

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年1月5日(05.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/277139 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 8/06 (2006.01) C08F 6/22 (2006.01)  
B29C 48/00 (2019.01) C08F 261/06 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026262

(22) 国際出願日: 2022年6月30日(30.06.2022)

(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 2021-109123 2021年6月30日(30.06.2021) 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: 難波 義典 (NANBA, Yoshinori); 〒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). 市川 賢治 (ICHIKAWA, Kenji); 〒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).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

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

(54) 発明の名称: フルオロポリマー組成物の製造方法およびフルオロポリマー組成物

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a fluoropolymer composition, the method comprising a step in which an oxidant is brought into contact with a fluoropolymer starting material that is obtained by polymerizing a fluoromonomer in an aqueous medium in the presence of a polymer (I) that contains a polymerization unit (I) that is based on a monomer (I) represented by general formula (I). (I):  $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$  (In the formula, each of  $X^1$  and  $X^3$  independently represents F, Cl, H, or  $CF_3$ ;  $X^2$  represents H, F, an alkyl group or a fluorine-containing alkyl group;  $A^0$  represents an anionic group; R represents a linking group; each of  $Z^1$  and  $Z^2$  independently represents H, F, an alkyl group or a fluorine-containing alkyl group; and m represents an integer of 1 or more.)

(57) 要約: 一般式 (I) で表される単量体 (I) に基づく重合単位 (I) を含有する重合体 (I) の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー原料を、酸化剤と接触させる工程を備えるフルオロポリマー組成物の製造方法を提供する。  $CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m$  (I) (式中、 $X^1$ および $X^3$ は、それぞれ独立して、F、Cl、Hまたは $CF_3$ であり;  $X^2$ は、H、F、アルキル基または含フッ素アルキル基であり;  $A^0$ は、アニオン性基であり; Rは連結基であり;  $Z^1$ および $Z^2$ は、それぞれ独立して、H、F、アルキル基または含フッ素アルキル基であり; mは1以上の整数である。)

WO 2023/277139 A1

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およびフルオロポリマー組成物

技術分野

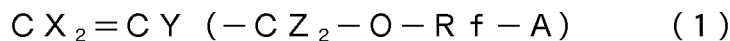
[0001] 本開示は、フルオロポリマー組成物の製造方法およびフルオロポリマー組成物に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、炭化水素系界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を含有する分散体から生成されたPTFEのファインパウダーがペースト押しによる形状またはフィルムに転換され、その後に焼結された場合、典型的には、望ましくない灰色または茶色の発色が生じてしまうこととなることが記載されている。

[0003] そこで、特許文献1では、フッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色を低減させる方法であって、前記フッ素化ポリマー樹脂は水性分散媒体中のフルオロモノマーを重合して水性フッ素化ポリマー分散体を形成するステップ、および、前記水性媒体から前記フッ素化ポリマーを単離して前記フッ素化ポリマー樹脂を得るステップにより生成され、前記方法は、前記水性フッ素化ポリマー分散体を酸化剤に曝露させるステップを含む方法が提案されている。

[0004] 特許文献2には、下記一般式(1)で表される単量体に基づく重合単位(1)を含む重合体(1)の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーの重合を行うことによりフルオロポリマーを得る工程を含むフルオロポリマーの製造方法が記載されている。



(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Zは、同一又は異なって、-H、-F、アルキル基又はフルオロアルキル基である。Rfは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する

含フッ素アルキレン基である。Aは、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 又は $-OSO_3M$  (Mは、 $-H$ 、金属原子、 $-NR^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $R^7$ は、 $H$ 又は有機基である。但し、X、Y及びZの少なくとも1つはフッ素原子を含む。)

## 先行技術文献

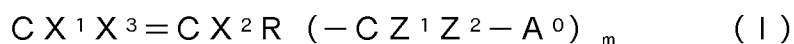
## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2015-516028号公報  
特許文献2：国際公開第2019/168183号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

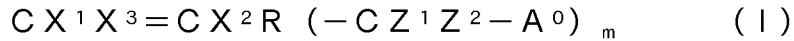
- [0006] 本開示では、一般式(1)で表される単量体に(1)に基づく重合単位(1)を含有する重合体(1)の存在下にフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー組成物を、押出機を用いて押出成形する場合に、同じ押出機を用いて押出成形を繰り返しても押出圧の上昇を抑制することができるフルオロポリマー組成物の製造方法を提供することを目的とする。



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

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本開示によれば、一般式(1)で表される単量体(1)に基づく重合単位(1)を含有する重合体(1)の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー原料を、酸化剤と接触させるフルオロポリマー組成物の製造方法が提供される。



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

[0008] 前記酸化剤が、無機酸およびその塩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。

前記酸化剤が、硝酸およびその塩、ならびに、過塩素酸およびその塩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。

前記酸化剤の量が、前記フルオロポリマー原料中のフルオロポリマーに対して、0.01～20質量%であることが好ましい。

フルオロポリマー原料を酸化剤と接触させる際の温度が、5～90℃であることが好ましい。

本開示の製造方法においては、重合体(1)の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマー原料を得て、前記フルオロポリマー原料に対して、酸化剤を添加することにより、前記フルオロポリマー原料を前記酸化剤と接触させ、前記酸化剤を含有する前記フルオロポリマー組成物を熱処理することにより、フルオロポリマー組成物を得ることが好ましい。

前記フルオロポリマー原料が、フルオロポリマー原料分散液またはフルオロポリマー原料スラリーであることが好ましい。

前記フルオロポリマー原料が、フルオロポリマー原料分散液であり、前記フルオロポリマー原料分散液を前記酸化剤と接触させながら、前記フルオロポリマー原料分散液中のフルオロポリマーを凝析させることが好ましい。

酸化剤に加えて、凝析剤をさらに添加することが好ましい。

前記フルオロポリマー組成物が、フルオロポリマーファインパウダーであることが好ましい。

前記フルオロポリマー組成物が、ペースト押出成形により成形品を得るために用いられる成形材料であることが好ましい。

前記フルオロポリマー原料が、ポリテトラフルオロエチレン原料であり、前記フルオロポリマー組成物が、ポリテトラフルオロエチレン組成物であることが好ましい。

- [0009] また、本開示によれば、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であって、十分に洗浄された押出成形用ダイを備える押出成形機を用いて、フルオロポリマー組成物をペースト押出成形することにより、長さ5 mのビードを得る成形を複数回繰り返した場合に、1回目の成形におけるペースト押出圧に対して、4回目の成形におけるペースト押出圧の上昇率が、3.0%以下であるフルオロポリマー組成物が提供される。

### 発明の効果

- [0010] 本開示によれば、一般式(1)で表される単量体(1)に基づく重合単位(1)を含有する重合体(1)の存在下にフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー組成物を、押出機を用いて押出成形する場合に、同じ押出機を用いて押出成形を繰り返しても押出圧の上昇を抑制することができるフルオロポリマー組成物の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

- [0011] 本開示を具体的に説明する前に、本開示で使用するいくつかの用語を定義または説明する。

- [0012] 本開示において、フッ素樹脂とは、部分結晶性フルオロポリマーであり、フルオロプラスチックである。フッ素樹脂は、融点を有し、熱可塑性を有するが、溶融加工性であっても、非溶融加工性であってもよい。

- [0013] 本開示において、溶融加工性とは、押出機及び射出成形機等の従来の加工機器を用いて、ポリマーを溶融して加工することが可能であることを意味する。従って、溶融加工性のフッ素樹脂は、後述する測定方法により測定されるメルトフローレートが0.01~500 g/10分であることが通常である。

[0014] 本開示において、ポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕は、全重合単位に対するテトラフルオロエチレンの含有量が99モル%以上であるフルオロポリマーであることが好ましい。

[0015] 本開示において、フッ素樹脂（但し、ポリテトラフルオロエチレンを除く）は、いずれも、全重合単位に対するテトラフルオロエチレンの含有量が99モル%未満であるフルオロポリマーであることが好ましい。

[0016] 本開示において、フルオロポリマーを構成する各モノマーの含有量は、NMR、FT-IR、元素分析、蛍光X線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0017] 本開示において、「有機基」は、1個以上の炭素原子を含有する基、または有機化合物から1個の水素原子を除去して形成される基を意味する。

当該「有機基」の例は、

- 1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、
- シアノ基、
- ホルミル基、
- RaO-、
- RaCO-、
- RaSO<sub>2</sub>-、
- RaCOO-、

$R a N R a C O -$ 、

$R a C O N R a -$ 、

$R a O C O -$ 、

$R a O S O_2 -$ 、および、

$R a N R b S O_2 -$

(これらの式中、 $R a$ は、独立して、

1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、

1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、

1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、または、

1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、

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

を包含する。

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

[0018] また、本開示において、「置換基」は、置換可能な基を意味する。当該「置換基」の例は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、芳香族スルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホ

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

[0019] 上記脂肪族基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記脂肪族基としては、総炭素原子数1~8、好ましくは1~4のアルキル基、たとえば、メチル基、エチル基、ビニル基、シクロヘキシル基、カルバモイルメチル基などが挙げられる。

[0020] 上記芳香族基は、たとえば、ニトロ基、ハロゲン原子、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記芳香族基としては、炭素数6~12、好ましくは総炭素原子数6~10のアリール基、たとえば、フェニル基、4-ニトロフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-メタンスルホニルフェニル基などが挙げられる。

[0021] 上記ヘテロ環基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記ヘテロ環基としては、総炭素原子数2~12、好ましくは2~10の5~6員ヘテロ環、たとえば2-テトラヒドロフリル基、2-ピリミジル基などが挙げられる。

- [0022] 上記アシル基は、脂肪族カルボニル基、アリアルカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、芳香族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記アシル基としては、総炭素原子数2～8、好ましくは2～4のアシル基、たとえばアセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、3-ピリジンカルボニル基などが挙げられる。
- [0023] 上記アシルアミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよく、たとえば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基などを有していてもよい。上記アシルアミノ基としては、総炭素原子数2～12、好ましくは2～8のアシルアミノ基、総炭素原子数2～8のアルキルカルボニルアミノ基、たとえばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基などが挙げられる。
- [0024] 上記脂肪族オキシカルボニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記脂肪族オキシカルボニル基としては、総炭素原子数2～8、好ましくは2～4のアルコキシカルボニル基、たとえばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、(t)-ブトキシカルボニル基などが挙げられる。
- [0025] 上記カルバモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよい。上記カルバモイル基としては、無置換のカルバモイル基、総炭素数2～9のアルキルカルバモイル基、好ましくは無置換のカルバモイル基、総炭素原子数2～5のアルキルカルバモイル基、たとえばN-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基などが挙げられる。
- [0026] 上記脂肪族スルホニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また

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

[0027] 上記芳香族スルホニル基は、ヒドロキシ基、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記芳香族スルホニル基としては、総炭素原子数6～10のアリールスルホニル基、たとえばベンゼンスルホニルなどが挙げられる。

[0028] 上記アミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよい。

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

[0030] 上記脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基は、たとえば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、2-ピリジンスルホンアミド基などであってもよい。

[0031] 上記スルファモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよい。上記スルファモイル基としては、スルファモイル基、総炭素原子数1～9のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数2～10のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数7～13のアリールスルファモイル基、総炭素原子数2～12のヘテロ環スルファモイル基、より好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数1～7のアルキルスルファモイル基、総炭素原子

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

[0032] 上記脂肪族オキシ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、メトキシ基、エトキシ基、i-プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基などを有していてもよい。上記脂肪族オキシ基としては、総炭素原子数1～8、好ましくは1～6のアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、i-プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基などが挙げられる。

[0033] 上記芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基は、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、該アリール基と縮環したヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、好ましくは総炭素原子数1～4の脂肪族基、総炭素原子数1～4の脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、総炭素原子数1～4のカルバモイル基、ニトロ基、総炭素原子数2～4の脂肪族オキシカルボニル基を有していてもよい。

[0034] 上記脂肪族チオ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、総炭素原子数1～8、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルキルチオ基、たとえばメチルチオ基、エチルチオ基、カルバモイルメチルチオ基、t-ブチルチオ基などが挙げられる。

[0035] 上記カルバモイルアミノ基は、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基などを有していてもよい。上記カルバモイルアミノ基としては、カルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～9のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～10のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数7～13のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～12のヘテロ環カルバモイルアミノ基、好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～7のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～6のジアルキルカルバモイルア

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

[0036] 本開示において、端点によって表わされる範囲には、その範囲内に含まれるすべての数値が含まれる（たとえば、1～10には、1、4、9、16、25、36、49、64、81、100などが含まれる）。

[0037] 本開示において、「少なくとも1」の記載には、1以上の全ての数値が含まれる（たとえば、少なくとも2、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100など）。

[0038] 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。

[0039] 本開示の製造方法は、一般式(1)で表される単量体(1)に基づく重合単位(1)を含有する重合体(1)の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー原料を、酸化剤と接触させる工程を備える。

[0040] フルオロポリマーの製造方法としては、たとえば、重合体(1)を用いてフルオロモノマーを水性媒体中で重合させる方法がある。このような製造方法によれば、フルオロポリマー原料として、フルオロポリマー、重合体(1)および水性媒体を含有するフルオロポリマー原料分散液を得ることができる。さらに、得られるフルオロポリマー原料分散液中のフルオロポリマーを凝析させ、凝析したフルオロポリマーを原料分散液から分離することにより、フルオロポリマー原料として、フルオロポリマー、重合体(1)および水性媒体を含有するフルオロポリマー原料スラリー（湿潤フルオロポリマー）を得ることができる。さらに、フルオロポリマー原料スラリーを熱処理（乾燥）させることにより、フルオロポリマーおよび重合体(1)を含有するフ

ルオロポリマー原料粉末を得ることができる。

[0041] これらのフルオロポリマー原料から得られる成形材料は、たとえば、押出機を用いた押出成形によって、所望の形状を有する成形品に成形される。しかしながら、重合体(1)を含有するフルオロポリマー原料を繰り返し押出成形すると、押出成形の回数が増加するにつれて、押出圧が上昇する傾向があることが明らかになった。押出圧の上昇は、押出成形品の連続的な製造を困難にし、生産性を大幅に悪化させる。したがって、重合体(1)の存在下にフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー組成物を、押出機を用いて押出成形する場合に、同じ押出機を用いて押出成形を繰り返しても押出圧の上昇を抑制することができるフルオロポリマー組成物の製造方法が求められている。

[0042] 本開示のフルオロポリマー組成物の製造方法においては、重合体(1)の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー原料を、酸化剤と接触させる。フルオロポリマー原料を酸化剤と接触させることによって得られるフルオロポリマー組成物は、驚くべきことに、同じ押出機を用いて繰り返し押出成形しても、押出圧の上昇をほとんど示さないか、全く示さない。さらに、フルオロポリマー原料を酸化剤と接触させることによって得られるフルオロポリマー組成物を加熱することにより所望の形状に成形すると、驚くべきことに、着色の少ない成形品を得ることができる。

[0043] <酸化剤>

フルオロポリマー原料と接触させる酸化剤としては、無機酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0044] 無機酸としては、亜硝酸、硝酸、亜硫酸、硫酸、過硫酸、塩酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、フッ素化水素酸、臭素酸、ヨウ素酸、リン酸、ホウ酸、クロム酸、ニクロム酸、過マンガン酸などが挙げられる。

[0045] 無機酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、アルミニウム塩、銀塩などが挙げられる。

- [0046] 酸化剤としては、押出圧の上昇が一層抑制されたフルオロポリマー組成物が得られることから、硝酸およびその塩、ならびに、過塩素酸およびその塩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、硝酸塩および過塩素酸塩からなる群より選択される少なくとも1種がさらに好ましく、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウムおよび過塩素酸アンモニウムからなる群より選択される少なくとも1種が特に好ましい。2以上の酸化剤を組み合わせる用いてもよい。たとえば、無機酸と無機酸塩とを組み合わせる用いてもよいし、硝酸と硝酸塩（たとえば、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウムなど）を組み合わせる用いてもよい。
- [0047] フルオロポリマー原料と接触させる酸化剤の量は、押出圧の上昇が一層抑制されたフルオロポリマー組成物が得られることから、フルオロポリマー原料中のフルオロポリマーに対して、好ましくは0.01~20質量%であり、より好ましくは0.1質量%以上であり、さらに好ましくは0.3質量%以上であり、より好ましくは10質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以下である。
- [0048] フルオロポリマー原料を酸化剤と接触させる際の温度は、押出圧の上昇が一層抑制されたフルオロポリマー組成物が得られることから、好ましくは5~90℃であり、より好ましくは10℃以上であり、さらに好ましくは15℃以上であり、より好ましくは70℃以下であり、さらに好ましくは60℃以下である。フルオロポリマー原料を酸化剤と接触させる際の温度は、水性媒体中でフルオロポリマー原料を酸化剤と接触させる場合には、水性媒体の温度であってよい。フルオロポリマー原料をガス状の酸化剤と接触させる際の温度は、フルオロポリマー原料の温度であってよい。
- [0049] フルオロポリマー原料を酸化剤と接触させる際の時間は、特に限定されず、たとえば、1分間~24時間であってよい。フルオロポリマー原料と酸化剤との接触によりフルオロポリマーが凝析する場合には、フルオロポリマーの凝析の完了を接触時間の目安にできる。
- [0050] フルオロポリマー原料は、重合体(1)の存在下に、水性媒体中でフルオ

ロモノマーを重合することにより得られる。したがって、酸化剤と接触させる前のフルオロポリマー原料は、通常、フルオロポリマーおよび重合体（I）を含有している。フルオロポリマー原料としては、フルオロポリマーとしてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含有するPTFE原料が好ましい。フルオロポリマー原料中の重合体（I）の含有量は、通常、重合に用いた重合体（I）の添加量と同じである。

[0051] 水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、通常、フルオロポリマー原料として、フルオロポリマー原料分散液が得られる。上述のとおり、フルオロポリマー原料分散液を用いて、フルオロポリマー原料スラリーまたはフルオロポリマー原料粉末を得ることもできる。本開示の製造方法においては、フルオロポリマー原料として、フルオロポリマー原料分散液、フルオロポリマー原料スラリーおよびフルオロポリマー原料粉末のいずれを用いてもよい。フルオロポリマー原料を酸化剤と十分に接触させることができ、押出圧の上昇が一層抑制されたフルオロポリマー組成物が得られることから、フルオロポリマー原料として、フルオロポリマー原料分散液またはフルオロポリマー原料スラリーを用いることが好ましく、フルオロポリマー原料分散液を用いることがより好ましい。

[0052] フルオロポリマー原料分散液は、たとえば、重合体（I）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより得られる。重合により得られる重合上りの分散液を濃縮することにより得られる濃縮分散液を、フルオロポリマー原料分散液として用いてもよい。フルオロポリマー原料分散液は、通常、フルオロポリマー、重合体（I）および水性媒体を含有している。フルオロポリマー原料分散液中のフルオロポリマーの含有量（固形分濃度）は、好ましくは1.0～70質量%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8質量%以上であり、より好ましくは65質量%以下であり、さらに好ましくは65質量%以下である。フルオロポリマー原料分散液中のフルオロポリマーの含有量は、分散液1gを、送風乾燥機中で150℃、60分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、分散液の質量

(1 g) に対する、加熱残分の質量の割合 (百分率) を算出することにより求める。

[0053] フルオロポリマー原料スラリー (湿潤フルオロポリマー) は、たとえば、フルオロポリマー原料分散液中のフルオロポリマーを凝析させ、凝析したフルオロポリマーを原料分散液から分離することにより得られる。フルオロポリマー原料スラリーは、通常、フルオロポリマー、重合体 (1) および水性媒体を含有している。フルオロポリマー原料スラリー中のフルオロポリマーの含有量は、好ましくは 70 質量%以下であり、より好ましくは 65 質量%以下であり、さらに好ましくは 60 質量%以下であり、好ましくは 30 質量%以上である。フルオロポリマー原料スラリー中のフルオロポリマーの含有量は、スラリー 1 g を、送風乾燥機中で 150℃、60 分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、スラリーの質量 (1 g) に対する、加熱残分の質量の割合 (百分率) を算出することにより求める。

[0054] フルオロポリマー原料粉末は、たとえば、フルオロポリマー原料スラリーを乾燥させることにより得られる。フルオロポリマー原料粉末は、通常、フルオロポリマーおよび重合体 (1) を含有している。フルオロポリマー原料粉末の含水率としては、好ましくは 0.1 質量%未満であり、好ましくは 0 質量%以上である。フルオロポリマー原料粉末の含水率は、粉末 1 g を、送風乾燥機中で 150℃、60 分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、粉末の質量 (1 g) に対する、加熱減量 (粉末の質量 (1 g) - 加熱残分の質量) の割合 (百分率) を算出することにより求める。

[0055] 重合体 (1) を含有するフルオロポリマー原料と、酸化剤とを接触させる方法としては、特に限定されないが、フルオロポリマー原料に酸化剤を添加する方法、フルオロポリマー原料に酸化剤を噴霧する方法、フルオロポリマー原料を酸化剤に暴露させる方法などが挙げられる。フルオロポリマー原料と酸化剤とを接触させる方法としては、押出圧の上昇が一層抑制されたフルオロポリマー組成物が得られることから、フルオロポリマー原料に対して酸化剤を添加する方法が好適である。特に、フルオロポリマー原料がフルオロ

ポリマー原料分散液またはフルオロポリマー原料スラリーである場合には、フルオロポリマー原料に酸化剤を添加する方法が好適である。フルオロポリマー原料に酸化剤を添加し、攪拌する方法も好適である。

[0056] フルオロポリマー原料に酸化剤を添加する場合、酸化剤をそのままフルオロポリマー原料に添加してもよいし、酸化剤を水に溶解させて酸化剤水溶液を調製してから、酸化剤水溶液をフルオロポリマー原料に添加してもよい。

