

(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
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024856 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/24 (2006.01) C08F 214/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064380
- (22) 国際出願日: 2010年8月25日(25.08.2010)
- (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 2009-198153 2009年8月28日(28.08.2009) JP
特願 2009-265124 2009年11月20日(20.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井本 克彦 (IMOTO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 西井 秀実 (NISHII, Shumi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 福原 良成 (FUKUHARA, Yoshinari) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河村 洸, 外 (KAWAMURA, Kiyoshi et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING POLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a fluorine-containing polymer, wherein said method uses a specific fluorine-free compound having surface activity, generates particles in large quantities and with small particle sizes, and is characterized by causing aqueous dispersion polymerization of a monomer containing at least one kind of fluoroolefin under the presence of a compound represented by $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-(C=O)CHXCH}_2\text{COO(CH}_2\text{)}_n\text{CH}_3$ (wherein X is H or SO_3Y (Y is NH_4 or an alkali metal atom)); and n is 0-19).

(57) 要約: 界面活性を有する特定の非フッ素系化合物を用いて、発生粒子数が多くかつ粒子径の小さい含フッ素重合体を製造する方法であって、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-(C=O)CHXCH}_2\text{COO(CH}_2\text{)}_n\text{CH}_3$ (式中、XはHまたは SO_3Y (Yは NH_4 またはアルカリ金属原子); nは0~19)で示される化合物の存在下に少なくとも1種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合することを特徴とする含フッ素重合体の製造方法を提供する。



WO 2011/024856 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、界面活性性能を有する非フッ素系化合物を用いる含フッ素重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素重合体は、その卓越した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、防汚性を示すことから、これらの特性を活かした各種の製品の原料として、自動車工業、半導体工業、化学工業、塗料等の広い産業分野において使用されている。

[0003] これらの含フッ素重合体の製造は、フルオロオレフィンを乳化重合、懸濁重合または溶液重合することにより行なわれている。通常、乳化重合では界面活性剤が使用されるが、界面活性剤の使用量が多くなるほど、乳化重合の初期に生成する重合体粒子の数が増え、その重合速度は早くなり、含フッ素重合体の生産効率が向上する。しかし、界面活性剤を多量に使用した場合、界面活性剤が得られた含フッ素重合体の耐水性などの諸物性を低下させる傾向がある。そのため、従来から、少量の界面活性剤の存在下で、効率よく重合ができ、かつ、含フッ素重合体の諸物性に悪影響を与えることのない製造方法の開発が望まれていた。

[0004] このような、状況下、含フッ素重合体の乳化重合で一般的に使用されている、高価な、パーフルオロオクタン酸アンモニウム の代替を目的として、直鎖の脂肪族スルホン酸塩系の界面活性剤を使用した含フッ素重合体の製造方法が提案されている（特許文献1）。しかし、この方法では発生粒子数が少ないという問題がある。

[0005] また、非フッ素系の界面活性剤として、アルキルリン酸またはそのエステルを用いる製造方法（特許文献2、3）、4級炭素原子にリン酸やスルホン酸、カルボン酸などが結合した化合物を用いる方法（特許文献4）などが提

案されている。

- [0006] しかし、アルキルリン酸またはそのエステルを用いる場合、発生粒子数、重合速度、得られた重合体の分子量、ディスパーションのポリマー濃度、重合温度、重合圧などの点で必ずしも十分とは言えず、また、4級炭素原子にリン酸やスルホン酸、カルボン酸などが結合した化合物を用いる方法では発生粒子数の更なる増加が望まれる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許第6512063号明細書
 特許文献2：米国特許出願公開第2007/0032591号明細書
 特許文献3：米国特許出願公開第2007/0018783号明細書
 特許文献4：国際公開第2005/063827号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

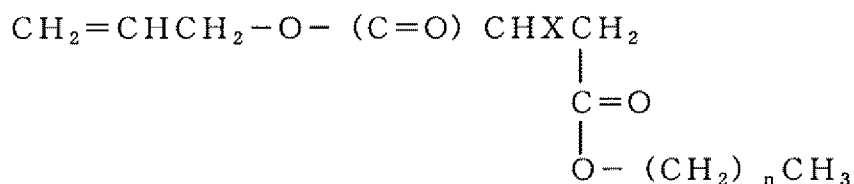
- [0008] 本発明は、界面活性能を有する特定の非フッ素系化合物を用いて、発生粒子数が多くかつ粒子径の小さい含フッ素重合体を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] すなわち本発明は、

式（1）：

[化1]



（式中、XはHまたはSO₃Y（YはNH₄またはアルカリ金属原子）；nは0～19の整数）で示される化合物（1）の存在下に少なくとも1種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合することを特徴とする含フッ素重

