗装又は回転成形に使用する粉体塗料として好適である。

[0613] 上記溶融加工性フッ素樹脂粉末は、上述した本開示の製造方法で得られた溶融加工性フッ素樹脂を乾燥させて粉体化することによって粉末を得る方法により製造できる。上記溶融加工性フッ素樹脂粉末を製造するための製造方法も本開示の一つである。

[0614] （ＩＩＩ）フッ素ゴム

本開示の製造方法において、上記フッ素ゴムの重合は、攪拌機を備えた耐圧の反応容器に純水及び重合体（Ｉ）を仕込み、脱酸素後、モノマーを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して、反応を開始する。反応の進行とともに圧力が低下するので、初期圧力を維持するように、追加のモノマー

を連続的又は間欠的に追加供給する。所定量のモノマーを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のモノマーをパージし、温度を室温に戻して反応を終了する。この場合、ポリマーラテックスを連続的に反応容器より取り出すことができる。

[0615] 特に、上記フッ素ゴムを製造する場合、国際公開第００／０１７４１号に開示されているように、一旦フルオロポリマー微粒子を高い上記濃度で合成してから希釈して更に重合を行うことで、通常の重合に比べて、最終的な重合速度を速くできる方法を使用することも可能である。

[0616] 上記フッ素ゴムの重合は、目的とするポリマーの物性、重合速度制御の観点から適宜条件を選択するが、重合温度は通常－２０～２００℃、好ましくは５～１５０℃、重合圧力は通常０．５～１０ＭＰａＧ、好ましくは１～７ＭＰａＧにて行われる。また、重合媒体中のｐＨは、公知の方法等により、後述するｐＨ調整剤等を用いて、通常２．５～１３に維持することが好ましい。

[0617] 上記フッ素ゴムの重合に用いるモノマーとしては、フッ化ビニリデンの他に、炭素原子と少なくとも同数のフッ素原子を有しフッ化ビニリデンと共重合し得る含フッ素エチレン性不飽和モノマーが挙げられる。上記含フッ素エチレン性不飽和モノマーとしては、トリフルオロプロペン、テトラフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロペン、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、ヘキサフルオロブテン、オクタフルオロブテンが挙げられる。なかでも、ヘキサフルオロプロペンまたは２，３，３，３－テトラフルオロプロペンは、それが重合体の結晶成長を遮断した場合に得られるエラストマーの特性のために特に好適である。上記含フッ素エチレン性不飽和モノマーとしては、また、トリフルオロエチレン、ＴＦＥ及びＣＴＦＥ等が挙げられるし、１種若しくは２種以上の塩素及び／又は臭素置換基をもった含フッ素モノマーを用いることもできる。パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、例えばパーフルオロ（メチルビニルエーテル）も用いることができる。ＴＦＥ及びＨＦＰは、フッ素ゴムを製造するのに好ましい

。

[0618] フッ素ゴムの好ましい単量体組成（質量％）は、フッ化ビニリデン：ＨＦＰ：ＴＦＥ＝（２０～７０）：（３０～４８）：（０～３６）である。この組成のフッ素ゴムは、良好なエラストマー特性、耐薬品性、及び、熱的安定性を示す。

[0619] 上記フッ素ゴムの重合において、重合体（Ｉ）は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体１００質量％に対して０．０００１～２０質量％の量で添加する。好ましくは１０質量％以下であり、より好ましくは２質量％以下である。

[0620] 上記フッ素ゴムの重合において、重合開始剤としては、公知の無機ラジカル重合開始剤を使用することができる。上記無機ラジカル重合開始剤としては、従来公知の水溶性無機過酸化物、例えば、ナトリウム、カリウム及びアンモニウムの過硫酸塩、過リン酸塩、過硼酸塩、過炭素塩又は過マンガン酸塩が特に有用である。上記ラジカル重合開始剤は、更に、還元剤、例えば、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムの亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩、ハイポ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、亜リン酸塩若しくはハイポ亜リン酸塩により、又は、容易に酸化される金属化合物、例えば第一鉄塩、第一銅塩若しくは銀塩により、更に活性化することができる。好適な無機ラジカル重合開始剤は、過硫酸アンモニウムであり、過硫酸アンモニウムと重亜硫酸ナトリウムと共にレドックス系において使用することが、より好ましい。

[0621] 上記重合開始剤の添加濃度は、目的とするフルオロポリマーの分子量や、重合反応速度によって適宜決定されるが、モノマー全量１００質量％に対して０．０００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％の量に設定する。

[0622] 上記フッ素ゴムの重合において、連鎖移動剤としては、公知のものを使用することができるが、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、ケトン、塩素化合物、カーボネート、ヨウ素化合物等を用いることができる。なかでも、イソペンタン、マロン酸ジエチル及び酢酸エチルは、反応速度が低下

しにくいという観点から好ましく、Ｉ（ＣＦ$_2$）$_4$Ｉ、Ｉ（ＣＦ$_2$）$_6$Ｉ、ＩＣＨ$_2$Ｉ等のジヨウ素化合物は、ポリマー末端のヨウ素化が可能で、反応性ポリマーとして使用できる観点から好ましい。

[0623] 上記連鎖移動剤の使用量は、供給されるモノマー全量に対して、通常０．５×１０$^{-3}$～５×１０$^{-3}$モル％、好ましくは１．０×１０$^{-3}$～３．５×１０$^{-3}$モル％であることが好ましい。

[0624] 上記フッ素ゴムの重合において、ｐＨ調整剤として、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を好ましく用いることができる。

[0625] 本開示の製造方法によって得られるフッ素ゴムの水性分散液は、重合が終了した時点で、固形分濃度が１．０～４０質量％、平均粒子径が０．０３～１μｍ、好ましくは０．０５～０．５μｍ、数平均分子量が１，０００～２，０００，０００のものである。

[0626] 本開示の製造方法によって得られるフッ素ゴムの水性分散液に対して、凝析、加熱などの処理を行ってもよい。

上記凝析は、アルカリ土類および土類金属塩を、水性分散液に添加することにより、行うことができる。アルカリ土類および土類金属塩としては、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩などが挙げられる。

凝析された含フッ素エラストマーを水で洗浄し、含フッ素エラストマー内に存在する少量の緩衝液や塩等の不純物を除去した後、洗浄した含フッ素エラストマーを乾燥させてもよい。乾燥温度は、好ましくは４０～２００℃であり、より好ましくは６０～１８０℃であり、さらに好ましくは８０～１５０℃である。

[0627] フッ素ゴムのうち、パーフルオロゴムは、重合体（Ｉ）の存在下に、水性媒体中でパーフルオロモノマーを重合することにより、得られる。

[0628] パーフルオロモノマーとしては、

テトラフルオロエチレン〔ＴＦＥ〕、

ヘキサフルオロプロピレン〔ＨＦＰ〕、

一般式：$CF_2=CF-ORf^{13}$

（式中、$Rf^{13}$は、炭素数１～８のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるフルオロモノマー、

一般式：$CF_2=CFOCF_2ORf^{14}$

（式中、$Rf^{14}$は炭素数１～６の直鎖状または分岐鎖状パーフルオロアルキル基、炭素数５～６の環式パーフルオロアルキル基、１～３個の酸素原子を含む炭素数２～６の直鎖状または分岐鎖状パーフルオロオキシアルキル基である）で表されるフルオロモノマー、および、

一般式：$CF_2=CFO(CF_2CF(Y^{15})O)_m(CF_2)_nF$

（式中、$Y^{15}$はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。ｍは１～４の整数である。ｎは１～４の整数である。）で表されるフルオロモノマー

からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0629] また、パーフルオロモノマーの重合においては、パーフルオロモノマーとともに、架橋部位を与えるモノマーを重合させてもよい。