[0057] フルオロポリマー原料と、酸化剤とを接触させることにより、フルオロポリマー組成物が得られる。フルオロポリマー原料がフルオロポリマー原料分散液である場合には、フルオロポリマー原料分散液を酸化剤と接触させながら、フルオロポリマー原料分散液中のフルオロポリマーを凝析させてもよい。この際、酸化剤に加えて、凝析剤をフルオロポリマー原料（フルオロポリマー原料分散液）にさらに添加してもよい。酸化剤に加えて凝析剤を添加することにより、フルオロポリマーの凝析を一層効率よく進行させることができる。また、酸化剤が凝析作用を有しないものである場合には、酸化剤に加えて凝析剤を添加することが好ましい。

[0058] フルオロポリマー原料分散液、フルオロポリマー原料スラリーなどのフルオロポリマー原料に酸化剤を添加して、所望により攪拌することによって、フルオロポリマー原料と、酸化剤とを接触させた後、酸化剤を含有するフルオロポリマー原料を熱処理することにより、フルオロポリマー組成物を製造してもよい。熱処理によりフルオロポリマー原料が乾燥してもよい。十分に熱処理することにより、押出成形により成形品を得るために用いられる成形材料として好適なフルオロポリマー組成物を得ることができる。

[0059] 熱処理の温度としては、好ましくは10～300℃であり、より好ましくは100～300℃である。フルオロポリマー原料を熱処理することにより、フルオロポリマー原料分散液、フルオロポリマー原料スラリーなどのフルオロポリマー原料が乾燥され、フルオロポリマー組成物として、フルオロポリマーファインパウダーなどのフルオロポリマーの乾燥粉末が得られる。

[0060] フルオロポリマー組成物は、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としては、フルオロポリマーとしてPTFEを含有するPTFE組成物が好ましい。フルオロポリマー組成物は、フルオロポリマーおよびトリフルオロ酢酸を含有することができる。トリフルオロ酢酸は、フルオロポリマー原料を酸化剤と接触させた際に、フルオロポリマー原料に含有される重合体(1)が分解することにより生じたものであってよい。

[0061] フルオロポリマー組成物は、重合体(1)を含有してもよい。フルオロポリマー組成物中の重合体(1)の含有量は、通常、フルオロポリマー原料中の重合体(1)の含有量よりも少ない。フルオロポリマー組成物中の重合体(1)の含有量としては、押出圧の上昇を一層抑制することができることから、フルオロポリマー組成物中のフルオロポリマーに対して、好ましくは0.001質量%以上であり、より好ましくは0.005質量%以上であり、さらに好ましくは0.01質量%以上であり、特に好ましくは0.05質量%以上であり、最も好ましくは0.10質量%以上である。また、フルオロポリマー組成物中の重合体(1)の含有量としては、フルオロポリマーに対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5.0質量%以下であり、さらに好ましくは2.0質量%以下であり、特に好ましくは1.0質量%以下であり、最も好ましくは0.50質量%以下である。

[0062] フルオロポリマー組成物中の重合体(1)の含有量は、固体NMR測定または溶融NMR測定により求められる。重合体(1)がカルボニル基を含有する場合、フーリエ変換赤外分光分析装置により求めることもできる。

また、国際公開第2014/099453号、国際公開第2010/075497号、国際公開第2010/075496号、国際公開第2011/008381号、国際公開第2009/055521号、国際公開第1987/007619号、特開昭61-293476号公報、国際公開第2010/075494号、国際公開第2010/075359号、国際公開第2012/082454号、国際公開第2006/119224号、国際公開第2013/085864号、国際公開第2012/082707号、国際公開第2012/082703号、国際公開第2012/082451号、

国際公開第2006/135825号、国際公開第2004/067588号、国際公開第2009/068528号、特開2004-075978号公報、特開2001-226436号公報、国際公開第1992/017635号、国際公開第2014/069165号、特開平11-181009号公報などに、それぞれの重合体の測定方法が記載されている。重合体（I）の含有量の測定方法としては、これらに記載のそれぞれの重合体の測定方法を用いることができる。

[0063] フルオロポリマー組成物は、含フッ素界面活性剤を含有してもよい。しかしながら、フルオロポリマー組成物は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい。本開示において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含まない」とは、フルオロポリマーに対して含フッ素界面活性剤が10質量ppm以下であることを意味する。含フッ素界面活性剤の含有量は、好ましくは1質量ppm以下であり、より好ましくは100質量ppb以下であり、更により好ましくは10質量ppb以下であり、更により好ましくは1質量ppb以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界以下である。

[0064] 含フッ素界面活性剤の含有量は、たとえば、フルオロポリマー組成物にメタノールを加え、抽出を行ない、得られた抽出液をLC/MS分析することにより測定できる。

さらに抽出効率を高めるために、ソックスレー抽出、超音波処理等による処理を行ってもよい。

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

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

そして、検量線を用いて、抽出液中の含フッ素界面活性剤のLC/MSク

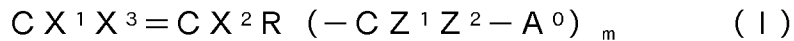
ロマトグラムのエリア面積を、含フッ素界面活性剤の含有量に換算することができる。

- [0065] 含フッ素界面活性剤については後に詳述する。
- [0066] フルオロポリマー組成物は、同じ押出機を用いて押出成形を繰り返した場合であっても、押出圧がほとんど上昇しないか、全く上昇しない。たとえば、十分に洗浄された押出成形用ダイを備える押出成形機を用いて、フルオロポリマー組成物をペースト押出成形することにより、長さ5 mのビードを得る成形を複数回繰り返した場合に、1回目の成形におけるペースト押出圧に対して、4回目の成形におけるペースト押出圧の上昇率を、3.0%以下に収めることができる。ペースト押出圧の上昇率は、好ましくは2.5%以下であり、より好ましくは2.0%以下である。
- [0067] ペースト押出圧は、100質量部のフルオロポリマー組成物に対して、21.7質量部の炭化水素油（商品名：アイソパーH（登録商標）、エクソン社製）を添加して混合物を調製し、押出機を用いて、25℃で混合物を押し出す際のリダクションレシオ100の円柱押出圧である。ペースト押出圧の上昇率は、4回目の成形におけるペースト押出圧と1回目の成形におけるペースト押出圧との差の、1回目の成形におけるペースト押出圧に対する割合として求めることができる。
- [0068] フルオロポリマー組成物は、ペースト押出成形だけでなく、溶融押出成形に用いる成形材料としても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、同じ押出機を用いて溶融押出成形を繰り返した場合であっても、押出圧がほとんど上昇しないか、全く上昇しない。溶融押出成形を繰り返した場合の押出圧の変動は、たとえば、ASTM D-1238に準拠して、フルオロポリマー組成物のメルトフローレートを繰り返し測定することにより確認できる。メルトフローレートの変動が少ないことは、溶融押出成形を繰り返しても押出圧がほとんど上昇しないことを意味する。
- [0069] 本開示の製造方法により得られるフルオロポリマーファインパウダーなどのフルオロポリマー組成物は、押出成形により成形品を得るために用いられ

る成形材料、特に、ペースト押出成形により成形品を得るために用いられる成形材料として好適に利用することができる。

[0070] <重合体 (1)>

本開示の製造方法において用いる重合体 (1) は、単量体 (1) に基づく重合単位 (1) を含む重合体である。単量体 (1) は、下記の一般式 (1) で表される。



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

$X^2$ としては、F、Cl、H又は $CF_3$ が好ましい。また、 $Z^1$ 及び $Z^2$ としては、Fまたは $CF_3$ が好ましい。

[0071] 本開示において、アニオン性基には、サルフェート基、カルボキシレート基などのアニオン性基に加えて、 $-COOH$ のような酸基、 $-COONH_4$ のような酸塩基などのアニオン性基を与える官能基が含まれる。アニオン性基としては、サルフェート基、カルボキシレート基、ホスフェート基、ホスホネート基、スルホネート基、または、 $-C(CF_3)_2OM$  (式中、Mは、H、金属原子、 $-NR^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $R^7$ は、Hまたは有機基である。) が好ましい。

[0072] 本開示の製造方法において、一般式 (1) で表される単量体 (1) として、1種または2種以上の単量体を用いることができる。

[0073] Rは、連結基である。本開示において「連結基」は、 $(m+1)$ 価連結基であり、mが1の場合は二価連結基である。連結基は、単結合であってもよく、少なくとも1個の炭素原子を含むことが好ましく、炭素原子の数は、2以上であってよく、4以上であってよく、8以上であってよく、10以上で

あってよく、20以上であってもよい。上限は限定されないが、たとえば、100以下であってもよく、50以下であってもよい。

[0074] 連結基は、鎖状または分岐鎖状、環状または非環状構造、飽和または不飽和、置換または非置換であってもよく、所望により硫黄、酸素、および窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み、所望によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素およびカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を含んでよい。上記連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄または窒素等のカテナリーヘテロ原子であってもよい。

[0075]  $m$ は1以上の整数であり、好ましくは1または2であり、より好ましくは1である。 $m$ が2以上の整数である場合、 $Z^1$ 、 $Z^2$ および $A^0$ は、同一であっても、異なってもよい。

次に、一般式(1)において $m$ が1である場合の好適な構成について説明する。

[0076]  $R$ は、たとえば、酸素、硫黄、窒素等のカテナリーヘテロ原子、または、2価の有機基であることが好ましい。

[0077]  $R$ が2価の有機基である場合、炭素原子に結合する水素原子は、フッ素以外のハロゲン、たとえば塩素等で置き換えられてもよく、二重結合を含んでも含まなくてもよい。また、 $R$ は、鎖状および分岐鎖状のいずれでもよく、環状および非環状のいずれでもよい。また、 $R$ は、官能基(たとえば、エステル、エーテル、ケトン、アミン、ハロゲン化物等)を含んでもよい。

[0078]  $R$ はまた、非フッ素の2価の有機基であってもよいし、部分フッ素化または過フッ素化された2価の有機基であってもよい。

[0079]  $R$ としては、たとえば、炭素原子にフッ素原子が結合していない炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭化水素基、または、炭素原子に結合する水素原子の全てがフッ素原子で置換された炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

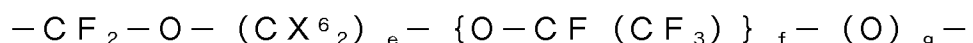
[0080] Rは、エーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～100の炭化水素基であることが好ましく、該炭化水素基は、炭素原子に結合する水素原子の一部または全部がフッ素に置換されていてもよい。

[0081] Rとして好ましくは、 $-(CH_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-$ 、 $-O-(CF_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 、 $-O(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 、 $-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$ 、 $-O(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$ 、 $-[(CF_2)_a-O]_b-[CF_2]_c-O]_d-$ 、 $-O[(CF_2)_a-O]_b-$ 、 $-O[(CF_2)_a-O]_b-[CF_2]_c-O]_d-$ 、 $-O-[CF_2CF(CF_3)O]_a-(CF_2)_b-$ 、 $-O-(CF_2)_a-O-[CF(CF_3)CF_2O]_b-O-$ 、 $-O-[CF_2CF(CF_3)O]_a-(CF_2)_b-O-$ 、 $-O-[CF_2CF(CF_3)O]_a-(CF_2)_b-O-[CF(CF_3)CF_2O]_c-O-$ 、 $-[CF_2CF(CF_3)O]_a-$ 、 $-[CF(CF_3)CF_2O]_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-[CF(CF_3)CF_2O]_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-[CF(CF_3)CF_2O]_a-(CF_2)_b-$ 、 $-[CF_2CF(CF_3)]_a-CO-(CF_2)_b-$ 、および、これらの組み合わせから選択される少なくとも1種である。

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

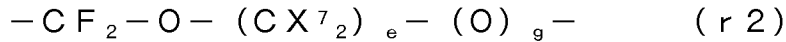
Rとしてより好ましくは、 $-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2-O-$ 、 $-O-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2CF_2-O-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-$ 、 $-O-CF_2CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-O-$ 、および、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2-$ から選択される少なくとも1種である。

[0082] Rとしては、一般式(r1)：



(r 1)

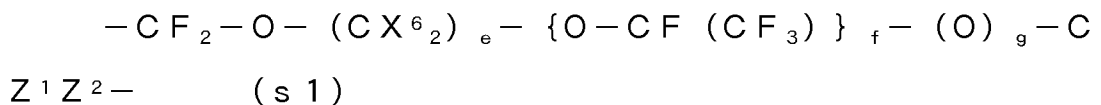
(式中、 $X^6$ はそれぞれ独立してH、Fまたは $CF_3$ であり、 $e$ は0～3の整数であり、 $f$ は0～3の整数であり、 $g$ は0または1である)で表される2価の基が好ましく、一般式(r 2) :



(式中、 $X^7$ はそれぞれ独立してH、Fまたは $CF_3$ であり、 $e$ は0～3の整数であり、 $g$ は0または1である)で表される2価の基がより好ましい。

[0083] Rとして好適な具体的としては、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$ 等が挙げられる。なかでも、Rは、酸素原子を含んでもよい、パーフルオロアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$ 、または、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ が好ましい。

[0084] 一般式(1)の $-R-CZ^1Z^2-$ としては、一般式(s 1) :



(式中、 $X^6$ はそれぞれ独立してH、Fまたは $CF_3$ であり、 $e$ は0～3の整数であり、 $f$ は0～3の整数であり、 $g$ は0または1であり、 $Z^1$ および $Z^2$ は、それぞれ独立して、H、F、アルキル基または含フッ素アルキル基であ

る)で表されるものが好ましく、式(s 1)において、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、FまたはCF<sub>3</sub>がより好ましく、一方がFで他方がCF<sub>3</sub>であることがさらに好ましい。

[0085] また、一般式(1)において、 $-R-CZ^1Z^2-$ としては、一般式(s 2) :



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

[0086] 一般式(1)の $-R-CZ^1Z^2-$ としては、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、または、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-C(CF_3)_2-$ が好ましく、 $-O-CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O$

$-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、または、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ がより好ましく、 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が更に好ましい。

[0087] 重合体(1)は、高度にフッ素化されていることも好ましい。たとえば、ホスフェート基部分(たとえば、 $\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ )およびサルフェート基部分(たとえば、 $\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})_2\text{OM}$ )のようなアニオン性基( $\text{A}^0$ )を除き、重合体(1)中のC-H結合の80%以上、90%以上、95%以上、または100%がC-F結合で置換されていることが好ましい。

[0088] 単量体(1)および重合体(1)は、アニオン性基( $\text{A}^0$ )を除いて、C-F結合を有し、C-H結合を有していないことも好ましい。すなわち、一般式(1)において、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、および $\text{X}^3$ の全てがFであり、Rは炭素数が1以上のパーフルオロアルキレン基であることが好ましく、上記パーフルオロアルキレン基は、鎖状および分岐鎖状のいずれでもよく、環状および非環状のいずれでもよく、少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含んでもよい。上記パーフルオロアルキレン基の炭素数は、2~20であってよく、4~18であってよい。

[0089] 単量体(1)および重合体(1)は、部分フッ素化されたものであってもよい。すなわち、重合体(1)は、アニオン性基( $\text{A}^0$ )を除いて、炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子を有し、炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を有することも好ましい。

[0090] アニオン性基( $\text{A}^0$ )は、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $[-\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $[-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}$

$_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})$ 、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、または、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ であってよい。なかでも、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ または $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ が好ましく、 $-\text{SO}_3\text{M}$ または $-\text{COOM}$ がより好ましく、 $-\text{COOM}$ がさらに好ましい。

[0091] Mは、H、金属原子、 $\text{NR}^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $\text{R}^7$ は、Hまたは有機基である。

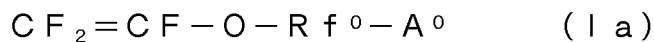
[0092] 金属原子としては、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、KまたはLiが好ましい。

[0093] Mとしては、 $-\text{H}$ 、金属原子または $\text{NR}^7_4$ が好ましく、 $-\text{H}$ 、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）または $\text{NR}^7_4$ がより好ましく、 $-\text{H}$ 、 $-\text{Na}$ 、 $-\text{K}$ 、 $-\text{Li}$ または $\text{NH}_4$ が更に好ましく、 $-\text{Na}$ 、 $-\text{K}$ または $\text{NH}_4$ が更により好ましく、 $-\text{Na}$ または $\text{NH}_4$ が特に好ましく、 $-\text{NH}_4$ が最も好ましい。

[0094] 重合体（1）において、各重合単位（1）で異なるアニオン性基を有してもよいし、同じアニオン性基を有してもよい。

[0095] 単量体（1）は、一般式（1a）で示される単量体であることも好ましい。

重合体（1）は、一般式（1a）で示される単量体に基づく重合単位（1a）を含む重合体であることも好ましい。



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

[0096] 単量体（1）は、一般式（1b）で示される単量体であることも好ましい。

重合体 (1) は、一般式 (1b) で示される単量体に基づく重合単位 (1b) を含む重合体であることも好ましい。



(式中、 $\text{A}^0$  はアニオン性基であり、 $\text{Rf}^0$  は式 (1a) で定義される過フッ素化二価連結基である。)

[0097] 一般式 (1) において、 $\text{A}^0$  はサルフェート基であることが好ましい形態の一つである。 $\text{A}^0$  は、たとえば、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ 、または、 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$  であり、式中、 $\text{R}'$  は H、または炭素数 1~4 のアルキル基であり、 $\text{M}$  は上記と同じである。

[0098]  $\text{A}^0$  がサルフェート基である場合、一般式 (1) で表される単量体としては、たとえば、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$  等が挙げられる。上記式中、 $\text{M}$  は上記と同じである。

[0099] 一般式 (1) において、 $\text{A}^0$  はスルホネート基であることも好ましい形態の一つである。 $\text{A}^0$  としてはたとえば、 $-\text{SO}_3\text{M}$  であり、式中、 $\text{M}$  は上記と同じである。

[0100]  $\text{A}^0$  がスルホネート基である場合、一般式 (1) で表される単量体としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{M})$  等が挙げられる。上記式中、 $\text{M}$  は上

記と同じである。

[0101] 一般式(1)において、 $A^0$ はカルボキシレート基であることも好ましい形態の一つである。 $A^0$ としては、たとえば $COOM$ または $SO_2NR'CH_2COOM$ であり、式中、 $R'$ はHまたは炭素数1~4のアルキル基であり、 $M$ は上記と同じである。 $A^0$ がカルボキシレート基である場合、一般式(1)で表される単量体としては、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_3COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_5COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_nCOOM)$  ( $n$ は1より大きい)、 $CH_2=CH(CF_2CF_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3SO_2NR'CH_2COOM)$ 等が挙げられる。上記式中、 $R'$ はHまたは炭素数1~4のアルキル基であり、 $M$ は上記と同じである。

[0102] 一般式(1)において、 $A^0$ はホスフェート基であることも好ましい形態の一つである。 $A^0$ としては、たとえば、 $-CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $-CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-CH_2CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $[-SO_2NR'CH_2CH_2O]_2P(O)(OM)$ または $SO_2NR'CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ であり、式中、 $R'$ は炭素数1~4のアルキル基であり、 $M$ は上記と同じである。

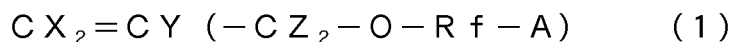
[0103]  $A^0$ がホスフェートである場合、一般式(1)で表される単量体としては、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 等が挙げられる。上記式中、 $R'$ は炭素数1~4のアルキル基であり、 $M$ は上記と同じである。

3)  $\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0104] 一般式(1)において、 $\text{A}^0$ はホスホネート基であることも好ましい形態の一つである。 $\text{A}^0$ がホスホネート基である場合、一般式(1)で表される単量体としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ が挙げられ、式中、Mは上記と同じである。

[0105] 単量体(1)は、一般式(1)で表される単量体(1)であることが好ましい。

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



(式中、Xは、同一または異なって、-HまたはFであり、Yは-H、-F、アルキル基または含フッ素アルキル基であり、Zは、同一または異なって、-H、-F、アルキル基またはフルオロアルキル基である。R<sup>f</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>MまたはC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(Mは、-H、金属原子、-NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは

有機基である。)である。但し、X、YおよびZの少なくとも1つはフッ素原子を含む。)

[0106] 本開示の製造方法において、一般式(1)で表される単量体(1)と、他の単量体とを共重合してもよい。

重合体(1)は、一般式(1)で表される単量体(1)の単独重合体であってもよいし、他の単量体との共重合体であってもよい。

[0107] 上記炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0108] 一般式(1)において、Xは-HまたはFである。Xは、両方が-Fであってもよいし、少なくとも1つが-Hであってもよい。たとえば、片方が-Fで他方が-Hであってもよいし、両方が-Hであってもよい。

[0109] 一般式(1)において、Yは-H、-F、アルキル基または含フッ素アルキル基である。上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも1つ含有するアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。上記Yとしては、-H、-Fまたは-CF<sub>3</sub>が好ましく、-Fがより好ましい。

[0110] 一般式(1)において、Zは、同一または異なって、-H、-F、アルキル基またはフルオロアルキル基である。上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも1つ含有するアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。上記Zとしては、-H、-Fまたは-CF<sub>3</sub>が好ましく、-Fがより好ましい。

。

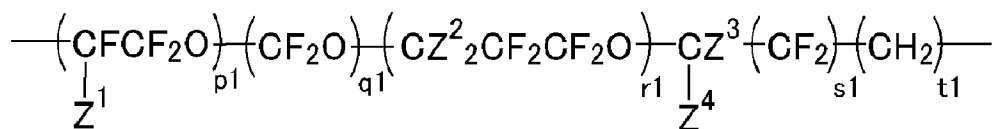
[0111] 一般式(1)において、上記X、YおよびZの少なくとも1つはフッ素原子を含む。たとえば、Xが-Hであり、YおよびZが-Fであってよい。