合体の製造方法に関する。

- [0010] また、炭素数が6以下の含フッ素界面活性剤を併用してもよい。
- [0011] 重合に供するフルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンよりなる群れから選ばれる少なくとも1種のフルオロオレフィンを含むことが、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性が良好な点から好ましい。
- [0012] 特に、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンの重合、または、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの重合に有効である。
- [0013] 水性分散重合としては、乳化重合または懸濁重合が好ましい。

発明の効果

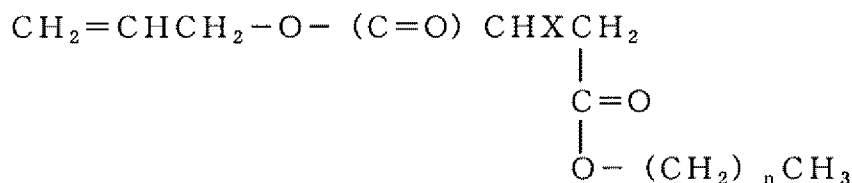
- [0014] 本発明によれば、界面活性能を有する特定の非フッ素系化合物を用いることにより、発生粒子数が多くかつ粒子径の小さい含フッ素重合体を製造することができる。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明の含フッ素重合体の製造方法は、

式(1)：

[化2]

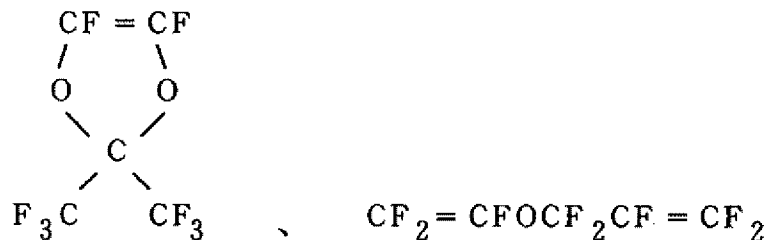


(式中、XはHまたは SO_3Y (Yは NH_4 またはアルカリ金属原子)；nは0～19の整数)で示される化合物(1)の存在下に少なくとも1種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合することを特徴とする。

- [0016] 式(1)で示される化合物(1)としては、nが10または11の化合物が好ましい。

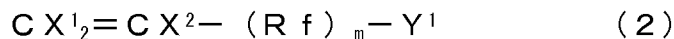
[0017] 本発明の製造方法で重合するフルオロオレフィンは特に限定されず、1種または2種以上が使用できる。フルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、

[化3]



などのパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、フッ化ビニル（VF）、フッ化ビニリデン（VdF）、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、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどの非パーフルオロオレフィンがあげられる。PAVEとしてはパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）などがあげられる。

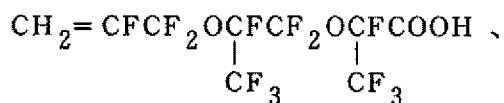
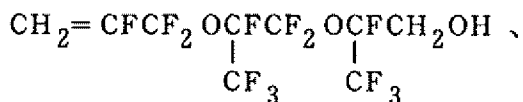
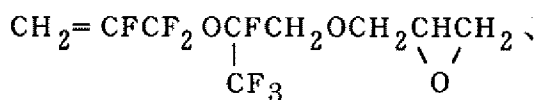
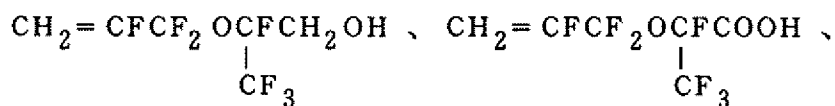
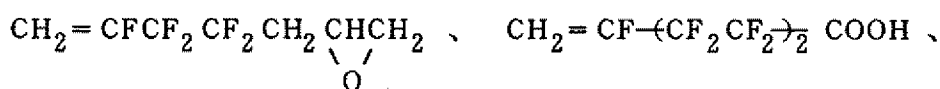
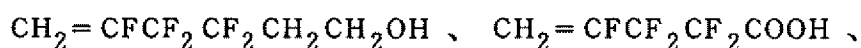
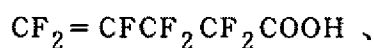
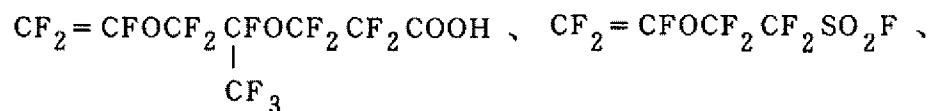
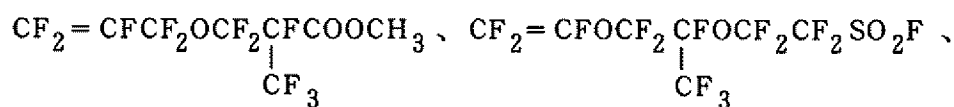
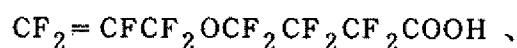
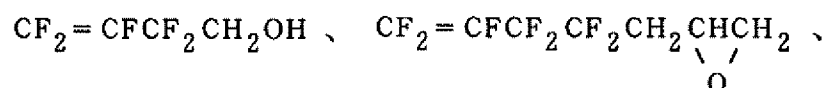
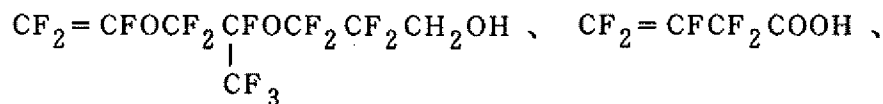
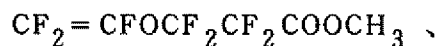
[0018] また、官能基含有フルオロオレフィンモノマーも使用できる。官能基含有フルオロオレフィンとしては、たとえば式（2）：



