

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年8月4日(04.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/163814 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 14/18 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/003336
- (22) 国際出願日: 2022年1月28日(28.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-012505 2021年1月28日(28.01.2021) JP
- (71) 出願人: 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2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山崎 蘭奈 (YAMAZAKI, Ranna); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 加藤 丈人 (KATO, Taketo); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山中 拓 (YAMANAKA, Taku); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 吉田 裕俊 (YOSHIDA, Hirotohi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山部 拓也 (YAMABE, Takuya); 〒5308323 大阪府大阪市
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: フルオロポリマー組成物の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a fluoropolymer composition that produces a fluoropolymer composition containing a fluoropolymer, wherein: an aqueous dispersion containing a fluoropolymer is prepared by polymerizing a fluoromonomer in the presence of a fluorine-containing surfactant, a polymerization initiator, and an aqueous medium in a reactor; after the aqueous dispersion has been prepared, the fluoromonomer remaining in the reactor is removed from the reactor or the aqueous dispersion in the reactor is recovered and housed in a container other than the reactor; a radical generator is added to the aqueous dispersion; and a fluoropolymer composition is obtained by heat treatment of the aqueous dispersion containing the radical generator.

(57) 要約: フルオロポリマーを含有するフルオロポリマー組成物を製造するフルオロポリマー組成物の製造方法であって、反応器内で、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、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含有する水性分散液を調製し、前記水性分散液を調製した後、前記反応器内に残留する前記フルオロモノマーを前記反応器内から除去するか、または、前記反応器内の前記水性分散液を回収して前記反応器とは異なる容器に収容するかのいずれかを実施し、前記水性分散液にラジカル発生剤を添加し、前記ラジカル発生剤を含有する前記水性分散液に対して熱処理をすることによって、フルオロポリマー組成物を得る製造方法を提供する。



LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：フルオロポリマー組成物の製造方法

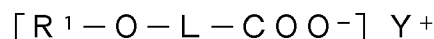
技術分野

[0001] 本開示は、フルオロポリマー組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] フルオロポリマーの製造方法として、フルオロモノマーを乳化重合する方法が知られている。乳化重合により得られるフルオロポリマーの水性分散液には、乳化重合に用いる界面活性剤などのフルオロポリマー以外の成分が含まれる。このようなフルオロポリマー以外の成分を低減または除去する方法について、様々な検討がなされている。

[0003] 特許文献1には、フッ素ポリマー水性分散液のフルオロエーテルカルボン酸または塩含量を低減する方法であって、該フルオロエーテルカルボン酸または塩が、式：



(式中、

R¹は、エーテル結合を含んでいてもよい一部または全部がフッ素化された直鎖状、分枝状、または環状脂肪族基であり、

Lは、エーテル結合を含んでいてもよい一部または全部がフッ素化された分枝状アルキレン基であり、

Y⁺は、水素、アンモニウムまたはアルカリ金属の、陽イオンである)
を有するフルオロエーテルカルボン酸または塩を含み、

上記フッ素ポリマー水性分散液に安定剤を加えて、安定化されたフッ素ポリマー水性分散液を形成させることと、

該安定化されたフッ素ポリマー水性分散液を加熱し、上記フルオロエーテルカルボン酸または塩を脱炭酸して、フルオロエーテル副生成物を生成させることと、

該フルオロエーテル副生成物の少なくとも一部を除去することと、

を含む、上記方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-237842号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示では、フルオロモノマーを重合する際に用いた含フッ素界面活性剤の含有量およびフルオロモノマーの重合により生じる含フッ素化合物の含有量が低減されたフルオロポリマー組成物を製造することができる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、フルオロポリマーを含有するフルオロポリマー組成物を製造するフルオロポリマー組成物の製造方法であって、反応器内で、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、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含有する水性分散液を調製し、前記水性分散液を調製した後、前記反応器内に残留する前記フルオロモノマーを前記反応器内から除去するか、または、前記反応器内の前記水性分散液を回収して前記反応器とは異なる容器に収容するかのいずれかを実施し、前記水性分散液にラジカル発生剤を添加し、前記ラジカル発生剤を含有する前記水性分散液に対して熱処理をすることによって、フルオロポリマー組成物を得る製造方法が提供される。

[0007] 本開示の製造方法において、前記熱処理の温度が、前記ラジカル発生剤の分解温度以上であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記ラジカル発生剤が、水溶性ラジカル発生剤であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記ラジカル発生剤が、無機過酸化物であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記熱処理に供する前記水性分散液中の前記フルオロポリマーの含有量が、1質量%以上であることが好ましい。

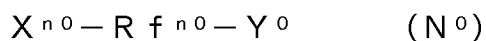
本開示の製造方法において、前記フルオロポリマー組成物が、水性分散液または粉体であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記熱処理をすることによって、前記フルオロポリマー組成物として、水性分散液を得た後、前記水性分散液を冷却することが好ましい。

本開示の製造方法において、前記熱処理をすることによって、前記フルオロポリマー組成物として、水性分散液を得た後、前記水性分散液を濃縮することが好ましい。

本開示の製造方法において、前記熱処理をすることによって、前記フルオロポリマー組成物として、水性分散液を得た後、前記水性分散液中の前記フルオロポリマーを凝集させ、任意で凝集物を乾燥させることが好ましい。

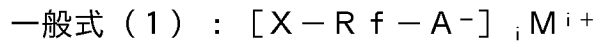
本開示の製造方法において、前記含フッ素界面活性剤が、下記一般式(N⁰) :



(式中、X^{n⁰}は、H、C I又は及びFである。R f^{n⁰}は、炭素数3~20で、鎖状、分枝鎖状または環状で、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C Iにより置換されていてもよい。Y⁰はアニオン性基である。)で表されるアニオン性含フッ素界面活性剤であることが好ましい。

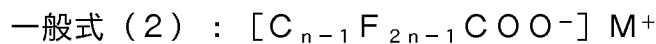
本開示の製造方法において、前記フルオロモノマーを重合することにより得られる前記水性分散液が、分子量1000g/mol以下の水溶性含フッ素化合物を含有しており、熱処理をすることによって、前記水溶性含フッ素化合物の含有量が低減された前記フルオロポリマー組成物を得ることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記水溶性含フッ素化合物が、一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。



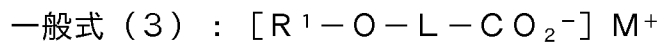
(式中、Xは、H、Cl、Br、FまたはI、Rfは、直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、または、少なくとも1個の酸素原子により中断された直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、A⁻は酸基、Mⁱ⁺は価数iを有するカチオン、iは1～3の整数を表す)

本開示の製造方法において、前記水溶性含フッ素化合物が、一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。



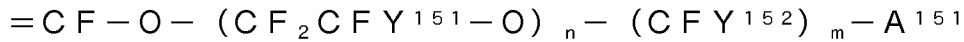
(式中、nは9～12の整数、M⁺はカチオンを表す。)

本開示の製造方法において、前記水溶性含フッ素化合物が、一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。



(式中、R¹は、直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、または、少なくとも1個の酸素原子により中断された直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、Lは、直鎖若しくは分枝鎖の非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化アルキレン基、M⁺はカチオンを表す。)

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、テトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体、フルオロモノマー／ビニルエステル共重合体、一般式(150) : CF₂



(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、 $0\sim 3$ 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、 $1\sim 5$ 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よいアルキル基、アリアル基、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の重合体および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。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、フルオロモノマーを重合する際に用いた含フッ素界面活性剤の含有量およびフルオロモノマーの重合により生じた含フッ素化合物の含有量が低減されたフルオロポリマー組成物を製造することができる製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 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。

[0010] 本開示は、少なくともフルオロポリマーを含有するフルオロポリマー組成物を製造するフルオロポリマー組成物の製造方法に関する。本開示の製造方法においては、反応器内で、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、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含有する水性分散液を調製し、水性分散液を調製した後、反応器内に残留するフルオロモノマーを反応器内から除去するか、または、反応器内の水性

分散液を回収して重合に用いた反応器とは異なる容器に収容するかのいずれかを実施し、水性分散液にラジカル発生剤を添加し、ラジカル発生剤を含有する水性分散液に対して熱処理をすることによって、フルオロポリマー組成物を得る。

[0011] フルオロモノマーを重合することにより得られる水性分散液には、フルオロポリマー以外に、含フッ素界面活性剤およびフルオロモノマーの重合により生じた含フッ素化合物が含まれることがある。本開示の製造方法においては、フルオロモノマーの重合により水性分散液を調製し、反応器内に残留するフルオロモノマーを反応器内から除去することによって、あるいは、反応器内の水性分散液を回収して重合に用いた反応器とは異なる容器に収容することによって、フルオロモノマーの重合反応を十分に停止させた後に、水性分散液にラジカル発生剤を添加し、熱処理をする。このように、フルオロモノマーの重合反応を停止した後に、水性分散液にラジカル発生剤を添加し、熱処理をすることによって、水性分散液中で含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物が分解され、含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の含有量が低減されたフルオロポリマー組成物を製造することができる。

[0012] 本開示の製造方法においては、まず、反応器内で、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、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含有する水性分散液を調製する。

[0013] フルオロモノマーの重合は、反応器に、フルオロモノマー、含フッ素界面活性剤、重合開始剤、水性媒体および必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を攪拌し、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、フルオロモノマー、重合開始剤、含フッ素界面活性剤、連鎖移動剤などを追加添加してもよい。フルオロモノマーの重合方法は、特に限定されないが、乳化重合法または懸濁重合法であってもよいが、乳化重合法が好ましい。

[0014] (含フッ素界面活性剤)

フルオロモノマーの重合に用いる含フッ素界面活性剤は、少なくとも1個のフッ素原子を含有する界面活性剤であれば特に限定されず、従来公知の含フッ素界面活性剤を用いることができる。

[0015] 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。アニオン性含フッ素界面活性剤は、たとえば、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。

[0016] 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1000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。たとえば、後述する式(1)で表される $F(CF_2)_{n-1}COOM$ の場合には、「 $F(CF_2)_{n-1}COO$ 」の部分である。

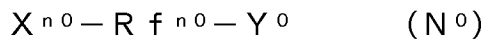
[0017] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、 $\log POW$ が3.5以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記 $\log POW$ は、1-オクタノールと水との分配係数であり、 $\log P$ [式中、 P は、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール/水(1:1)混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度/水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す]で表されるものである。

上記 $\log POW$ は、カラム; TOSOH ODS-120Tカラム(ϕ 4.6mm×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; 300 μ L、カラム温度; 40 $^{\circ}$ C、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。

[0018] 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2007/142541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、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。

[0019] 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 (N⁰) :



(式中、X^{n⁰}は、H、Cl又は及びFである。R f^{n⁰}は、炭素数3~20で、鎖状、分枝鎖状または環状で、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Clにより置換されていてもよい。Y⁰はアニオン性基である。) で表される化合物が挙げられる。

Y⁰のアニオン性基は、-COOM、-SO₂M、又は、-SO₃Mであってよく、-COOM、又は、-SO₃Mであってよい。

Mは、H、金属原子、NR⁷₄、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、R⁷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、たとえば、Na、K又はLiである。

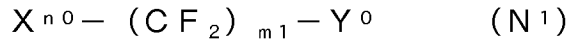
R⁷としては、H又はC₁₋₁₀の有機基であってよく、H又はC₁₋₄の有機基であってよく、H又はC₁₋₄のアルキル基であってよい。