[0112] 一般式(1)において、上記R fは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

[0113] 上記含フッ素アルキレン基の炭素数は2以上が好ましい。また、上記含フッ素アルキレン基の炭素数は、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、6以下が特に好ましく、3以下が最も好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CH_2-$ 等が挙げられる。上記含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0114] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は3以上が好ましい。また、上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、60以下が好ましく、30以下がより好ましく、12以下が更に好ましく、9以下が特に好ましく、6以下が最も好ましい。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、たとえば、一般式：

[化1]



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

[0115] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、 $-CF_2CF(CF_3)OCF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)-$ (式中、 $n$ は1~10の整数)、 $-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$ 、 $-(CF($

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

[0116] 一般式(1)において、 $A$ は、 $\text{—COOM}$ 、 $\text{—SO}_3\text{M}$ 、 $\text{—OSO}_3\text{M}$ または $\text{—C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$  ( $M$ は、 $\text{H}$ 、金属原子、 $\text{NR}^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $R^7$ は、 $\text{H}$ または有機基)である。

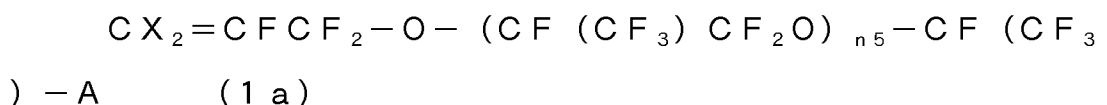
[0117]  $R^7$ としては、 $\text{H}$ または $\text{C}_{1-10}$ の有機基が好ましく、 $\text{H}$ または $\text{C}_{1-4}$ の有機基がより好ましく、 $\text{H}$ または $\text{C}_{1-4}$ のアルキル基が更に好ましい。

[0118] 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、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ または $\text{Li}$ が好ましい。

[0119]  $M$ としては、 $\text{H}$ 、金属原子または $\text{NR}^7_4$ が好ましく、 $\text{H}$ 、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)または $\text{NR}^7_4$ がより好ましく、 $\text{H}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Li}$ または $\text{NH}_4$ が更に好ましく、 $\text{H}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ または $\text{NH}_4$ が更に好ましく、 $\text{H}$ 、 $\text{Na}$ または $\text{NH}_4$ が特に好ましく、 $\text{H}$ または $\text{NH}_4$ が最も好ましい。

[0120]  $A$ としては、 $\text{—COOM}$ または $\text{—SO}_3\text{M}$ が好ましく、 $\text{—COOM}$ がより好ましい。

[0121] 一般式(1)で表される単量体としては、たとえば、一般式(1a)：



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

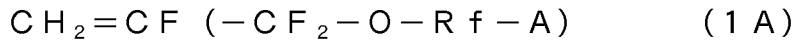
[0122] 一般式 (1 a) において、n 5 は、0 または 1 ~ 5 の整数であることが好ましく、0、1 または 2 であることがより好ましく、0 または 1 であることが更に好ましい。

[0123] 本開示の製造方法において、一般式 (1 a) で表される単量体と、他の単量体とを共重合してもよい。

重合体 (1) は、一般式 (1 a) で表される単量体の単独重合体であってもよいし、他の単量体との共重合体であってもよい。

[0124] 単量体 (1) は、一般式 (1 A) で表される単量体であることが好ましい。

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



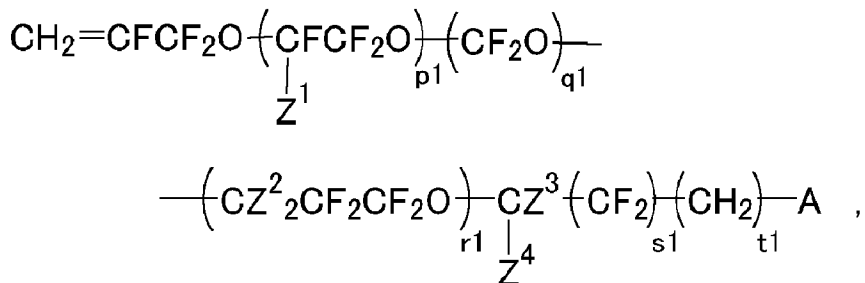
(式中、R f および A は前記と同じ。)

[0125] 本開示の製造方法において、一般式 (1 A) で表される単量体と、他の単量体とを共重合してもよい。

重合体 (1) は、一般式 (1 A) で表される単量体の単独重合体であってもよいし、他の単量体との共重合体であってもよい。

[0126] 式 (1 A) で表される単量体として具体的には、一般式

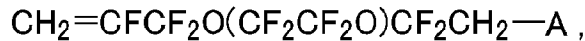
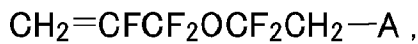
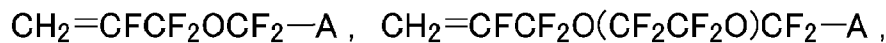
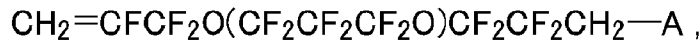
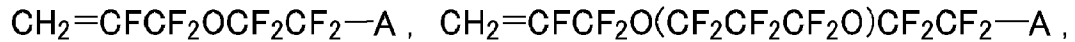
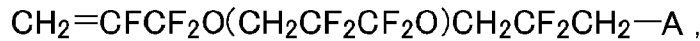
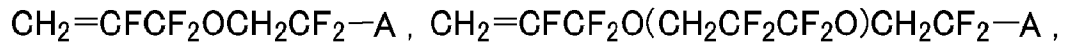
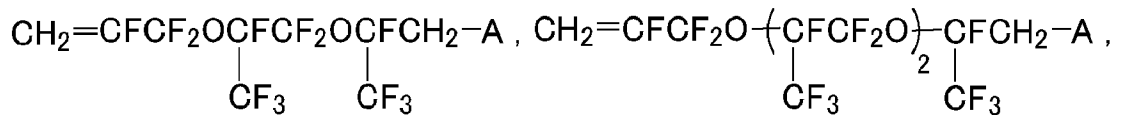
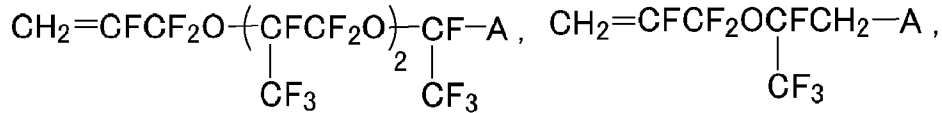
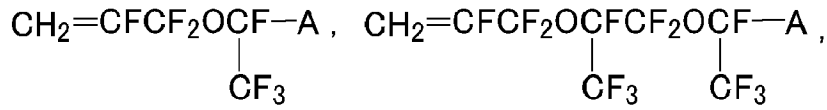
[0127] [化2]



[0128] (式中、Z<sup>1</sup>はFまたはCF<sub>3</sub>；Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>はそれぞれHまたはF；Z<sup>4</sup>はH、FまたはCF<sub>3</sub>；p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>+r<sub>1</sub>が0~10の整数；s<sub>1</sub>は0または1；t<sub>1</sub>は0~5の整数、ただし、Z<sup>3</sup>およびZ<sup>4</sup>がともにHの場合、p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>+r<sub>1</sub>+s<sub>1</sub>が0でない；Aは上記定義と同じ) で表される単量体が挙げら

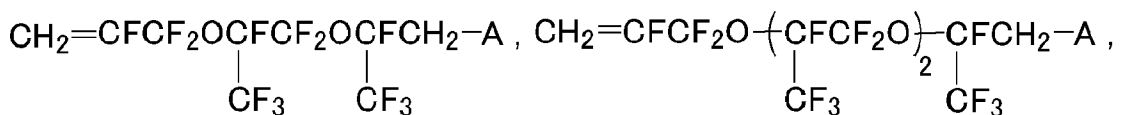
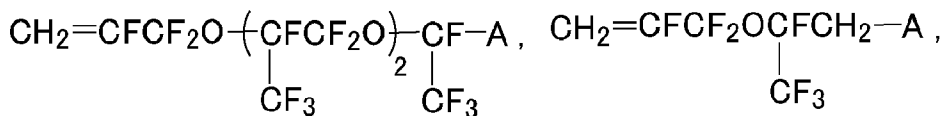
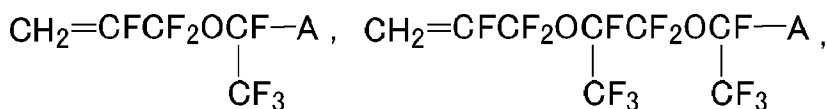
れる。より具体的には、

[0129] [化3]



[0130] などが好ましく挙げられ、なかでも

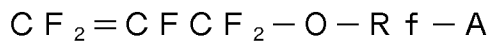
[0131] [化4]



[0132] であることが好ましい。

[0133] 一般式 (1A) で表される単量体としては、式 (1A) 中のAが-COO Mであることが好ましく、特に、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、および、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$  (式中、Mは上記定義と同じ。) からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ がより好ましい。

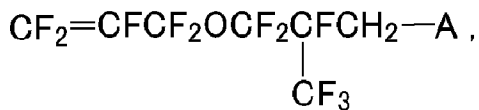
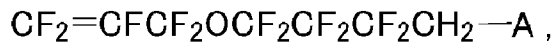
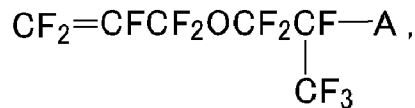
[0134] また、一般式 (1) で表される単量体としては、下記式で表される単量体等も挙げられる。



(式中、RfおよびAは上記と同じ)

[0135] より具体的には、

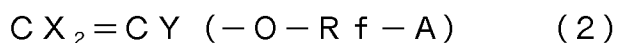
[化5]



等が挙げられる。

[0136] 単量体 (1) は、一般式 (2) で表される単量体 (2) であることも好ましい。

重合体 (1) は、一般式 (2) で表される単量体に基づく重合単位 (2) を含む重合体 (2) であることも好ましい。



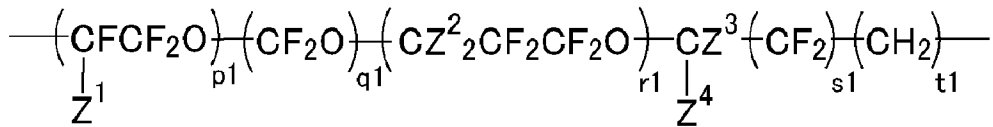
(式中、Xは、同一または異なって、-HまたはFであり、Yは-H、-F、アルキル基または含フッ素アルキル基であり、Rfは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のエーテル結合もしくはケ

- ト基を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、前記と同じである。)
- [0137] 本開示の製造方法において、一般式(2)で表される単量体(2)と、他の単量体とを共重合してもよい。
- 重合体(2)は、一般式(2)で表される単量体の単独重合体であってもよいし、他の単量体との共重合体であってもよい。
- [0138] 一般式(2)において、Xは-Hまたは-Fである。Xは、両方が-Fであってもよいし、少なくとも1つが-Hであってもよい。たとえば、片方が-Fで他方が-Hであってもよいし、両方が-Hであってもよい。
- [0139] 一般式(2)において、Yは-H、-F、アルキル基または含フッ素アルキル基である。アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも1つ含有するアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。Yとしては、-H、-Fまたは-CF<sub>3</sub>が好ましく、-Fがより好ましい。
- [0140] 一般式(2)において、上記XおよびYの少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。たとえば、Xが-Hであり、YおよびZが-Fであってもよい。
- [0141] 一般式(2)において、上記R<sub>f</sub>は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のケト基を有する含フッ素アルキレン基である。なお、上記炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。
- [0142] R<sub>f</sub>の含フッ素アルキレン基の炭素数は2以上が好ましい。また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、5以下が特に好ましい。含フッ素アルキレン基としては、-CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>

—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、—CF(CF<sub>3</sub>)—、—CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>—、—CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>—、CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>—等が挙げられる。含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましく、分岐していない直鎖状のパーフルオロアルキレン基であることがより好ましい。

[0143] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は3以上が好ましい。また、上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、60以下が好ましく、30以下がより好ましく、12以下が更に好ましく、5以下が特に好ましい。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、たとえば、一般式：

[化6]



(式中、Z<sup>1</sup>はFまたはCF<sub>3</sub>；Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>はそれぞれHまたはF；Z<sup>4</sup>はH、FまたはCF<sub>3</sub>；p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>+r<sub>1</sub>が1~10の整数；s<sub>1</sub>は0または1；t<sub>1</sub>は0~5の整数)で表される2価の基であることも好ましい。

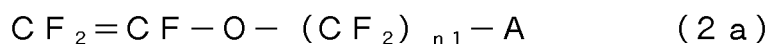
[0144] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、—CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>—、—CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>—O—CF(CF<sub>3</sub>)—、—(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>—O)<sub>n</sub>—CF(CF<sub>3</sub>)—(式中、nは1~10の整数)、—CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>—O—CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>—、—(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>—O)<sub>n</sub>—CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>—(式中、nは1~10の整数)、—CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O—CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O—CF<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O—CF<sub>2</sub>—、—CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O—CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—等が挙げられる。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0145] 上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は3以上が好ましい。  
また、上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、60以下が好ましく、30以下がより好ましく、12以下が更に好ましく、5以下が特に好ましい。

[0146] 上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、 $-CF_2CF(CF_3)CO-CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CO-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CO-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CO-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 等が挙げられる。上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0147] 含フッ素アルキレン基中のケト基に水が付加してもよい。したがって、単量体(2)は水和物であってもよい。ケト基に水が付加した含フッ素アルキレン基としては、 $-CF_2CF(CF_3)C(OH)_2-CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)C(OH)_2-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)C(OH)_2-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)C(OH)_2-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 等が挙げられる。

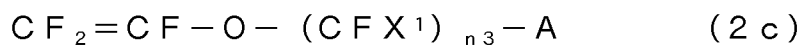
[0148] 一般式(2)で表される単量体は、一般式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)および(2e)で表される単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。



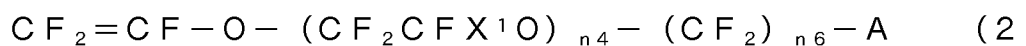
(式中、 $n_1$ は、1~10の整数を表し、Aは前記と同じ。)



(式中、 $n_2$ は、1~5の整数を表し、Aは、前記定義と同じ。)



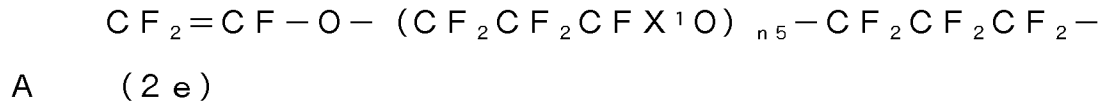
(式中、 $X^1$ は、Fまたは $CF_3$ を表し、 $n_3$ は、1~10の整数を表し、Aは、前記定義と同じ。)



d)

(式中、 $n_4$ は、1~10の整数を表し、 $n_6$ は、1~3の整数を表し、A

およびX<sup>1</sup>は、前記定義と同じ。)



(式中、n<sub>5</sub>は、0~10の整数を表し、AおよびX<sup>1</sup>は、前記定義と同じ。)

[0149] 一般式(2a)において、上記n<sub>1</sub>は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。

[0150] 一般式(2a)で表される単量体としては、たとえば、CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>COOM、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOM)、CF<sub>2</sub>=CF(O(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOM)、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M(式中、Mは上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0151] 一般式(2b)において、n<sub>2</sub>は、得られる組成物の分散安定性の点で、3以下の整数であることが好ましい。

[0152] 一般式(2c)において、n<sub>3</sub>は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記Aは、-COOMであることが好ましく、上記Mは、H、NaまたはNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0153] 一般式(2d)において、X<sup>1</sup>は、組成物の分散安定性の点で、-CF<sub>3</sub>であることが好ましく、n<sub>4</sub>は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、Aは、-COOMであることが好ましく、Mは、H、NaまたはNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

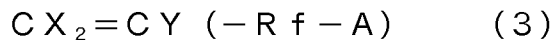
[0154] 一般式(2d)で表される単量体としては、たとえば、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOM、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>COOM、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOM、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M(式中、Mは、H、NH<sub>4</sub>またはアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

[0155] 一般式 (2 e) において、 $n_5$  は、水溶性の点で 5 以下の整数であることが好ましく、A は、 $-COOM$  であることが好ましく、M は、H、Na または  $NH_4$  であることが好ましい。

[0156] 一般式 (2 e) で表される単量体としては、たとえば、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOM$  (式中、M は、H、 $NH_4$  またはアルカリ金属を表す。) が挙げられる。

[0157] 単量体 (1) は、一般式 (3) で表される単量体 (3) であることも好ましい。

重合体 (1) は、一般式 (3) で表される単量体に基づく重合単位 (3) を含む重合体 (3) であることも好ましい。



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

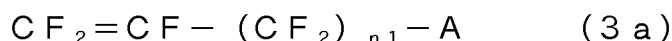
[0158] 本開示の製造方法において、一般式 (3) で表される単量体 (3) と、他の単量体とを共重合してもよい。

重合体 (3) は、一般式 (3) で表される単量体の単独重合体であってもよいし、他の単量体との共重合体であってもよい。

[0159] なお、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0160] 一般式 (3) において、Rf は、炭素数 1~40 の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。一般式 (3) において、X および Y の少なくとも 1 つはフッ素原子を含むことが好ましい。

[0161] 一般式 (3) で表される単量体は、一般式 (3 a) :



(式中、 $n_1$  は、1~10 の整数を表し、A は、前記定義と同じ。) で表さ

れる単量体、および、一般式 (3 b) :



(式中、 $n_2$ は、1~5の整数を表し、Aは、前記定義と同じ。)で表される単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0162] 一般式 (3 a) および一般式 (3 b) において、Aは、 $-SO_3M$ または $-COOM$ が好ましく、Mは、H、金属原子、 $NR^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであることが好ましい。 $R^7$ は、Hまたは有機基を表す。

[0163] 一般式 (3 a) において、 $n_1$ は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。Aは、 $-COOM$ であることが好ましく、Mは、Hまたは $NH_4$ であることが好ましい。

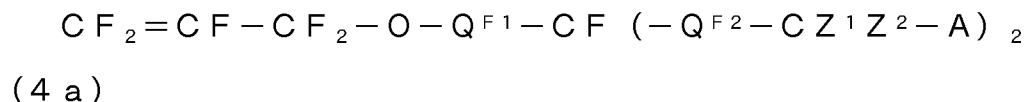
[0164] 一般式 (3 a) で表される単量体としては、たとえば、 $CF_2 = CFCF_2COOM$  (式中、Mは上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0165] 一般式 (3 b) において、 $n_2$ は、得られる組成物の分散安定性の点で、3以下の整数であることが好ましく、Aは、 $-COOM$ であることが好ましく、Mは、Hまたは $NH_4$ であることが好ましい。

[0166] 次に、一般式 (1) においてmが2以上の整数である場合の好適な構成について説明する。

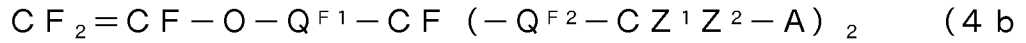
[0167] 単量体 (1) は、一般式 (4 a) および一般式 (4 b) で表される単量体からなる群より選択される少なくとも1種であることも好ましい。

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



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

アルキレン基または炭素炭素間にエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素オキシアルキレン基である)

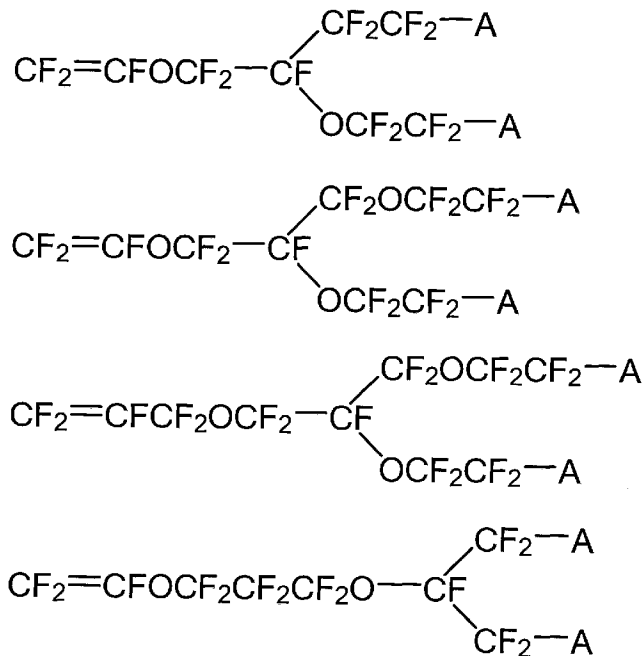


)

(式中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、A、Q<sup>F1</sup>およびQ<sup>F2</sup>は上記定義と同じ)

[0168] 一般式(4a)および一般式(4b)で表される単量体としては、

[化7]



等が挙げられる。

[0169] 重合体(1)としては、重合体(1)、重合体(2)および重合体(3)からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、重合体(1)がより好ましく、単量体(1A)がさらに好ましい。

重合体(1)としては、重合体(1)、重合体(2)および重合体(3)からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、重合体(1)がより好ましい。