[0630] パーフルオロエラストマーの製造方法において用いる重合体（Ｉ）は、イオン交換容量が、１．５０ｍｅｑ／ｇ以上であることが好ましい。重合体（Ｉ）のイオン交換容量としては、より好ましくなる順に、１．７５ｍｅｑ／ｇ以上、２．００ｍｅｑ／ｇ以上、２．４０ｍｅｑ／ｇ以上、２．５０ｍｅｑ／ｇ以上、２．６０ｍｅｑ／ｇ以上、３．００ｍｅｑ／ｇ以上、３．５０ｍｅｑ／ｇ以上である。イオン交換容量は、重合体（Ｉ）のイオン性基（アニオン性基）の含有量であり、重合体（Ｉ）の組成から計算により求められる。加水分解によりイオン性となる前駆体基（たとえば、$-COOCH_3$）は、イオン交換容量を決定する目的ではイオン性基と見なされない。重合体（Ｉ）のイオン交換容量はより高い方が重合体（Ｉ）のアニオン性基が多く、安定性の高い粒子が形成される上、粒子形成力が高いため単位水量当たりの粒子数が多くなり、より高い重合速度となると推測される。

[0631] 重合体（Ｉ）の添加量は、水性媒体１００質量％に対して、０．０１～２０質量％であることが好ましい。上記重合における重合体（Ｉ）の添加量（

存在量）を、上記の範囲内とすることによって、パーフルオロモノマーの重合反応が円滑に進行し、パーフルオロエラストマーを効率よく製造することができる。

[0632] 重合体（Ｉ）の添加量としては、一層円滑にパーフルオロモノマーの重合反応が進行することから、水性媒体１００質量％に対して、より好ましくは０．１質量％以上であり、さらに好ましくは０．５質量％以上であり、特に好ましくは０．７５質量％以上であり、最も好ましくは１．０質量％以上である。

[0633] また、重合体（Ｉ）の添加量としては、添加量が多すぎると、添加量に見合った効果が得られず、経済的に不利であり、また、重合終了後の後処理が煩雑になる可能性があることから、水性媒体１００質量％に対して、より好ましくは１５質量％以下であり、さらに好ましくは１０質量％以下であり、特に好ましくは５質量％以下である。

[0634] 重合開始剤の存在下にパーフルオロモノマーの重合を行ってもよい。重合開始剤については、上述したとおりである。重合開始剤の添加量としては、パーフルオロモノマー１００質量％に対して、好ましくは０．０００１～１０質量％であり、より好ましくは０．０１～５質量％である。上記重合における重合開始剤の添加量（存在量）を、上記の範囲内とすることによって、パーフルオロモノマーの重合反応が円滑に進行し、パーフルオロエラストマーを効率よく製造することができる。重合開始剤の添加量が少なすぎると、十分な重合速度が得られなかったり、十分な収率が得られなかったりする。

[0635] パーフルオロモノマーの重合を、ｐＨ調整剤の存在下に行ってもよい。ｐＨ調整剤の存在下に重合を行うことにより、重合槽へのパーフルオロエラストマーの付着を一層抑制しながら、十分な重合速度で十分な数のパーフルオロエラストマー粒子を発生させることができる。ｐＨ調整剤は、重合開始前に添加してもよいし、重合開始後に添加してもよい。

[0636] ｐＨ調整剤としては、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム

、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン酸アンモニウム等を用いることができる。

[0637] フッ素ゴムのうち、部分フッ素化ゴムは、重合体（Ｉ）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、得られる。

[0638] 部分フッ素化ゴムを得るためのフルオロモノマーとしては、フッ化ビニリデン（ビニリデンフルオライド）（ＶｄＦ）、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、一般式：$CHX^1=CX^2Rf$（式中、$X^1$および$X^2$は、一方がＨであり、他方がＦであり、Ｒｆは炭素数１～１２の直鎖または分岐したフルオロアルキル基）で表される含フッ素単量体（２）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0639] 部分フッ素化ゴムの製造方法においては、フルオロモノマーとして、少なくともビニリデンフルオライドまたはテトラフルオロエチレンを重合することが好ましく、ビニリデンフルオライドを重合することがより好ましい。

[0640] 重合体（Ｉ）の添加量としては、水性媒体１００質量％に対して、０．０１～２０質量％であることが好ましい。上記重合における重合体（Ｉ）の添加量（存在量）を、上記の範囲内とすることによって、フルオロモノマーの重合反応が円滑に進行し、部分フッ素化ゴムを効率よく製造することができる。重合体（Ｉ）の添加量が少なすぎると、十分な重合速度が得られなかったり、十分な収率が得られなかったりする。

[0641] 重合体（Ｉ）の添加量としては、一層円滑にフルオロモノマーの重合反応

が進行することから、水性媒体１００質量％に対して、より好ましくは０．０００１質量％以上であり、さらに好ましくは０．０００５質量％以上であり、尚さらに好ましくは０．００１質量％以上であり、特に好ましくは０．００５質量％以上であり、最も好ましくは０．０１質量％以上である。

[0642] また、重合体（Ｉ）の添加量としては、添加量が多すぎると、添加量に見合った効果が得られず、経済的に不利であることから、水性媒体１００質量％に対して、より好ましくは２質量％以下であり、さらに好ましくは１質量％以下であり、特に好ましくは０．５質量％以下である。

[0643] 重合開始剤の存在下にフルオロモノマーの重合を行ってもよい。重合開始剤については、上述したとおりである。重合開始剤の量は、単量体の種類、目的とする部分フッ素化ゴムの分子量、反応速度によって適宜決定される。重合開始剤の量は、目的とする部分フッ素化ゴムの分子量や、重合反応速度によって適宜決定されるが、単量体全量１００質量％に対して、好ましくは０．００００１～１０質量％であり、より好ましくは０．０００１～１質量％である。

[0644] 上記フッ素ゴムとしては、部分フッ素化ゴムであってもよいし、パーフルオロゴムであってもよい。

[0645] 部分フッ素化ゴムは、主鎖にメチレン基（－$CH_2$－）を含むことが好ましい。主鎖に－$CH_2$－を含む部分フッ素化ゴムとしては、－$CH_2$－で表される化学構造を含むものであれば特に限定されず、例えば、－$CH_2$－$CF_2$－、－$CH_2$－CH（$CH_3$）－、－$CH_2$－$CH_2$－、－$CH_2$－CF（$CF_3$）－等の構造を含む部分フッ素化ゴムが挙げられ、これらは、例えば、ビニリデンフルオライド、プロピレン、エチレン、２，３，３，３－テトラフルオロプロピレン等を重合することにより、部分フッ素化ゴムの主鎖に導入することができる。部分フッ素化ゴムにおけるテトラフルオロエチレン単位の含有量（部分フッ素化ゴムの全重合単位に対するテトラフルオロエチレンに基づく重合単位の含有量）は、４０モル％未満であってよい。

[0646] 部分フッ素化ゴムとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）

、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）および一般式：$CF_2$＝ＣＦ－Ｒｆ$^a$（式中、Ｒｆ$^a$は－$CF_3$または－ＯＲｆ$^b$（Ｒｆ$^b$は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基））で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物（たとえばヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）など）からなる群より選ばれる少なくとも１種の単量体に基づく単量体単位を含有することが好ましい。部分フッ素化ゴムとしては、なかでも、ＶｄＦ単位またはＴＦＥ単位を含有することが好ましい。

[0647] 部分フッ素化ゴムとしては、ビニリデンフルオライド（ＶｄＦ）系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）／プロピレン（Ｐｒ）系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）／プロピレン／ビニリデンフルオライド（ＶｄＦ）系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）／ビニリデンフルオライド（ＶｄＦ）系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）／テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）系フッ素ゴム、Ｅｔ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ系フッ素ゴム等が挙げられる。なかでも、ビニリデンフルオライド系フッ素ゴム及びテトラフルオロエチレン／プロピレン系フッ素ゴムからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0648] 上記ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムは、ビニリデンフルオライド４５～８５モル％と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも１種の他のモノマー５５～１５モル％とからなる共重合体であることが好ましい。より好ましくは、ビニリデンフルオライド５０～８０モル％と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも１種の他のモノマー５０～２０モル％とからなる共重合体である。

[0649] 上記ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも１種の他のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン〔ＴＦＥ〕、ヘキサフルオロプロピレン〔ＨＦＰ〕、フルオロアルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレン〔ＣＴＦＥ〕、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、

ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、一般式（１００）：ＣＨＸ$^{101}$＝ＣＸ$^{102}$Ｒｆ$^{101}$（式中、Ｘ$^{101}$およびＸ$^{102}$は、一方がＨであり、他方がＦであり、Ｒｆ$^{101}$は炭素数１～１２の直鎖又は分岐したフルオロアルキル基）で表されるフルオロモノマー、一般式（１７０）：$CH_2$＝ＣＨ－（$CF_2$）$_n$－Ｘ$^{171}$（式中、Ｘ$^{171}$はＨ又はＦであり、ｎは３～１０の整数である。）で表されるフルオロモノマー、架橋部位を与えるモノマー等のモノマー；エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル等の非フッ素化モノマーが挙げられる。これらをそれぞれ単独で、又は、任意に組み合わせて用いることができる。これらのなかでも、ＴＦＥ、ＨＦＰ、２．３．３．３－テトラフルオロプロペン、フルオロアルキルビニルエーテル及びＣＴＦＥからなる群より選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。フルオロアルキルビニルエーテルとしては、一般式（１６０）で表されるフルオロモノマーが好ましい。

[0650] ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムの具体例としては、ＶｄＦ／ＨＦＰ系ゴム、ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／一般式（１００）で表されるフルオロモノマー系ゴム、ＶｄＦ／一般式（１００）で表されるフルオロモノマー／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／パーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔ＰＭＶＥ〕系ゴム、ＶｄＦ／ＰＭＶＥ／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＰＭＶＥ／ＴＦＥ／ＨＦＰ系ゴム等が挙げられる。ＶｄＦ／一般式（１００）で表されるフルオロモノマー系ゴムとしては、ＶｄＦ／$CH_2$＝ＣＦＣ$F_3$系ゴムが好ましく、ＶｄＦ／一般式（１００）で表されるフルオロモノマー／ＴＦＥ系ゴムとしては、ＶｄＦ／ＴＦＥ／$CH_2$＝ＣＦＣ$F_3$系ゴムが好ましい。

[0651] ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムとしては、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体またはＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥ共重合体がより好ましく、ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥの組成が（３２～８５）／（１０～３４）／（０～４０）（モル％）であるものが特に好ましい。ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥの組成としては、（３２～８５）／（１５～３４）／（０～３４）（モル％）がより好ましく、（

４７～８１）／（１７～３２）／（０～２８）（モル％）が更に好ましい。

[0652] 例えば、上記ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体において、ＶｄＦ／ＨＦＰの組成としては、好ましくは（４５～８５）／（１５～５５）（モル％）であり、より好ましくは（５０～８３）／（１７～５０）（モル％）であり、さらに好ましくは（５５～８１）／（１９～４５）（モル％）であり、特に好ましくは（６０～８０）／（２０～４０）（モル％）である。

[0653] 上記ＶｄＦ／$CH_2$＝ＣＦＣ$F_3$系ゴムは、ＶＤＦ４０～９９．５モル％、及び、$CH_2$＝ＣＦＣ$F_3$０．５～６０モル％からなる共重合体であることが好ましく、ＶｄＦ５０～８５モル％、及び、$CH_2$＝ＣＦＣ$F_3$２０～５０モル％からなる共重合体であることがより好ましい。

[0654] ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＰＭＶＥ系ゴムは、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＰＭＶＥの組成が（３２～８５）／（３～４０）／（１０～３４）モル％からなる共重合体であることが好ましく、（４５～８１）／（４～３０）／（１６～２８）モル％からなる共重合体であることがより好ましい。

[0655] Ｅｔ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ系フッ素ゴムは、Ｅｔ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥの組成が、（１０～４０）／（３２～６０）／（２０～４０）（モル％）であることが好ましく、（２０～４０）／（４０～５０）／（２０～３０）（モル％）であることがより好ましい。ＰＡＶＥとしてはＰＭＶＥが好ましい。

[0656] 上記テトラフルオロエチレン／プロピレン系フッ素ゴムは、テトラフルオロエチレン４５～７０モル％、プロピレン５５～３０モル％、及び、架橋部位を与えるフルオロモノマー０～５モル％からなる共重合体であることが好ましい。

[0657] 上記フッ素ゴムは、パーフルオロゴムであってもよい。上記パーフルオロゴムとしては、ＴＦＥを含むパーフルオロゴム、例えばＴＦＥ／一般式（１６０）、（１３０）又は（１４０）で表されるフルオロモノマー共重合体及びＴＦＥ／一般式（１６０）、（１３０）又は（１４０）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0658] その組成は、ＴＦＥ／ＰＭＶＥ共重合体の場合、好ましくは、４５～９０／１０～５５（モル％）であり、より好ましくは、５５～８０／２０～４５であり、更に好ましくは、５５～７０／３０～４５である。

[0659] ＴＦＥ／ＰＭＶＥ／架橋部位を与えるモノマー共重合体の場合、好ましくは、４５～８９．９／１０～５４．９／０．０１～４（モル％）であり、より好ましくは、５５～７７．９／２０～４９．９／０．１～３．５であり、更に好ましくは、５５～６９．８／３０～４４．８／０．２～３である。

[0660] ＴＦＥ／炭素数が４～１２の一般式（１６０）、（１３０）又は（１４０）で表されるフルオロモノマー共重合体の場合、好ましくは、５０～９０／１０～５０（モル％）であり、より好ましくは、６０～８８／１２～４０であり、更に好ましくは、６５～８５／１５～３５である。

[0661] ＴＦＥ／炭素数が４～１２の一般式（１６０）、（１３０）又は（１４０）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体の場合、好ましくは、５０～８９．９／１０～４９．９／０．０１～４（モル％）であり、より好ましくは、６０～８７．９／１２～３９．９／０．１～３．５であり、更に好ましくは、６５～８４．８／１５～３４．８／０．２～３である。

[0662] これらの組成の範囲を外れると、ゴム弾性体としての性質が失われ、樹脂に近い性質となる傾向がある。

[0663] 上記パーフルオロゴムとしては、ＴＦＥ／一般式（１４０）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるフルオロモノマー共重合体、ＴＦＥ／一般式（１４０）で表されるパーフルオロビニルエーテル共重合体、ＴＦＥ／一般式（１６０）で表されるフルオロモノマー共重合体、及び、ＴＦＥ／一般式（１６０）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0664] 上記パーフルオロゴムとしては、国際公開第９７／２４３８１号、特公昭６１－５７３２４号公報、特公平４－８１６０８号公報、特公平５－１３９６１号公報等に記載されているパーフルオロゴムも挙げることができる。

[0665] 上記フッ素ゴムは、高温における圧縮永久歪みに優れる点から、ガラス転移温度が－７０℃以上であることが好ましく、－６０℃以上であることがより好ましく、－５０℃以上であることが更に好ましい。また、耐寒性が良好であるという点から、５℃以下であることが好ましく、０℃以下であることがより好ましく、－３℃以下であることが更に好ましい。

[0666] 上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計（メトラー・トレド社製、ＤＳＣ８２２ｅ）を用い、試料１０ｍｇを１０℃／ｍｉｎで昇温することによりＤＳＣ曲線を得て、二次転移時のＤＳＣ曲線の微分曲線における最大値を取る点をガラス転移温度として求めることができる。

[0667] 上記フッ素ゴムは、耐熱性が良好な点で、１７０℃におけるムーニー粘度ＭＬ（１＋２０）が３０以上であることが好ましく、４０以上であることがより好ましく、５０以上であることが更に好ましい。また、加工性が良好な点で、１５０以下であることが好ましく、１２０以下であることがより好ましく、１１０以下であることが更に好ましい。

[0668] 上記フッ素ゴムは、耐熱性が良好な点で、１４０℃におけるムーニー粘度ＭＬ（１＋２０）が３０以上であることが好ましく、４０以上であることがより好ましく、５０以上であることが更に好ましい。また、加工性が良好な点で、１８０以下であることが好ましく、１５０以下であることがより好ましく、１１０以下であることが更に好ましい。

[0669] 上記フッ素ゴムは、耐熱性が良好な点で、１００℃におけるムーニー粘度ＭＬ（１＋１０）が１０以上であることが好ましく、２０以上であることがより好ましく、３０以上であることが更に好ましい。また、加工性が良好な点で、１２０以下であることが好ましく、１００以下であることがより好ましく、８０以下であることが更に好ましい。