Mは、H、金属原子又はNR⁷₄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NR⁷₄であってよく、H、Na、K、Li

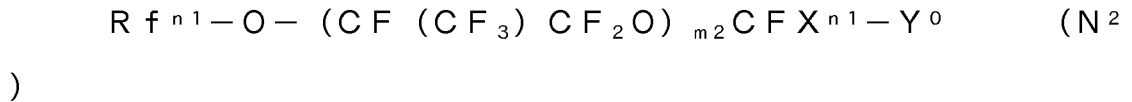
又はNH₄であってよい。

上記Rfⁿ⁰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。

[0020] 上記一般式 (N⁰) で表される化合物としては、下記一般式 (N¹) :



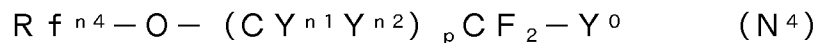
(式中、Xⁿ⁰は、H、Cl及びFであり、m1は3~15の整数であり、Y⁰は、上記定義したものである。) で表される化合物、下記一般式 (N²) :



(式中、Rfⁿ¹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、Xⁿ¹は、F又はCF₃であり、Y⁰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 (N³) :

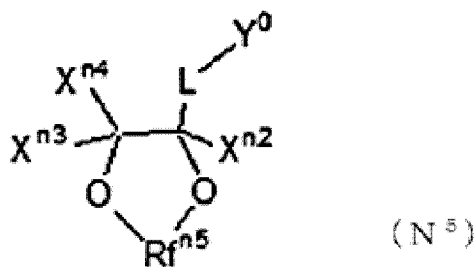


(式中、Rfⁿ²は、炭素数1~13のエーテル結合及び/又は塩素原子を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、m3は、1~3の整数であり、Rfⁿ³は、直鎖状又は分岐状の炭素数1~3のパーフルオロアルキレン基であり、qは0又は1であり、Y⁰は、上記定義したものである。) で表される化合物、下記一般式 (N⁴) :



(式中、Rfⁿ⁴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枝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、Yⁿ¹及びYⁿ²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、Y⁰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 (N⁵) :

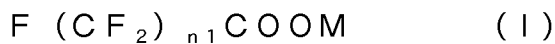
[化1]



(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。

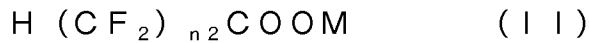
[0021] 上記一般式(N⁰)で表される化合物としてより具体的には、下記一般式(I)で表されるパーフルオロカルボン酸(I)、下記一般式(II)で表されるω-Hパーフルオロカルボン酸(II)、下記一般式(III)で表されるパーフルオロエーテルカルボン酸(III)、下記一般式(IV)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)、下記一般式(V)で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)、下記一般式(VI)で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸(VI)、下記一般式(VII)で表されるω-Hパーフルオロスルホン酸(VII)、下記一般式(VIII)で表されるパーフルオロア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。

[0022] 上記パーフルオロカルボン酸(I)は、下記一般式(I)



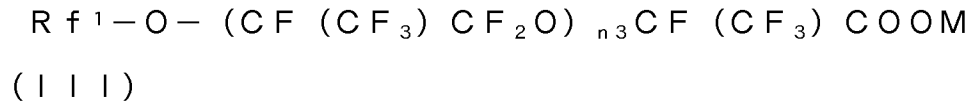
(式中、 $n1$ は、3～14の整数であり、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^7 は、H又は有機基である。)で表されるものである。

[0023] 上記ω-Hパーフルオロカルボン酸(II)は、下記一般式(II)



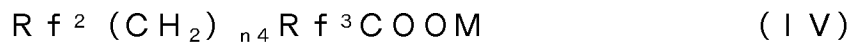
(式中、 n_2 は、4～15の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0024] 上記パーフルオロエーテルカルボン酸 (I I I) は、下記一般式 (I I I)



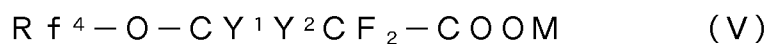
(式中、 Rf^1 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 n_3 は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0025] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (I V) は、下記一般式 (I V)



(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、 n_4 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。

[0026] 上記アルコキシフルオロカルボン酸 (V) は、下記一般式 (V)



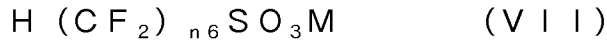
(式中、 Rf^4 は、炭素数1～12のエーテル結合及び/又は塩素原子を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0027] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸 (V I) は、下記一般式 (V I)



(式中、 n_5 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。

[0028] 上記 ω -Hパーフルオロスルホン酸 (V I I) は、下記一般式 (V I I)



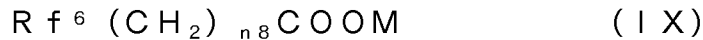
(式中、 $n6$ は、4～14の整数であり、Mは、上記定義したものである。)
で表されるものである。

[0029] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (V I I) は、下記一般式 (V I I I)



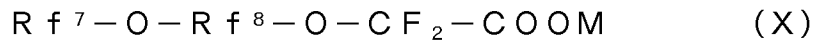
(式中、 Rf^5 は、炭素数1～13のパーフルオロアルキル基であり、 $n7$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0030] 上記アルキルアルキレンカルボン酸 (I X) は、下記一般式 (I X)



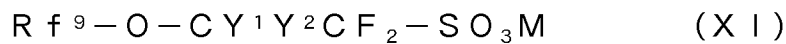
(式中、 Rf^6 は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $n8$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0031] 上記フルオロカルボン酸 (X) は、下記一般式 (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。

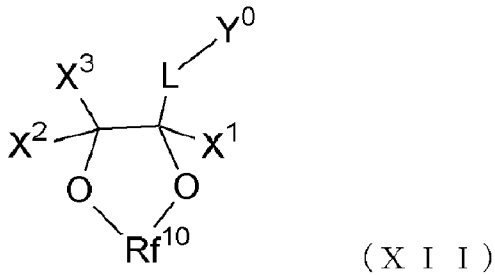
[0032] 上記アルコキシフルオロスルホン酸 (X I) は、下記一般式 (X I)



(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。

[0033] 上記化合物 (X I I) は、下記一般式 (X I I) :

[化2]



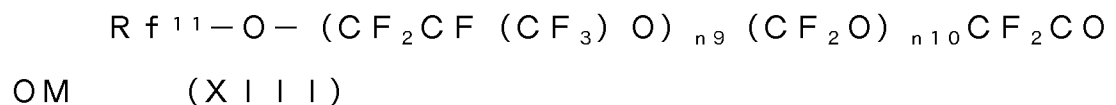
(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一若しくは異なってもよく、H、F及び炭素数1～6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Rf^{10} は、炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、Lは連結基であり、 Y^0 はアニオン性基である。)で表されるものである。

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、たとえば、単結合、炭素数1～10のエーテル結合を含む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。

[0034] 上記化合物(X I I I)は、下記一般式(X I I I)：



(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(X I I I)としては、 $CF_2COO(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COONH_4$ (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。

[0035] 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。

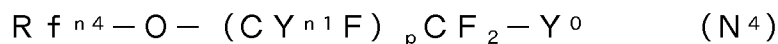
[0036] 含フッ素界面活性剤は、1種の含フッ素界面活性剤であってもよいし、2

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。

[0037] 含フッ素界面活性剤は、好ましくはメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）、より好ましくは $\text{C}-\text{H}$ 結合を有しない。分子中にメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）または $\text{C}-\text{H}$ 結合を有しない含フッ素界面活性剤を用いることにより、水性媒体の存在下でのフルオロモノマーの重合を円滑に進めることができる。

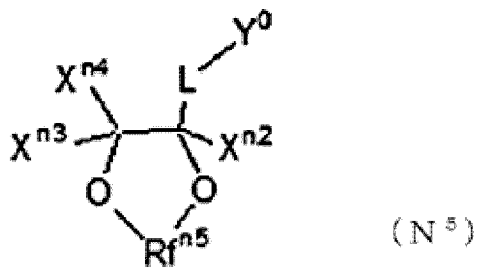
[0038] 含フッ素界面活性剤の疎水基が有するH原子の数は、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。疎水基を構成する炭素原子に結合するH原子の数が少ない含フッ素界面活性剤を用いることにより、水性媒体の存在下でのフルオロモノマーの重合を円滑に進めることができる。疎水基および親水基を有する含フッ素界面活性剤の疎水基の炭素数は、好ましくは1～50であり、より好ましくは3～20であり、さらに好ましくは6～12である。疎水基は、通常、含フッ素界面活性剤の分子構造のうち、上述した「アニオン性基を除く部分」を構成する。親水基としては、 Y^0 のアニオン性基として例示した基が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、疎水基に結合する炭素原子がすべてフッ素原子により置換された飽和フッ素化界面活性剤であってよい。

[0039] 含フッ素界面活性剤としては、上述したアニオン性含フッ素界面活性剤のなかでも、一般式（ N^1 ）で表される化合物、一般式（ N^2 ）で表される化合物、一般式（ N^4 ）：



（式中、 R f^{n^4} 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枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基（ただし、 $-\text{CH}_2-$ を有するものを除く）であり、 Y^{n^1} は、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3]



(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（ただし、 $-CH_2-$ を有するものを除く）であり、ただし、 X^{n3} 及び X^{n4} の両方がHになることはない。 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（ただし、 $-CH_2-$ を有するものを除く）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。

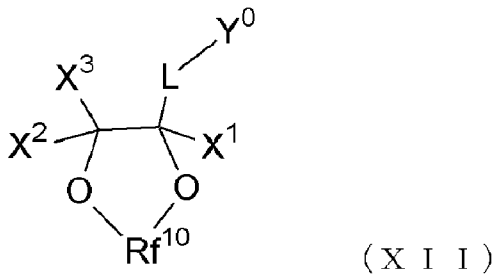
[0040] 含フッ素界面活性剤としては、上述したアニオン性含フッ素界面活性剤のなかでも、一般式(Ⅰ)で表されるパーフルオロカルボン酸(Ⅰ)、一般式(ⅠⅠ)で表される ω -Hパーフルオロカルボン酸(ⅠⅠ)、一般式(ⅠⅠⅠ)で表されるパーフルオロエーテルカルボン酸(ⅠⅠⅠ)、一般式(ⅠⅤ)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(ⅠⅤ)、一般式(Ⅴ)で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(Ⅴ)、一般式(ⅤⅠ)で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸(ⅤⅠ)、一般式(ⅤⅠⅠ)で表される ω -Hパーフルオロスルホン酸(ⅤⅠⅠ)、一般式(ⅤⅠⅠⅠ)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(ⅤⅠⅠⅠ)、一般式(X)： $Rf^7-O-Rf^8-O-CF_2-COOM$

(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（ただし、 $-CH_2-$ を有するものを除く）であり、 Rf^8 は、炭素数1～6の直鎖

状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基（ただし、 $-\text{CH}_2-$ を有するものを除く）であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるフルオロカルボン酸（X）、一般式（X I）： $\text{Rf}^9-\text{O}-\text{CY}^1\text{FCF}_2-\text{SO}_3\text{M}$