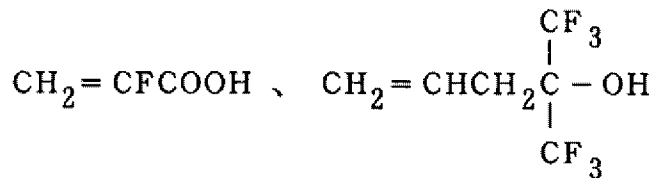
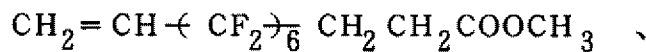
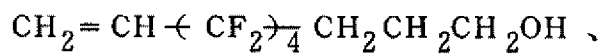
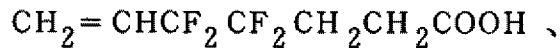
（式中、 Y^1 は $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^2$ （ M^2 は水素原子、 NH_4 基またはアルカリ金属）、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基またはシアノ基； X^1 および X^2 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子； R_f は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基； m は0または1）で示される化合物があげられる。

[0019] 具体例としては、たとえば

[化4]



[化5]



などがあげられる。

[0020] 非パーフルオロオレフィンとしては、ヨウ素含有モノマー、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ（6，6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）、パーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も使用できる。

[0021] 本発明においては、フルオロオレフィンと共重合可能な非フッ素系単量体を併用してもよい。

[0022] 本発明では、化合物（1）（界面活性剤）の存在下で水性分散重合を行なう。水性分散重合としては、乳化重合または懸濁重合が例示でき、特に粒子径の小さい重合体粒子を多数生成させる点から、乳化重合が好適である。特に、得られた含フッ素重合体中の界面活性剤が同量であっても、粒子数を多くできる点で、シード重合の初期、すなわちシード粒子の製造に適用する乳化重合が好適である。

[0023] 化合物（1）の使用量は、たとえば乳化重合の場合、水の全量に対し、10～5000ppmが好ましく、20～4000ppmがより好ましい。なかでも、50～1000ppm、特に100～700ppmが好ましい。前記化合物（1）の使用量が、10ppm未満であると、界面活性が小さくなり発生粒子数が少なくなる傾向にあり、5000ppmを超えると重合速

度が低下する傾向にある。

[0024] また、前記化合物（１）は単独で使用しても十分に乳化重合が安定して進むが、他の界面活性剤と併用してもよい。

[0025] 他の界面活性剤としては含フッ素界面活性剤でも非フッ素（炭化水素）界面活性剤（ただし、前記式（１）の化合物は除く）でもよい。

[0026] 含フッ素界面活性剤としては、重合安定性の観点から、含フッ素アニオン性界面活性剤が好ましい。

[0027] 含フッ素アニオン性界面活性剤としては、公知のものが使用でき、たとえば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 2007/142541 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 号パンフレット、国際公開第 2008/060461 号パンフレット、国際公開第 2007/046377 号パンフレット、国際公開第 2007/119526 号パンフレット、国際公開第 2007/046482 号パンフレット、国際公開第 2007/046345 号パンフレットに記載されたものが例示できる。

[0028] 併用できる、具体的な含フッ素界面活性剤としては、たとえば $F(CF_2)_nCOOM$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $H(CF_2CF_2)_2CH_2OCF(CF_3)COOM$ 、 $H(CF_2)_mCOOM$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3M$ 、 $F(CF_2CF_2)_pCH_2CH_2SO_3M$ 、 $F(CF_2CF_2)_qCH_2CH_2SO_4M$ （式中、M は 1 価のカチオン；n は 2～5 の整数；m は 2～10 の整数；p は 2～10 の整数；q は 2～10 の整数）などがあげられる。

[0029] なかでも、炭素数6以下の含フッ素界面活性剤、特に炭素数6以下の含フッ素アニオン性界面活性剤が、得られる重合生成液中の含フッ素重合体の濃度を高くでき、かつ安定な分散液とすることができる点から好ましい。