[0170] 本開示の製造方法において、単量体(1)と、他の単量体とを共重合してもよい。

重合体(1)は、重合単位(1)のみからなる単独重合体であってもよい

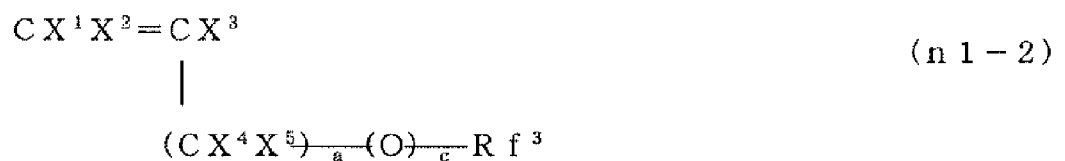
し、重合単位 (1) と、一般式 (1) で表される単量体と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とを含む共重合体であってもよい。水性媒体への溶解性の観点からは、重合単位 (1) のみからなる単独重合体が好ましい。重合単位 (1) は、各出現において、同一または異なってもよく、重合体 (1) は、2種以上の異なる一般式 (1) で表される単量体 (1) に基づく重合単位 (1) を含んでいてもよい。

[0171] 上記他の単量体としては、一般式  $CFR=CR_2$  (式中、Rは、独立に、H、Fまたは炭素数1~4のパーフルオロアルキル基である) で表される単量体が好ましい。また、他の単量体としては、炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体が好ましい。他の単量体としては、たとえば、 $CF_2=CF_2$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CFH=CH_2$ 、 $CFH=CF_2$ 、 $CF_2=CF_2CF_3$ 、 $CH_2=CF_2CF_3$ 、 $CH_2=CHCF_3$ 、 $CHF=CHCF_3$  (E体)、 $CHF=CHCF_3$  (Z体)、 $CHF=CHF$ などが挙げられる。

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

[0172] 上記他の単量体としては、また、一般式 (n1-2) :

[0173] [化8]



[0174] (式中、 $X^1$ 、 $X^2$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^3$ はH、F、Cl、 $CH_3$ または $CF_3$ ； $X^4$ 、 $X^5$ は同じかまたは異なりHまたはF；aおよびcは

同じかまたは異なり0または1である。R f<sup>3</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される単量体が挙げられる。

[0175] 具体的には、CH<sub>2</sub>=CF CF<sub>2</sub>-O-R f<sup>3</sup>、CF<sub>2</sub>=CF-O-R f<sup>3</sup>、CF<sub>2</sub>=CF CF<sub>2</sub>-O-R f<sup>3</sup>、CF<sub>2</sub>=CF-R f<sup>3</sup>、CH<sub>2</sub>=CH-R f<sup>3</sup>、CH<sub>2</sub>=CH-O-R f<sup>3</sup> (式中、R f<sup>3</sup>は前記式(n1-2)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0176] 上記他の単量体としては、式(n2-1)：

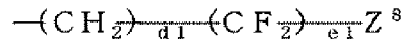
[0177] [化9]



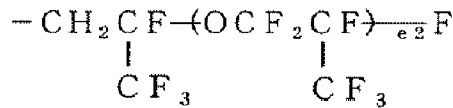
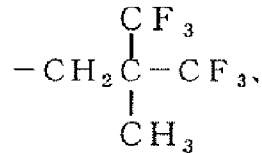
[0178] (式中、X<sup>9</sup>はH、FまたはCH<sub>3</sub>；R f<sup>4</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素アクリレート単量体も挙げられる。上記R f<sup>4</sup>基は、

[0179]

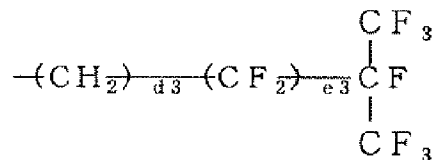
[化10]



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

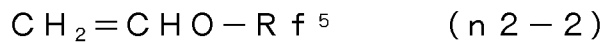


(式中、 $e2$ は1～5の整数)、



[0180] (式中、 $d3$ は1～4の整数； $e3$ は1～10の整数)などが挙げられる。

[0181] 上記他の単量体としては、式(n2-2)：

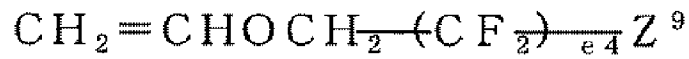


(式中、 $\text{Rf}^5$ は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素ビニルエーテルも挙げられる。

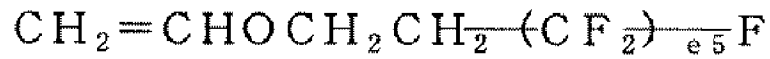
[0182] 一般式(n2-2)の単量体として具体的には、

[0183]

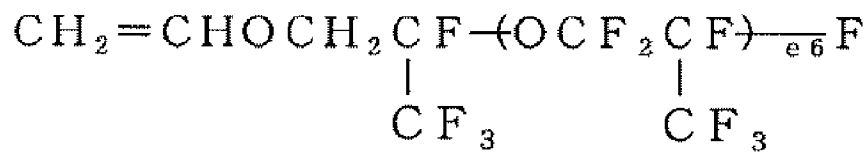
[化11]



(式中、Z<sup>9</sup>はHまたはF；e<sub>4</sub>は1～10の整数)、



(式中、e<sub>5</sub>は1～10の整数)、

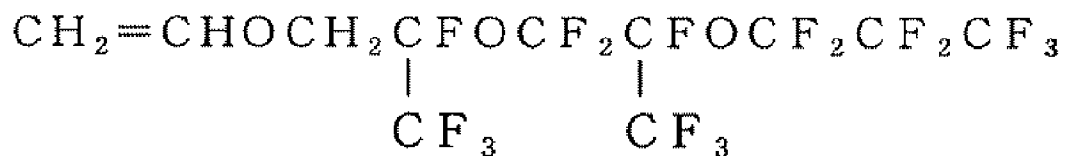
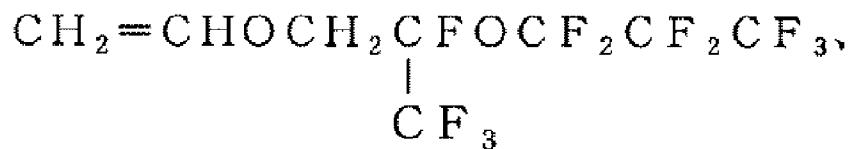
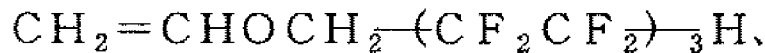
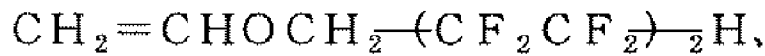


[0184] (式中、e<sub>6</sub>は1～10の整数)などが好ましく挙げられる。

[0185] より具体的には、

[0186]

[化12]

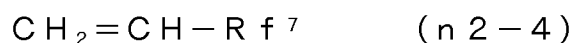


[0187] などが挙げられる。

[0188] その他、一般式 (n 2 - 3) :



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

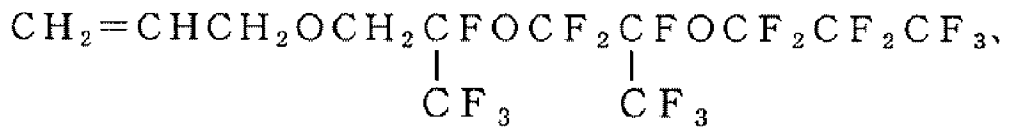
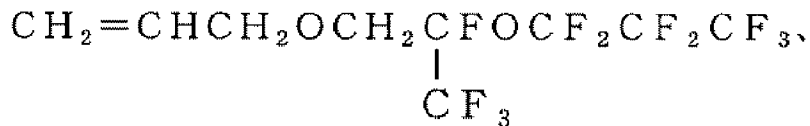
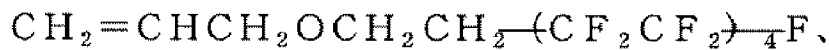
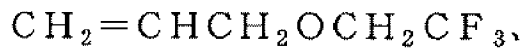


(式中、Rf<sup>7</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素ビニル

単量体等も挙げられる。

[0189] 一般式 (n 2 - 3) および (n 2 - 4) で表される単量体として具体的には、

[0190] [化13]



[0191] などの単量体が挙げられる。

[0192] 重合体 (1) において、重合単位 (1) の含有量としては、全重合単位に対して、好ましい順に、1. 0モル%以上、3. 0モル%以上、5. 0モル%以上、10モル%以上、20モル%以上、30モル%以上、40モル%以上、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、

90モル%以上である。重合単位(1)の含有量は、実質的に100モル%であることが特に好ましく、重合体(1)は、重合単位(1)のみからなることが最も好ましい。

[0193] 重合体(1)において、一般式(1)で表される単量体と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量としては、全重合単位に対して、好ましい順に、99.0モル%以下、97.0モル%以下、95.0モル%以下、90モル%以下、80モル%以下、70モル%以下、60モル%以下、50モル%以下、40モル%以下、30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下である。一般式(1)で表される単量体と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量は、実質的に0モル%であることが特に好ましく、重合体(1)は、他の単量体に基づく重合単位を含まないことが最も好ましい。

[0194] 重合体(1)の重量平均分子量(Mw)の下限としては、好ましい順に、 $0.2 \times 10^4$ 以上、 $0.4 \times 10^4$ 以上、 $0.6 \times 10^4$ 以上、 $0.8 \times 10^4$ 以上、 $1.0 \times 10^4$ 以上、 $1.3 \times 10^4$ 以上、 $1.4 \times 10^4$ 以上、 $1.5 \times 10^4$ 以上、 $1.7 \times 10^4$ 以上、 $1.9 \times 10^4$ 以上、 $2.1 \times 10^4$ 以上、 $2.3 \times 10^4$ 以上、 $2.7 \times 10^4$ 以上、 $3.1 \times 10^4$ 以上、 $3.5 \times 10^4$ 以上、 $3.9 \times 10^4$ 以上、 $4.3 \times 10^4$ 以上である。重合体(1)の重量平均分子量(Mw)の上限としては、好ましい順に、 $150.0 \times 10^4$ 以下、 $100.0 \times 10^4$ 以下、 $60.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下である。

[0195] 重合体(1)の数平均分子量(Mn)の下限としては、好ましい順に、 $0.1 \times 10^4$ 以上、 $0.2 \times 10^4$ 以上、 $0.3 \times 10^4$ 以上、 $0.4 \times 10^4$ 以上、 $0.5 \times 10^4$ 以上、 $1.0 \times 10^4$ 以上、 $1.2 \times 10^4$ 以上、 $1.4 \times 10^4$ 以上、 $1.6 \times 10^4$ 以上、 $1.8 \times 10^4$ 以上である。重合体(1)の数平均分子量(Mn)の上限としては、好ましい順に、 $75.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下、 $30.0 \times 10^4$ 以下、 $20.0 \times 10^4$ 以下である。



e q / g 以上、2. 5 0 m e q / g 以上、2. 6 0 m e q / g 以上、3. 0 0 m e q / g 以上、3. 5 0 m e q / g 以上である。イオン交換容量は、重合体 (1) のイオン性基 (アニオン性基) の含有量であり、重合体 (1) の組成から計算により求められる。

[0202] 重合体 (1) において、イオン性基 (アニオン性基) は、典型的に、ポリマー主鎖に沿って分布している。上記重合体 (1) は、ポリマー主鎖を、この主鎖に結合された繰り返し側鎖とともに含み、この側鎖はイオン性基を有することが好ましい。

[0203] 重合体 (1) は、10未満、より好ましくは7未満のpKaを有するイオン性基を含むことが好ましい。重合体 (1) のイオン性基は、好ましくは、スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、および、ホスファートからなる群から選択される。

[0204] 用語「スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、およびホスファート」は、それぞれの塩、または塩を形成し得るそれぞれの酸をいうことが意図される。塩が用いられる場合、好ましくは、その塩はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。好ましいイオン性基は、スルホナート基である。

[0205] 重合体 (1) は、水溶性を有していることが好ましい。水溶性とは、容易に水性媒体に溶解または分散する性質を意味する。水溶性を有する重合体 (1) は、たとえば、動的光散乱法 (DLS) によって、粒子径を測定できないか、または、10nm以下の粒子径が示される。

[0206] 重合体 (1) は、十分な水溶性を有していることが好ましい。一般に、水溶液中の重合体 (1) の含有量が高いほど、重合体 (1) が水性媒体に十分に溶解または分散することが困難になる。したがって、水溶液中の重合体 (1) の含有量の高い場合でも、動的光散乱法 (DLS) によって粒子径を測定できない重合体 (1) は、水溶性が高いといえる。重合体 (1) は、1. 0質量%の含有量で水溶液中に含まれる場合でも粒子径を測定できないことが好ましい。より好ましくは1. 5質量%、さらに好ましくは2. 0質量%

の含有量で重合体（１）が水溶液中に含まれる場合でも粒子径を測定できないことが好ましい。

[0207] 重合体（１）の水溶液の粘度は、好ましくは $5.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、より好ましくは $8.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、さらに好ましくは $10.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、特に好ましくは $12.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、最も好ましくは $14.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、好ましくは $100.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $50.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $25.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、殊更に好ましくは $20.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

[0208] 重合体（１）の水溶液の粘度は、水溶液中の重合体（１）の含有量を水溶液に対して $33$ 質量％に調整し、得られた水溶液の粘度を、エー・アンド・デイ社製音叉振動式粘度計（型番：SV-10）を用いて、 $20^\circ\text{C}$ で測定することにより、特定することができる。

[0209] 重合体（１）の臨界ミセル濃度（CMC）は、好ましくは $0.1$ 質量％以上であり、より好ましくは $0.5$ 質量％以上であり、さらに好ましくは $1$ 質量％以上であり、好ましくは $20$ 質量％以下であり、より好ましくは $10$ 質量％以下であり、さらに好ましくは $5$ 質量％以下である。

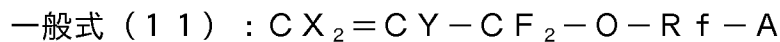
[0210] 重合体（１）の臨界ミセル濃度は、表面張力を測定することで決定できる。表面張力は、例えば、協和界面化学株式会社製表面張力計CBVP-A3型により測定することができる。

[0211] 重合体（１）の酸価は、好ましくは $60$ 以上であり、より好ましくは $90$ 以上であり、さらに好ましくは $120$ 以上であり、特に好ましくは $150$ 以上であり、最も好ましくは $180$ 以上であり、上限は特に限定されないが、好ましくは $300$ 以下である。

[0212] 重合体（１）の酸価は、重合体（１）が酸型の官能基以外のアニオン性基、たとえば、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ （Mは、金属原子、 $\text{NR}^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホ

スホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基）を有している場合には、これらの基を酸型の基に変換した後、酸-塩基滴定によって測定できる。

[0213] 重合体(1)として、一般式(11)で表される単量体(11)の重合体(11)であって、単量体(11)に基づく重合単位(11)の含有量が、重合体(11)を構成する全重合単位に対して、50モル%以上であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が、 $38.0 \times 10^4$ 以上である重合体(11)を用いることもできる。重合体(11)は、新規な重合体である。



(式中、XおよびYは、独立に、H、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>であり、XおよびYのうち、少なくとも1つはFである。Rfは、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>Mまたは-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である)である。)

[0214] 一般式(11)中、XおよびYは、独立に、H、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>であり、XおよびYのうち、少なくとも1つはFである。Xとしては、HまたはFが好ましく、Hがより好ましい。Yとしては、HまたはFが好ましく、Fがより好ましい。

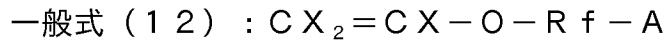
[0215] 一般式(11)中のRfおよびAについては、重合体(1)を構成する単量体を表す一般式(1)中のRfおよびAと同様である。

[0216] 重合体(11)は、単量体(11)に基づく重合単位(11)のみからなる単独重合体であってもよいし、重合単位(11)と、単量体(11)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とを含む共重合体であってもよい。他の単量体については、上述したとおりである。重合単位(11)は、各出現において、同一または異なってもよく、重合体(11)は、2種以上の異なる一般式(11)で表される単量体に基づく重合単位(11)を含ん

でいてもよい。

- [0217] 重合体(11)における重合単位(11)の含有量としては、重合体(11)を構成する全重合単位に対して、好ましい順に、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、99モル%以上である。重合単位(11)の含有量は、実質的に100モル%であることが特に好ましく、重合体(11)は、重合単位(11)のみからなることが最も好ましい。
- [0218] 重合体(11)において、単量体(11)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量としては、重合体(11)を構成する全重合単位に対して、好ましい順に、99.0モル%以下、97.0モル%以下、95.0モル%以下、90モル%以下、80モル%以下、70モル%以下、60モル%以下、50モル%以下である。単量体(11)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量は、実質的に0モル%であることが特に好ましく、重合体(11)は、他の単量体に基づく重合単位を含まないことが最も好ましい。
- [0219] 重合体(11)の重量平均分子量の下限としては、好ましい順に、 $38.0 \times 10^4$ 以上、 $40.0 \times 10^4$ 以上である。重合体(11)の重量平均分子量の上限としては、好ましい順に、 $150.0 \times 10^4$ 以下、 $100.0 \times 10^4$ 以下、 $60.0 \times 10^4$ である。
- [0220] 重合体(11)の数平均分子量の下限としては、好ましい順に、 $5.0 \times 10^4$ 、 $8.0 \times 10^4$ 、 $10.0 \times 10^4$ 以上、 $12.0 \times 10^4$ 以上である。重合体(11)の数平均分子量の上限としては、好ましい順に、 $75.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下、 $30.0 \times 10^4$ 以下である。
- [0221] 重合体(1)として、一般式(12)で表される単量体(12)の重合体(12)であって、単量体(12)に基づく重合単位(12)の含有量が、重合体(12)を構成する全重合単位に対して、50モル%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、 $1.4 \times 10^4$ 以上である重合体(12)を用いる

こともできる。重合体 (12) は、新規な重合体である。



(式中、Xは、独立に、FまたはCF<sub>3</sub>であり、R<sup>f</sup>は、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>Mまたは-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM (Mは、-H、金属原子、-NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である) である。)

[0222] 一般式 (12) 中、Xは、独立に、FまたはCF<sub>3</sub>である。少なくとも1以上のXがFであることが好ましく、XがいずれもFであることがより好ましい。

[0223] 一般式 (12) 中のR<sup>f</sup>およびAについては、重合体 (2) を構成する単量体を表す一般式 (2) 中のR<sup>f</sup>およびAと同様である。

[0224] 重合体 (12) は、単量体 (12) に基づく重合単位 (12) のみからなる単独重合体であってもよいし、重合単位 (12) と、単量体 (12) と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とを含む共重合体であってもよい。他の単量体については、上述したとおりである。重合単位 (12) は、各出現において、同一または異なってもよく、重合体 (12) は、2種以上の異なる一般式 (12) で表される単量体に基づく重合単位 (12) を含んでいてもよい。

[0225] 重合体 (12) における重合単位 (12) の含有量としては、重合体 (12) を構成する全重合単位に対して、好ましい順に、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、99モル%以上である。重合単位 (12) の含有量は、実質的に100モル%であることが特に好ましく、重合体 (12) は、重合単位 (12) のみからなることが最も好ましい。

[0226] 重合体 (12) において、単量体 (12) と共重合可能な他の単量体に基

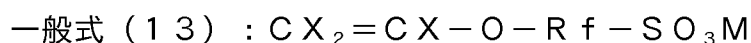
づく重合単位の含有量としては、重合体（12）を構成する全重合単位に対して、好ましい順に、50モル%以下、40モル%以下、30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、1モル%以下である。単量体（12）と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量は、実質的に0モル%であることが特に好ましく、重合体（12）は、他の単量体に基づく重合単位を含まないことが最も好ましい。

[0227] 重合体（12）の重量平均分子量（ $M_w$ ）の下限としては、好ましい順に、 $1.4 \times 10^4$ 以上、 $1.7 \times 10^4$ 以上、 $1.9 \times 10^4$ 以上、 $2.1 \times 10^4$ 以上、 $2.3 \times 10^4$ 以上、 $2.7 \times 10^4$ 以上、 $3.1 \times 10^4$ 以上、 $3.5 \times 10^4$ 以上、 $3.9 \times 10^4$ 以上、 $4.3 \times 10^4$ 以上、 $4.7 \times 10^4$ 以上、 $5.1 \times 10^4$ 以上である。重合体（12）の重量平均分子量（ $M_w$ ）の上限としては、好ましい順に、 $150.0 \times 10^4$ 以下、 $100.0 \times 10^4$ 以下、 $60.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下である。

[0228] 重合体（12）の数平均分子量（ $M_n$ ）の下限としては、好ましい順に、 $0.7 \times 10^4$ 以上、 $0.9 \times 10^4$ 以上、 $1.0 \times 10^4$ 以上、 $1.2 \times 10^4$ 以上、 $1.4 \times 10^4$ 以上、 $1.6 \times 10^4$ 以上、 $1.8 \times 10^4$ 以上である。重合体（12）の数平均分子量（ $M_n$ ）の上限としては、好ましい順に、 $75.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下、 $30.0 \times 10^4$ 以下、 $20.0 \times 10^4$ 以下である。

[0229] 重合体（12）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、好ましくは3.0以下であり、より好ましくは2.4以下であり、さらに好ましくは2.2以下であり、特に好ましくは2.0以下であり、最も好ましくは1.9以下である。

[0230] 重合体（1）として、一般式（13）で表される単量体（13）の重合体（13）であって、単量体（13）に基づく重合単位（13）の含有量が、重合体（13）を構成する全重合単位に対して、50質量%以上である重合体（13）を用いることもできる。重合体（13）は、新規な重合体である。



(式中、Xは、独立に、Fまたは $CF_3$ であり、R<sub>f</sub>は、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Mは、-H、金属原子、-NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である。)

[0231] 一般式(13)中、Xは、独立に、Fまたは $CF_3$ である。少なくとも1以上のXがFであることが好ましく、XがいずれもFであることがより好ましい。

[0232] 一般式(13)中のR<sub>f</sub>およびMについては、重合体(2)を構成する単量体を表す一般式(2)中のR<sub>f</sub>およびAと同様である。