（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枝鎖状であって、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（ただし、 $-\text{CH}_2-$ を有するものを除く）であり、 Y^1 は、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。）で表されるアルコキシフルオロスルホン酸（X I）、一般式（X I I）：

[化4]



（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（ただし、 $-\text{CH}_2-$ を有するものを除く）であり、ただし、 X^2 及び X^3 の両方がHになることはなく、 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。）

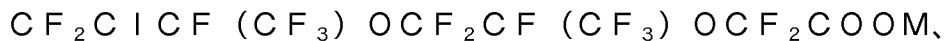
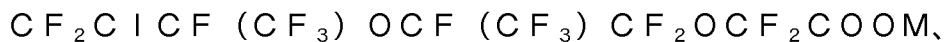
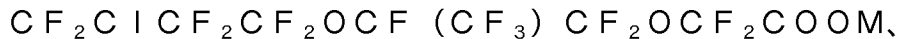
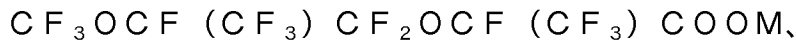
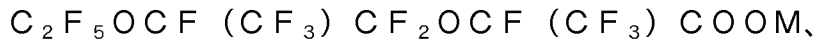
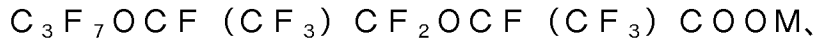
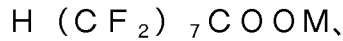
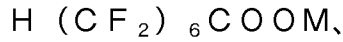
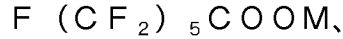
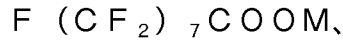
で表される化合物（X I I）、および、一般式（X I I I）： $\text{Rf}^{11}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{n_9}(\text{CF}_2\text{O})_{n_{10}}\text{CF}_2\text{COOM}$

（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（ただし、 $-\text{CH}_2-$ を有するものを除く）であり、 n_9 は、0～3の整数であり、 n_{10} は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表される化合物（X I I I）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。これらの含フッ素界面活性剤を用いることにより、水性媒体の存在下

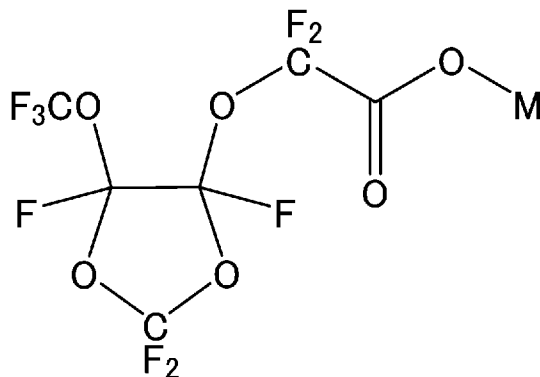
でのフルオロモノマーの重合を円滑に進めることができる。

[0041] 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。



[化5]



(各式中、Mは、H、金属原子、NR₄⁺、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。)

[0042] 含フッ素界面活性剤の添加量としては、水性媒体に対して、好ましくは1

0質量ppm～10質量%であり、より好ましくは100質量ppm以上であり、さらに好ましくは300質量ppm以上であり、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0043] (重合開始剤)

フルオロモノマーの重合に用いる重合開始剤としては、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。

[0044] 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。

[0045] 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ジカーボネート類、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 -クロロド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 -ヒ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。

[0046] 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、過ホウ素酸、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*-ブチルヒ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。

[0047] たとえば、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。

[0048] 上記レドックス開始剤としては、たとえば、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。たとえば、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。

[0049] 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。

[0050] フルオロモノマーの重合の際に、分解剤を添加することで、重合中のラジカル濃度を調整することができる。分解剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸、銅塩、鉄塩等が挙げられる。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。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。分解剤の添加量は、重合開始剤（レドックス開始剤）として組み合わされる酸化剤の量に対して、25～300質量%の範囲で添加する。分解剤の添加量としては、好ましくは25～150質量%、更に好ましくは50～100質量%である。また、重合反応に消費される全フルオロモノマーの5質量%が重合された後に、分解剤を添加することが好ましく、10質量%が重合された後に添加することがより好ましい。分解剤の添加量は、使用される水性媒体の質量の0.1～20質量ppmに相当する量が好ましく、3～10質量ppmに相当する量がより好ましい。

[0051] （水性媒体）

フルオロモノマーの重合に用いる水性媒体は、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、たとえば、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。

[0052] 水性媒体としては、フルオロモノマーの重合を円滑に進めることができ、水性分散液を調製した後の熱処理による含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率の低下も抑制できることから、水のみを含有する水性媒体、または、水およびフッ素非含有有機溶媒のみを含有する水性媒体が好ましく、水のみを含有する水性媒体がより好ましい。

[0053] 水性媒体中の水の含有量は、フルオロモノマーの重合を円滑に進めることができ、水性分散液を調製した後の熱処理による含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率の低下も抑制できることから、水性媒体の質量に対して、好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上であり、さらに好ましくは99.0%以上であり、尚さらに好ましくは99.5%以上であり、特に好ましくは99.9%以上であり、100%であってよい。

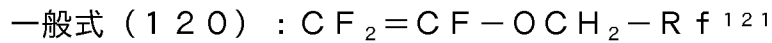
[0054] (フルオロモノマー)

重合に用いるフルオロモノマーは、少なくとも1つのフッ素原子および少なくとも1つの二重結合を有する。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、ビニリデンフルオライド [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種が好ましい。

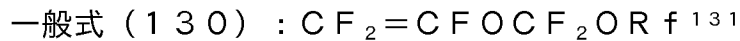
[0055] 上記フルオロアルキルビニルエーテル [FAVE] としては、たとえば、



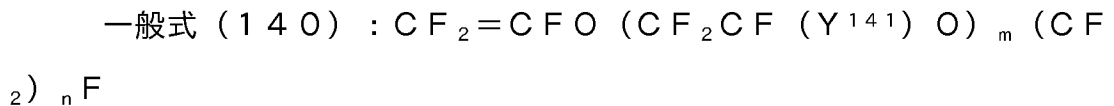
(式中、 R^{f111} は、パーフルオロ有機基を表す。) で表されるフルオロモノマー、



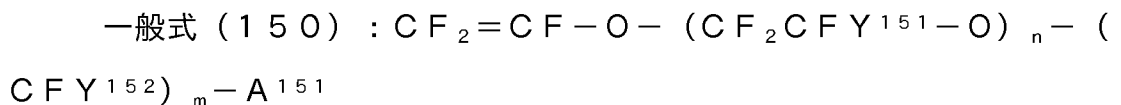
(式中、 R^{f121} は、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基) で表されるフルオロモノマー、



(式中、 R^{f131} 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の環状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、



(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、



(式中、 Y^{151} は、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 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 $-\text{SO}_2\text{F}$ 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もよい。 Y^{152} は、フッ素原子、塩素原子又は $-\text{SO}_2\text{F}$ 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もよい。 A^{151} は、 $-\text{SO}_2\text{X}^{\text{151}}$ 、 $-\text{COZ}^{\text{151}}$ 又は $-\text{POZ}^{\text{152}}\text{Z}^{\text{153}}$ を表す。 X^{151} は、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $-\text{OR}^{\text{151}}$ 又は $-\text{NR}^{\text{152}}\text{R}^{\text{153}}$ を表す。 Z^{151} 、 Z^{152} 及び Z^{153} は、同一又は異なって、 $-\text{NR}^{\text{154}}\text{R}^{\text{155}}$ 又は $-\text{OR}^{\text{156}}$ 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

原子を含んでもよいアルキル基、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種が好ましい。

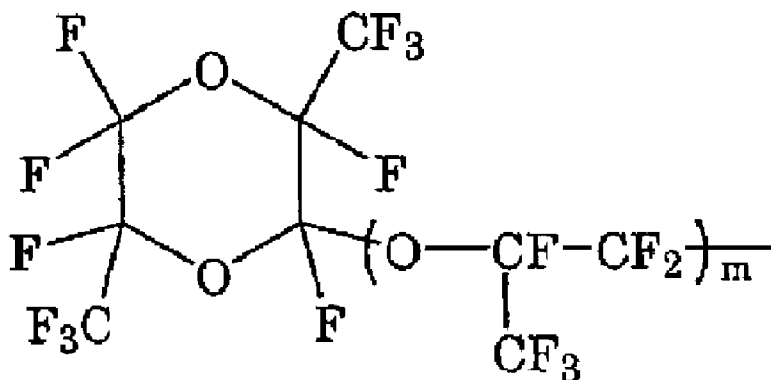
[0056] 本開示において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0057] 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。

[0058] 一般式(110)におけるパーフルオロ有機基としては、たとえば、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:

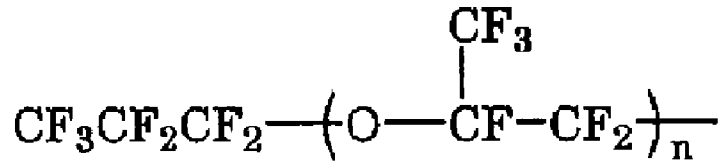
[0059] [化6]



[0060] (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^{111} が下記式:

[0061]

[化7]



[0062] (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。

[0063] 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、



(式中、R^{f161}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。R^{f161}は、炭素数が1～5のパーフルオロアルキル基が好ましい。

[0064] 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種が好ましい。

[0065] 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)およびパーフルオロ(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。

[0066] 一般式(130)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ および $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

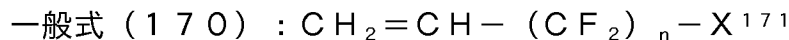
[0067] 一般式(140)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0068] 一般式(150)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOC}$

$F_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_2CF_2SO_2F)OCF_2CF_2SO_2F$ および $CF_2=CFOCF_2CF(SO_2F)_2$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

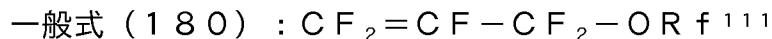
[0069] 一般式(100)で表されるフルオロモノマーとしては、 Rf^{101} が直鎖のフルオロアルキル基であるフルオロモノマーが好ましく、 Rf^{101} が直鎖のパーフルオロアルキル基であるフルオロモノマーがより好ましい。 Rf^{101} の炭素数は1~6であることが好ましい。一般式(100)で表されるフルオロモノマーとしては、 $CH_2=CF CF_3$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_3$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 CF_3$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 CF_2 H$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 CF_2 CF_3$ 、 $CHF=CHCF_3$ (E体)、 $CHF=CHCF_3$ (Z体)などが挙げられ、なかでも、 $CH_2=CF CF_3$ 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。

[0070] フルオロアルキルエチレンとしては、



(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、 $CH_2=CH-C_4F_9$ および $CH_2=CH-C_6F_{13}$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0071] 上記フルオロアルキルアリルエーテルとしては、たとえば、



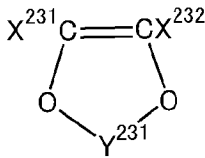
(式中、 Rf^{111} は、パーフルオロ有機基を表す。)で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

[0072] 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、 $CF_2=CF-CF_2-O-CF_3$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$ および $CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$ からなる群より選択される

少なくとも1種が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ および $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 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、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ がさらに好ましい。