[0030] また、非フッ素（炭化水素）界面活性剤としては、たとえば $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_s\text{SO}_4\text{M}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_t\text{COOM}$ 、 $\text{H}(\text{CH}_2)_u\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v\text{H}$ 、 $(\text{NaSO}_3)\text{CH}((\text{CH}_2)_w\text{CH}_3)((\text{CH}_2)_x\text{CH}_3)$ （式中、Mは1価のカチオン；rは2～16の整数；sは2～16の整数；tは2～16の整数；uは2～40の整数；vは2～45の整数；w+x=10～20）などの炭化水素界面活性剤があげられる。

[0031] 併用可能な他の界面活性剤の使用量は、たとえば乳化重合の場合、化合物（1）との合計量が、水の全量に対し、10～5000ppmが好ましく、20～4000ppmがより好ましい。前記化合物（1）と他の界面活性剤の合計量が、10ppm未満であると、界面活性が小さくなり発生粒子数が少なくなる傾向にあり、5000ppmを超えると重合速度が低下する傾向にある。

[0032] また、併用できる界面活性剤として、分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する含フッ素化合物からなる含フッ素反応性界面活性剤もあげることができる。含フッ素反応性界面活性剤は、重合時に反応系に存在させた場合、重合体のポリマー鎖の一部を構成することができる。

[0033] 反応性界面活性剤としては、たとえば、特開平8-67795号公報に記載されている含フッ素化合物を用いることができる。

[0034] 重合温度は特に制限はなく、重合開始剤の種類にしたがって最適な温度が採用される。ただ、高くなりすぎると気相部分でのモノマー密度が容易に低下したり、ポリマーの分岐反応が生じたりし、目的とする共重合体を得られないことがあり、低くなりすぎると重合速度が遅くなり、生産効率の低下に繋がることもある。好ましくは40～120℃、さらに好ましくは50～100℃とする。

[0035] 単量体の供給は連続的であっても逐次供給してもよい。

- [0036] 重合開始剤としては、油溶性の過酸化物も使用できるが、これらの代表的な油溶性開始剤であるジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）やジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート（NPP）などのパーオキシカーボネート類は爆発などの危険性があるうえ、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面などにスケールの付着を生じやすいという問題がある。フルオロポリマーの圧縮永久歪みをよりいっそう低下させるためには、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としては、たとえば過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などが好ましくあげられ、特に過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。
- [0037] 重合開始剤の添加量は特に限定されないが、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を除熱できる範囲である。
- [0038] 本発明の製造方法において、さらに分子量調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。
- [0039] 分子量調整剤としては、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、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、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1-ヨードメタン、1-ヨードプロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードメタン、1, 3-ジヨードプロパンなどがあげられる。
- [0040] そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲で用いることが好ましい。
- [0041] 重合圧力は0.1～10MPa、さらには0.2～8MPaの範囲で適宜選択すればよく、この範囲内であれば、低圧（0.1～1MPa）でも高圧（1～10MPa）でもよい。

[0042] 攪拌手段としては、たとえばアンカー翼、タービン翼、傾斜翼なども使用できるが、モノマーの拡散とポリマーの分散安定性が良好な点からフルゾーンやマックスブレンドと呼ばれる大型翼による攪拌が好ましい。攪拌装置としては横型攪拌装置でも縦型攪拌装置でもよい。

[0043] 本発明の製造方法によれば、重合生成液中の含フッ素重合体濃度を高くしても安定して得ることができる。たとえば式（１）の化合物を単独で使した場合では、含フッ素重合体濃度が約４５質量％においても安定した含フッ素重合体のディスパージョンを得ることができるが、含フッ素界面活性剤、特に炭素数６以下の含フッ素アニオン性界面活性剤を併用するときは、４５質量％を超えた高濃度、たとえば４５～５５質量％の濃度の含フッ素重合体のディスパージョンを安定した状態で得ることができる。

実施例

[0044] つぎに実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0045] なお、特性の評価に使用した装置および測定条件は以下のとおりである。

[0046] （１）平均粒子径

測定装置：HONEYWELL社製のマイクロトラックUPA

測定方法：動的光散乱法

測定する乳濁液を純水で計測可能な濃度に希釈して試料とし、室温にて測定を行う。得られたデータの個数平均径を粒子径とする。

[0047] （２）粒子数

計算方法：（１）で求めた平均粒子径と固形分含有量から、重合体比重を１．８として計算する。

[0048] （３）NMR分析：

NMR測定装置：VARIAN社製

¹H-NMR測定条件：４００MHz（テトラメチルシラン＝０ppm）

¹⁹F-NMR測定条件：３７６MHz（トリクロロフルオロメタン＝０ppm）

[0049] (4) 分子量分析：

昭和電工製 S h o d e x G P C - 1 0 4 を使用し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量および数平均分子量を求める。