[0670] 上記ムーニー粘度は、ＡＬＰＨＡ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＩＥＳ社製　ムーニー粘度計ＭＶ２０００Ｅ型を用いて、１７０℃又は１４０℃、１００℃において、ＪＩＳ　Ｋ６３００に従い測定することができる。

[0671] 本開示の製造方法により得られるフッ素ゴムは、上記重合から得られるも

のであれば何れの形態にあってもよく、重合上がりの水性分散液であってもよいし、上記重合上がりの水性分散液から従来公知の方法で凝析、乾燥等することにより得られるガム（ｇｕｍ）又はクラム（ｃｒｕｍｂ）として使用することもできる。本開示の製造方法で用いる重合体（Ｉ）は水性分散液の安定性を向上させることが可能であり、上記のように重合途中で有機パーオキサイドのような開始剤、ヨウ素または臭素化合物のような連鎖移動剤など難水溶性物質を添加する重合方法においてより好ましく使用される。

[0672] 上記ガム（ｇｕｍ）は、フッ素ゴムからなる粒状の小さな塊であり、上記クラム（ｃｒｕｍｂ）とは、フッ素ゴムが、室温でガムとして小粒状の形を保つことができず互いに融着した結果、不定形な塊状の形態となったものである。

[0673] 上記フッ素ゴムは、硬化剤、充填剤等を加え、フッ素ゴム組成物に加工することができる。

[0674] 上記硬化剤としては、ポリオール、ポリアミン、有機過酸化物、有機スズ、ビス（アミノフェノール）テトラアミン、又は、ビス（チオアミノフェノール）等が挙げられる。

[0675] 上記フッ素ゴム組成物は、上述のフッ素ゴムからなるものであるので、乳化剤を実質的に含有せず、成形加工時に架橋し易い点で優れている。

[0676] 上記フッ素ゴムを用いて成形加工することによりフッ素ゴム成形体を得ることができる。上記成形加工する方法としては、特に限定されず、上述の硬化剤を用いて行う公知の方法が挙げられる。成形方法としては、圧縮成形法、注入成形法、インジェクション成形法、押出し成形法、ロートキュアーによる成形法などが例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0677] フッ素ゴム組成物が硬化剤（架橋剤）を含有する場合、フッ素ゴム組成物を架橋することにより、フッ素ゴム成形体として、架橋物を得ることができる。架橋方法としては、スチーム架橋法、加熱による架橋法、放射線架橋法等が採用でき、なかでも、スチーム架橋法、加熱による架橋法が好ましい。限定されない具体的な架橋条件としては、通常、１４０～２５０℃の温度範

囲、１分間～２４時間の架橋時間内で、架橋促進剤、架橋剤および受酸剤などの種類により適宜決めればよい。

[0678] 上記フッ素ゴム成形体は、シール、ガスケット、電線被覆、ホース、チューブ、積層体、アクセサリー等として好適であり、特に半導体製造装置用部品、自動車部品、等に好適である。

[0679] 本開示の製造方法において、フルオロポリマーの凝析、洗浄、乾燥などを行った場合は、排水やオフガスが発生する。上記凝析、又は、洗浄により発生した排水、及び／又は、乾燥により発生するオフガスから、上記重合体（Ｉ）、上記重合体（Ｉ）から副生する上記重合体（Ｉ）の分解物や副生成物、残留モノマー等を回収し、精製することにより、上記重合体（Ｉ）、上記重合体（Ｉ）から副生する上記重合体（Ｉ）の分解物や副生成物、残留モノマー等を再利用してもよい。上記回収、及び、精製を行う方法としては特に限定されるものではないが、公知の方法により行うことができる。例えば、特表２０１１－５２００２０号公報に記載の方法により、米国特許出願公開第２００７／１５９３７号明細書、米国特許出願公開第２００７／２５９０２号明細書、米国特許出願公開第２００７／２７２５１号明細書に記載の方法が挙げられ、具体的には以下の方法が挙げられる。

[0680] 上記排水から重合体（Ｉ）、上記重合体（Ｉ）から副生する上記重合体（Ｉ）の分解物や副生成物、残留モノマー等を回収する方法としては、排水にイオン交換樹脂、活性炭、シリカゲル、クレイ、ゼオライト等の吸着粒子を接触させて上記重合体（Ｉ）等を吸着させた後、排水と吸着粒子とを分離する方法が挙げられる。上記重合体（Ｉ）等を吸着した吸着粒子を焼却すれば、上記重合体（Ｉ）等の環境への放出を防ぐことができる。

[0681] また、上記重合体（Ｉ）等を吸着したイオン交換樹脂粒子から公知の方法により上記重合体（Ｉ）等を脱離・溶出させて回収することもできる。例えば、イオン交換樹脂粒子が陰イオン交換樹脂粒子である場合、鉱酸を陰イオン交換樹脂に接触させるにより重合体（Ｉ）等を溶出させることができる。続いて得られる溶出液に水溶性有機溶媒を添加すると通常２相に分離するの

で、重合体（Ｉ）等を含む下相を回収して中和することにより、重合体（Ｉ）等を回収できる。上記水溶性有機溶媒としては、アルコール、ケトン、エーテル等の極性溶媒が挙げられる。

[0682] 上記重合体（Ｉ）等をイオン交換樹脂粒子から回収する別の方法としては、アンモニウム塩と水溶性有機溶媒を使用する方法、アルコールと所望により酸とを使用する方法が挙げられる。後者の方法では重合体（Ｉ）等のエステル誘導体が生成するので、蒸留することによりアルコールと容易に分離できる。

[0683] 上記排水にフルオロポリマー粒子や他の固形分が含まれる場合、排水と吸着粒子とを接触させる前にこれらを除去しておくことが好ましい。フルオロポリマー粒子や他の固形分を除去する方法としては、アルミニウム塩等を添加することによりこれらを沈殿させた後、排水と沈殿物とを分離させる方法、電気凝固法等が挙げられる。また、機械的な方法により除去してもよく、例えば、交差流ろ過法、深層ろ過法、プレコートろ過法が挙げられる。

上記排水中の未凝集の上記フルオロポリマー濃度は、生産性の観点から低いことが好ましく、０．４質量％未満がより好ましく、０．３質量％未満が特に好ましい。

[0684] 上記オフガスから重合体（Ｉ）等を回収する方法としては、スクラバーを使用して、脱イオン水、アルカリ水溶液、グリコールエーテル溶媒等の有機溶媒等と接触させて、重合体（Ｉ）等を含むスクラバー溶液を得る方法が挙げられる。アルカリ水溶液として高濃度アルカリ水溶液を使用すると、重合体（Ｉ）等が相分離した状態でスクラバー溶液が回収できるので、重合体（Ｉ）等の回収と再利用が容易である。アルカリ化合物としてはアルカリ金属水酸化物、第４級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0685] 上記重合体（Ｉ）等を含むスクラバー溶液を逆浸透膜等を使用して濃縮してもよい。濃縮したスクラバー溶液は通常フッ素イオンを含むが、濃縮後更にアルミナを添加して該フッ素イオンを除去することにより、上記重合体（Ｉ）等の再利用を容易にすることもできる。また、スクラバー溶液に吸着粒

子を接触させて重合体（Ｉ）等を吸着させて、上述した方法により重合体（Ｉ）等を回収してもよい。

[0686] 上記のいずれかの方法により回収した重合体（Ｉ）等は、フルオロポリマーの製造に再利用することができる。

[0687] ＜組成物＞

また、本開示は、重合体（Ｉ）およびフルオロポリマーを含有する組成物であって、重合体（Ｉ）が、一般式（ｉ）で表される単量体（ｉ）に基づく重合単位（ｉ）、および、一般式（ＩＩ）で表される単量体（ＩＩ）に基づく重合単位（ＩＩ）を含有する組成物にも関する。

$$CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m \qquad (i)$$

（式中、$X^1$および$X^3$は、それぞれ独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｈまたは$CF_3$であり；$X^2$は、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；$A^0$は、アニオン性基であり；Ｒは連結基であり；$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ独立して、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；ｍは１以上の整数である。）

$$CHF=CHF \qquad (II)$$

[0688] 本開示の組成物は、本開示の製造方法により好適に製造することができる。

[0689] 本開示の組成物の形態は、特に限定されないが、たとえば、水性分散液、凝析物、乾燥物、ガム、クラム、粉末、ペレットなどであってよい。水性分散液とは、水性媒体を分散媒とし、フルオロポリマーを分散質とする分散系である。上記水性媒体は、水を含む液体であれば特に限定されず、水に加え、たとえば、アルコール、エーテル、ケトン、パラフィンワックスなどの有機溶媒を含むものであってもよい。