[0233] 重合体(13)は、単量体(13)に基づく重合単位(13)のみからなる単独重合体であってもよいし、重合単位(13)と、単量体(13)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とを含む共重合体であってもよい。他の単量体については、上述したとおりである。重合単位(13)は、各出現において、同一または異なってもよく、重合体(13)は、2種以上の異なる一般式(13)で表される単量体に基づく重合単位(13)を含んでいてもよい。

[0234] 重合体(13)は、単量体(13)に基づく重合単位(13)の含有量が、重合体(13)を構成する全重合単位に対して、50質量%以上である。重合体(13)における重合単位(13)の含有量は、重合体(13)を構成する全重合単位に対して、好ましい順に、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、99質量%以上である。重合単位(13)の含有量は、実質的に100質量%であることが特に好ましく、重合体(13)は、重合単位(13)のみからなることが最も好ましい。

[0235] 重合体(13)において、単量体(13)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量は、重合体(13)を構成する全重合単位に対して、

好ましい順に、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、1質量%以下である。単量体(13)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量は、実質的に0質量%であることが特に好ましく、重合体(13)は、他の単量体に基づく重合単位を含まないことが最も好ましい。

[0236] 重合体(13)の数平均分子量の下限は、好ましい順に、 $0.3 \times 10^4$ 以上、 $0.4 \times 10^4$ 以上、 $0.5 \times 10^4$ 以上、 $0.7 \times 10^4$ 以上、 $0.8 \times 10^4$ 以上、 $1.0 \times 10^4$ 以上、 $1.2 \times 10^4$ 以上、 $1.4 \times 10^4$ 、 $1.6 \times 10^4$ 以上、 $1.8 \times 10^4$ 以上、 $2.0 \times 10^4$ 以上、 $3.0 \times 10^4$ 以上である。重合体(13)の数平均分子量の上限は、好ましい順に、 $75.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下、 $30.0 \times 10^4$ 以下、 $20.0 \times 10^4$ 以下である。

[0237] 重合体(13)の重量平均分子量の下限は、好ましい順に、 $0.4 \times 10^4$ 以上、 $0.5 \times 10^4$ 以上、 $0.6 \times 10^4$ 以上、 $0.8 \times 10^4$ 以上、 $1.0 \times 10^4$ 以上、 $1.2 \times 10^4$ 以上、 $1.4 \times 10^4$ 以上、 $1.7 \times 10^4$ 以上、 $1.9 \times 10^4$ 以上、 $2.1 \times 10^4$ 以上、 $2.3 \times 10^4$ 以上、 $2.7 \times 10^4$ 以上、 $3.1 \times 10^4$ 以上、 $3.5 \times 10^4$ 以上、 $3.9 \times 10^4$ 以上、 $4.3 \times 10^4$ 以上、 $4.7 \times 10^4$ 以上、 $5.1 \times 10^4$ 以上、 $10.0 \times 10^4$ 以上、 $15.0 \times 10^4$ 以上、 $20.0 \times 10^4$ 以上、 $25.0 \times 10^4$ 以上である。重合体(13)の重量平均分子量の上限は、好ましい順に、 $150.0 \times 10^4$ 以下、 $100.0 \times 10^4$ 以下、 $60.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下である。

[0238] 重合体(13)の分子量分布( $M_w/M_n$ )は、好ましい順に、3.0以下、2.4以下、2.2以下、2.0以下、1.9以下、1.7以下、1.5以下、1.4以下、1.3以下である。

[0239] 重合体(1)は上記の単量体を用いること以外は従来公知の方法により製造することができる。

[0240] 重合体(1)のうち、重合体(11)は、新規な重合体であり、水性媒体

中で、一般式(11)で表される単量体(11)の重合を行うことにより、単量体(11)の重合体(11)を製造する重合体(11)の製造方法であって、重合の反応系中の酸素濃度を500体積ppm以下に維持する製造方法(11)により製造することができる。

[0241] 製造方法(11)において、重合の反応系中の酸素濃度は、500体積ppm以下である。製造方法(11)においては、単量体(11)の重合の全期間にわたって、反応系中の酸素濃度が500体積ppm以下に維持される。反応系中の酸素濃度は、好ましくは350体積ppm以下であり、より好ましくは300体積ppm以下であり、さらに好ましくは100体積ppm以下であり、特に好ましくは50体積ppm以下である。また、反応系中の酸素濃度は、通常、0.01体積ppm以上である。

[0242] 製造方法(11)において、単量体(11)の重合温度は、分子量が一層高い重合体(11)を容易に製造できることから、59℃以下であることが好ましく、57℃以下であることがより好ましく、55℃以下であることがさらに好ましく、53℃以下であることが特に好ましく、20℃以上であることが好ましく、25℃以上であることがより好ましく、30℃以上であることがさらに好ましく、35℃以上であることが特に好ましい。

[0243] 製造方法(11)において、単量体(11)と、上述した他の単量体とを共重合してもよい。

[0244] 製造方法(11)において、重合圧力は、通常、大気圧~10MPaGである。重合圧力は、使用する単量体の種類、目的とする重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0245] 製造方法(11)において、重合時間は、通常、1~200時間であり、5~100時間であってよい。

[0246] 重合体(1)のうち、重合体(12)は、新規な重合体であり、水性媒体中で、一般式(12)で表される単量体(12)の重合を行うことにより、単量体(12)の重合体(12)を製造する重合体(12)の製造方法であって、重合の反応系中の酸素濃度を1500体積ppm以下に維持する製造

方法（１２）により製造することができる。

[0247] 製造方法（１２）において、重合の反応系中の酸素濃度は、１５００体積ppm以下である。製造方法（１２）においては、単量体（１２）の重合の全期間にわたって、反応系中の酸素濃度が１５００体積ppm以下に維持される。反応系中の酸素濃度は、好ましくは５００体積ppm以下であり、より好ましくは１００体積ppm以下であり、さらに好ましくは５０体積ppm以下である。また、反応系中の酸素濃度は、通常、０．０１体積ppm以上である。

[0248] 重合体（１）のうち、重合体（１３）は、新規な重合体であり、水性媒体中で、一般式（１３）で表される単量体（１３）の重合を行うことにより、単量体（１３）の重合体（１３）を製造する重合体（１３）の製造方法（１３）により製造することができる。

[0249] 製造方法（１３）において、重合の反応系中の酸素濃度は、好ましくは１５００体積ppm以下であり、より好ましくは５００体積ppm以下であり、さらに好ましくは１００体積ppm以下であり、特に好ましくは５０体積ppm以下である。また、反応系中の酸素濃度は、通常、０．０１体積ppm以上である。上記の製造方法においては、単量体（１３）の重合の全期間にわたって、反応系中の酸素濃度が上記範囲内に維持されることが好ましい。

[0250] 製造方法（１２）および製造方法（１３）において、単量体（１２）および単量体（１３）の重合温度は、分子量が一層高い重合体（１２）および重合体（１３）を容易に製造できることから、７０℃以下であることが好ましく、６５℃以下であることがより好ましく、６０℃以下であることがさらに好ましく、５５℃以下であることが特に好ましく、５０℃以下であることが殊更好ましく、４５℃以下であることが特に好ましく、４０℃以下であることが最も好ましく、１０℃以上であることが好ましく、１５℃以上であることがより好ましく、２０℃以上であることがさらに好ましい。

[0251] 製造方法（１２）および製造方法（１３）において、単量体（１２）また

は単量体（13）と、上述した他の単量体とを共重合してもよい。

- [0252] 製造方法（12）および製造方法（13）において、重合圧力は、通常、大気圧～10MPaGである。重合圧力は、使用する単量体の種類、目的とする重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。
- [0253] 製造方法（12）および製造方法（13）において、重合時間は、通常、1～200時間であり、5～100時間であってよい。
- [0254] 製造方法（11）～（13）において、重合の反応系中の酸素濃度は、たとえば、窒素、アルゴンなどの不活性気体、または、気体状の単量体を用いる場合には当該気体状の単量体を、反応器中の液相または気相に流通させることにより、制御することができる。重合の反応系中の酸素濃度は、重合系の排ガスラインから出てきたガスを、低濃度酸素分析計で測定および分析することにより、求めることができる。
- [0255] 製造方法（11）～（13）において、水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、たとえば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。水性媒体として、好ましくは水である。
- [0256] 製造方法（11）～（13）において、単量体の重合を、重合開始剤の存在下に行うことができる。重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。重合開始剤の濃度は、単量体の種類、目的とする重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。
- [0257] 重合開始剤としては、過硫酸塩（例えば、過硫酸アンモニウム）や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アン

モニウム等のパーオキシドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整したりすることもできる。

[0258] 重合開始剤としては、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、なかでも、過硫酸塩が好ましい。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどが挙げられ、過硫酸アンモニウムが好ましい。

[0259] 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。

[0260] 製造方法（11）～（13）においては、重合開始剤を重合開始時に添加するとともに、重合中にも添加することができる。重合開始時に添加する重合開始剤の添加量と、重合中に添加する重合開始剤の添加量との割合としては、好ましくは95/5～5/95であり、より好ましくは60/40～10/90であり、さらに好ましくは30/70～15/85である。重合中に添加する重合開始剤の添加方法は、特に限定されず、一回で全量を添加してもよいし、2回以上に分割して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。

[0261] 製造方法（11）～（13）においては、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、水性媒体に対して、0.00001～10質量%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、より好ましくは0.0001質量%以上であり、さらに好ましくは0.001質量%以上であり、特に好ましくは0.01質量%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2質量%以下である。

[0262] 製造方法（11）～（13）においては、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、単量体に対

して、0.001～10モル%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、より好ましくは0.005モル%以上であり、さらに好ましくは0.01モル%以上であり、殊更好ましくは0.1モル%以上であり、最も好ましくは0.5モル%以上であり、より好ましくは5モル%以下であり、さらに好ましくは2.5モル%以下であり、特に好ましくは2.2モル%以下であり、最も好ましくは2.0モル%以下である。

[0263] 製造方法(11)～(13)においては、分子量が一層高い重合体を容易に製造できることから、重合開始時の単量体(11)～(13)を含有する単量体の存在量が、水性媒体の存在量に対して、20質量%以上であることが好ましい。単量体の存在量は、より好ましくは30質量%以上であり、さらに好ましくは40質量%以上である。単量体の存在量の上限は特に限定されないが、重合を円滑に進行させる観点から、200質量%以下であってよい。重合開始時の単量体の存在量とは、重合開始時の反応器内に存在する、単量体(11)～(13)、および、存在する場合は他の単量体の合計の存在量である。

[0264] 製造方法(11)～(13)においては、pH調整剤の存在下に重合を行ってもよい。pH調整剤は、重合開始前に添加してもよいし、重合開始後に添加してもよい。

[0265] pH調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン酸アンモニウム等を用いることができる。

[0266] 製造方法(11)～(13)において、単量体(11)～(13)の重合は、反応器に、水性媒体、単量体(11)～(13)のいずれか、および、必要に応じて他の単量体、必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を攪拌し、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、単量体、重合開始剤、他の添加剤を添加してもよい。

[0267] 製造方法(11)～(13)において、単量体の重合は、実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下で行うことができる。本開示において「実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下に」とは、水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量が10質量ppm以下であることを意味する。水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量としては、好ましくは1質量ppm以下であり、より好ましくは100質量ppb以下であり、更に好ましくは10質量ppb以下であり、更により好ましくは1質量ppb以下である。

[0268] 含フッ素界面活性剤については、フルオロモノマーの重合に関する説明において後述する。

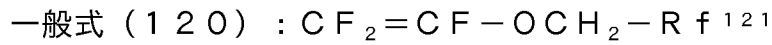
[0269] <フルオロモノマーの重合>

本開示の製造方法においては、重合体(1)の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマー原料を得る。フルオロモノマーとしては、二重結合を少なくとも1つ有するものが好ましい。上記フルオロモノマーとしては、テトラフルオロエチレン[TFE]、ヘキサフルオロプロピレン[HFPP]、クロロトリフルオロエチレン[CTFE]、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン[VDF]、トリフルオロエチレン、フルオロアルキルビニルエーテル、フルオロアルキルエチレン、フルオロアルキルアリルエーテル、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、一般式(100)： $\text{CHX}^{101}=\text{CX}^{102}\text{Rf}^{101}$ (式中、 $\text{X}^{101}$ および $\text{X}^{102}$ は、一方がHであり、他方がFであり、 $\text{Rf}^{101}$ 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、および、フッ素化ビニルヘテロ環状体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

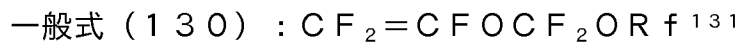
[0270] 上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては、例えば、



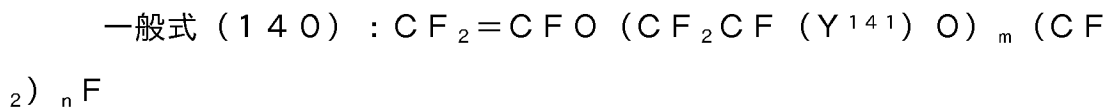
(式中、 $\text{R}^{\text{f111}}$ は、パーフルオロ有機基を表す。) で表されるフルオロモノマー、



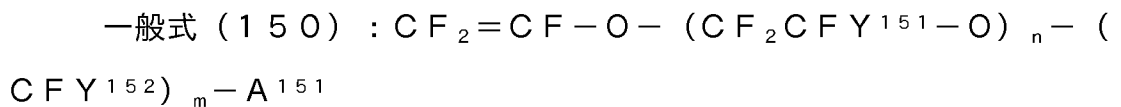
(式中、 $\text{R}^{\text{f121}}$ は、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基) で表されるフルオロモノマー、



(式中、 $\text{R}^{\text{f131}}$ 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、 $\text{Y}^{\text{141}}$ 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、 $\text{Y}^{\text{151}}$ 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 $\text{Y}^{\text{151}}$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{Y}^{\text{152}}$ 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 $\text{Y}^{\text{152}}$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{A}^{\text{151}}$ 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。 $\text{X}^{\text{151}}$ は、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $-\text{OR}^{\text{151}}$ 又は $-\text{NR}^{\text{152}}\text{R}^{\text{153}}$ を表す。 $\text{Z}^{\text{151}}$ 、 $\text{Z}^{\text{152}}$ 及び $\text{Z}^{\text{153}}$ 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。 $\text{R}^{\text{151}}$ 、 $\text{R}^{\text{152}}$ 、 $\text{R}^{\text{153}}$ 、 $\text{R}^{\text{154}}$ 、 $\text{R}^{\text{155}}$ 及び $\text{R}^{\text{156}}$ は、同一又は異なって、 $\text{H}$ 、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素

原子を含んでも良いアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。) で表されるフルオロモノマー

からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

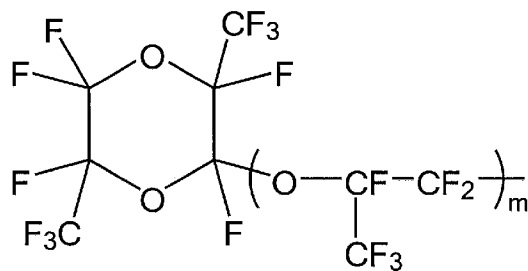
[0271] 本開示において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0272] 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。

[0273] 一般式(110)におけるパーフルオロ有機基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

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

[0274] [化14]



[0275] (式中、 $m$ は、0又は1~4の整数を表す。) で表される基であるもの、 $Rf$ が下記式：

[0276]  $CF_3CF_2CF_2-(O-CF(CF_3)-CF_2)_n-$

(式中、 $n$ は、1~4の整数を表す。) で表される基であるもの等が挙げられる。

[0277] 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、

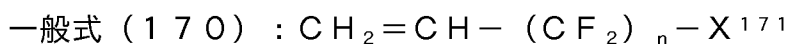


(式中、Rf<sup>161</sup>は、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基を表す。) で表されるフルオロモノマーが好ましい。Rf<sup>161</sup>は、炭素数が1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

- [0278] フルオロアルキルビニルエーテルとしては、一般式(160)、(130)及び(140)で表されるフルオロモノマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0279] 一般式(160)で表されるフルオロモノマーとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、及び、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、及び、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。
- [0280] 一般式(130)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、及び、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0281] 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種であることが好ましい。
- [0282] 一般式(150)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 及び $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{SO}_2\text{F})_2$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0283] 一般式(100)で表されるフルオロモノマーとしては、Rf<sup>101</sup>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<sup>101</sup>が直鎖のパ

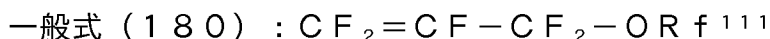
フルオロアルキル基であるフルオロモノマーがより好ましい。R<sup>f101</sup>の炭素数は1～6であることが好ましい。一般式(100)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$  (E体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$  (Z体)などが挙げられ、なかでも、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ で示される2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピレンが好ましい。

[0284] フルオロアルキルエチレンとしては、



(式中、X<sup>171</sup>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、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_9$ 、及び、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0285] 上記フルオロアルキルアリルエーテルとしては、例えば、

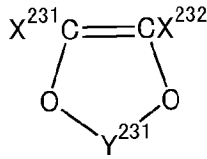


(式中、R<sup>f111</sup>は、パーフルオロ有機基を表す。)で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

[0286] 一般式(180)のR<sup>f111</sup>は、一般式(110)のR<sup>f111</sup>と同じである。R<sup>f111</sup>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、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 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。

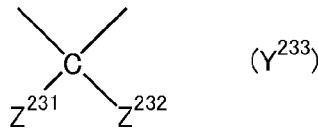
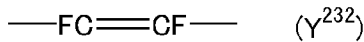
[0287] 上記フッ素化ビニルヘテロ環状体としては、一般式(230)：

[化15]



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

[0288] [化16]



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

[0289] 上記重合において、上記フルオロモノマーとフッ素非含有モノマーとを重合してもよい。上記フッ素非含有モノマーとしては、上記フルオロモノマーと反応性を有する炭化水素系モノマー等が挙げられる。上記炭化水素系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ-*t*-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、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。

[0290] 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であってもよい。上記官能基含有炭化水素系モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、パーフルオロブテン酸等のカルボキシル基を有するフッ素非含有モノマー；ビニルスルホン酸などのスルホ基を有するフッ素非含有単量体；グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等のグリシジル基を有するフッ素非含有モノマー；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等のアミノ基を有するフッ素非含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミド等のアミド基を有するフッ素非含有モノマー等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基を有するフッ素非含有単量体が挙げられる。

[0291] 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。

- [0292] 上記重合における重合体（1）の添加量としては、水性媒体に対して、好ましくは0.0001～10質量%であり、より好ましい下限は0.001質量%以上であり、より好ましい上限は1質量%以下である。重合体（1）の添加量を上記範囲内とすることにより、水性媒体中でのフルオロモノマーの重合を円滑に進行させることができる。重合体（1）の添加量は、上記重合において添加する重合体（1）の合計添加量である。
- [0293] 上記重合においては、重合体（1）を一括して添加してもよいし、重合体（1）を連続的に添加してもよい。重合体（1）を連続的に添加するとは、例えば、重合体（1）を一括ではなく、経時的に、かつ、間断なく又は分割して、添加することである。上記重合においては、重合体（1）と水を含む水溶液を調製して、該水溶液を添加してもよい。
- [0294] 上記重合においては、水性媒体中に形成されるフルオロポリマーの固形分含有量が0.5質量%に達する前に、重合体（1）の添加を開始し、その後も重合体（1）を連続的に添加することが好ましい。重合体（1）の添加開始時期としては、好ましくはフルオロポリマーの固形分含有量が0.3質量%に達する前であり、より好ましくは0.2質量%に達する前であり、さらに好ましくは0.1質量%に達する前であり、特に好ましくは重合開始と同時である。上記固形分含有量は、水性媒体およびフルオロポリマーの合計に対するフルオロポリマーの含有量である。
- [0295] 上記重合においては、重合体（1）を少なくとも1種用いれば、フルオロポリマーを効率よく製造することが可能である。また、重合体（1）に含まれる化合物を2種以上同時に用いてもよいし、揮発性を有するもの又はフルオロポリマーからなる成形体等に残存してもよいものであれば、重合体（1）以外のその他の界面活性を有する化合物を同時に使用してもよい。
- [0296] 上記重合において、核形成剤を使用してもよい。核形成剤の添加量は、核形成剤の種類により適宜選択できる。核形成剤の添加量としては、水性媒体に対して、5000質量ppm以下であってよく、好ましくは1000質量ppm以下であり、より好ましくは500質量ppm以下であり、さらに好

まは100ppm以下であり、特に好ましくは50ppm以下であり、最も好ましくは10ppm以下である。

[0297] 上記重合においては、重合開始前、又は、水性媒体中に形成されるフルオロポリマーの固形分含有量が5.0質量%に達する前に、核形成剤を水性媒体中に添加することが好ましい。重合初期に核形成剤を添加することによって、平均一次粒子径が小さく、安定性に優れる水性分散液を得ることができる。

[0298] 重合初期に添加する核形成剤の量としては、得られるフルオロポリマーに対して、好ましくは0.001質量%以上であり、より好ましくは0.01質量%以上であり、さらに好ましくは0.05質量%以上であり、特に好ましくは0.1質量%以上である。重合初期に添加する核形成剤の量の上限は限定されるものではないが、たとえば、2000質量%である。