測定条件

キャリア：テトラヒドロフラン（T H F）

流速：0. 6 m l / m i n

カラム温度：4 0 °C

試料：測定する樹脂の 3 % T H F 溶液

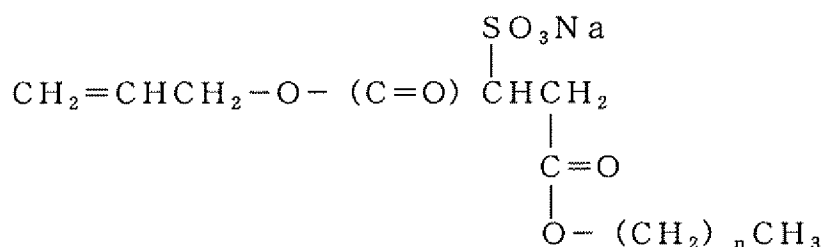
[0050] (5) メルトフローレート（MFR）値

安田精機製作所社製 D y n i s c o メルトインデックステスターを用い、約 6 g の樹脂を 2 5 0 °C ± 0. 5 °C に保たれた 0. 3 7 6 インチ I D シリンダーに投入し、5 分間放置して温度が平衡状態に達した後、1 0 K g のピストン荷重のもとで直径 0. 0 8 2 5 インチ、長さ 0. 3 1 5 インチのオリフィスを通して押し出す（同時期に採取した樹脂の 3 回の平均値を MFR 値とする。単位は g / 1 0 分）。

[0051] 実施例 1

2 L のステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水 1 0 0 0 g、式（1-1）：

[化6]



（式中、n は 1 0 と 1 1 の混合物）で示される化合物（1-1）の 3 8 質量 % 水溶液 1. 3 2 g（化合物（1-1）の濃度 5 0 0 p p m / 水（重合媒体としての水。以下同様））を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が 0. 5 8 ~ 0. 6 3 M P a となるよう

にVdF/TFE/CTFE (=74/14/12モル%) 混合単量体を圧入し、70°Cに昇温した。

[0052] ついで過硫酸アンモニウム (APS) 2.0 g (2000 ppm/水) を4 ml のイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル 1.50 g (1500 ppm/水) を窒素ガスで圧入し、600 rpmで攪拌しながら反応を開始した。

[0053] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、VdF/TFE/CTFE (=74/14/12モル%) 混合単量体を内圧が0.58~0.63 MPaを維持するように供給した。重合開始から2時間45分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度8.0質量%の含フッ素重合体のディスパージョンを得た。

[0054] NMR分析により共重合組成を調べたところ、VdF/TFE/CTFE =70.4/12.8/16.8 (モル%) であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は50 nmであり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 4.98×10^{14} (個/水1 g) であった。

[0055] このディスパージョン200 gを-10°Cで24時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体を得た。この含フッ素重合体をGPCにより測定した数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) はそれぞれ 3.89×10^4 および 6.57×10^4 であり、分子量分布 M_w/M_n は1.69であった。

[0056] 比較例 1

2 Lのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水500 g、式：



($m+n=14\sim17$ の混合物) で示される化合物0.1 g (200 ppm/水) を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が0.60~0.65 MPaとなるようにVdF/TFE/CTFE (=74/14/12モル%) 混合単量体を圧入し、70°Cに昇温

した。

[0057] ついで過硫酸アンモニウム（APS）1.0 g（2000 ppm／水）を4 mlのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル0.75 g（1500 ppm／水）を窒素ガスで圧入し、600 rpmで攪拌しながら反応を開始した。

[0058] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、VdF／TFE／CTFE（＝74／14／12モル％）混合単量体を内圧が0.60～0.65 MPaを維持するように供給した。重合開始から3時間7分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度10.2質量％の含フッ素重合体のディスパージョンを得た。

[0059] NMR分析により共重合組成を調べたところ、VdF／TFE／CTFE＝72.2／12.8／15.0（モル％）であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は160.8 nmであり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 2.90×10^{13} （個／水1 g）であった。

[0060] このディスパージョン200 gを－10℃で24時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体を得た。またGPCにより測定した数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ 7.81×10^3 および 7.54×10^4 であり、分子量分布Mw／Mnは9.65であった。

[0061] 比較例2

2 Lのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水500 g、パーフルオロオクタン酸アンモニウム50％水溶液0.50 g（パーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度1000 ppm／水）を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が1.00～1.10 MPaとなるようにVdF／TFE／CTFE（＝74／14／12モル％）混合単量体を圧入し、60℃に昇温した。

[0062] ついで過硫酸アンモニウム（APS）0.20 g（400 ppm／水）を4 mlのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液を窒素ガスで圧入し、60