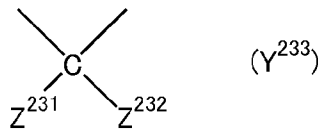
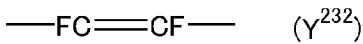
[0073] 上記フッ素化ビニルヘテロ環状体としては、一般式(230)：

[化8]



(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。)

[0074] [化9]

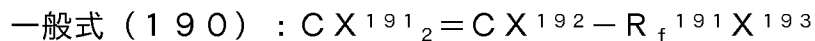


(式中、 Z^{231} 及び Z^{232} は、独立に、F又は炭素数1～3のフッ素化アルキル基である。) で表されるフッ素化ビニルヘテロ環状体が挙げられる。

[0075] 架橋部位を与えるモノマーとしては、

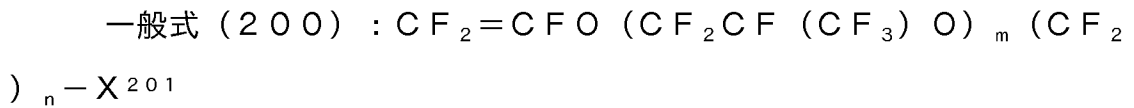


(式中、 X^{181} 及び X^{182} は、独立に、水素原子、フッ素原子又は CH_3 、 R_f^{181} は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロ(ポリ)オキシアルキレン基又はパーフルオロ(ポリ)オキシアルキレン基、 R^{181} は、水素原子又は CH_3 、 X^{183} は、ヨウ素原子又は臭素原子である。) で表されるフルオロモノマー、



(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

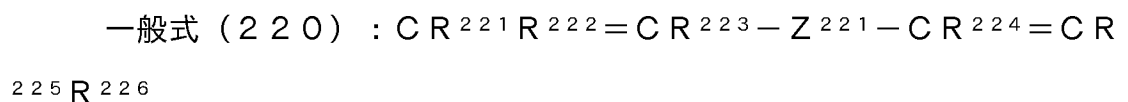
キシアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基、 X^{193} は、ヨウ素原子又は臭素原子である。)で表されるフルオロモノマー、



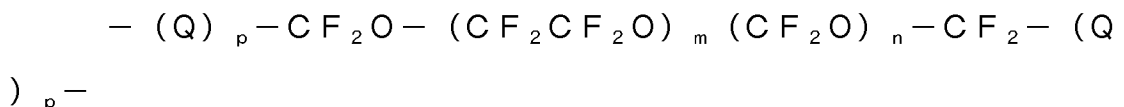
(式中、 m は0~5の整数、 n は1~3の整数、 X^{201} は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は、 $-\text{CH}_2\text{I}$ である。)で表されるフルオロモノマー、及び、



(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 $-\text{CH}_2\text{OH}$ である。)で表されるフルオロモノマー、及び、



(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、



(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種が好ましい。

[0076] 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^{18}

¹は、水素原子であることが好ましい。X²⁰¹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、-CH₂Iであることが好ましい。X²¹¹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、-CH₂OHであることが好ましい。

[0077] 架橋部位を与えるモノマーとしては、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOH、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂I、CF₂=CFOCF₂CF₂CH₂I、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CN、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOH、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂OH、CH₂=CHCF₂CF₂I、CH₂=CH(CF₂)₂CH=CH₂、CH₂=CH(CF₂)₆CH=CH₂およびCF₂=CFO(CF₂)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、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CNおよびCF₂=CFOCF₂CF₂CH₂I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。

[0078] 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、たとえば、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類；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等が挙げられる。

[0079] 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、たとえば、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モノマー；グリシジルビニルエーテル、グリシジリアル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モノマー等が挙げられ

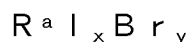
る。

[0080] 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。

[0081] (連鎖移動剤)

本開示の製造方法において、さらに、連鎖移動剤の存在下に、フルオロモノマーを重合することができる。連鎖移動剤を用いることによって、重合速度、分子量を調整することができる。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。

[0082] 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：



(式中、 x および y はそれぞれ0~2の整数であり、かつ $1 \leq x + y \leq 2$ 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。

[0083] 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 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFCIBr_2$ 、 $BrCF_2CFCIBr$ 、 $CFBrCICFCIBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、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。

[0084] 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。

[0085] 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。連鎖移動剤の使用量は、水性分散液を調製した後の熱処理による含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率をできる限り低下させないように、フルオロモノマーの重合中に全て消費し尽くされ、フルオロポリマーを含有する水性分散液に残留しない量であることが好ましい。したがって、連鎖移動剤の使用量は、供給されるフルオロモノマー全量に対して、より好ましくは10,000質量ppm以下であり、さらに好ましくは5,000質量ppm以下であり、尚さらに好ましくは1,000質量ppm以下であり、特に好ましくは500質量ppm以下であり、最も好ましくは200質量ppm以下である。

[0086] 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。

[0087] (その他の添加剤)

フルオロモノマーの重合において、緩衝剤、pH調整剤、安定化助剤、分散安定剤などの添加剤を用いることができる。また、フルオロモノマーの重合において、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。また、フルオロモノマーの重合において、フッ素非含有アニオン性界面活性剤、フッ素非含有非イオン性界面活性剤、フッ素非含有カチオン性界面活性剤などを用いてもよい。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] (重合条件)

フルオロモノマーの重合は、通常の高圧および温度で行うことができる。通常、重合温度は、5～120℃であり、重合圧力は、0.05～10MPaである。重合温度、重合圧力は、モノマーの種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度などによって適宜決定される。

[0091] (水性分散液)

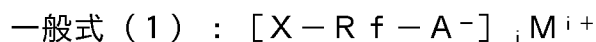
フルオロモノマーの重合により、フルオロポリマーを含有する水性分散液が得られる。重合上りの水性分散液中のフルオロポリマーの含有量は、通常

、水性分散液に対して、8～50質量%である。

[0092] フルオロモノマーを重合することにより得られる水性分散液には、フルオロポリマー以外に、フルオロモノマーを重合する際に用いた含フッ素界面活性剤が含まれることが通常である。また、フルオロモノマーを重合することにより得られる水性分散液には、フルオロポリマー以外に、フルオロモノマーの重合により生じた含フッ素化合物が含まれることがある。本開示において、含フッ素化合物は、フルオロモノマーの重合の際に添加されていない化合物であり、たとえば、含フッ素界面活性剤と近似する構造を有するが、炭素数が異なる化合物などが含まれる。

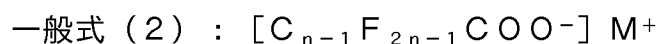
[0093] 水性分散液中の含フッ素化合物として、典型的な化合物は、分子量1000g/mol以下の水溶性含フッ素化合物である。本開示の製造方法によれば、フルオロモノマーの重合により得られる水性分散液中の分子量1000g/mol以下の水溶性含フッ素化合物の含有量が低減されたフルオロポリマー組成物を製造することができる。含フッ素化合物の分子量は、たとえば、800g/mol以下であってもよい。

[0094] 水性分散液の一実施形態においては、水溶性含フッ素化合物として、下記の一般式(1)で表される化合物を含有する。



(式中、Xは、H、Cl、Br、FまたはI、Rfは、直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、または、少なくとも1個の酸素原子により中断された直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、A⁻は酸基、Mⁱ⁺は価数iを有するカチオン、iは1～3の整数を表す)

[0095] 水性分散液の一実施形態においては、水溶性含フッ素化合物として、下記の一般式(2)で表される化合物を含有する。

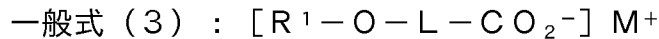


(式中、nは9～12の整数、M⁺はカチオンを表す。)

[0096] 一般式(2)で表される化合物(パーフルオロアルカン酸)は、パーフル

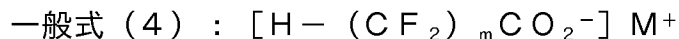
オロアルキルビニルエーテルなどを変性モノマーとして用いた場合に、重合中に形成されることが知られている（国際公開第2019/161153号参照）。

[0097] 水性分散液の一実施形態においては、水溶性含フッ素化合物として、下記の一般式（3）で表される化合物を含有する。



（式中、R¹は、直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、または、少なくとも1個の酸素原子により中断された直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、Lは、直鎖若しくは分枝鎖の非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化アルキレン基、M⁺はカチオンを表す。）

[0098] 水性分散液の一実施形態においては、水溶性含フッ素化合物として、一般式（4）で示される化合物を含有する



（式中、mは3～19の整数、M⁺はカチオンを表す。）

[0099] （フルオロポリマー）

フルオロモノマーの重合により、フッ素樹脂、フッ素ゴムなどのフルオロポリマーが得られる。

[0100] フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕、TFE／FAVE共重合体〔PFA〕、TFE／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、TFE／HFPE共重合体〔FEP〕、エチレン〔Et〕／TFE共重合体〔ETFE〕、Et／TFE／HFPE共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕、CTFE／TFE共重合体、Et／CTFE共重合体、ポリフッ化ビニル〔PVF〕、ポリビニリデンフルオライド〔PVDf〕、VdF／TFE共重合体、フルオロモノマー／ビニルエステル共重合体、一般式（150）で表されるフルオロモノマーの重合体などが挙げられる。

[0101] フッ素樹脂としては、なかでも、本開示の製造方法が奏する効果が大きく

発揮されることから、PTFE、PFAおよびFEPからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0102] PTFEとしては、ホモPTFEであっても、変性PTFEであってもよい。変性PTFEは、TFE単位とTFEと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含む。また、PTFEは、非溶融加工性およびフィブリル化性を有する高分子量PTFEであってもよいし、溶融加工性を有し、フィブリル化性を有しない低分子量PTFEであってもよい。

[0103] 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、たとえば、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；CTFE等のクロロフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、VdF等の水素含有フルオロオレフィン；フルオロアルキルビニルエーテル [FAVE]；フルオロアルキルアリルエーテル；パーフルオロアルキルエチレン；エチレン；ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテルなどが挙げられる。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。

[0104] 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。

[0105] 部分フッ素化ゴムとしては、VdF系フッ素ゴム、TFE／プロピレン（Pr）系フッ素ゴム、TFE／プロピレン／VdF系フッ素ゴム、エチレン／HFP系フッ素ゴム、エチレン／HFP／VdF系フッ素ゴム、エチレン／HFP／TFE系フッ素ゴム、エチレン／HFP／FAVE系ゴムなどが挙げられる。なかでも、VdF系フッ素ゴムおよびTFE／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種が好ましい。

[0106] VdF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／ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 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／ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系ゴムが好ましい。

- [0107] パーフルオロゴムとしては、TFEを含むパーフルオロゴム、たとえば、TFE／一般式(110)、(130)または(140)で表されるフルオロモノマー共重合体、および、TFE／一般式(110)、(130)または(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。
- [0108] 水性分散液の一実施形態においては、フルオロポリマーとして、フルオロアルキルビニルエーテル単位を含有するフルオロポリマーを含有する。
- [0109] フルオロアルキルビニルエーテル単位を含有するフルオロポリマーを含有する水性分散液は、フルオロモノマーとして、フルオロアルキルビニルエーテルを重合することにより、調製することができる。フルオロアルキルビニルエーテルをフルオロモノマーとして用いた場合、一般式(2)で表される化合物(パーフルオロアルカン酸)が、フルオロモノマーの重合中に生じる可能性がある。フルオロアルキルビニルエーテル単位を含有するフルオロポリマーを含有する水性分散液は、水溶性含フッ素化合物として、一般式(2)で表される化合物を含有してもよい。
- [0110] フルオロポリマー中のフルオロアルキルビニルエーテル単位の含有量としては、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましくは0.000001～30モル%であり、より好ましくは0.000001モル%以上であり、さらに好ましくは0.00001モル%以上であり、好ましくは25モル%以下であり、さらに好ましくは20モル%以下であり、特に好ましくは8モル%以下である。
- [0111] このような重合単位を含有するフルオロポリマーとしては、フルオロアルキルビニルエーテル〔FAVE〕により変性されたPTFE、