[0690] 本開示の組成物は、フルオロポリマーの一次粒子が水性媒体中に分散したフルオロポリマー水性分散液であってよい。上記水性分散液は、上述した重合を行うことにより得られる水性分散液、この水性分散液を濃縮するか又は分散安定化処理して得られるディスパージョン、および、フルオロポリマー

からなる粉末を、上記界面活性剤の存在下に水性媒体に分散させたものの何れであってもよい。また、本開示の組成物は、フルオロポリマー粉末であってもよい。フルオロポリマー粉末は、たとえば、フルオロポリマー水性分散液中のフルオロポリマーを公知の方法により凝析させることにより得られる。

[0691] 組成物中の重合体（Ｉ）の含有量は、フルオロポリマーに対して、０．００１質量％以上が好ましく、０．００５質量％以上がより好ましく、０．０１質量％以上がさらに好ましく、０．０５質量％以上が特に好ましく、０．１０質量％以上が最も好ましい。また、組成物中の重合体（Ｉ）の含有量は、フルオロポリマーに対して、１０質量％以下が好ましく、５．０質量％以下がより好ましく、２．０質量％以下がさらに好ましく、１．０質量％以下が特に好ましく、０．５０質量％以下が最も好ましい。

[0692] 重合体（Ｉ）の含有量は、固体ＮＭＲ測定より求められる。

また、国際公開第２０１４／０９９４５３号、国際公開第２０１０／０７５４９７、国際公開第２０１０／０７５４９６号、国際公開第２０１１／００８３８１、国際公開第２００９／０５５５２１号、国際公開第１９８７／００７６１９号、特開昭６１－２９３４７６号公報、国際公開第２０１０／０７５４９４号、国際公開第２０１０／０７５３５９号、国際公開第２００６／１１９２２４号、国際公開第２０１３／０８５８６４号、国際公開第２０１２／０８２７０７号、国際公開第２０１２／０８２７０３号、国際公開第２０１２／０８２４５４号、国際公開第２０１２／０８２４５１号、国際公開第２００６／１３５８２５号、国際公開第２００４／０６７５８８号、国際公開第２００９／０６８５２８号、特開２００４－０７５９７８号公報、特開２００１－２２６４３６号公報、国際公開第１９９２／０１７６３５号、国際公開第２０１４／０６９１６５号、特開平１１－１８１００９号公報などに記載のそれぞれの重合体の測定方法が記載されている。重合体（Ｉ）の含有量の測定方法としては、これらに記載のそれぞれの重合体の測定方法を用いることができる。

[0693] 本開示の組成物において、重合体（Ｉ）における単量体（ｉ）のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下であることが好ましい。本開示の組成物中の単量体（ｉ）のダイマーおよびトリマーの含有量としては、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下であり、好ましくは０．１質量％以下であり、より好ましくは０．０１質量％以下であり、さらに好ましくは０．００１質量％以下であり、特に好ましくは０．０００１質量％以下である。

[0694] 本開示の組成物において、重合体（Ｉ）における単量体（ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下であることが好ましい。本開示の組成物中の単量体（ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーの含有量としては、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下であり、好ましくは０．１質量％以下であり、より好ましくは０．０１質量％以下であり、さらに好ましくは０．００１質量％以下であり、特に好ましくは０．０００１質量％以下である。

[0695] 本開示の組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（Ｉ）中のダイマーおよびトリマーの含有量と同様の方法により測定できる。

[0696] 本開示の組成物中の重合体（Ｉ）には、本開示の製造方法において用いる重合体（Ｉ）と同様の含有量で、分子量３０００以下の画分、分子量２０００以下の画分、分子量１５００以下の画分、または、分子量１０００以下の画分が含まれているか、含まれていないものであってよい。

[0697] 本開示の組成物中の重合体（Ｉ）は、本開示の製造方法において用いる重合体（Ｉ）と同様の構成を有し得る。

[0698] 本開示の組成物中のフルオロポリマーは、本開示の製造方法により得られるフルオロポリマーと同様の構成を有し得る。したがって、フルオロポリマーとしては、テトラフルオロエチレン重合体［ＴＦＥ重合体（ＰＴＦＥ）］、溶融加工性フッ素樹脂、フッ素ゴムなどを挙げることができる。

[0699] 本開示の組成物がフルオロポリマーとしてＰＴＦＥおよび重合体（Ｉ）を

含有する場合、ＰＴＦＥならびに特許文献１および２に記載のような従来の重合体を含有する組成物と比べて、０．１％分解開始温度が高いという特徴をも有している。したがって、本開示のＰＴＦＥを含有する組成物は、耐熱性に優れている。

[0700] 本開示の組成物の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤を含有する。含フッ素界面活性剤を含有する組成物は、含フッ素界面活性剤を用いて、高い生産性で安定的に製造することができる利点がある。

[0701] 本開示の組成物の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない。含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない組成物は、含フッ素界面活性剤を用いることなくフルオロモノマーを重合させて製造する必要があるが、重合体（Ｉ）を用いる本開示の製造方法により、製造が可能となった。

[0702] 本開示において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない」とは、組成物中の含フッ素界面活性剤の含有量が、１０質量ｐｐｍ以下であることを意味し、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは１００質量ｐｐｂ以下であり、更に好ましくは１０質量ｐｐｂ以下であり、更により好ましくは１質量ｐｐｂ以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー質量分析法（ＬＣ／ＭＳ）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界未満である。

[0703] 含フッ素界面活性剤の含有量は、公知な方法で定量できる。例えば、ＬＣ／ＭＳ分析にて定量することができる。

まず、組成物にメタノールを加え、抽出を行ない、得られた抽出液をＬＣ／ＭＳ分析する。さらに抽出効率を高めるために、ソックスレー抽出、超音波処理等による処理を行ってもよい。

得られたＬＣ／ＭＳスペクトルから、分子量情報を抜出し、候補となる含フッ素界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された含フッ素界面活性剤の５水準以上の含有量の水溶液を作製し、それぞれの含有量の水溶液のＬＣ／ＭＳ分析を行ない、含有量と、

その含有量に対するエリア面積と関係をプロットし、検量線を描く。

そして、検量線を用いて、抽出液中の含フッ素界面活性剤のＬＣ／ＭＳクロマトグラムのエリア面積を、含フッ素界面活性剤の含有量に換算することができる。

[0704] 本開示の組成物は、上述した用途に好適に利用することができる。

[0705] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なことが理解されるであろう。

## 実施例

[0706] つぎに本開示の実施形態について実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0707] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0708] （水溶液中の重合体Ｌの濃度（固形分濃度））

重合体Ｌを含有する水溶液約１ｇを、減圧乾燥機中で６０℃、６０分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、水溶液の質量（１ｇ）に対する、加熱残分の質量の割合を百分率で表した値を採用した。

[0709] （重合体Ｌの組成）

$^{19}$Ｆ－ＮＭＲ測定により測定した。

[0710] （重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、分子量が３０００以下の画分の含有量の測定方法）

重合体ＬのＭｗ、Ｍｎは、示差屈折率検出器（昭和電工製　ＲＩ－５０１）を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）により、東ソー社製のカラム（ＴＳＫｇｅｌ　α－Ｍ　を１本およびＴＳＧ　ｇｅｌ　α－３０００を１本）を連結して使用し、溶媒として０．０５Ｍ臭化リチウム添加ジメチルホルムアミドを流速０．８ｍｌ／分で流して測定し、単分散ポリスチレンを標準として分子量を算出することにより求めた。