[0299] 核形成剤を使用することにより、上記核形成剤の非存在下で重合を行うのと比較して、小さい一次粒子径を有するフルオロポリマーが得られる。

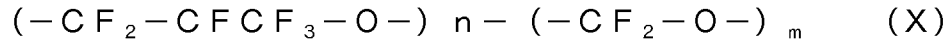
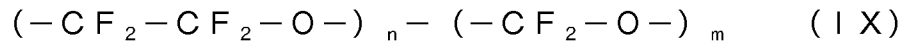
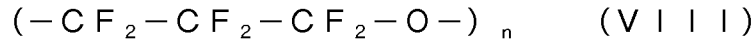
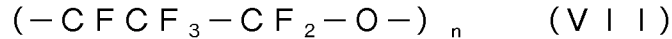
[0300] 上記核形成剤としては、ジカルボン酸、パーフルオロポリエーテル(PFPE)酸またはその塩、炭化水素含有界面活性剤等が挙げられる。上記核形成剤は、芳香環を含まないことが好ましく、脂肪族化合物であることが好ましい。

[0301] 上記核形成剤は、重合開始剤の添加より前、もしくは、重合開始剤の添加と同時に加えることが好ましいが、重合途中に加えることにより、粒度分布を調整することもできる。

[0302] 上記ジカルボン酸の好ましい量として、上記水性媒体に対し、1000質量ppm以下であり、より好ましい量として500質量ppm以下であり、更に好ましい量として100質量ppm以下である。

[0303] 上記パーフルオロポリエーテル(PFPE)酸またはその塩は、分子の主鎖中の酸素原子が、1~3個の炭素原子を有する飽和フッ化炭素基によって隔てられる任意の鎖構造を有してよい。また、2種以上のフッ化炭素基が、分子中に存在してよい。代表的な構造は、下式に表される繰り返し単位を有

する：



[0304] これらの構造は、Kasaiによって、J. Appl. Polymer Sci. 57, 797 (1995)に記載されている。この文献に開示されているように、上記PFPE酸又はその塩は、一方の末端または両方の末端にカルボン酸基またはその塩を有してよい。上記PFPE酸又はその塩は、また、一方の末端または両方の末端に、スルホン酸、ホスホン酸基又はこれらの塩を有してよい。また、上記PFPE酸又はその塩は、各末端に異なる基を有してよい。単官能性のPFPEについては、分子の他方の末端は、通常、過フッ素化されているが、水素または塩素原子を含有してよい。上記PFPE酸又はその塩は、少なくとも2つのエーテル酸素、好ましくは少なくとも4つのエーテル酸素、さらにより好ましくは少なくとも6つのエーテル酸素を有する。好ましくは、エーテル酸素を隔てるフッ化炭素基の少なくとも1つ、より好ましくは、このようなフッ化炭素基の少なくとも2つは、2または3個の炭素原子を有する。さらにより好ましくは、エーテル酸素を隔てるフッ化炭素基の少なくとも50%は、2または3個の炭素原子を有する。また、好ましくは、上記PFPE酸又はその塩は、合計で少なくとも15個の炭素原子を有し、例えば、上記の繰返し単位構造中のnまたはn+mの好ましい最小値は、少なくとも5である。1つの末端または両方の末端に酸基を有する2つ以上の上記PFPE酸又はその塩が使用され得る。上記PFPE酸又はその塩は、好ましくは、6000g/モル未満の数平均分子量を有する。

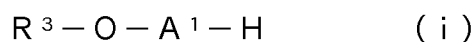
[0305] 上記炭化水素含有界面活性剤の添加量は、上記水性媒体に対して、好ましくは40質量ppm以下、より好ましくは30質量ppm以下、更に好ましくは質量20ppm以下である。上記水性媒体中に存在する親油性核形成部

位のppm量は、上記添加量よりも少ないと推測される。したがって、上記親油性核形成部位の量は、それぞれ上記の40質量ppm、30質量ppm、20質量ppmよりも小さい。上記親油性核形成部位は分子として存在すると考えられるので、ごく少量の上記炭化水素含有界面活性剤でも、大量の親油性核形成部位を生成することができる。したがって、上記炭化水素含有界面活性剤を水性媒体に1質量ppm程度加えるだけでも、有益な効果が得られる。好ましい下限値は0.01質量ppm、より好ましい下限値は0.1質量ppmである。

[0306] 上記炭化水素含有界面活性剤には、米国特許第7897682号明細書(Brothers et al.)および米国特許第7977438号明細書(Brothers et al.)に開示されるものなどのシロキサン界面活性剤を含む、非イオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤が含まれる。

[0307] 上記炭化水素含有界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤(例えば、非イオン性炭化水素界面活性剤)が好ましい。すなわち、核形成剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましい。上記非イオン性界面活性剤は、好ましくは芳香族部分を含まない。

[0308] 上記非イオン性界面活性剤としては、例えば、下記一般式(i)



(式中、 $R^3$ は、炭素数8~18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 $A^1$ は、ポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物が挙げられる。

$R^3$ の炭素数は10~16が好ましく、12~16がより好ましい。 $R^3$ の炭素数が18以下であると水性分散液の良好な分散安定性が得られやすい。また $R^3$ の炭素数が18を超えると流動温度が高いため取扱い難い。 $R^3$ の炭素数が8より小さいと水性分散液の表面張力が高くなり、浸透性やぬれ性が低下しやすい。

[0309]  $A^1$ のポリオキシアルキレン鎖はオキシエチレンとオキシプロピレンとから

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

水性分散液の粘度および安定性の点からは、オキシエチレン基の平均繰返し数7～12およびオキシプロピレン基の平均繰返し数0～2より構成されるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。特にA<sup>1</sup>がオキシプロピレン基を平均して0.5～1.5有すると低起泡性が良好であり好ましい。

[0310] より好ましくは、R<sup>3</sup>は、(R') (R'') HC-であり、ここで、R'及びR''は、同じか又は異なる直鎖、分岐鎖、又は環式のアルキル基であり、炭素原子の合計量は、少なくとも5個、好ましくは7～17個である。好ましくは、R'またはR''のうちの少なくとも一つは、分岐状または環状炭化水素基である。

[0311] 非イオン性界面活性剤の具体例としては、C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-H、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-H、C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-H、C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-(CH(CH<sub>3</sub>))CH<sub>2</sub>O)-H、C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-H、HC(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-H（各式中、nは1以上の整数である）等が挙げられる。

[0312] 例えば、上記非イオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールのブロックコポリマーが挙げられる。

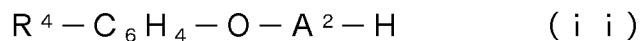
[0313] 非イオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、Genapol X080（商品名）を例とするGenapol Xシリーズ（クラリアント社製

）、ノイゲンTDS-80（商品名）を例とするノイゲンTDSシリーズ（第一工業製薬社製）、レオコールTD-90（商品名）を例とするレオコールTDシリーズ（ライオン社製）、ライオノール（登録商標）TDシリーズ（ライオン社製）、T-Det A138（商品名）を例とするT-Det Aシリーズ（Harcros Chemicals社製）、ターゲットール（登録商標）15Sシリーズ（ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

[0314] 上記非イオン性界面活性剤は、平均約4～約18個のエチレンオキシド単位を有する2, 6, 8-トリメチル-4-ノナノールのエトキシレート、平均約6～約12個のエチレンオキシド単位を有する2, 6, 8-トリメチル-4-ノナノールのエトキシレート、またはその混合物であることも好ましい。この種類の非イオン性界面活性剤は、例えば、TERGITOL TMN-6、TERGITOL TMN-10、及びTERGITOL TMN-100X（いずれも商品名、ダウ・ケミカル社製）としても市販されている。

[0315] また、非イオン性界面活性剤の疎水基は、アルキルフェノール基、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基の何れかであってもよい。

例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系非イオン性化合物としては、例えば、下記一般式（ii）



（式中、 $R^4$ は、炭素数4～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、 $A^2$ は、ポリオキシアルキレン鎖である。）で示される化合物が挙げられる。記ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系非イオン性化合物として具体的には、トライトンX-100（商品名、ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

[0316]  $A^2$ のポリオキシアルキレン鎖はオキシエチレンとオキシプロピレンとからなるものであってもよい。オキシエチレン基の平均繰り返し数5～20およびオキシプロピレン基の平均繰り返し数0～2からなるポリオキシアルキレン鎖であり、親水基である。オキシエチレン単位数は、通常提供される広い

または狭い単峰性分布、またはブレンドすることによって得られるより広いまたは二峰性分布のいずれかを含み得る。オキシプロピレン基の平均繰り返し数が0超の場合、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシエチレン基とオキシプロピレン基はブロック状に配列しても、ランダム状に配列してもよい。組成物の粘度および沈降安定性の点からは、オキシエチレン基の平均繰り返し数7~12およびオキシプロピレン基の平均繰り返し数0~2より構成されるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。特にA<sup>2</sup>がオキシプロピレン基を平均して0.5~1.5有すると低起泡性が良好であり好ましい。

[0317] より好ましくは、R<sup>7</sup>は、1級若しくは2級のアルキル基であり、より好ましくは(R<sup>7</sup>)(R<sup>7</sup>)HC-であり、ここで、R<sup>7</sup>及びR<sup>7</sup>は、同じか又は異なる直鎖、分岐鎖、又は環式のアルキル基であり、炭素原子の合計量は、少なくとも5個、好ましくは7~17個である。好ましくは、R<sup>7</sup>またはR<sup>7</sup>のうちの少なくとも一つは、分岐鎖または環状炭化水素基である。

[0318] 上記非イオン性界面活性剤としてはポリオール化合物も挙げられる。具体的には、国際公開第2011/014715号に記載されたもの等が挙げられる。

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

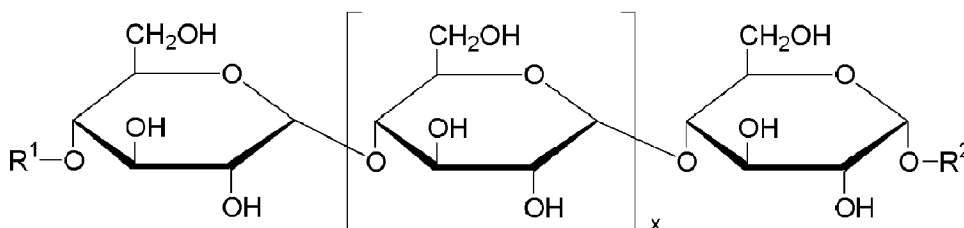
られるが、これらに限定されない。

[0319] 典型的に、ポリオール化合物として使用するのに好適な糖としては、4個の炭素原子と1個のヘテロ原子（典型的に、酸素又は硫黄であるが、好ましくは酸素原子）との五員環を含有する環状化合物、又は5個の炭素原子と上述のような1個のヘテロ原子、好ましくは酸素原子との六員環を含有する環状化合物が挙げられる。これらは、炭素環原子に結合している少なくとも2個の又は少なくとも3個のヒドロキシ基（-OH基）を更に含有する。典型的に、糖は、エーテル又はエステル結合が長鎖残基と糖部分との間に作製されるように、炭素環原子に結合しているヒドロキシ基（及び／又はヒドロキシアルキル基）の水素原子のうちの1個以上が、長鎖残基によって置換されているという点で変性されている。

糖系ポリオールは、1個の糖単位又は複数の糖単位を含有してもよい。1個の糖単位又は複数の糖単位は、上述のような長鎖部分で変性されてもよい。糖系ポリオール化合物の特定の例としては、グリコシド、糖エステル、ソルビタンエステル、並びにこれらの混合物及び組み合わせが挙げられる。

[0320] ポリオール化合物の好ましい種類は、アルキル又は変性アルキルグルコシドである。これらの種類の界面活性剤は、少なくとも1個のグルコース部分を含有する。

[化17]



（式中、 $x$ は、0、1、2、3、4、又は5を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ は、独立して、H又は少なくとも6個の炭素原子を含有する長鎖単位を表すが、但し $R^1$ 及び $R^2$ のうちの少なくとも1個はHではない）によって表される化合物が挙げられる。 $R^1$ 及び $R^2$ の典型例としては、脂肪族アルコール残基が挙げられる。脂肪族アルコールの例としては、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタ

ノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール（ラウリルアルコール）、テトラデカノール、ヘキサデカノール（セチルアルコール）、ヘプタデカノール、オクタデカノール（ステアリルアルコール）、エイコサン酸、及びこれらの組み合わせ挙げられる。

上記の式は、ピラノース形態のグルコースを示すアルキルポリグルコシドの特定の例を表すが、他の糖又は同じ糖であるが異なる鏡像異性体又はジアステレオマー形態である糖を用いてもよいことが理解される。

アルキルグルコシドは、例えば、グルコース、デンプン、又はn-ブチルグルコシドと脂肪族アルコールとの酸触媒反応によって入手可能であり、これからは、典型例に、様々なアルキルグルコシドの混合物が得られる（Alkylpolyglycoside, Rompp, Lexikon Chemie, Version 2.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, 1999）。脂肪族アルコールの例としては、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール（ラウリルアルコール）、テトラデカノール、ヘキサデカノール（セチルアルコール）、ヘプタデカノール、オクタデカノール（ステアリルアルコール）、エイコサン酸、及びこれらの組み合わせ挙げられる。また、アルキルグルコシドは、Cognis GmbH, Düsseldorf, Germanyから商品名GLUCOPON又はDISPONILとして市販されている。

[0321] その他の非イオン性界面活性剤として、BASF社からPluronic（登録商標）Rシリーズとして供給される二官能基ブロックコポリマー、BASF社からIconol（登録商標）TDAシリーズとして供給されるトリデシルアルコールアルコキシレートが挙げられる。

[0322] 上記重合において、重合体（I）とともに、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する化合物を使用してもよい。ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する化合物としては、後述する変性モノマー（A）と同じ化合物を使用できる。

- [0323] 上記重合において、重合体（1）と、所望により用いるその他の界面活性能を有する化合物に加え、各化合物を安定化するため添加剤を使用することができる。上記添加剤としては、緩衝剤、pH調整剤、安定化助剤、分散安定剤などが挙げられる。
- [0324] 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。
- [0325] 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。
- [0326] 上記重合は、重合反応器に、水性媒体、上記重合体（1）、モノマー及び必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を攪拌し、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。重合反応開始後に、目的に応じて、モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤及び重合体（1）等を追加添加してもよい。重合体（1）を重合反応が開始した後に添加してもよい。
- [0327] 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、使用するモノマーの種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。
- [0328] 上記重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、モノマーの種類、目的

とするフルオロポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0329] 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。

[0330] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ( $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -ハイドロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -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( $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -クロロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -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、 $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル- $\omega$ -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、 $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチリル- $\omega$ -クロロドデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、 $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチリル-パーオキサイド、ジ(ジクロロペンタフルオロブタノイル)パーオキサイド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル)パーオキサイド、ジ(ウンデカクロロ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。

- [0331] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどがあげられる。亜硫酸塩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。
- [0332] 例えば、30℃以下の低温で重合を実施する場合等では、重合開始剤として、酸化剤と還元剤を組み合わせるレドックス開始剤を用いるのが好ましい。酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅(II)、鉄塩としては硫酸鉄(II)が挙げられる。
- [0333] 上記レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸、過硫酸アンモニウム/重亜硫酸塩/硫酸鉄、三酢酸マンガン/シュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム/シュウ酸、臭素酸塩/重亜硫酸塩等が挙げられ、過マンガン酸カリウム/シュウ酸が好ましい。レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸を用いる場合、重合槽にシュウ酸を仕込み、そこへ過マンガン酸カリウムを連続的に添加することが好ましい。
- [0334] 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

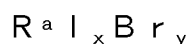
応熱で除熱を行ないながら、反応温度を上昇させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

[0335] 上記水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。

[0336] 上記重合において、更に、目的に応じて、公知の連鎖移動剤、ラジカル捕捉剤、分解剤を添加し、重合速度、分子量の調整を行うこともできる。

[0337] 上記連鎖移動剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、メタン、エタン、プロパン、メタノール、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素などの各種ハロゲン化炭化水素、シクロヘキサンなどがあげられる。

[0338] 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。

[0339] 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

ー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、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CFClBr}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFClBr}$ 、 $\text{CFBrClCFClBr}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、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。

[0340] 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。

[0341] 上記連鎖移動剤の使用量は、通常、供給されるフルオロモノマー全量に対して、1~50,000質量ppmであり、好ましくは1~20,000質量ppmである。

[0342] 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。

[0343] 重合開始剤としては、過硫酸塩(例えば、過硫酸アンモニウム)や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に

、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキシドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整したりすることもできる。

[0344] 上記重合においては、重合体(1)の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合して、フルオロポリマー粒子の水性分散液を製造し、上記フルオロポリマー粒子の水性分散液中で、フルオロモノマーをフルオロポリマー粒子にシード重合することにより、フルオロポリマーを得てもよい。

[0345] 上記重合は、実質的に含フッ素界面活性剤(但し、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する化合物を除く)の非存在下に、フルオロモノマーを重合するものであることが好ましい。従来、水性媒体中でのフルオロモノマーの重合には、含フッ素界面活性剤が使用されてきたが、本開示の製造方法によれば、含フッ素界面活性剤を使用しない場合であってもフルオロポリマーを得ることができる。

[0346] 本開示において「実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下に」とは、水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量が10質量ppm以下であることを意味する。水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量としては、好ましくは1質量ppm以下であり、より好ましくは100質量ppb以下であり、更に好ましくは10質量ppb以下であり、更により好ましくは1質量ppb以下である。

[0347] 上記含フッ素界面活性剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤等が挙げられる。上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、例えば、アニオン性基を除く部分の総炭素数が20以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよい。

[0348] 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、好ましくは800以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

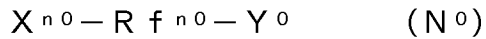
なお、上記「アニオン性部分」は、上記含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。例えば、後述する式(1)で表される $F(CF_2)_{n_1}COOM$ の場合には、「 $F(CF_2)_{n_1}COO$ 」の部分である。

[0349] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、 $\text{Log POW}$ が3.5以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。含フッ素界面活性剤の $\text{Log POW}$ は、好ましくは3.4以下である。上記 $\text{Log POW}$ は、1-オクタノールと水との分配係数であり、 $\text{Log P}$  [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 $\text{Log POW}$ は、カラム; TOSOH ODS-120Tカラム( $\phi$  4.6mm×250mm、東ソー(株)製)、溶離液; アセトニトリル/0.6質量% $\text{HClO}_4$ 水=1/1(vol/vol%)、流速; 1.0ml/分、サンプル量; 300 $\mu$ 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。

[0350] 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、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。

[0351] 上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、下記一般式 (N<sup>0</sup>) :



(式中、X<sup>n0</sup>は、H、Cl又は及びFである。R f<sup>n0</sup>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。Y<sup>0</sup>はアニオン性基である。) で表される化合物が挙げられる。

Y<sup>0</sup>のアニオン性基は、-COOM、-SO<sub>2</sub>M、又は、-SO<sub>3</sub>Mであってよく、-COOM、又は、-SO<sub>3</sub>Mであってよい。

Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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<sup>7</sup>は、H又は有機基である。

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

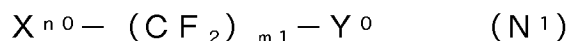
R<sup>7</sup>としては、H又はC<sub>1-10</sub>の有機基であってよく、H又はC<sub>1-4</sub>の有機基であってよく、H又はC<sub>1-4</sub>のアルキル基であってよい。

Mは、H、金属原子又はNR<sup>7</sup><sub>4</sub>であってよく、H、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)又はNR<sup>7</sup><sub>4</sub>であってよく、H、Na、K、Li又はNH<sub>4</sub>であってよい。

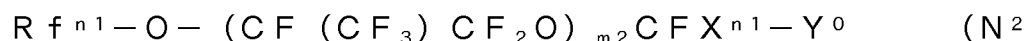
上記R f<sup>n0</sup>は、Hの50%以上がフッ素に置換されているものであってよい。

[0352] 上記一般式 (N<sup>0</sup>) で表される化合物としては、

下記一般式 (N<sup>1</sup>) :



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

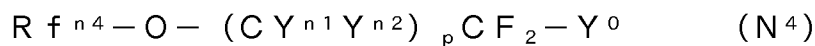


)

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

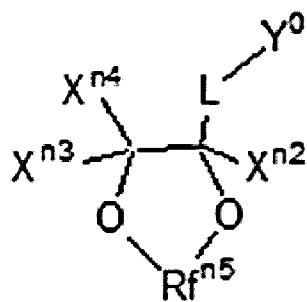


(式中、 $Rf^{n2}$ は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $m3$ は、1～3の整数であり、 $Rf^{n3}$ は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、 $q$ は0又は1であり、 $Y^0$ は、上記定義したものである。)で表される化合物、下記一般式(N<sup>4</sup>):



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

[化18]

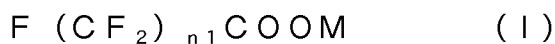


(N<sup>5</sup>)

(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。

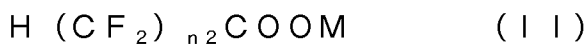
[0353] 上記一般式 (N<sup>0</sup>) で表される化合物としてより具体的には、下記一般式 (I) で表されるパーフルオロカルボン酸 (I)、下記一般式 (II) で表される ω-Hパーフルオロカルボン酸 (II)、下記一般式 (III) で表されるパーフルオロエーテルカルボン酸 (III)、下記一般式 (IV) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (IV)、下記一般式 (V) で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、下記一般式 (VI) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (VI)、下記一般式 (VII) で表される ω-Hパーフルオロスルホン酸 (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。

[0354] 上記パーフルオロカルボン酸 (I) は、下記一般式 (I)



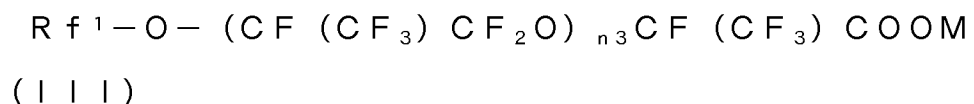
(式中、n<sub>1</sub>は、3～14の整数であり、Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、H又は有機基である。) で表されるものである。

[0355] 上記 ω-Hパーフルオロカルボン酸 (II) は、下記一般式 (II)