TFE／FAVE共重合体〔PFA〕などのフッ素樹脂；
エチレン／HFPE／FAVE系ゴム、VdF／PMVE系ゴム、VdF／PMVE／TFE系ゴム、VdF／PMVE／TFE／HFPE系ゴムなどの部分フッ素化ゴム；
パーフルオロゴム；
などが挙げられる。

[0112] 水性分散液の一実施形態においては、フルオロポリマーとして、低分子量PTFEを含有する。

[0113] 低分子量PTFEは、一般的に、低分子量PTFEを製造するための重合条件を採用した重合により製造するか、あるいは、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）で低分子量化することにより製造できる。本開示の製造方法においては、低分子量PTFEを製造するための重合条件を採用した重合により、低分子量PTFEを含有する水性分散液を調製できる。

[0114] 本開示において、高分子量PTFEとは、非溶融加工性およ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。

[0115] 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。

[0116] 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「ペースト押し」で判断できる。通常、ペースト押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、たとえば伸びが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。

[0117] 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

抛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。

[0118] 低分子量PTFEは、380℃における溶融粘度が $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5$ Pa·sである。本開示において、「低分子量」とは、溶融粘度が上記の範囲内にあることを意味する。

[0119] (フルオロモノマーの除去または水性分散液の回収)

水性分散液を調製した後、反応器内に残留するフルオロモノマーを、反応器内から除去する。あるいは、水性分散液を調製した後、前記反応器内の前記水性分散液を回収して前記反応器とは異なる容器に収容する。反応器内のフルオロモノマーを除去する方法を用いると、重合で用いた同一の反応器内でその後の工程を行うことができ、フルオロポリマー組成物の生産性が向上することから好ましい。

[0120] 水性分散液を調製した後、反応器の内容物の攪拌を停止してから、フルオロモノマーの除去または水性分散液の回収を行うと、その後の操作が容易になったり、フルオロモノマーの重合を円滑に停止できたりすることから好ましい。

[0121] 反応器内からフルオロモノマーを除去する方法は特に限定されない。水性分散液を調製した後、所望により反応器の内容物の攪拌を停止し、反応器内の圧力が常圧になるまで排気することにより、フルオロモノマーを反応器から除去してもよいし、反応器内の圧力を0.0MPa未満まで低下させることにより、フルオロモノマーを反応器から除去してもよいし、反応器内に不活性ガスを供給することにより、反応器内のフルオロモノマーを窒素ガスなどの不活性ガスにより置換してもよい。また、反応器内のフルオロモノマーの全量を反応させて、フルオロポリマーに変換することにより、結果としてフルオロモノマーを反応器から除去してもよい。反応器内に残留するフルオロモノマーの反応器内からの除去は、フルオロモノマーの重合反応を十分に停止させる程度に行うことができれば、僅かな量のフルオロモノマーが反

応器内に残留してもよい。除去したフルオロモノマーは、公知の手段により回収することができる。回収したフルオロモノマーを、フルオロポリマーを製造するために再利用してもよい。

[0122] 反応器内からフルオロモノマーを除去する方法として、水性分散液を調製した後、所望により反応器の内容物の攪拌を停止し、反応器内の圧力を0.0 MPa未満まで低下させ、次に反応器内に不活性ガスを供給する方法も好適である。反応器内の減圧と不活性ガスの供給とを複数回繰り返してもよい。

[0123] 常温を超える温度でフルオロモノマーの重合を行った場合は、反応器内からフルオロモノマーを除去する前に、または、反応器内からフルオロモノマーを除去した後に、反応器を冷却してもよい。排気や窒素置換などの手段によりフルオロモノマーを反応器内から除去する場合、特に液状の未反応のフルオロモノマーが反応器内に残留する可能性があるが、反応器を冷却することにより、未反応のフルオロモノマーの反応の進行を十分に抑制できる。

[0124] 反応器内の水性分散液を回収して、重合に用いた反応器とは異なる容器に収容する方法は特に限定されない。たとえば、水性分散液を調製した後、所望により反応器の内容物の攪拌を停止し、反応器を開放して、反応器内の水性分散液を他の容器に注いでもよいし、水性分散液を調製した後、所望により反応器の内容物の攪拌を停止し、反応器と他の容器とを接続する配管を介して水性分散液を反応器から他の容器に供給してもよい。

[0125] フルオロモノマーの重合反応を停止させるために、重合停止剤（ラジカル捕捉剤）を添加してもよい。

[0126] 重合停止剤としては、重合系内の遊離基に付加もしくは連鎖移動した後に再開能力を有しない化合物が用いられる。具体的には、一次ラジカルまたは成長ラジカルと容易に連鎖移動反応を起こし、その後単量体と反応しない安定ラジカルを生成するか、あるいは、一次ラジカルまたは成長ラジカルと容易に付加反応を起こして安定ラジカルを生成するような機能を有する化合物が用いられる。一般的に連鎖移動剤と呼ばれるものは、その活性は連鎖移

動定数と再開効率が特徴づけられるが連鎖移動剤の中でも再開効率がほとんど0%のものが重合停止剤と称される。重合停止剤としては、たとえば、芳香族ヒドロキシ化合物、芳香族アミン類、N，N-ジエチルヒドロキシルアミン、キノン化合物、テルペン、チオシアン酸塩、および、塩化第二銅 (CuCl_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。芳香族ヒドロキシ化合物としては、非置換フェノール、多価フェノール、サリチル酸、m-またはp-のサリチル酸、没食子酸、ナフトール等が挙げられる。上記非置換フェノールとしては、o-、m-またはp-のニトロフェノール、o-、m-またはp-のアミノフェノール、p-ニトロソフェノール等が挙げられる。多価フェノールとしては、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログルシン、ナフトレゾルシノール等が挙げられる。芳香族アミン類としては、o-、m-またはp-のフェニレンジアミン、ベンジジン等が挙げられる。上記キノン化合物としては、ハイドロキノン、o-、m-またはp-のベンゾキノン、1，4-ナフトキノン、アリザリン等が挙げられる。チオシアン酸塩としては、チオシアン酸アンモン (NH_4SCN)、チオシアン酸カリ (KSCN)、チオシアン酸ソーダ (NaSCN) 等が挙げられる。上記重合停止剤としては、なかでも、キノン化合物が好ましく、ハイドロキノンがより好ましい。

[0127] (ラジカル発生剤)

反応器内に残留するフルオロモノマーを、反応器内から除去した後、水性分散液に対して、ラジカル発生剤を添加する。ラジカル発生剤を添加する水性分散液は、反応器内に残る水性分散液であってもよいし、反応器から回収して別の容器に収容した水性分散液であってもよい。

[0128] ラジカル発生剤を添加する前に、水性分散液中のフルオロポリマーの含有量を調整してもよい。フルオロポリマーの含有量の調整は、濃縮、希釈などの公知の方法により行うことができる。

[0129] ラジカル発生剤を添加する直前の水性分散液中のフルオロポリマーの含有量は、含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率を損なうことな

く、高い生産性でフルオロポリマー組成物を製造できることから、水性分散液の質量に対して、好ましくは1質量%以上である。フルオロポリマーの含有量の下限は、好ましい順に、10質量%以上、15質量%以上、20質量%以上、25質量%以上、30質量%以上である。フルオロポリマーの含有量の上限は、好ましくは60質量%以下であり、より好ましくは55質量%以下であり、さらに好ましくは50質量%以下である。

[0130] 熱処理に供する水性分散液中のフルオロポリマーの含有量は、含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率を損なうことなく、高い生産性でフルオロポリマー組成物を製造できることから、水性分散液の質量に対して、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは5質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上である。フルオロポリマーの含有量の上限は、好ましくは60質量%以下であり、より好ましくは55質量%以下であり、さらに好ましくは50質量%以下である。熱処理に供する水性分散液は、ラジカル発生剤が添加された水性分散液（ラジカル発生剤を含有する水性分散液）である。

[0131] ラジカル発生剤を添加する直前の水性分散液中の含フッ素界面活性剤の含有量または熱処理に供する水性分散液中の含フッ素界面活性剤の含有量は、水性分散液中のフルオロポリマーの質量に対して、好ましくは500質量ppm以上であり、より好ましくは1000質量ppm以上であり、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0132] ラジカル発生剤を添加する直前の水性分散液中の含フッ素化合物の含有量または熱処理に供する水性分散液中の含フッ素化合物の含有量は、水性分散液中のフルオロポリマーの質量に対して、好ましくは500質量ppb以上であり、さらに好ましくは1000質量ppb以上であり、好ましくは1.0質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下であり、さらに好ましくは0.01質量%以下である。

[0133] ラジカル発生剤を添加する直前の水性分散液中の含フッ素界面活性剤と含

フッ素化合物との合計の含有量または熱処理に供する水性分散液中の含フッ素界面活性剤と含フッ素化合物との合計の含有量は、水性分散液中のフルオロポリマーに対して、好ましくは500質量ppm以上であり、より好ましくは1000質量ppm以上であり、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0134] ラジカル発生剤としては、熱処理の際の温度で分解して、ラジカルを発生させることができる化合物であれば特に限定されない。ラジカル発生剤としては、水性分散液中にラジカルを容易に拡散させることができることから、水溶性ラジカル発生剤が好ましい。

[0135] ラジカル発生剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、有機アゾ化合物、酸化剤と還元剤との組み合わせなどが挙げられ、無機過酸化物、有機過酸化物および酸化剤と還元剤との組み合わせからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0136] 無機過酸化物としては、水溶性無機過酸化物が好ましい。無機過酸化物としては、過酸化水素、過塩素酸塩、過ホウ酸塩、過リン酸塩、過炭酸塩、過硫酸塩などが挙げられ、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、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸カリウムからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、過硫酸アンモニウムがより好ましい。

[0137] 有機過酸化物としては、水溶性有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどのパーオキシジカーボネートが挙げられる。

[0138] ラジカル発生剤として、酸化剤と還元剤との組み合わせで用いることができる。酸化剤と還元剤とを組み合わせで用いることにより、酸化剤と還元剤とのレドックス反応によってラジカル発生剤からラジカルを発生させることができるので、熱処理の際の温度を低下させることができる。

[0139] 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などが挙げられる。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。酸化剤の分解速度を上げるため、銅塩、鉄塩を添加することも好ましい。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。

[0140] 酸化剤と還元剤との組み合わせとしては、たとえば、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／重亜硫酸塩などが挙げられ、過マンガン酸カリウム／シュウ酸が好ましい。酸化剤と還元剤との組み合わせを用いる場合は、酸化剤または還元剤のいずれかをあらかじめ水性分散液に添加し、ついでもう一方を連続的または断続的に加えてもよい。