[0711] （重合体Ｌ中のダイマーおよびトリマーの含有量の測定方法）

（１）水溶液からの抽出

重合体Ｌの水溶液の固形分を測定し、重合体Ｌの固形分０．２ｇに相当する量の水溶液を秤量した。その後、水溶液中に含まれている水と合わせ、水とメタノールとの体積比が５０／５０（体積%）となるように、水とメタノールを加え、重合体Ｌならびに水およびメタノールを含有する混合液を得た。その後、得られた混合液に対して、限外ろ過デイスク（分画分子量３０００Ｄａ）を用いてろ過を行い、重合体Ｌを含む回収液を回収した。

液体クロマトグラフ質量分析計（Ｗａｔｅｒｓ，　ＬＣ－ＭＳ　ＡＣＱＵＩＴＹ　ＵＰＬＣ／ＴＱＤ）を用いて、回収液の分析を行い、回収液のクロマトグラムを得た。

回収液に含まれるダイマーおよびトリマーの含有量は、回収液のクロマトグラムに現れるダイマーおよびトリマーに由来するピークの積分値を、類縁体であるモノマーの検量線を用いて、単量体のダイマーおよびトリマーの含有量に換算することにより求めた。

[0712] （２）単量体の検量線

１ｎｇ／ｍＬ～１００ｎｇ／ｍＬの含有量既知の単量体のメタノール標準溶液を５水準調製し、液体クロマトグラフ質量分析計（Ｗａｔｅｒｓ，　ＬＣ－ＭＳ　ＡＣＱＵＩＴＹ　ＵＰＬＣ／ＴＱＤ）を用いて測定を行った。それぞれの単量体の含有量と、その含有量に対するピークの積分値との関係をプロットし、各単量体の検量線（一次近似）を作成した。次に、各単量体の検量線（一次近似）を用いて、各単量体のダイマーおよびトリマーの検量線を作成した。

[0713] 測定機器構成とＬＣ－ＭＳ測定条件

[表1]

表1

| | | |
|---|---|---|
| LC部 | | |
| | 装置 | Waters社製Acquity UPLC |
| | カラム | Waters社製Acquity UPLC BEH C18 1.7μm(2.1×50mm) |
| | 移動相 | A $CH_3CN$ |
| | | B 20mM $CH_3COONH_4/H_2O$ |
| | | 0→1.5min A:B=10:90 |
| | | 1.5→8.5min A:B=10:90 → A:B=90:10 Linear gradient |
| | | 8.5→10min A:B=90:10 |
| | 流量 | 0.4mL/min |
| | カラム温度 | 40 ℃ |
| | 試料注入量 | 5 μL |
| MS部 | | |
| | 装置 | TQ Detecter |
| | 測定モード | MRM(Multiple Reaction Monitoring) |
| | イオン化法 | Electrospray ionization |
| | | SCAN |

[0714] この測定機器構成における定量限界は１ｎｇ／ｍＬである。

[0715] （フッ素ゴムのムーニー粘度）

ムーニー粘度は、ＡＬＰＨＡ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＩＥＳ社製ムーニー粘度計ＭＶ２０００Ｅ型を用いて、１００℃において、ＪＩＳ　Ｋ　６３００

－１．２０１３に従い測定した。

[0716]（フッ素ゴムの組成）

ＮＭＲ分析により求めた。

[0717]（ポリマー付着率）

重合終了後に重合槽に付着したポリマー付着物の質量の、重合終了後のポリマー（フッ素ゴム）の総量に対する比率（重合槽への付着率）を次の式により求めた。

ポリマー付着率（質量％）＝ポリマー付着物の質量／得られたポリマー（ポリマー付着物込み）の質量×１００

得られたポリマーの質量＝水性分散液の質量×水性分散液の固形分濃度（質量％）／１００＋ポリマー付着物の質量

ポリマー付着物には、重合終了後に水性分散液を重合槽から抜き出した後に、重合槽内壁や撹拌翼などの重合槽内部に付着しているポリマーと、凝集により水性分散液から遊離し、水性分散液中に分散せずに、浮遊または沈殿しているポリマーとが含まれる。ポリマー付着物の質量は、ポリマー付着物に含まれる水分を１２０℃で乾燥し除去した後の質量である。

[0718]（水性分散液中のフッ素ゴム粒子数）

下記式により算出した。

[0719] [数1]

$$\text{ポリマー粒子の個数} = \left\{\frac{\text{水性分散液の固形分濃度(質量\%)}}{100-(\text{水性分散液の固形分濃度(質量\%)})}\right\} \Big/ \left\{\frac{4}{3}\times 3.14\times\left(\frac{\text{平均粒子径(nm)}}{2}\times 10^{-9}\right)^{3}\times \text{比重}\times 10^{6}\right\}$$

[0720] 式中、平均粒子径は、上記した方法で算出したキュムラント平均径であり、ポリマー粒子の個数（フッ素ゴム粒子数）は水１ｃｃあたりの個数であり、実施例の全てのフッ素ゴムの比重を１．８とした。

[0721] 調製例１（重合体Ｌの調製）

反応器に、６．３２ｇの$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$、３４ｇの水

、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$の量に対して１．５モル％に相当する量の過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）を加え、１，２－ジフルオロエチレンを３．５８ｇ導入し、密閉下にて６０℃で７．５時間攪拌した。反応器内圧は反応の進行に伴い０．３０ＭＰａから０．２３ＭＰａまで低下した。

[0722] 得られた重合体Ｌを含有する水溶液を透析膜（分画分子量３５００Ｄａ、セルロース製）に入れ、室温で水と接触させ透析を実施し重合体Ｌの水溶液を得た。透析膜精製を実施することにより得られた水溶液中の重合体Ｌの濃度は１．４質量％であった。

[0723] 透析を実施することにより得られた水溶液をＮＭＲで分析してポリマー組成を調べたところ、重合体Ｌに含まれる$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$に基づく重合単位と１，２－ジフルオロエチレンに基づく重合単位とのモル比は１．０／１．１であった。

[0724] また、得られた重合体Ｌの重量平均分子量（Ｍｗ）は９．７×$10^4$、数平均分子量（Ｍｎ）は５．０×$10^4$であった。透析を実施することにより得られた水溶液中の$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体Ｌに対して、０．１質量％以下であった。また、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$およびＣＨＦ＝ＣＨＦから構成されるダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、０．１質量％以下であった。透析を実施することにより得られた水溶液中の分子量３０００以下の画分の含有量は、０．１質量％以下であった。

[0725] また、得られた重合体Ｌの乾燥体をＴＧ－ＤＴＡ分析した結果、分解開始温度は３５５℃であった。

[0726] 得られた重合体Ｌを用いて、重合体Ｌの含有量が異なる複数の水溶液を調製した。各水溶液の動的光散乱法（ＤＬＳ）によって粒子径を測定したところ、重合体Ｌの含有量が水溶液に対して８．２質量％以下である場合は、粒子径が測定できなかった。したがって、重合体Ｌは、高い水溶性を有している。

[0727] 重合体ＬのＴＧ－ＤＴＡ分析の結果を、比較例１で用いた$CF_2=CFOC$

$F_2CF_2SO_3Na$の単独重合体のＴＧ－ＤＴＡ分析の結果とともに、図１に示す。図１に示す結果から、重合体Ｌは、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$の単独重合体に比べて、分解温度以上で容易に分解されることが分かる。

[0728] 実施例１（フッ素ゴムの製造）

内容積３ＬのＳＵＳ製の重合槽に１４４６ｇの脱イオン水、０．９３ｇの$CH_2=CF-CF_2OCF(CF_3)COONH_4$の１０質量％水溶液、５３．５７ｇの重合体Ｌの水溶液（透析を実施することにより得られた重合体Ｌの水溶液（重合体Ｌの含有量が１．４質量％））を加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を８０℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔ＶＤＦ〕／テトラフルオロエチレン〔ＴＦＥ〕／ヘキサフルオロプロピレン〔ＨＦＰ〕（＝１９／１１／７０モル％）のモル比で、重合槽の内圧が１．４７ＭＰａＧとなるように、単量体（初期単量体）を圧入した。