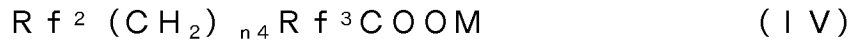
(式中、n<sub>2</sub>は、4～15の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0356] 上記パーフルオロエーテルカルボン酸 (III) は、下記一般式 (III)



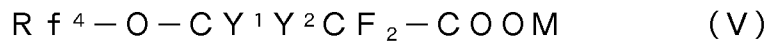
(式中、 $Rf^1$ は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 $n_3$ は、0～3の整数であり、 $M$ は、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0357] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)は、下記一般式(IV)



(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。

[0358] 上記アルコキシフルオロカルボン酸(V)は、下記一般式(V)



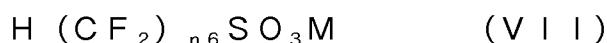
(式中、 $Rf^4$ は、炭素数1～12のエーテル結合及び/又は塩素原子を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は、同一若しくは異なって、H又はFであり、 $M$ は、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0359] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸(VI)は、下記一般式(VI)



(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。

[0360] 上記 $\omega$ -Hパーフルオロスルホン酸(VII)は、下記一般式(VII)



(式中、 $n_6$ 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。

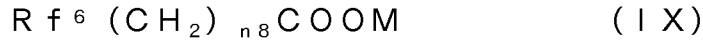
[0361] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(VIII)は、下記一般式(VIII)



(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、 $n_7$ 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。

[0362] 上記アルキルアルキレンカルボン酸 (IX) は、下記一般式 (IX)



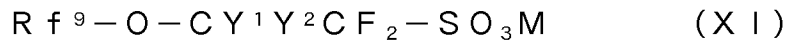
(式中、Rf<sup>6</sup>は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、n<sub>8</sub>は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0363] 上記フルオロカルボン酸 (X) は、下記一般式 (X)



(式中、Rf<sup>7</sup>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<sup>8</sup>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。

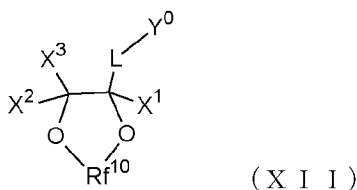
[0364] 上記アルコキシフルオロスルホン酸 (XI) は、下記一般式 (XI)



(式中、Rf<sup>9</sup>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<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>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。

[0365] 上記化合物 (XII) は、下記一般式 (XII) :

[化19]



(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>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<sup>10</sup>は、炭素数1～3のパーフルオロ

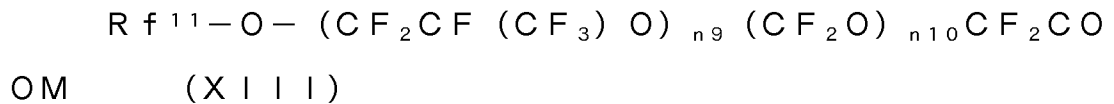
アルキレン基であり、Lは連結基であり、Y<sup>0</sup>はアニオン性基である。)で表されるものである。

Y<sup>0</sup>は、-COOM、-SO<sub>2</sub>M、又は、-SO<sub>3</sub>Mであってよく、-SO<sub>3</sub>M、又は、COOMであってよい(式中、Mは上記定義したものである。)

。

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

[0366] 上記化合物(XIII)は、下記一般式(XIII)：

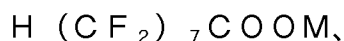
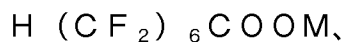
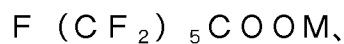
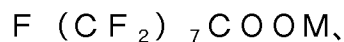


(式中、Rf<sup>11</sup>は、塩素を含む炭素数1~5のフルオロアルキル基であり、n<sub>9</sub>は、0~3の整数であり、n<sub>10</sub>は、0~3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。化合物(XIII)としては、CF<sub>2</sub>ClO(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>n<sub>9</sub></sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>n<sub>10</sub></sub>CF<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>(平均分子量750の混合物、式中、n<sub>9</sub>およびn<sub>10</sub>は上記定義したものである。)が挙げられる。

[0367] 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。

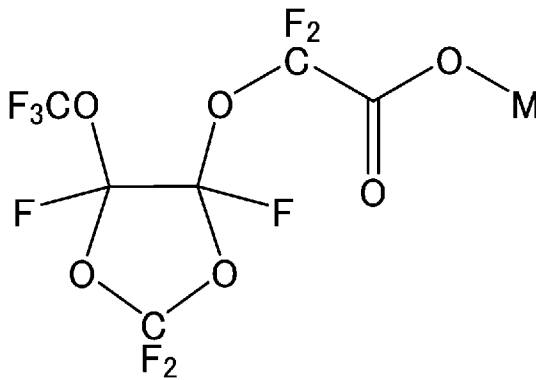
[0368] 含フッ素界面活性剤は、1種の含フッ素界面活性剤であってもよいし、2種以上の含フッ素界面活性剤を含有する混合物であってもよい。

[0369] 含フッ素界面活性剤としては、以下の式で表される化合物が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、これらの化合物の混合物であってよい。上記重合の一実施形態においては、実質的に以下の式で表される化合物の非存在下に、フルオロモノマーを重合する。



$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{COOM}$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、  
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、  
 $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM})$ 、  
 $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOM})$ 、  
 $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM})$ 、  
 $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOM})$ 、

[化20]



(各式中、Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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。R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である。)

[0370] 上記重合により、フルオロポリマー原料分散液として、上記フルオロポリマーを含む水性分散液を得ることができる。上記フルオロポリマーは、通常、上記重合を行うことにより得られる水性分散液の8～50質量%の濃度である。上記水性分散液中において、フルオロポリマーの濃度の好ましい下限は10質量%、より好ましい下限は15質量%、好ましい上限は40質量%、より好ましい上限は35質量%である。

[0371] <フルオロポリマー>

フルオロポリマー原料およびフルオロポリマー組成物に含有されるフルオ

ロポリマーとしては、ポリマーにおけるモノマーのモル分率が最も多いモノマー（以下、「最多単量体」）がTFEであるTFE重合体、最多単量体がVDFであるVDF重合体、最多単量体がCTFEであるCTFE重合体等が挙げられる。

[0372] 上記フルオロポリマーは、53より高いイオン交換率（IXR）を有することが好ましい。好ましいフルオロポリマーは、イオン性基を全く有さないか、または約100より高いイオン交換率をもたらす限られた数のイオン性基を有する。好ましいフルオロポリマーのイオン交換率は、1000以上が好ましく、2000以上がより好ましく、5000以上が更に好ましい。

[0373] TFE重合体としては、好適には、TFE単独重合体であってもよいし、（1）TFE、（2）炭素原子2～8個を有する1つ又は2つ以上のTFE以外のフッ素含有モノマー、特にVDF、HFP若しくはCTFE、及び、（3）その他のモノマーからなる共重合体であってもよい。上記（3）その他のモノマーとしては、例えば、炭素原子1～5個、特に炭素原子1～3個を有するアルキル基を持つフルオロ（アルキルビニルエーテル）；フルオロジオキソール；パーフルオロアルキルエチレン； $\omega$ -ヒドロパーフルオロオレフィン等が挙げられる。

[0374] TFE重合体としては、また、TFEと、1つ又は2つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよい。上記フッ素非含有モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン等のアルケン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類が挙げられる。TFE重合体としては、また、TFEと、炭素原子2～8個を有する1つ又は2つ以上のフッ素含有モノマーと、1つ又は2つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよい。

[0375] VDF重合体としては、好適には、VDF単独重合体[PVDF]であってもよいし、（1）VDF、（2）炭素原子2～8個を有する1つ又は2つ以上のVDF以外のフルオロオレフィン、特にTFE、HFP若しくはCTFE、及び、（3）炭素原子1～5個、特に炭素原子1～3個を有するアルキル基を持つパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる共重合体等

であってもよい。

- [0376] CTFE重合体としては、好適には、CTFE単独重合体であってもよいし、(1)CTFE、(2)炭素原子2～8個を有する1つ又は2つ以上のCTFE以外のフルオロオレフィン、特にTFE若しくはHFP、及び、(3)炭素原子1～5個、特に炭素原子1～3個を有するアルキル基を持つパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)からなる共重合体であってもよい。
- [0377] CTFE重合体としては、また、CTFEと、1つ又は2つ以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体であってもよく、上記フッ素非含有モノマーとしては、エチレン、プロピレン等のアルケン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類等が挙げられる。
- [0378] 上記フルオロポリマーは、ガラス状、可塑性又はエラストマー性であり得る。これらのものは非晶性又は部分的に結晶性であり、圧縮焼成加工、溶融加工又は非溶融加工に供することができる。
- [0379] 本開示の製造方法では、フルオロポリマー原料およびフルオロポリマー組成物に含有されるフルオロポリマーとして、例えば、(I)非溶融加工性フッ素樹脂として、テトラフルオロエチレン重合体[TFE重合体(PTFE)]が、(II)溶融加工性フッ素樹脂として、エチレン/TFE共重合体[ETFE]、TFE/HFP共重合体[FEF]、TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体[PFA、MFA等]、TFE/パーフルオロアリルエーテル共重合体、TFE/VDF共重合体、電解質ポリマー前駆体等が好適に製造されうる。
- [0380] 上記フルオロポリマーとしては、フッ素樹脂が好ましく、なかでも下記式により算出されるフッ素置換率が50%以上のフッ素樹脂がより好ましく、上記フッ素置換率が50%を超えるフッ素樹脂が更に好ましく、上記フッ素置換率が55%以上のフッ素樹脂が更により好ましく、上記フッ素置換率が60%以上のフッ素樹脂が更により好ましく、上記フッ素置換率が75%以上のフッ素樹脂が更により好ましく、上記フッ素置換率が80%以上のフッ素樹脂が特に好ましく、上記フッ素置換率が90～100%のフッ素樹脂、

すなわちパーフルオロ樹脂が最も好ましい。

(式)

$$\text{フッ素置換率 (\%)} = \left( \frac{\text{フルオロポリマーを構成する炭素原子に結合するフッ素原子の個数}}{\text{フルオロポリマーを構成する炭素原子に結合する水素原子の個数} + \text{フルオロポリマーを構成する炭素原子に結合するフッ素原子及び塩素原子の個数}} \right) \times 100$$

[0381] 上記パーフルオロ樹脂としては、上記フッ素置換率が95～100%のフッ素樹脂がより好ましく、PTFE、FEP又はPFAが更に好ましく、PTFEが特に好ましい。

[0382] 上記フルオロポリマーは、コアシェル構造を有していてもよい。コアシェル構造を有するフルオロポリマーとしては、例えば、粒子中に高分子量のPTFEのコアと、より低分子量のPTFE又は変性のPTFEシェルとを含む変性PTFEが挙げられる。このような変性PTFEとしては、例えば、特表2005-527652号公報に記載されるPTFEが挙げられる。

[0383] 上記コアシェル構造としては、次の構造をとり得る。

コア：TFE単独重合体 シェル：TFE単独重合体

コア：変性PTFE シェル：TFE単独重合体

コア：変性PTFE シェル：変性PTFE

コア：TFE単独重合体 シェル：変性PTFE

コア：低分子量PTFE シェル：高分子量PTFE

コア：高分子量PTFE シェル：低分子量PTFE

[0384] 上記コアシェル構造を有するフルオロポリマーにおいて、コアの比率の下限は、好ましくは0.5質量%、より好ましくは1.0質量%、更に好ましくは3.0質量%、特に好ましくは5.0質量%、最も好ましくは10.0質量%である。コアの比率の上限は、好ましくは99.5質量%、より好ましくは99.0質量%、更に好ましくは98.0質量%、更により好ましくは97.0質量%、特に好ましくは95.0質量%、最も好ましくは90.0質量%である。

- [0385] 上記コアシェル構造を有するフルオロポリマーにおいて、シェルの比率の下限は、好ましくは0.5質量%、より好ましくは1.0質量%、更に好ましくは3.0質量%、特に好ましくは5.0質量%、最も好ましくは10.0質量%である。シェルの比率の上限は、好ましくは99.5質量%、より好ましくは99.0質量%、更に好ましくは98.0質量%、更により好ましくは97.0質量%、特に好ましくは95.0質量%、最も好ましくは90.0質量%である。
- [0386] 上記コアシェル構造を有するフルオロポリマーにおいて、上記コア又は上記シェルを2層以上の構成とすることもできる。例えば、変性PTFEのコア中心部と、TFE単独重合体のコア外層部と、変性PTFEのシェルとを有する3層構造を有するフルオロポリマーであってよい。
- [0387] 上記コアシェル構造を有するフルオロポリマーとしては、また、上記フルオロポリマーの1つの粒子が複数のコアを有するものも挙げられる。
- [0388] 本開示の製造方法により好適に製造される上述の(1)非溶融加工性フッ素樹脂、(11)溶融加工性フッ素樹脂は、以下の態様で製造することが好ましい。
- [0389] (1)非溶融加工性フッ素樹脂
- 本開示の製造方法において、TFEの重合は、通常、重合温度10~150℃、重合圧力0.05~5MPaGにて行われる。例えば、重合温度は、30℃以上がより好ましく、50℃以上が更に好ましい。また、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましい。また、重合圧力は、0.3MPaG以上がより好ましく、0.5MPaG以上が更に好ましく、また、5.0MPaG以下がより好ましく、3.0MPaG以下が更に好ましい。特に、フルオロポリマーの得量を向上させる観点からは、1.0MPaG以上が好ましく、1.2MPaG以上がより好ましく、1.5MPaG以上が更に好ましく、2.0MPaG以上がより好ましい。
- [0390] 一の態様において、上記重合は、攪拌機を備えた耐圧の反応容器に純水を仕込み、脱酸素後、TFEを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加し

て反応を開始する。反応の進行とともに圧力が低下する場合は、初期圧力を維持するように、追加のTFEを連続的又は間欠的に追加供給する。所定量のTFEを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のTFEをパージし、温度を室温に戻して反応を終了する。圧力が低下しないように、追加のTFEを連続的又は間欠的に追加供給してもよい。

[0391] 上記TFE重合体（PTFE）の製造において、知られている各種変性モノマーを併用することもできる。本開示において、上記TFE重合体は、TFE単独重合体のみならず、TFEと変性モノマーとの共重合体であって、非溶融加工性であるもの（以下、「変性PTFE」という。）をも含む概念である。

[0392] 上記変性モノマーとしては、TFEとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、フルオロモノマーおよび非フルオロモノマーが挙げられる。また、用いる変性モノマーは1種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0393] 非フルオロモノマーとしては、特に限定されず、一般式：



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

[0394] 非フルオロモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ビニルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどが挙げられる。非フルオロモノマーとしては、なかでも、ブチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸が好ましい。

[0395] フルオロモノマーとして、例えば、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕

等のパーフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン〔VDF〕等の水素含有フルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン等のパーハロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル；（パーフルオロアルキル）エチレン；パーフルオロアリルエーテル等が挙げられる。

[0396] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、一般式（A）：



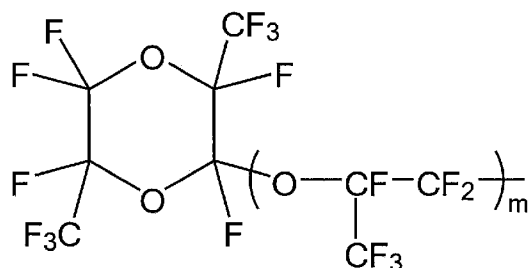
（式中、Rfは、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。本開示において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0397] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、一般式（A）において、Rfが炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。

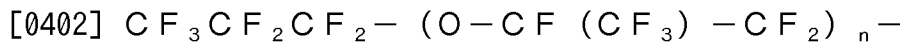
[0398] 上記PAVEにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

[0399] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、更に、一般式（A）において、Rfが炭素数4～9のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、Rfが下記式：

[0400] [化21]



[0401] (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、 $R_f$ が下記式：



(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。

[0403] 水素含有フルオロオレフィンとしては、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$  (E体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$  (Z体)などが挙げられる。

[0404] (パーフルオロアルキル)エチレン(PFAE)としては特に限定されず、例えば、(パーフルオロブチル)エチレン(PFBE)、(パーフルオロヘキシル)エチレン等が挙げられる。

[0405] パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、



(式中、 $R_f$ 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。

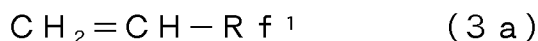
[0406] 上記一般式の $R_f$ は、一般式(A)の $R_f$ と同じである。 $R_f$ としては、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。パーフルオロアリルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ 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。

[0407] 上記変性モノマーとしては、モノマー反応性比が0.1～8である変性モノマー(3)も好ましく例示される。変性モノマー(3)を存在させることによって、粒子径が小さいPTFE粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。

[0408] ここで、TFEとの共重合におけるモノマー反応性比とは、成長ラジカルがTFEに基づく繰り返し単位未満であるときに、該成長ラジカルがTFEと反応する場合の速度定数を、該成長ラジカルが変性モノマーと反応する場合の速度定数で除した値である。この値が低いほど、変性モノマーがTFEと高反応性であることを表す。モノマー反応性比は、TFEと変性モノマーとを共重合して開始直後の生成ポリマー中の組成を求め、フィンマン-ロスFineman-Rossの式より算出できる。

[0409] 上記共重合は、内容積6.0Lのステンレス製オートクレーブに3600gの脱イオン脱気水、上記水に対して1000質量ppmのパーフルオロオクタン酸アンモニウム、100gのパラフィンワックスを使用して、圧力0.78MPaG、温度70℃で実施する。0.05g、0.1g、0.2g、0.5g、1.0gの変性モノマーをそれぞれ反応器に加え、0.072gの過硫酸アンモニウム（対水20質量ppm）を加えて、重合圧力0.78MPaGを維持させるため、TFEを連続的に供給する。TFE仕込量が1000gに到達したとき、攪拌を停止して、反応器が大気圧になるまで脱圧を行なう。冷却後、パラフィンワックスを分離することにより、生成ポリマーを含む水性分散液が得られる。上記水性分散液を攪拌して生成ポリマーを凝析させ、150℃で乾燥させる。得られた生成ポリマー中の組成を、NMR、FT-IR、元素分析、蛍光X線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出する。

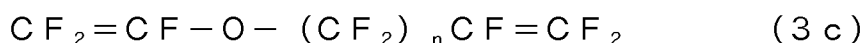
[0410] モノマー反応性比が0.1～8である変性モノマー（3）としては、式（3a）～（3d）で表される変性モノマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。



（式中、Rf<sup>1</sup>は炭素数が1～10のパーフルオロアルキル基である。）

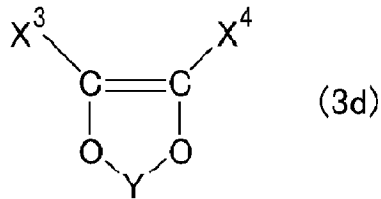


（式中、Rf<sup>2</sup>は炭素数が1～2のパーフルオロアルキル基である。）



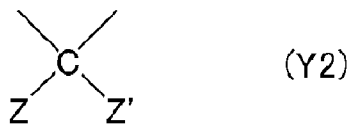
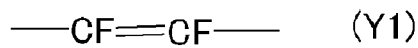
(式中、nは1又は2である。)

[0411] [化22]



(式中、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>はF、Cl又はメトキシ基であり、Yは式Y1又はY2である。)

[0412] [化23]



(式Y2中、Z及びZ'はF又は炭素数1～3のフッ素化アルキル基である。)

[0413] 変性モノマー(3)単位の含有量は、PTFEの全重合単位に対して0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.0005質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更に好ましい。上限としては、好ましい順に、0.90質量%、0.50質量%、0.40質量%、0.30質量%、0.20質量%、0.15質量%、0.10質量%、0.08質量%、0.05質量%、0.01質量%である。

[0414] 上記変性モノマーとしては、一次粒子の平均一次粒子径が小さく、一次粒子のアスペクト比が小さく、安定性に優れる水性分散液を得ることができることから、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーフルオロアリルエーテル、(パーフルオロアルキル)エチレン、エチレン、及び、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマーからなる群よ

り選択される少なくとも1種が好ましく、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）およびパーフルオロアリ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。上記変性モノマーを使用することで、より平均一次粒子径が小さく、一次粒子のアスペクト比が小さく、分散安定性に優れるPTFEの水性分散液を得ることができる。また、未凝析ポリマーが少ない水性分散液を得ることができる。

[0415] 上記変性モノマーは、TFEとの反応性の観点からは、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）及び（パーフルオロアルキル）エチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

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

上記ヘキサフルオロプロピレン単位、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位及び（パーフルオロアルキル）エチレン単位の合計量は、PTFEの全重合単位に対して、0.00001～1質量%の範囲であることが好ましい。上記合計量の下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.0005質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更に好ましい。上限としては、好ましい順に、0.80質量%、0.70質量%、0.50質量%、0.40質量%、0.30質量%、0.20質量%、0.15質量%、0.10質量%、0.08質量%、0.05質量%、0.01質量%である。

[0416] 上記変性モノマーは、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマー（以下「変性モノマー（A）」と記載する。）を含むことも好ましい。

[0417] 上記変性モノマー（A）を存在させることによって、一次粒子径が小さい

P T F E粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。また、未凝析ポリマー量を少なくすることもできる。更に、一次粒子のアスペクト比を小さくすることができる。

[0418] 上記変性モノマー（A）の使用量は、水性媒体の0.1質量ppmに相当する量を超える量であることが好ましく、0.5質量ppmを超える量であることがより好ましく、1.0質量ppmを超える量であることが更に好ましく、5質量ppm以上であることが更により好ましく、10質量ppm以上であることが特に好ましい。上記変性モノマー（A）の使用量が少なすぎると、得られるP T F Eの平均一次粒子径が小さくならないおそれがある。