0 r p mで攪拌しながら反応を開始した。

[0063] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、V d F / T F E / C T F E (= 7 4 / 1 4 / 1 2 モル%) 混合単量体を内圧が 1 . 0 0 ~ 1 . 1 0 M P a を維持するように供給した。また、3 時間経過した時点で A P S 0 . 2 0 g (4 0 0 p p m / 水) を窒素ガスで圧入した。重合開始から 8 時間後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度 2 5 . 5 質量%の含フッ素重合体のディスパージョンを得た。

[0064] N M R 分析により共重合組成を調べたところ、V d F / T F E / C T F E = 7 8 . 5 / 1 1 . 4 / 1 0 . 1 (モル%) であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は 1 1 5 n m であり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 $2 . 2 3 \times 1 0^{14}$ (個 / 水 1 g) であった。

[0065] このディスパージョン 2 0 0 g を -10°C で 2 4 時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体を得た。この含フッ素重合体は T H F に溶解しないため、G P C を用いての分子量は測定できなかった。

[0066] 実施例 2

2 L のステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水 1 0 0 0 g 、前記化合物 (1 - 1) の 3 8 質量%水溶液 0 . 5 2 g (化合物 (1 - 1) の濃度 2 0 0 p p m / 水) を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が 0 . 7 5 ~ 0 . 8 0 M P a となるように V d F / H F P (= 7 8 / 2 2 モル%) 混合単量体を圧入し、 70°C に昇温した。

[0067] ついで過硫酸アンモニウム (A P S) 1 . 0 0 g (1 0 0 0 p p m / 水) を 4 m l のイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル 1 . 5 0 g (1 5 0 0 p p m / 水) を窒素ガスで圧入し、6 0 0 r p m で攪拌しながら反応を開始した。

[0068] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、V d F / H F P 混合単量体 (= 7 8 / 2 2 モル%) を内圧が 0 . 7 5 ~ 0 . 8 0 M P a を維持するよう

に供給した。また、3時間が経過した時点でAPS 1.00 g (1000 ppm/水)を窒素ガスで圧入した。重合開始から5時間15分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度10.2質量%の含フッ素重合体のディスパージョンを得た。

[0069] NMR分析により共重合組成を調べたところ、VdF/HFP=88.2/11.8 (モル%)であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は50 nmであり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 9.64×10^{14} (個/水1 g)であった。

[0070] このディスパージョン200 gを -10°C で24時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体を得た。またGPCにより測定した数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ 1.15×10^4 および 5.70×10^4 であり、分子量分布 M_w/M_n は4.96であった。

[0071] 実施例 3

6 Lのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水2675 g、前記化合物(1-1)の38質量%水溶液1.41 g (化合物(1-1)の濃度200 ppm/水)を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が0.75~0.8 MPaとなるようにVdF/TFE/CTFE (=71.5/14.9/13.6モル%)混合単量体を圧入し、 70°C に昇温した。

[0072] ついで過硫酸アンモニウム(APS) 5.35 g (2000 ppm/水)を16 mlのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル2.14 g (800 ppm/水)を窒素ガスで圧入し、500 rpmで攪拌しながら反応を開始した。

[0073] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、VdF/TFE/CTFE (=71.5/14.9/13.6モル%)混合単量体を内圧が0.75~0.8 MPaを維持するように供給した。混合単量体が669 g、1146 g、1440 g、1783 g消費された時に前記化合物(1-1)の38質

量%水溶液 1. 41 g を 4 ml のイオン交換水に溶解し、圧入した。重合開始から 14 時間 44 分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度 44. 4 質量%の含フッ素重合体のディスパージョンを得た。

[0074] NMR 分析により共重合組成を調べたところ、VdF/TFE/CTFE = 75. 1/12. 4/12. 5 (モル%) であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は 142 nm であり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 2.92×10^{14} (個/水 1 g) であった。

[0075] このディスパージョン 200 g を -10°C で 24 時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体を得た。この含フッ素重合体の MFR を測定した結果、9. 18 g/10 min. であった。

[0076] 実施例 4

2 L のステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水 2675 g、パーフルオロヘキサン酸アンモニウムの 50 質量%水溶液 11. 8 g (パーフルオロヘキサン酸アンモニウムの濃度 2200 ppm/水)、前記化合物 (1-1) の 38 質量%水溶液 1. 41 g (化合物 (1-1) の濃度 200 ppm/水) を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が 0. 75~0. 8 MPa となるように VdF/TFE/CTFE (= 73. 3/14. 4/12. 3 モル%) 混合単量体を圧入し、 70°C に昇温した。