[0729] ついで、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）０．０２６ｇを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入し重合を開始した。重合の進行に伴い、内圧が１．４５ＭＰａＧに降下した時点で、ＶＤＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ（＝５０／２０／３０モル％）の混合単量体を内圧が１．４７ＭＰａＧで一定となるように仕込んだ。

[0730] 混合単量体が１４ｇ追加された時に、ジヨウ素化合物Ｉ$(CF_2)_4I$　２．１９ｇを窒素ガスで圧入した。

[0731] 重合開始から３．０時間後、６．０時間後にそれぞれ、ＡＰＳ０．０２６ｇの重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。

[0732] 混合単量体を４７７ｇ追加した時点で、撹拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、水性分散液を得た。

[0733] 上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、フッ素ゴムを得た。ＮＭＲ分析により共重合組成を調べたところ、ＶＤＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ＝５０／２０／３０（モル％）であった。その他の結果を表２に示す。

[0734] 比較例１

５３．５７ｇの重合体Ｌの水溶液に代えて、３５．７１ｇの$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$の単独重合体の水溶液（単独重合体の含有量が２．１質量％、重量平均分子量（Ｍｗ）が０．９×$10^4$）を用い、重合開始から３．０時間後にＡＰＳ０．０２６ｇの重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した以外は、実施例１と同様にして、水性分散液を得た。フッ素ゴムの共重合組成は、ＶＤＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ＝５０／２０／３０（モル％）であった。その他の結果を表２に示す。

[0735] 比較例２

５３．５７ｇの重合体Ｌの水溶液に代えて、３．０２ｇの$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3NH_4$とＴＦＥとの共重合体の水溶液（共重合体の含有量が２４．８質量％、数平均分子量（Ｍｗ）が２０．０×$10^4$、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$とＴＦＥとのモル比が１．０／４．４）を用い、重合開始から３．０時間後にＡＰＳ０．０２６ｇの重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した以外は、実施例１と同様にして、水性分散液を得た。フッ素ゴムの共重合組成は、ＶＤＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ＝５０／２０／３０（モル％）であった。その他の結果を表２に示す。

[0736] [表2]

表2

| | | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 |
|---|---|---|---|---|
| 反応時間 | hours | 6.30 | 6.22 | 5.25 |
| ポリマー付着率 | 質量% | 0.51 | 4.27 | 7.82 |
| 粒子数 | 個/cc | $1.34 \times 10^{14}$ | $1.03 \times 10^{14}$ | $1.25 \times 10^{14}$ |
| ムーニー粘度($ML_{1+10}$(100℃)) | | 67.3 | 70.3 | 70.7 |

[0737] 実施例２（ＰＴＦＥの製造）

内容量１Ｌの撹拌機付きガラス製反応器に、４５２．５３ｇの脱イオン水、３０ｇのパラフィンワックスおよび７８．５７ｇの重合体Ｌの水溶液（透析を実施することにより得られた重合体Ｌの水溶液（重合体Ｌの含有量が１．４質量％））を入れ、アンモニア水を入れてｐＨを９．２に調整した。次

いで反応器の内容物を７０℃まで加熱しながら吸引すると同時にＴＦＥ単量体でパージして反応器内の酸素を除いた。その後、内容物を５４０ｒｐｍで攪拌した。反応器中に１．２６ｇのＨＦＰを加えた後、０．７３ＭＰａＧの圧力となるまでＴＦＥ単量体を加えた。２０ｇの脱イオン水に溶解した２．７５ｍｇの過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）開始剤を反応器に注入し、反応器を０．８３ＭＰａＧの圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。ＴＦＥ単量体を反応器に加えて圧力を０．７８ＭＰａＧ一定となるように保った。反応で消費したＴＦＥ単量体が約３０ｇに達した時点でＴＦＥ単量体の供給と撹拌を停止した。続いて反応器の圧力が０．０２ＭＰａＧに達するまで反応器内のガスをゆっくりと放出した。その後、反応器の圧力が０．７８ＭＰａＧになるまでＴＦＥ単量体を供給し、再び撹拌を開始して引き続き反応を行った。反応で消費したＴＦＥ単量体が約１５０ｇに達した時点でＴＦＥ単量体の供給を止め、撹拌を停止して反応を終了した。その後に、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物を反応器から取り出して冷却した。上澄みのパラフィンワックスをＰＴＦＥ水性分散液から取り除いた。

[0738] 得られたＰＴＦＥ水性分散液の固形分濃度は２１．４質量％であり、平均一次粒子径は２０５ｎｍであった。

[0739] 得られたＰＴＦＥ水性分散液を高速撹拌条件下で凝固させた。凝固した湿潤粉末を１５０℃で１８時間乾燥した。結果を表３に示す。

[0740] （変性モノマー単位の含有量）

ＨＦＰ単位の含有量は、ＰＴＦＥ粉末をプレス成形することにより、薄膜ディスクを作製し、薄膜ディスクのＦＴ－ＩＲ測定により得られる赤外線吸光度に基づいて、９８２ｃｍ$^{-1}$における吸光度／９３５ｃｍ$^{-1}$における吸光度の比に０．３を乗じることにより、求めた。

[0741] （ＰＴＦＥを含有する水性分散液の固形分濃度）

水性分散液１ｇを、送風乾燥機中で１５０℃、６０分の条件で乾燥し、水性分散液の質量（１ｇ）に対する、加熱残分の質量の割合を百分率で表した

値を採用した。

[0742]（平均一次粒子径）

固形分濃度を約１．０質量％に調整したＰＴＦＥ水性分散液を作製し、ＥＬＳＺ－１０００Ｓ（大塚電子社製）を使用して２５℃、積算７０回にて測定した。溶媒（水）の屈折率は１．３３２８、溶媒（水）の粘度は０．８８７８ｍＰａ・ｓとした。

[0743]（アスペクト比）

固形分濃度が約１質量％となるように希釈した水性分散液を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した４００個以上の粒子について画像処理を行い、その長径と短径の比の平均より求めた。

[0744]（標準比重（ＳＳＧ））

ＡＳＴＭ　Ｄ４８９５－８９に準拠して成形されたサンプルを用い、ＡＳＴＭ　Ｄ　７９２に準拠した水置換法により測定した。

[0745]（ピーク温度）

ピーク温度は、３００℃以上の温度に加熱した履歴のないＰＴＦＥの粉末約１０ｍｇを精秤し、専用のアルミパンに収納して、ＴＧ／ＤＴＡ（示差熱熱重量同時測定装置）を用いて測定した。ピーク温度は、アルミパンを大気雰囲気下、２５℃から６００℃までの温度範囲を１０℃／分の条件で昇温させることにより示差熱（ＤＴＡ）曲線を得て、得られた示差熱（ＤＴＡ）曲線における極大値に対応する温度とした。

[0746]（０．１％分解開始温度）

０．１％分解開始温度は、３００℃以上の温度に加熱した履歴のないＰＴＦＥの粉末約１０ｍｇを精秤し、専用のアルミパンに収納して、ＴＧ／ＤＴＡ（示差熱熱重量同時測定装置）を用いて測定した。０．１％分解開始温度は、アルミパンを大気雰囲気下、２５℃から６００℃までの温度範囲を１０℃／分の条件で昇温させることにより分解（ＴＧ）曲線を得て、得られた分解（ＴＧ）曲線における０．１％の分解値に対応する温度とした。

[0747]（ＰＴＦＥ粉末中の重合体（重合体Ｌ）の含有量）

ＰＴＦＥ粉末中に含まれる重合体の含有量は、固体$^{19}$Ｆ－ＭＡＳ　ＮＭＲ測定により得られたスペクトルから求めた。

[0748]

[表3]

表3

| | 固形分濃度（質量%） | 平均一次粒子径（nm） | アスペクト比（－） | 標準比重（－） | ピーク温度（℃） | 0.1%分解開始温度（℃） | 変性モノマー | | 重合体Lの含有率（質量%） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | 種類 | 含有量（質量%） | |
| 実施例2 | 21.4 | 205 | 1.25 | 2.169 | 345 | 394 | HFP | 0.263 | 0.73 |