[0141] ラジカル発生剤の添加量は、含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率を向上させる観点から、水性分散液中の含フッ素界面活性剤のモル数に対して、好ましくは0.0001モル倍以上であり、より好ましくは0.001モル倍以上であり、さらに好ましくは0.01モル倍以上であり、好ましくは1000モル倍以下であり、より好ましくは500モル倍以下であり、さらに好ましくは100モル倍以下である。

[0142] ラジカル発生剤の添加量が比較的多い場合には、熱処理により、水性分散液中のフルオロポリマーの一部または全部が析出することがある。したがって、熱処理により得られるフルオロポリマー組成物として、フルオロポリマーが水性媒体中に分散した水性分散液を得る場合には、ラジカル発生剤の添加量の上限を選択する必要がある。熱処理により得られるフルオロポリマー組成物として水性分散液を得る場合のラジカル発生剤の添加量は、含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率を損なうことなく、フルオロポリマーの析出を抑制できることから、水性分散液中の含フッ素界面活性剤のモル数に対して、好ましくは50モル倍以下であり、より好ましくは25モル倍以下であり、さらに好ましくは10モル倍以下である。

[0143] ラジカル発生剤の添加方法は、特に限定されない。ラジカル発生剤をその

まま水性分散液に添加してもよいし、ラジカル発生剤を含有する溶液を調製し、溶液を水性分散液に対して添加してもよい。また、水性分散液を攪拌しながらラジカル発生剤を添加してもよいし、ラジカル発生剤を添加した後、水性分散液を攪拌してもよい。

[0144] ラジカル発生剤を添加する水性分散液の温度は、特に限定されず、フルオロモノマーを重合した後の水性分散液の温度であってもよいし、フルオロモノマーを重合した後の水性分散液を冷却することにより到達した温度であってもよいし、熱処理の温度であってもよい。すなわち、ラジカル発生剤を水性分散液に対して添加した後、熱処理のために水性分散液を加熱してもよいし、熱処理のための温度まで水性分散液を加熱した後、ラジカル発生剤を水性分散液に対して添加してもよい。

[0145] (熱処理)

ラジカル発生剤を水性分散液に添加し、ラジカル発生剤を含有する水性分散液を調製した後、ラジカル発生剤を含有する水性分散液に対して熱処理をする。

[0146] 熱処理の温度は、ラジカル発生剤が分解してラジカルが発生する温度（分解温度）以上であれば特に限定されないが、好ましくは35℃以上であり、より好ましくは40℃以上であり、さらに好ましくは45℃以上であり、特に好ましくは50℃以上であり、好ましくは120℃以下であり、より好ましくは110℃以下であり、さらに好ましくは100℃以下であり、特に好ましくは90℃以下である。

[0147] 熱処理の温度が比較的高い場合には、熱処理により、水性分散液中のフルオロポリマーの一部または全部が析出することがある。したがって、熱処理により得られるフルオロポリマー組成物として、フルオロポリマーが水性媒体中に分散した水性分散液を得る場合には、熱処理の温度の上限を選択する必要がある。熱処理により得られるフルオロポリマー組成物として水性分散液を得る場合の熱処理の温度は、含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率を損なうことなく、フルオロポリマーの析出を抑制できることか

ら、熱処理の温度は、好ましくは95℃以下であり、より好ましくは90℃以下であり、さらに好ましくは85℃以下である。

[0148] 水性分散液の熱処理において、水性分散液を所望の温度以上に維持できるのであれば、必ずしも水性分散液を加熱する必要はない。たとえば、フルオロモノマーを重合する温度が十分に高く、得られる水性分散液の温度も十分に高い場合には、得られる水性分散液が冷却される前に水性分散液にラジカル発生剤を添加することにより、熱処理を開始することができる。一方で、含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率を損なうことなく、フルオロポリマーの析出を抑制して、フルオロポリマー組成物として水性分散液を製造する場合などにおいては、ラジカル発生剤の添加量および熱処理の温度の厳密な制御が必要となることから、反応器内からのフルオロモノマーの除去または反応器内の水性分散液の回収の前後で水性分散液を冷却し、冷却された水性分散液に対してラジカル発生剤を添加し、ラジカル発生剤を含有する水性分散液を調製し、該水性分散液を上記の温度範囲にまで加熱し、一定の期間その温度を維持することが好ましい。ラジカル発生剤を添加する直前の水性分散液の温度は、たとえば、30℃以下であってよい。

[0149] 水性分散液を加熱しながら熱処理を行う場合の加熱手段は特に限定されない。たとえば、水性分散液を収容した容器を恒温槽に設置して加熱してもよいし、ヒータを備える容器に水性分散液を収容し、ヒータにより水性分散液を加熱してもよい。

[0150] 熱処理の圧力は、特に限定されず、常圧であってよい。たとえば、熱処理の温度が比較的高く、水性分散液の沸騰を抑制する必要がある場合には、熱処理の圧力は、常圧を超える圧力であってよい。

[0151] 熱処理の時間は、発生したラジカルが水性分散液に含まれる成分に対して十分に作用する時間であれば特に限定されないが、好ましくは15分以上であり、より好ましくは30分以上であり、さらに好ましくは60分以上であり、好ましくは1200分以下であり、より好ましくは900分以下であり、さらに好ましくは600分以下である。

- [0152] 水性分散液を攪拌しながら熱処理を行ってもよい。ラジカルは、熱処理によりラジカル発生剤が分解することにより発生するが、ラジカル発生剤として酸化剤および還元剤の組み合わせを用いる場合には、ラジカル発生剤の熱分解によりラジカルが発生するとともに、レドックス反応によってもラジカルが発生する。
- [0153] (フルオロポリマー組成物)
- ラジカル発生剤を含有する水性分散液に対して熱処理をした後、フルオロポリマー組成物が得られる。熱処理後のフルオロポリマー組成物を冷却してもよい。
- [0154] フルオロポリマー組成物の形態は、特に限定されず、水性分散液（熱処理された水性分散液）、粉体、スラリー、ゲルなどであってよい。取り扱い性に優れる観点からは、水性分散液が好ましい。水性分散液においては、フルオロポリマー粒子が水性媒体中に分散していることが好ましい。フルオロポリマー組成物がいずれの形態であっても、本開示の製造方法により得られるフルオロポリマー組成物は、フルオロモノマーを重合する際に用いた含フッ素界面活性剤の含有量およびフルオロモノマーの重合により生じた含フッ素化合物の含有量が低減されており、フルオロポリマーの純度が極めて高い。
- [0155] フルオロポリマー組成物中の含フッ素界面活性剤の含有量は、フルオロポリマーの質量に対して、好ましくは500質量ppm未満であり、より好ましくは300質量ppm以下である。
- [0156] フルオロポリマー組成物中の含フッ素化合物の含有量は、フルオロポリマーの質量に対して、好ましくは500質量ppb未満である。
- [0157] フルオロポリマー組成物中の含フッ素界面活性剤と含フッ素化合物との合計の含有量としては、フルオロポリマーの質量に対して、好ましくは500質量ppm未満であり、より好ましくは300質量ppm以下である。
- [0158] 水性分散液中またはフルオロポリマー組成物中の含フッ素界面活性剤の含有量およびフルオロモノマーの重合により生じた含フッ素化合物の含有量は、液体クロマトグラフィー—質量分析法（LC/MS/MS）により測定す

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/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/MSスペクトルから、分子量情報を抽出し、候補となる含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物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および含フッ素化合物の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/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および含フッ素化合物のLC/MS/MSクロマトグラムのエリア面積を、含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の含有量に換算することができる。

[0159] (後処理)

熱処理をすることにより得られるフルオロポリマー組成物と、吸着剤とを接触させてもよい。この場合のフルオロポリマー組成物の形態は、水性分散液であることが好ましい。

[0160] 熱処理をすることにより得られるフルオロポリマー組成物が水性分散液である場合、公知の手段により、フルオロポリマー組成物を希釈または濃縮してもよい。

[0161] 濃縮方法としては、相分離濃縮法、電気濃縮法、電気泳動法、イオン交換体法、膜濃縮法などが挙げられる。上記相分離濃縮法、イオン交換体法及び膜濃縮法は、従来公知の処理条件で行うことができ、特に限定されないが、国際公開第2004/050719号、特表2002-532583号公報や特開昭55-120630号公報に記載の方法により行うことができる。

[0162] 熱処理後にフルオロポリマー組成物がスラリーまたは湿潤ポリマーとして回収される場合には、スラリーまたは湿潤ポリマーを乾燥させることにより

、フルオロポリマーの粉体、ガム (g u m) 、クラム (c r u m b) などを得ることができる。熱処理をすることにより得られるフルオロポリマー組成物が水性分散液である場合、フルオロポリマーを凝集させ、任意で凝集物を乾燥させることにより、粉体などを得ることができる。

[0163] フルオロポリマーを凝集させる方法は特に限定されない。たとえば、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を中性またはアルカリ性に調整した後、攪拌機付きの容器中でフルオロモノマーの重合中の攪拌よりも激しく攪拌して行う。メタノール、アセトンなどの水溶性有機化合物；硝酸カリウム、炭酸アンモニウムなどの無機塩；塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸などを、凝析剤として水性分散液に添加し、攪拌を行うことによって、フルオロポリマーを凝集させてもよい。フルオロポリマーを凝集させた後、凝集したフルオロポリマーを湿潤ポリマーとして回収することができる。

[0164] スラリーまたは湿潤ポリマーを乾燥させてもよい。

[0165] フルオロポリマーが溶融加工性フルオロポリマーである場合は、乾燥することにより得られるフルオロポリマー組成物の粉体を、溶融押出成形により、ペレットに成形してもよい。

[0166] 以上のようにして得られたフルオロポリマー組成物は、種々の用途に使用することができる。

[0167] フルオロポリマーとしてP T F Eを含有するフルオロポリマー組成物（粉体）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。

[0168] フルオロポリマーとしてP T F Eを含有するフルオロポリマー組成物（水性分散液）は、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、ガラスクロスを含浸加工等に適している。

[0169] フルオロポリマーとして P T F E を含有するフルオロポリマー組成物（水性分散液）から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、P T F E および有機溶剤を含むことができ、上記有機溶剤としては、エーテル系溶剤、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、たとえば、国際公開第 2 0 1 2 / 0 0 2 0 3 8 号に記載の方法により実施できる。

[0170] フルオロポリマーとして P T F E を含有するフルオロポリマー組成物は、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。

[0171] フルオロポリマーとして P T F E を含有するフルオロポリマー組成物は、電池用結着剤、防塵用途として使用することも好ましい。

[0172] フルオロポリマーとして P T F E を含有するフルオロポリマー組成物は、また、P T E F 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。フルオロポリマー組成物は、たとえば、特開平 1 1 - 4 9 9 1 2 号公報、米国特許第 5 8 0 4 6 5 4 号明細書、特開平 1 1 - 2 9 6 7 9 号公報、特開 2 0 0 3 - 2 9 8 0 号公報に記載された P T F E の原料として好適である。フルオロポリマー組成物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。

[0173] フルオロポリマーとして P T F E を含有するフルオロポリマー組成物（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。