[0077] ついで過硫酸アンモニウム (APS) 5. 35 g (2000 ppm/水) を 16 ml のイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル 0. 75 g (1500 ppm/水) を窒素ガスで圧入し、500 rpm で攪拌しながら反応を開始した。

[0078] 重合の進行に伴い内圧が降下し始めた時点で、VdF/TFE/CTFE (= 73. 3/14. 4/12. 3 モル%) 混合単量体を内圧が 0. 75~0. 80 MPa を維持するように供給した。重合開始から 5 時間 18 分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度 45. 5 質

量%の含フッ素重合体のディスパージョンを得た。

[0079] NMR分析により共重合組成を調べたところ、VdF/TFE/CTFE = 75.7/12.4/11.9 (モル%)であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は142.4 nmであり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 3.07×10^{14} (個/水1 g)であった。

[0080] このディスパージョン200 gを-10°Cで24時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体を得た。この含フッ素重合体のMFRを測定した結果、2.34 g/10 min.であった。

[0081] 実施例 5

2 Lのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水500 g、前記化合物(1-1)の38質量%水溶液0.26 g (化合物(1-1)の濃度200 ppm/水)を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が0.75~0.80 MPaとなるようにVdFを圧入し、70°Cに昇温した。

[0082] ついで過硫酸アンモニウム(APS) 1.00 g (2000 ppm/水)を4 mlのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル0.75 g (1500 ppm/水)を窒素ガスで圧入し、600 rpmで攪拌しながら反応を開始した。

[0083] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、VdFを内圧が0.75~0.80 MPaを維持するように供給した。重合開始から8時間40分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度3.4質量%のVdFの単独重合体(PVdF)のディスパージョンを得た。

[0084] 得られたPVdFの平均粒径は330 nmであり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 1.04×10^{12} (個/水1 g)であった。

[0085] 実施例 6

2 Lのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水500 g、前記化合物(1-1)の38質量%水溶液0.26 g (化合物(1-1)の濃度200 ppm/水)を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧

にした。続いて重合槽内を系内圧力が0.55~0.60MPaとなるようにVdF/TFE/HFP (=50/20/30モル%)混合単量体を圧入し、70°Cに昇温した。

[0086] ついで過硫酸アンモニウム (APS) 1.00g (2000ppm/水) を4mlのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル0.75g (1500ppm/水) を窒素ガスで圧入し、600rpmで攪拌しながら反応を開始した。

[0087] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、VdF/TFE/HFP (=50/20/30モル%) 混合単量体を内圧が0.55~0.60MPaを維持するように供給した。重合開始から2時間30分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度8.6質量%の含フッ素重合体のディスパージョンを得た。

[0088] NMR分析により共重合組成を調べたところ、VdF/TFE/HFP = 60.9/25.8/13.3 (モル%) であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は50.2nmであり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 7.89×10^{14} (個/水1g) であった。

[0089] 実施例7

2Lのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水1000g、前記化合物(1-1)の38質量%水溶液1.04g (化合物(1-1)の濃度400ppm/水)を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が2.3~2.5MPaとなるようにVdFを圧入し、70°Cに昇温した。

[0090] ついで過硫酸アンモニウム (APS) 1.0g (1000ppm/水) を4mlのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液を窒素ガスで圧入し、300rpmで攪拌しながら反応を開始した。

[0091] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、VdFを内圧が2.3~2.5MPaを維持するように供給した。また、重合開始から5.5時間および7時間経過後にAPSを500ppm/水ずつ追加した。重合開始から9

時間30分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度10.3質量%のVdFの単独重合体(PVdF)のディスパージョンを得た。

[0092] 得られたPVdFの平均粒径は85.6nmであり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 1.94×10^{14} (個/水1g)であった。

[0093] 実施例8

2Lのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水500g、前記化合物(1-1)の38質量%水溶液0.26g(化合物(1-1)の濃度200ppm/水)を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が0.75~0.80MPaとなるようにVdF/TFE(=60/40モル%)混合単量体を圧入し、70℃に昇温した。

[0094] ついで過硫酸アンモニウム(APS)1.00g(2000ppm/水)を4mlのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル0.75g(1500ppm/水)を窒素ガスで圧入し、600rpmで攪拌しながら反応を開始した。

[0095] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、VdF/TFE(=60/40モル%)混合単量体を内圧が0.75~0.80MPaを維持するように供給した。重合開始から2時間35分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度12.0質量%の含フッ素重合体のディスパージョンを得た。

[0096] NMR分析により共重合組成を調べたところ、VdF/TFE=64.2/35.8(モル%)であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は71.4nmであり、上記ディスパージョン中の粒子数は、 3.98×10^{14} (個/水1g)であった。

[0097] 比較例3

2Lのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水1000g、パーフルオロヘキサン酸アンモニウム50%水溶液0.50g(パーフ