# 請求の範囲

[請求項1] 重合体（Ｉ）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法であって、

重合体（Ｉ）が、一般式（ｉ）で表される単量体（ｉ）に基づく重合単位（Ｉ）、および、式（ＩＩ）で表される単量体（ＩＩ）に基づく重合単位（ＩＩ）を含有する製造方法。

$$CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m \quad (i)$$

（式中、$X^1$および$X^3$は、それぞれ独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｈまたは$CF_3$であり；$X^2$は、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；$A^0$は、アニオン性基であり；Ｒは連結基であり；$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ独立して、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；ｍは１以上の整数である。）

$$CHF=CHF \quad (II)$$

[請求項2] 重合体（Ｉ）中の重合単位（Ｉ）の含有量が、重合体（Ｉ）を構成する全重合単位に対して、２０～９９モル％であり、重合単位（ＩＩ）の含有量が、重合体（Ｉ）を構成する全重合単位に対して、８０～１モル％である請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 重合体（Ｉ）中の単量体（Ｉ）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下である請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 重合体（Ｉ）中の単量体（Ｉ）および単量体（ＩＩ）から構成されるダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（Ｉ）に対して、１．０質量％以下である請求項１～３いずれかに記載の製造方法。

[請求項5] $A^0$が、$-SO_3M$または－ＣＯＯＭ（Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^7_4$、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、$R^7$は、Ｈまたは有機基である。）である請求項１～４のいず

れかに記載の製造方法。

[請求項6] 重合体（Ｉ）の重量平均分子量（Ｍｗ）が、１．０×１０$^{4}$以上である請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] 重合体（Ｉ）のイオン交換容量が、０．８ｍｅｑ／ｇ以上である請求項１～６のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 重合体（Ｉ）のイオン交換率（ＩＸＲ）が、４３以下である請求項１～７のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] 前記フルオロポリマーが、フッ素ゴムである請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 重合体（Ｉ）およびフルオロポリマーを含有する組成物であって、

重合体（Ｉ）が、一般式（ｉ）で表される単量体（ｉ）に基づく重合単位（Ｉ）、および、一般式（ＩＩ）で表される単量体（ＩＩ）に基づく重合単位（ＩＩ）を含有する組成物。

$$CX^{1}X^{3}=CX^{2}R(-CZ^{1}Z^{2}-A^{0})_{m} \quad (i)$$

（式中、$X^{1}$および$X^{3}$は、それぞれ独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｈまたは$CF_{3}$であり；$X^{2}$は、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；$A^{0}$は、アニオン性基であり；Ｒは連結基であり；$Z^{1}$および$Z^{2}$は、それぞれ独立して、Ｈ、Ｆ、アルキル基または含フッ素アルキル基であり；ｍは１以上の整数である。）

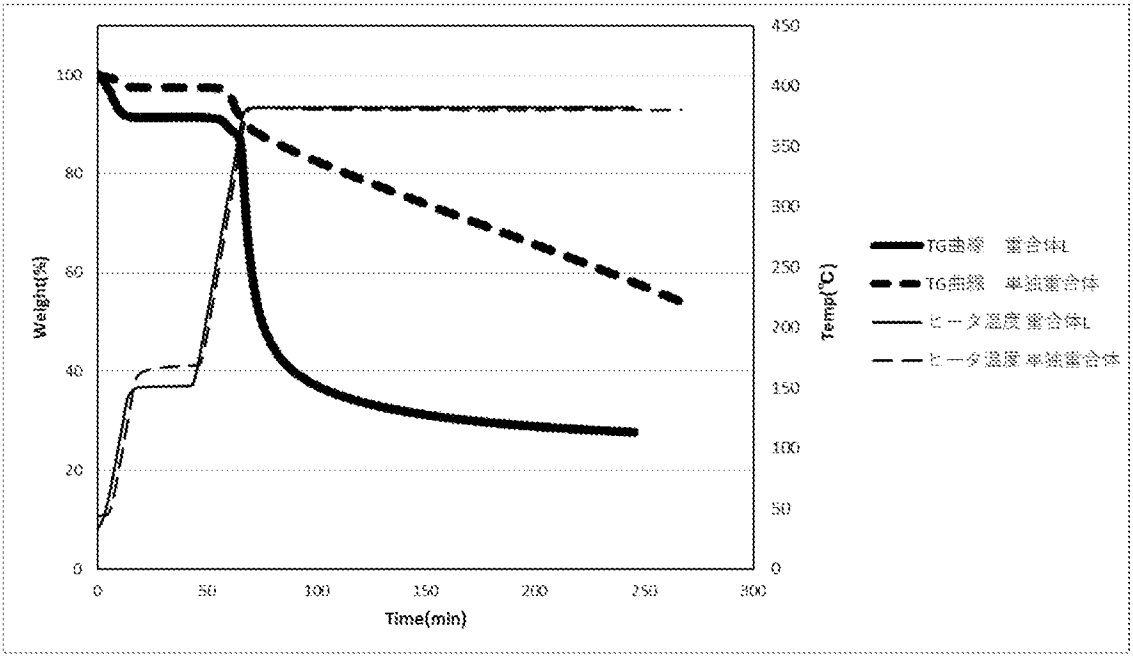
$$CHF=CHF \quad (II)$$

[請求項12] 前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである請求項１１に記載の組成物。

[請求項13] 前記フルオロポリマーが、フッ素ゴムである請求項１１に記載の組成物。

[図1]

図1


Weight(%)
Temp(℃)
Time(min)
TG曲線 重合体L
TG曲線 単独重合体
ヒータ温度 重合体L
ヒータ温度 単独重合体

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2023/010694**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08F 2/44***(2006.01)i; ***C08F 214/18***(2006.01)i; ***C08F 259/08***(2006.01)i; ***C08L 27/12***(2006.01)i
FI: C08F2/44 C; C08F214/18; C08F259/08; C08L27/12

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)

C08F2/44; C08F214/18; C08F259/08; C08L27/12

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2008-545873 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 18 December 2008 (2008-12-18)<br>entire text | 1-13 |
| A | JP 4-248821 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 04 September 1992 (1992-09-04)<br>entire text | 1-13 |
| A | WO 2005/121290 A1 (ARKEMA) 22 December 2005 (2005-12-22)<br>whole document | 1-13 |
| P, X | WO 2022/260139 A1 (DAIKIN IND LTD) 15 December 2022 (2022-12-15)<br>claims, example 12 | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **24 April 2023** | **16 May 2023** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2023/010694**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2008-545873 A | 18 December 2008 | WO 2006/135825 A1<br>whole document<br>US 2007/0004848 A1<br>EP 1888655 A1<br>CN 101193923 A | |
| JP 4-248821 A | 04 September 1992 | (Family: none) | |
| WO 2005/121290 A1 | 22 December 2005 | FR 2871469 A1 | |
| WO 2022/260139 A1 | 15 December 2022 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/010694

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 2/44(2006.01)i; C08F 214/18(2006.01)i; C08F 259/08(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i
FI: C08F2/44 C; C08F214/18; C08F259/08; C08L27/12

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））

C08F2/44; C08F214/18; C08F259/08; C08L27/12

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 | １９７１－２０２３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２３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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 2008-545873 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 18.12.2008 (2008-12-18)<br>全文 | 1-13 |
| A | JP 4-248821 A (大日本インキ化学工業株式会社) 04.09.1992 (1992-09-04)<br>全文 | 1-13 |
| A | WO 2005/121290 A1 (ARKEMA) 22.12.2005 (2005-12-22)<br>Whole document | 1-13 |
| P, X | WO 2022/260139 A1 (ダイキン工業株式会社) 15.12.2022 (2022-12-15)<br>請求の範囲, 実施例12 | 1-13 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 24.04.2023 | 16.05.2023 |

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）
堀内　建吾 4J 7885

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2023/010694

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2008-545873 A | 18.12.2008 | WO 2006/135825 A1<br>Whole document<br>US 2007/0004848 A1<br>EP 1888655 A1<br>CN 101193923 A | |
| JP 4-248821 A | 04.09.1992 | （ファミリーなし） | |
| WO 2005/121290 A1 | 22.12.2005 | FR 2871469 A1 | |
| WO 2022/260139 A1 | 15.12.2022 | （ファミリーなし） | |