- [0174] 上記溶融加工性フッ素樹脂としては、たとえば、FEP、PFA、TFE／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、ETFE、エチレン／TFE／HF P共重合体[EFE P]等が挙げられるが、中でもPFA、TFE／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、FEPが好ましい。
- [0175] 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、たとえば、FEP、PFA、TFE／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、ETFE、EFE P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、PTFEの粒子同士を十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。
- [0176] 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、各樹脂を十分に混合する点で、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。
- [0177] フルオロポリマーとしてPTFEを含有するフルオロポリマー組成物を、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PTFEをフィブリル化して発塵性物質の塵埃を抑制する方法、たとえば特許第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。フルオロポリマー組成物は、たとえば、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。
- [0178] 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。

[0179] フルオロポリマーとしてPTFEを含有するフルオロポリマー組成物（水性分散液）は、分散紡糸法（Dispersion Spinning method）によりPTFE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PTFE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PTFE粒子の焼結を行ってPTFE繊維を得る方法である。

[0180] フルオロポリマーとしてPTFEを含有するフルオロポリマー組成物（粉体）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。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 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。

[0184] 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。

[0185] 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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] フルオロポリマーとして低分子量PTFEを含有するフルオロポリマー組成物は、たとえば、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（たとえば、特開平10-147617号公報参照。）。

[0191] フルオロポリマーとしてFEPを含有するフルオロポリマー組成物は、たとえば、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。

[0192] フルオロポリマーとしてTFE/FAVE共重合体〔PFA〕またはTFE/フルオロアルキルアリルエーテル共重合体を含有するフルオロポリマー組成物は、たとえば、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、ナット、電線、耐熱電線などに好適に使用できる。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、コネクタなどに好適に使用できる。

[0193] また、フルオロポリマーとしてTFE/FAVE共重合体〔PFA〕またはTFE/フルオロアルキルアリルエーテル共重合体を含有するフルオロポリマー組成物（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フルオロポリマー組成物を施し、プライマー層と共にフルオロポリマー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。

- [0194] フルオロポリマーとしてフッ素ゴムを含有するフルオロポリマー組成物の形態は、好適にはガム (g u m) またはクラム (c r u m b) である。ガム (g u m)、クラム (c r u m b) などの形態のフルオロポリマー組成物に対して、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。
- [0195] 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。
- [0196] フッ素ゴム組成物を成形および架橋することによりフッ素ゴム成形体を得ることができる。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。
- [0197] 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が理解されるであろう。

実施例

- [0198] 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。
- [0199] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。
- [0200] <水性分散液の固形分濃度>
- 水性分散液 1 g 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 (1 g) 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。
- [0201] <溶融粘度>
- A S T M D 1238 に準拠し、フローテスター (島津製作所社製) 及び 2φ-8 L のダイを用い、予め 380℃ で 5 分間加熱しておいた 2 g の試料を 0.7 M P a の荷重にて上記温度に保って測定を行った。
- [0202] <標準比重 (S S G) >

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。

[0203] <変性モノマー単位の含有量 (PTFE)>

PTFE中のPPVE単位の含有量は、PTFE粉末をプレス成形することで薄膜ディスクを作成し、薄膜ディスクをFT-IR測定した赤外線吸光度から、 995 cm^{-1} における吸光度/ 935 cm^{-1} における吸光度の比に0.14を乗じて求めた。

[0204] <PPVE単位の含有量 (PFA)>

PFA中のPPVE単位の含有量は、 ^{19}F -NMR分析により求めた。

[0205] <ピーク温度>

300°C 以上の温度に加熱した履歴のないPTFEの粉末約 10 mg を精秤し、専用のアルミパンに収納して、TG/DTA（示差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°C から 600°C までの温度範囲を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 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。

[0206] <融点>

DSC（示差走査熱量計）を用いて測定を行った。試料 10 mg を秤量して、 140°C から 360°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 360°C で1分間保持した後、 140°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で降温し、 140°C で1分間保持した後、さらに再び 380°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した。2回目の昇温時に得られる融解曲線から融解ピーク温度（ T_m ）を融点とした。

[0207] <メルトフローレート (MFR)>

ASTM D1238-95に準拠した耐食性のシリンダー、ダイ、ピストンを備えたメルトインデクサー（東洋精機製）を使用し、 5 g の試料を $372 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持されたシリンダーに充填して5分間保持した後、 5 kg の荷重（ピストン及び重り）下でダイオリフィスを通して押し出し、この時の溶融物の押し出し速度（ $\text{g}/10\text{分}$ ）をMFRとして求めた。

[0208] <抽出液に含まれるパーフルオロヘキサン酸、パーフルオロウンデカン酸、パーフルオロエーテルカルボン酸Aの含有量測定>

1. パーフルオロヘキサン酸、パーフルオロウンデカン酸、パーフルオロエーテルカルボン酸Aの検量線

1 ng/mL ~ 100 ng/mL の濃度既知のパーフルオロヘキサン酸、パーフルオロウンデカン酸、パーフルオロエーテルカルボン酸A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。それぞれのサンプル濃度とピークの積分値から一次近似を用い、検量線を作成した。

[0209] 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 Shield RP18 1.7µm (2.1×50mm)
移動相	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
流量	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 0.4mL/min
カラム温度	40 °C
試料注入量	5 µL
MS部	
装置	TQ Detector
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring)
イオン化法	Electrospray ionization ネガティブモード

[0210] MRM測定パラメータ

[表2]

表2

化合物	プリカーサー	プロダクト
パーフルオロヘキサン酸	313	269
パーフルオロウンデカン酸	563	519
パーフルオロエーテルカルボン酸A	395	351

[0211] 2. 抽出液に含まれるパーフルオロヘキサン酸の含有量

液体クロマトグラフ質量分析計を用い、パーフルオロヘキサン酸を測定した。測定溶液中のパーフルオロヘキサン酸量が検量線内に収まるように、抽出液をメタノールで適宜希釈し、測定溶液を調製した。測定溶液についてMRM法を用いてパーフルオロヘキサン酸のピーク面積を求め、検量線よりパーフルオロヘキサン酸の含有量を求めた。

[0212] 3. 抽出液に含まれるパーフルオロウンデカン酸の含有量

液体クロマトグラフ質量分析計を用い、パーフルオロウンデカン酸を測定した。測定溶液中のパーフルオロウンデカン酸量が検量線内に収まるように、抽出液をメタノールで適宜希釈し、測定溶液を調製した。測定溶液についてMRM法を用いてパーフルオロウンデカン酸のピーク面積を求め、検量線よりパーフルオロウンデカン酸の含有量を求めた。

[0213] 4. 抽出液に含まれるパーフルオロエーテルカルボン酸Aの含有量

液体クロマトグラフ質量分析計を用い、パーフルオロエーテルカルボン酸Aを測定した。測定溶液中のパーフルオロエーテルカルボン酸A量が検量線内に収まるように、抽出液をメタノールで適宜希釈し、測定溶液を調製した。測定溶液についてMRM法を用いてパーフルオロエーテルカルボン酸Aのピーク面積を求め、検量線よりパーフルオロエーテルカルボン酸Aの含有量を求めた。

[0214] 製造例1

パーフルオロヘキサン酸アンモニウムの仕込み量を、1.7gから2.0gに変更した以外は、国際公開第2009/020187号の実施例7に記

載された方法と同様にして、P T F E水性分散液 1 を得た。

[0215] P T F E水性分散液 1 を反応器より大気中に取り出して冷却し、P T F E水性分散液 2 を得た。得られたP T F E水性分散液 2 の各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

[0216] 得られたP T F E水性分散液 2 に硝酸を加え、激しい機械的せん断力を与えることで凝析させ、得られた湿潤状態の粉末を乾燥させることにより、P T F Eの粉末を得た。得られたP T F E粉末の各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。このことより、得られたP T F E粉末は低分子量P T F Eであることが分かる。

[0217] [表3]

表 3

		製造例 1
固形分濃度	質量%	20.4
熔融粘度	Pa·s	1.6×10^4
ピーク温度	℃	329

[0218] 合成例 1

1 L オートクレーブを窒素にて置換した後、脱水したテトラメチル尿素 16.5 g およびジエチレングルコールジメチルエーテル 220 g を仕込み、冷却した。フッ化カルボニル 38.5 g を仕込み、次いでヘキサフルオロプロピレンオキサイド 100 g を導入して攪拌した。その後、フッ化カルボニル 38.5 g 及びヘキサフルオロプロピレンオキサイド 100 g を追加で仕込んだ。その後、さらにフッ化カルボニル及びヘキサフルオロプロピレンオキサイドを同量の仕込みを行った。反応終了後、反応混合液を取り出して、分液して下相の反応生成物を得た。

[0219] 6 L オートクレーブにテトラグライム 1000 ml、C s F (75 g) を入れ、オートクレーブ内を窒素で置換した。その後、オートクレーブを冷却し、上記で得られた反応生成物を 2100 g 仕込み、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドをオートクレーブに導入して反応を開始した。最終的に、ヘ

キサフルオロプロピレンオキサイドを1510g仕込んだ。その後、内容物を抜き出し、分液ロートにより上相と下相を分離した。上相は1320g、下相は3290gであった。下相を精留した。

[0220] 次に、下相を精留して得られた物1000gに純水1000gを加えて加水分解を行った。その後、分液ロートで分液して有機相（下相）を回収した。回収した有機相（下相）を、硫酸水を用いて洗浄した。洗浄した有機相を単蒸留して蒸留物を得た。さらに、28質量%アンモニア水溶液76gと純水600gを混合した水溶液に、500gの上記で得られた蒸留物を滴下した。滴下終了後、28質量%アンモニア水溶液を加えてpHが7になるように調整した。これを凍結乾燥することで白色固体A（パーフルオロエーテルカルボン酸A）を得た。

[0221] 製造例2

内容量6Lの攪拌機付きSUS製反応器に、3580gの脱イオン水及び7.56gの合成例1で得られた白色固体Aを入れた。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でパージして反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。反応器中に0.5gのエタン及び71gのパーフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE）を加えた後、2.4MPaGの圧力となるまでTFEを加えた。20gの脱イオン水に溶解した306mgの過硫酸アンモニウム（APS）開始剤を反応器に注入した。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。反応器にTFEを加えて、圧力を2.4MPaG一定となるように保った。重合開始後、108mgの過硫酸アンモニウムおよび84gのPPVEを連続的に加えた。反応で消費したTFEが約1600gに達した時点でTFEの供給を止め、攪拌を停止して反応を終了した。その後、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、PFA水性分散液3を得た。

[0222] PFA水性分散液3を反応器より大気中に取り出して冷却し、PFA水性分散液4を得た。得られたPFA水性分散液4の各種物性を測定した。結果を表4に示す。

[0223] 得られたPFA水性分散液4を攪拌、凝析して乾燥した。得られたPFA粉末の各種物性を測定した。結果を表4に示す。

[0224] [表4]

表4

		製造例 2
固形分濃度	質量%	30.5
PPVE含有量	質量%	6.5
MFR	g/10min	2.1
融点	℃	295

[0225] 製造例 3

内容量6Lの攪拌機付きSUS製反応器に、3580gの脱イオン水、160gのパラフィンワックス、含フッ素界面活性剤として、4.7gの合成例1で得られた白色固体Aを入れた。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でパージして反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。反応器中に6.5gのPPVEをTFEで圧入した。開始剤として20gの脱イオン水に溶解した50mgのAPSを反応器に注入し、圧力を1.5MPaGとした。圧力1.5MPaG一定となるようにTFEを加えた。反応で消費したTFEが1543gに達した時点でTFEの供給を止め、攪拌を停止して反応を終了した。その後、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、PTFE水性分散液5を得た。