ルオロヘキサン酸アンモニウムの濃度 1000 ppm/水) を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が 0.75 ~ 0.80 MPa となるように VdF を圧入し、70 °C に昇温した。

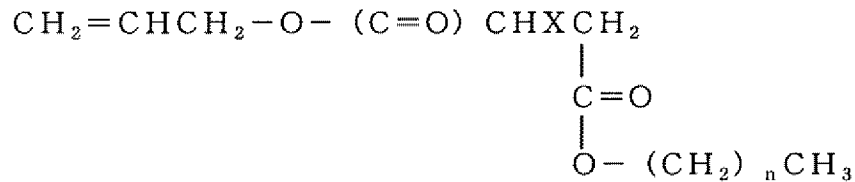
[0098] ついで過硫酸アンモニウム (APS) 1.0 g (1000 ppm/水) を 4 ml のイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル 0.75 g (1500 ppm/水) を窒素ガスで圧入し、300 rpm で攪拌しながら反応を開始した。

[0099] 7 時間ほどこの状態に維持したが重合は進行せず、VdF の重合体は得られなかった。

請求の範囲

[請求項1] 式 (1) :

[化1]



(式中、XはHまたは SO_3Y (Yは NH_4 またはアルカリ金属原子)
; nは0~19の整数)で示される化合物(1)の存在下に少なくとも
も1種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合することを
特徴とする含フッ素重合体の製造方法。

[請求項2] 炭素数が6以下の含フッ素界面活性剤を併用する請求項1記載の製造
方法。

[請求項3] フルオロオレフィンが、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフ
フルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオ
ロエチレンよりなる群れから選ばれる少なくとも1種のフルオロオレ
フィンを含む請求項1または2記載の製造方法。

[請求項4] フルオロオレフィンが、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン
およびクロロトリフルオロエチレンである請求項1~3のいずれかに
記載の製造方法。

[請求項5] フルオロオレフィンが、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロ
ピレンである請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] 水性分散重合が、乳化重合である請求項1~5のいずれかに記載の製
造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/24(2006.01) i, C08F214/18(2006.01) i

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)

C08F2/24, C08F214/18

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

WPI, CPlus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 09-296011 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 November 1997 (18.11.1997), claims; paragraphs [0076], [0078], [0081] (Family: none)	1, 3-6 2
X A	JP 2002-105107 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 April 2002 (10.04.2002), claims; paragraphs [0007], [0020] to [0024], [0032] (Family: none)	1, 3-6 2
P, X	WO 2009/145117 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims (Family: none)	1-6

☒ 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
15 October, 2010 (15.10.10)Date of mailing of the international search report
26 October, 2010 (26.10.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064380

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 2010/104142 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims; paragraphs [0018] to [0045]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 08-041415 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 13 February 1996 (13.02.1996), entire text (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064380

Claims 2 - 6:

Although the inventions in claims 2 - 6 pertain to method for production of a fluorine-containing polymer with use of "a fluorine-containing surfactant having 6 or less carbon atoms", disclosed in the meaning of PCT Article 5 is only a fluorine-containing anionic surfactant having 6 or less carbon atoms (see [0025] - [0029] in the description of the present application), and therefore, the inventions in claims 2 - 6 are lack in the support in the meaning of PCT Article 6.

Consequently, this search has been carried out within the range supported by and disclosed in the description, namely, with the method for production of a fluorine-containing polymer with use of a fluorine-containing anionic surfactant having 6 or less carbon atoms that are concretely set forth in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/24(2006.01)i, C08F214/18(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08F2/24, C08F214/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

WPI、CAplus(STN)、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
X A	JP 09-296011 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1997. 11. 18, 特許請求の範囲、段落【0076】、【0078】、【0081】 (ファミリーなし)	1, 3-6 2
X A	JP 2002-105107 A (株式会社日本触媒) 2002. 04. 10, 特許請求の範囲、段落【0007】、【0020】 - 【0024】、【0032】 (ファミリーなし)	1, 3-6 2
P, X	WO 2009/145117 A1 (ダイキン工業株式会社) 2009. 12. 03, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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矛盾するものではなく、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

1 5 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

車谷 治樹

4 J

4 1 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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
E, X	WO 2010/104142 A1 (ダイキン工業株式会社) 2010.09.16, 請求の範囲、段落【0018】－【0045】、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 08-041415 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996.02.13, 全文 (ファミリーなし)	1-6

・請求項 2－6

請求項 2－6に係る発明は、「炭素数が 6 以下の含フッ素界面活性剤」を併用する含フッ素重合体の製造方法であるが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、炭素数が 6 以下の含フッ素アニオン性界面活性剤のみであり（本願明細書【0025】－【0029】参照）、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている炭素数が 6 以下の含フッ素アニオン性界面活性剤を併用する含フッ素重合体の製造方法について行った。