[0226] PTFE水性分散液5を反応器より大気中に取り出して冷却し、パラフィンワックスを取り除いて、PTFE水性分散液6を得た。得られたPTFE水性分散液6の各種物性を測定した。結果を表5に示す。

[0227] 得られたPTFE水性分散液6を凝固させ、凝固した湿潤粉末を乾燥した。得られたPTFE粉末の各種物性を測定した。結果を表5に示す。

[0228]

[表5]

表5

		製造例 3
固形分濃度	質量%	30.0
SSG	-	2.163
PPVE含有量	質量%	0.28

[0229] 比較例 1

14. 7gの製造例1で得られたPTFE水性分散液2と7.3gの脱イオン水とを内容積100mlのスクリー管に入れ、10mlのメタノールを加えて、凝集するまでよく振とうして、更に4000rpmで1時間遠心分離を行ない、ポリマーを分離させた。

[0230] 得られた抽出液を分析した。測定結果を表6に示す。

[0231] 実施例 1

14. 7gの製造例1で得られたPTFE水性分散液2と7.3gの無機過酸化物として、0.13質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液とを内容積100mlのスクリー管に入れ、内温80℃、3時間保持した。熱処理後に、冷却して、10mlのメタノールを加えた。その後の操作は、比較例1と同様にして、抽出液を得た。測定結果を表6に示す。

[0232] 実施例 2

0.13質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液の代わりに、1.3質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液を使用した以外は、実施例1と同様な操作を行なった。測定結果を表6に示す。

[0233] [表6]

表6

		比較例 1	実施例 1	実施例 2
パーフルオロヘキサン酸	ppm/polymer	2.4×10^3	1.3×10^3	7.1×10^1

[0234] 比較例 2

10gの製造例2で得られたPFA水性分散液4と11gの脱イオン水と

を内容積100mlのスクリー管に入れ、比較例1と同様な操作を行なった。得られた抽出液を分析した。測定結果を表7に示す。

[0235] 実施例3

10gの製造例2で得られたPFA水性分散液4と11gの0.11質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液とを内容積100mlのスクリー管に入れ、内温80℃、3時間保持した。熱処理後に、冷却して、10mlのメタノールを加えた。その後の操作は、比較例1と同様にして、抽出液を得た。測定結果を表7に示す。

[0236] 実施例4

0.11質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液の代わりに、1.1質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液を使用した以外は、実施例3と同様な操作を行なった。測定結果を表7に示す。

[0237] [表7]

表7

		比較例2	実施例3	実施例4
パーフルオウンデカン酸	ppb/polymer	1.3×10^3	2.9×10^2	3.1
パーフルオエーテルカルボン酸A	ppm/polymer	1.4×10^3	5.4×10^2	

[0238] 比較例3

10.2gの製造例3で得られたPTFE水性分散液6と2.7gの脱イオン水とを内容積100mlのスクリー管に入れ、比較例1と同様な操作を行なった。得られた抽出液を分析した。測定結果を表8に示す。

[0239] 実施例5

10.2gの製造例3で得られたPTFE水性分散液6と2.7gの0.11質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液とを内容積100mlのスクリー管に入れ、内温80℃、3時間保持した。熱処理後に、冷却して、10mlのメタノールを加えた。その後の操作は、比較例1と同様にして、抽出液を得た。測定結果を表8に示す。

[0240] 実施例6

0.1質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液の代わりに、1.1質量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液を使用した以外は、実施例5と同様な操作を行なった。測定結果を表8に示す。

[0241] [表8]

表8

		比較例3	実施例5	実施例6
パーフルオロエーテルカルボン酸A	ppm/polymer	6.1×10^2	1.4×10^2	0.8

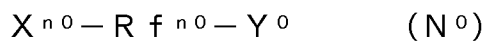
請求の範囲

- [請求項1] フルオロポリマーを含有するフルオロポリマー組成物を製造するフルオロポリマー組成物の製造方法であって、
- 反応器内で、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、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含有する水性分散液を調製し、
- 前記水性分散液を調製した後、前記反応器内に残留する前記フルオロモノマーを前記反応器内から除去するか、または、前記反応器内の前記水性分散液を回収して前記反応器とは異なる容器に収容するかのいずれかを実施し、
- 前記水性分散液にラジカル発生剤を添加し、
- 前記ラジカル発生剤を含有する前記水性分散液に対して熱処理をする
- ことによって、フルオロポリマー組成物を得る製造方法。
- [請求項2] 前記熱処理の温度が、前記ラジカル発生剤の分解温度以上である請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記ラジカル発生剤が、水溶性ラジカル発生剤である請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記ラジカル発生剤が、無機過酸化物である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記熱処理に供する前記水性分散液中の前記フルオロポリマーの含有量が、1質量%以上である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 前記フルオロポリマー組成物が、水性分散液または粉体である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 前記熱処理をすることによって、前記フルオロポリマー組成物として、水性分散液を得た後、前記水性分散液を冷却する請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 前記熱処理をすることによって、前記フルオロポリマー組成物として、水性分散液を得た後、前記水性分散液を濃縮する請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 前記熱処理をすることによって、前記フルオロポリマー組成物として、水性分散液を得た後、前記水性分散液中の前記フルオロポリマーを凝集させ、任意で凝集物を乾燥させる請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

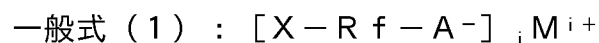
[請求項10] 前記含フッ素界面活性剤が、下記一般式 (N⁰) :



(式中、X^{n⁰}は、H、C I又は及びFである。R f^{n⁰}は、炭素数3～20で、鎖状、分枝鎖状または環状で、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C Iにより置換されていてもよい。Y⁰はアニオン性基である。) で表されるアニオン性含フッ素界面活性剤である請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

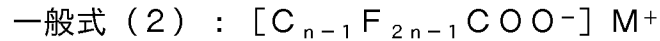
[請求項11] 前記フルオロモノマーを重合することにより得られる前記水性分散液が、分子量1000g/mol以下の水溶性含フッ素化合物を含有しており、前記熱処理をすることによって、前記水溶性含フッ素化合物の含有量が低減された前記フルオロポリマー組成物を得る請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。

[請求項12] 前記水溶性含フッ素化合物が、一般式(1)で表される化合物である請求項11に記載の製造方法。



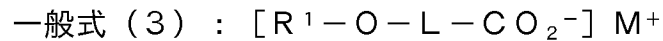
(式中、Xは、H、C I、B r、FまたはI、R fは、直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、または、少なくとも1個の酸素原子により中断された直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、A⁻は酸基、Mⁱ⁺は価数iを有するカチオン、iは1～3の整数を表す)

[請求項13] 前記水溶性含フッ素化合物が、一般式(2)で表される化合物である請求項11に記載の製造方法。



(式中、nは9～12の整数、M⁺はカチオンを表す。)

[請求項14] 前記水溶性含フッ素化合物が、一般式(3)で表される化合物である請求項11に記載の製造方法。



(式中、R¹は、直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、または、少なくとも1個の酸素原子により中断された直鎖若しくは分枝鎖の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、Lは、直鎖若しくは分枝鎖の非フッ素化、部分フッ素化または完全フッ素化アルキレン基、M⁺はカチオンを表す。)

[請求項15] 前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体、フルオロモノマー／ビニルエステル共重合体、一般式(150) : $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\left(\text{CF}_2\text{CFY}^{151}\right)_n-\left(\text{CFY}^{152}\right)_m-\text{A}^{151}$

(式中、Y¹⁵¹は、フッ素原子、塩素原子、-SO₂F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-SO₂F基を含んでもよい。nは、0～3の整数を表す。n個のY¹⁵¹は、同一であってもよいし異なってもよい。Y¹⁵²

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よいアルキル基、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の重合体およびフッ素ゴムからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～14のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/003336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 14/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/24</i> (2006.01)i FI: C08F2/24; C08F14/18		
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) C08F14/18; C08F2/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-516751 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 11 June 2020 (2020-06-11) entire text	1-15
A	WO 2018/181898 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text	1-15
A	JP 2014-240475 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 25 December 2014 (2014-12-25) entire text	1-15
A	WO 2005/054363 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 16 June 2005 (2005-06-16) entire text	1-15
A	JP 2003-500495 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 07 January 2003 (2003-01-07) entire text	1-15
A	JP 10-513497 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 22 December 1998 (1998-12-22) entire text	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 28 March 2022		Date of mailing of the international search report 12 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/003336

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-516751	A	11 June 2020	US 2021/0108011 entire text	A1
				WO 2018/192878	A1
				EP 3612578	A1
				KR 10-2019-0134759	A
				CN 110914320	A
WO	2018/181898	A1	04 October 2018	US 2021/0115224 entire text	A1
				EP 3604350	A1
				CN 110461883	A
JP	2014-240475	A	25 December 2014	(Family: none)	
WO	2005/054363	A1	16 June 2005	US 2007/0141425 entire text	A1
JP	2003-500495	A	07 January 2003	US 6395848 entire text	B1
				US 6429258	B1
				WO 2000/071590	A1
				EP 1189953	A1
				CN 1351616	A
JP	10-513497	A	22 December 1998	US 5543217 entire text	A
				WO 1996/024625	A2
				EP 808336	A2
				CN 1173883	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 14/18(2006.01)i; C08F 2/24(2006.01)i FI: C08F2/24; C08F14/18		
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）） C08F14/18; C08F2/24 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2020-516751 A (ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ イタリー エス. ピー. エー.) 11.06.2020 (2020 - 06 - 11) 全文	1-15
A	WO 2018/181898 A1 (ダイキン工業株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 全文	1-15
A	JP 2014-240475 A (ダイキン工業株式会社) 25.12.2014 (2014 - 12 - 25) 全文	1-15
A	WO 2005/054363 A1 (ダイキン工業株式会社) 16.06.2005 (2005 - 06 - 16) 全文	1-15
A	JP 2003-500495 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 07.01.2003 (2003 - 01 - 07) 全文	1-15
A	JP 10-513497 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 22.12.1998 (1998 - 12 - 22) 全文	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 28.03.2022	国際調査報告の発送日 12.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 久保 道弘 4J 4514 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/JP2022/003336

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-516751	A	11.06.2020	US	2021/0108011	A1	
				全文			
				WO	2018/192878	A1	
				EP	3612578	A1	
				KR	10-2019-0134759	A	
				CN	110914320	A	
WO	2018/181898	A1	04.10.2018	US	2021/0115224	A1	
				全文			
				EP	3604350	A1	
				CN	110461883	A	
JP	2014-240475	A	25.12.2014	(ファミリーなし)			
WO	2005/054363	A1	16.06.2005	US	2007/0141425	A1	
				全文			
JP	2003-500495	A	07.01.2003	US	6395848	B1	
				全文			
				US	6429258	B1	
				WO	2000/071590	A1	
				EP	1189953	A1	
				CN	1351616	A	
JP	10-513497	A	22.12.1998	US	5543217	A	
				全文			
				WO	1996/024625	A2	
				EP	808336	A2	
				CN	1173883	A	