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

[0419] 上記変性モノマー（A）は水溶性が高いので、未反応の変性モノマー（A）が水性分散液中に残存したとしても、濃縮工程、あるいは凝析・洗浄工程での除去は容易である。

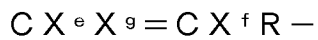
[0420] 上記変性モノマー（A）は、重合の過程で生成ポリマー中に取り込まれるが、重合系中の変性モノマー（A）の濃度そのものが低く、ポリマーに取り込まれる量が少ないため、P T F Eの耐熱性が低下したり焼成後に着色したりする問題はない。

[0421] 上記変性モノマー（A）における親水基としては、例えば、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ （各式において、Mは、H、金属原子、 $NR^{7y}_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 $R^{7y}$ は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つが互いに結合して、環を形成してもよい。）が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、 $-SO_3M$ 又は $-COOM$ が好ましい。 $R^{7y}$ における有機基としてはアルキル基が好ましい。 $R^{7y}$ としては、H又は $C_{1-1}$

。の有機基が好ましく、H又はC<sub>1-4</sub>の有機基がより好ましく、H又はC<sub>1-4</sub>のアルキル基が更に好ましい。

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

[0422] 上記変性モノマー（A）における「ラジカル重合で反応可能な官能基」としては、例えば、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基は、下記式：



（式中、X<sup>e</sup>、X<sup>f</sup>及びX<sup>g</sup>は、それぞれ独立して、F、Cl、H、CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>H、CFH<sub>2</sub>、又は、CH<sub>3</sub>であり；Rは連結基である。）で示すことができる。Rの連結基としては後述するR<sup>a</sup>としての連結基が挙げられる。好ましくは-CH=CH<sub>2</sub>、-CF=CH<sub>2</sub>、-CH=CF<sub>2</sub>、-CF=CF<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>-CF=CH<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>-CF=CF<sub>2</sub>、-(C=O)-CH=CH<sub>2</sub>、-(C=O)-CF=CH<sub>2</sub>、-(C=O)-CH=CF<sub>2</sub>、-(C=O)-CF=CF<sub>2</sub>、-(C=O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、-(C=O)-C(CH<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>、-(C=O)-C(CH<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>、-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、-O-CF<sub>2</sub>-CF=CH<sub>2</sub>、-O-CH<sub>2</sub>-CH=CF<sub>2</sub>、-O-CF<sub>2</sub>-CF=CF<sub>2</sub>等の不飽和結合を有する基が挙げられる。

[0423] 上記変性モノマー（A）は、ラジカル重合で反応可能な官能基を有するので、上記重合において使用すると、重合反応初期に含フッ素モノマーと反応し、上記変性モノマー（A）に由来する親水基を有し安定性が高い粒子が形成されると推測される。このため、上記変性モノマー（A）の存在下に重合を行うと、粒子数が多くなると考えられる。

[0424] 上記重合は、上記変性モノマー（A）を1種存在させるものであってもよいし、2種以上存在させるものであってもよい。

[0425] 上記重合において、上記変性モノマー（A）として、不飽和結合を有する

化合物を使用することができる。

[0426] 変性モノマー (A) は、一般式 (4) :



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

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

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

[0427] 上記 $R^a$ は、連結基である。本開示において「連結基」は、二価連結基を指す。連結基は、単結合であってもよく、少なくとも1個の炭素原子を含むことが好ましく、炭素原子の数は、2以上であってよく、4以上であってよく、8以上であってよく、10以上であってよく、20以上であってよい。上限は限定されないが、例えば、100以下であってよく、50以下であってよい。

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

[0428] 上記R<sup>a</sup>は、例えば、酸素、硫黄、窒素等のカテナリーヘテロ原子、又は、2価の有機基であることが好ましい。

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

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

R<sup>a</sup>としては、例えば、炭素原子にフッ素原子が結合していない炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の全てがフッ素原子で置換された炭化水素基、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、又は、 $-(C=O)-$ を含有する炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

[0429] R<sup>a</sup>は、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、又は、エーテル結合を含んでいてもよく、カルボニル基を含んでいてもよい炭素数1~100の炭化水素基であることが好ましく、該炭化水素基は、炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素に置換されていてもよい。

R<sup>a</sup>として好ましくは、 $-(CH_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-$ 、 $-O-(CF_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 、 $-O-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$

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

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

[0430]  $R^a$ として好適な具体例としては、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-(C=O)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-$ 、 $-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-$

$n - (\text{CH}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} [ (\text{CF}_2)_2 - \text{O} ]_n - (\text{CF}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - (\text{CF}_2)_2 - \text{O} - (\text{CF}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{O} - (\text{CF}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 -$ 等  
 が挙げられる。中でも、上記 $R^a$ は、具体的には、 $- \text{CF}_2 - \text{O} -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 - \text{O} -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - (\text{CH}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} [ (\text{CH}_2)_2 - \text{O} ]_n -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} [ (\text{CH}_2)_2 - \text{O} ]_n - (\text{CH}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2) -$ 、又は、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 -$ が好ましい。

上記式中、 $n$ は1～10の整数である。

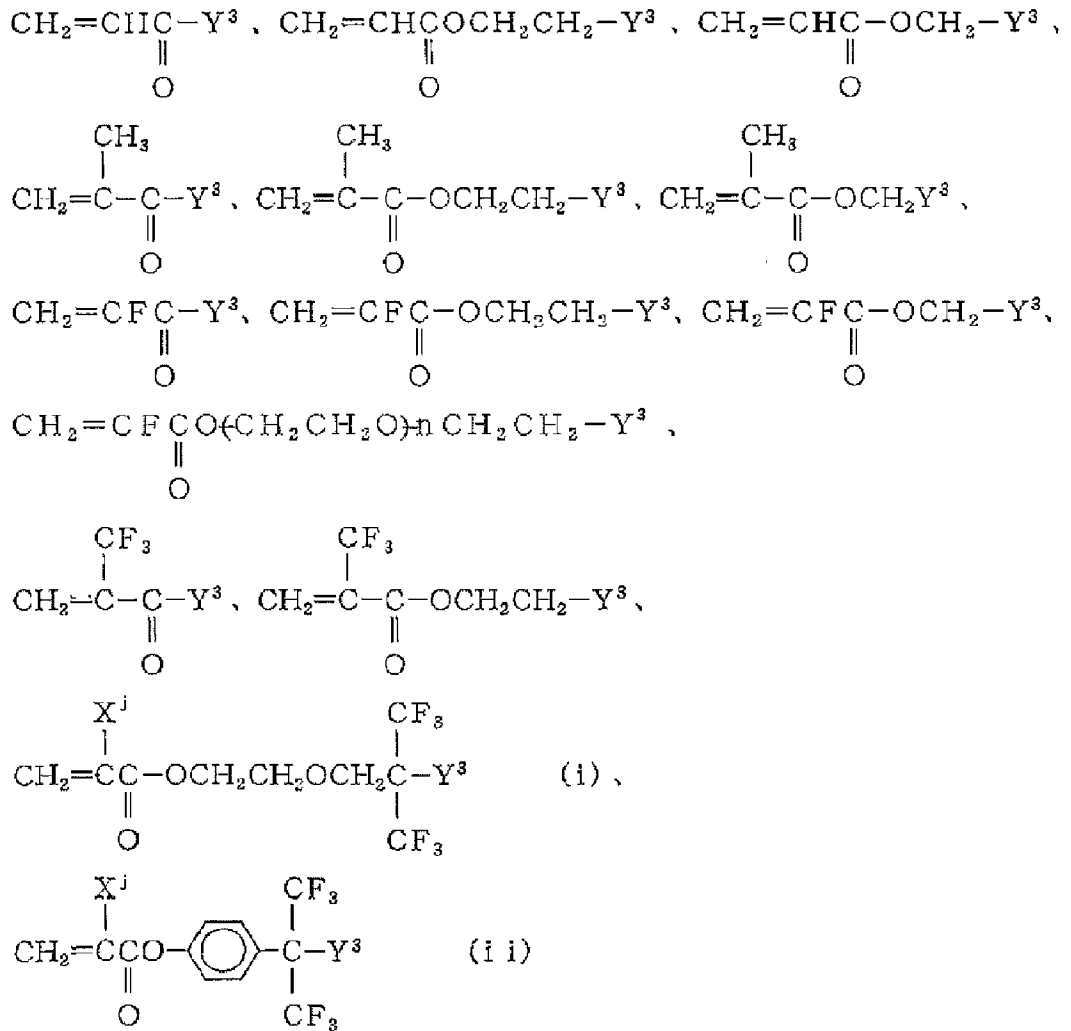
[0431] 一般式(4)における $-R^a - (\text{CZ}^1\text{Z}^2)_k -$ としては、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{C} (\text{CF}_3)_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF} (\text{CF}_3) -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{C} (\text{CF}_3)_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{CF} (\text{CF}_3) -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{C} (\text{CF}_3)_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) - \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) - \text{CF} (\text{CF}_3) -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) - \text{C} (\text{CF}_3)_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) - \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) - \text{CF} (\text{CF}_3) -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) - \text{C} (\text{CF}_3)_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 - \text{CF} (\text{CF}_3) -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 - \text{C} (\text{CF}_3)_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) -$ 、 $- \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 - \text{O} - \text{C} (\text{CF}_3)_2 -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - (\text{CH}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - (\text{CF}_2) -$ 、 $- (\text{C}=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2) -$ 、 $-$

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

上記式中、 $n$ は1～10の整数である。

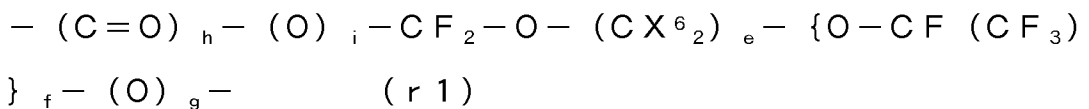
[0432] 一般式(4)で表される化合物の具体例としては、

[化24]

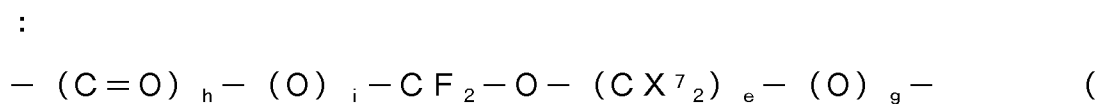


(式中、X<sup>j</sup>及びY<sup>3</sup>は上記と同じ。nは1～10の整数である。)等が挙げられる。

[0433] R<sup>a</sup>としては、一般式 (r1) :



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



r 2)

(式中、 $X^7$ はそれぞれ独立してH、F又は $CF_3$ であり、eは0～3の整数であり、gは0又は1であり、hは0又は1であり、iは0又は1である。

)で表される2価の基も好ましい。

[0434] 一般式(4)の $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$ としてはまた、下記式(t1)：  
 $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^6_2)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-CZ^1Z^2-$  (t1)

(式中、 $X^6$ はそれぞれ独立してH、F又は $CF_3$ であり、eは0～3の整数であり、fは0～3の整数であり、gは0又は1であり、hは0又は1であり、iは0又は1であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立して、F又は $CF_3$ である)で表される2価の基も好ましく、式(t1)において、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、一方がFで他方が $CF_3$ であることがより好ましい。

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

$-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^7_2)_e-(O)_g-CZ^1Z^2-$   
 (t2)

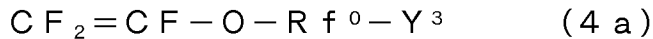
(式中、 $X^7$ はそれぞれ独立してH、F又は $CF_3$ であり、eは0～3の整数であり、gは0又は1であり、hは0又は1であり、iは0又は1であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立して、F又は $CF_3$ である)で表される2価の基も好ましく、式(t2)において、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、一方がFで他方が $CF_3$ であることがより好ましい。

[0435] 一般式(4)で表される化合物は、親水基( $Y^3$ )を除いて、C-F結合を有し、C-H結合を有していないことも好ましい。すなわち、一般式(4)において、 $X^i$ 、 $X^j$ 、及び $X^k$ の全てがFであり、 $R^a$ は炭素数が1以上のパーフルオロアルキレン基であることが好ましく、上記パーフルオロアルキレン基は、鎖状及び分岐状のいずれでもよく、環状及び非環状のいずれでもよく、少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含んでもよい。上記パーフルオロアルキレン基の炭素数は、2～20であってよく、4～18であっても

よい。

[0436] 一般式(4)で表される化合物は、部分フッ素化されたものであってもよい。すなわち、一般式(4)で表される化合物は、親水基(Y<sup>3</sup>)を除いて、炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子を有し、炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を有することも好ましい。

[0437] 一般式(4)で表される化合物は、下記式(4a)で示される化合物であることも好ましい。



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

[0438] 一般式(4)で表される化合物は、下記式(4b)で示される化合物であることも好ましい。



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

[0439] 一般式(4)において、Y<sup>3</sup>は-O-SO<sub>3</sub>Mであることが好ましい形態の一つである。Y<sup>3</sup>が-O-SO<sub>3</sub>Mである場合、一般式(4)で表される化合物としては、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CF(O(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>M)、CH<sub>2</sub>=CH((CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>M)、CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>M)等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0440] 一般式(4)において、Y<sup>3</sup>は-SO<sub>3</sub>Mであることも好ましい形態の一つである。Y<sup>3</sup>が-SO<sub>3</sub>Mである場合、一般式(4)で表される化合物として

は、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{M})$ 等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

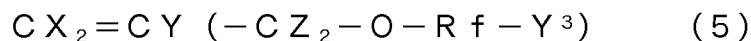
[0441] 一般式(4)において、 $\text{Y}^3$ は $-\text{COOM}$ であることも好ましい形態の一つである。 $\text{Y}^3$ が $-\text{COOM}$ である場合、一般式(4)で表される化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{COOM})$  ( $n$ は1より大きい)、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 等が挙げられる。上記式中、 $\text{R}'$ はH又は $\text{C}_{1-4}$ アルキル基であり、Mは上記と同じである。

[0442] 一般式(4)において、 $\text{Y}^3$ は $-\text{OPO}_3\text{M}$ または $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ であることも好ましい形態の一つである。 $\text{Y}^3$ が $-\text{OPO}_3\text{M}$ または $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ である場合、一般式(4)で表される化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 等が挙げられる。

${}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0443] 一般式(4)において、 $\text{Y}^3$ は $-\text{PO}_3\text{M}$ または $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ であることも好ましい形態の一つである。 $\text{Y}^3$ が $-\text{PO}_3\text{M}$ または $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ である場合、一般式(4)で表される化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 等が挙げられ、式中、Mは上記と同じである。

[0444] 一般式(4)で表される化合物としては、一般式(5)：

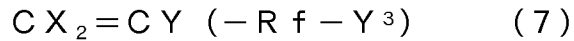


(式中、Xは、同一又は異なって、 $-\text{H}$ 又は $-\text{F}$ であり、Yは $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Zは、同一又は異なって、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。Rfは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。 $\text{Y}^3$ は、前記と同じである。)で表される化合物、一般式(6)：



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

、一般式（7）：



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

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

[0445] 一般式（5）において、Xは-H又は-Fである。Xは、両方が-Fであってもよいし、少なくとも1つが-Hであってもよい。例えば、片方が-Fで他方が-Hであってもよいし、両方が-Hであってもよい。

[0446] 一般式（5）において、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。

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

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

上記Yとしては、-H、-F又は-CF<sub>3</sub>が好ましく、-Fがより好ましい。

[0447] 一般式（5）において、Zは、同一又は異なって、-H、-F、アルキル基又はフルオロアルキル基である。

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

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

上記Zとしては、-H、-F又は-CF<sub>3</sub>が好ましく、-Fがより好ましい。

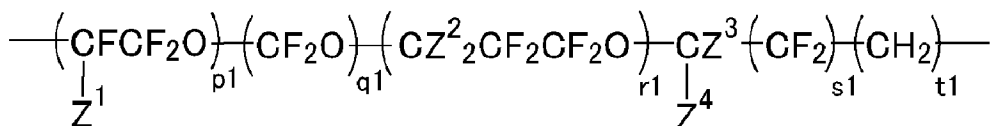
[0448] 一般式(5)において、上記X、Y及びZの少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。例えば、Xが-Hであり、Y及びZが-Fであってよい。

[0449] 一般式(5)において、上記R<sub>f</sub>は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

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

[0450] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は3以上が好ましい。また、エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、60以下が好ましく、30以下がより好ましく、12以下が更に好ましい。エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基としては、例えば、下記式：

[化25]



(式中、Z<sup>1</sup>はFまたはCF<sub>3</sub>；Z<sup>2</sup>及びZ<sup>3</sup>はそれぞれHまたはF；Z<sup>4</sup>はH、FまたはCF<sub>3</sub>；p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>+r<sub>1</sub>が1~10の整数；s<sub>1</sub>は0または1；t<sub>1</sub>は0~5の整数)で表される2価の基であることも好ましい。

上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、-C

$F(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2-O)_n$   
 $-CF(CF_3)-$  (式中、 $n$ は1~10の整数)、 $-CF(CF_3)CF_2-$   
 $O-CF(CF_3)CH_2-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)$   
 $)CH_2-$  (式中、 $n$ は1~10の整数)、 $-CH_2CF_2CF_2O-CH_2CF$   
 $_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-C$   
 $F_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2O-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2O-CF_2CH_2-$   
 等が挙げられる。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0451] 一般式(5)において、 $Y^3$ は、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 又は $-OSO_3M$  ( $M$ は、 $H$ 、金属原子、 $NR^{7y_4}$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 $R^{7y}$ は、 $H$ 又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)であることが好ましい。

$R^{7y}$ における有機基としてはアルキル基が好ましい。

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

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

上記 $M$ としては、 $-H$ 、金属原子又は $-NR^{7y_4}$ が好ましく、 $-H$ 、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)又は $-NR^{7y_4}$ がより好ましく、 $-H$ 、 $-Na$ 、 $-K$ 、 $-Li$ 又は $-NH_4$ が更に好ましく、 $-Na$ 、 $-K$ 又は $-NH_4$ が更により好ましく、 $-Na$ 又は $-NH_4$ が特に好ましく、 $-NH_4$ が最も好ましい。

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

[0452] 一般式(5)で表される化合物は、一般式(5a)で表される化合物(5a)であることが好ましい。

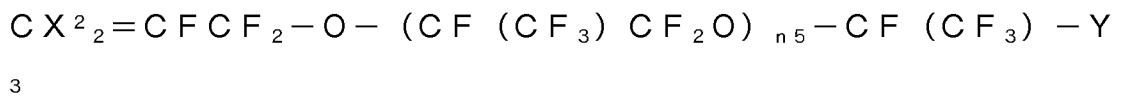




[0459] であることが好ましい。

[0460] 一般式 (5 a) で表される化合物としては、式 (5 a) 中の  $Y^3$  が  $-COOM$  であることが好ましく、特に、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) COOM$ 、及び、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) CF_2 OCF (CF_3) COOM$  (式中、Mは上記定義と同じ。) からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) COOM$ がより好ましい。

[0461] 一般式 (5) で表される化合物は、一般式 (5 b) で表される化合物 (5 b) であることが好ましい。



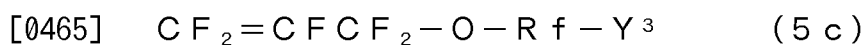
(5 b)

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

[0462] 上記式 (5 b) において、上記 n5 は、得られる水性分散液の安定性の点で0又は1~5の整数であることが好ましく、0、1又は2であることがより好ましく、0又は1であることが更に好ましい。上記  $Y^3$  は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で  $-COOM$  であることが好ましく、上記 M は、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、H又は  $NH_4$  であることが好ましい。

[0463] 上記式 (5 b) で表される化合物としては、例えば、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) COOM$ 、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) CF_2 OCF (CF_3) COOM$  (式中、Mは上記定義と同じ。) が挙げられる。

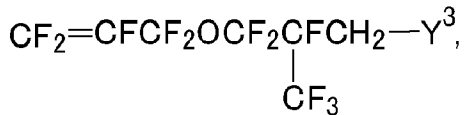
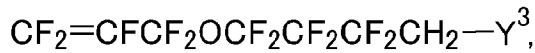
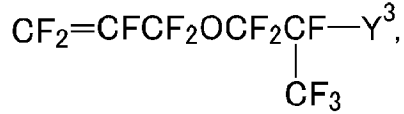
[0464] また、一般式 (5) で表される化合物としては、一般式 (5 c) で表される化合物等も挙げられる。



(式中、Rf及び $Y^3$ は上記と同じ)

[0466] より具体的には、

[化29]



等が挙げられる。

[0467] 一般式(6)において、Xは-H又は-Fである。Xは、両方が-Fであってもよいし、少なくとも1つが-Hであってよい。例えば、片方が-Fで他方が-Hであってもよいし、両方が-Hであってもよい。

[0468] 一般式(6)において、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。

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

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

上記Yとしては、-H、-F又は-CF<sub>3</sub>が好ましく、-Fがより好ましい。

[0469] 一般式(6)において、上記X及びYの少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。例えば、Xが-Hであり、Y及びZが-Fであってよい。

[0470] 一般式(6)において、上記R fは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

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

[0471] 上記一般式(6)において、 $\text{Y}^3$ は、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{OSO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$ は、 $\text{H}$ 、金属原子、 $\text{NR}^7_4$ 、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、 $\text{R}^7$ は、 $\text{H}$ 又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)であることが好ましい。

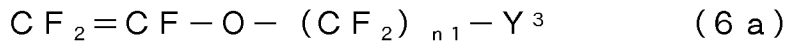
$\text{R}^7$ の有機基としてはアルキル基が好ましい。 $\text{R}^7$ としては、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-10}$ の有機基が好ましく、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-4}$ の有機基がより好ましく、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-4}$ のアルキル基が更に好ましい。

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

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

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

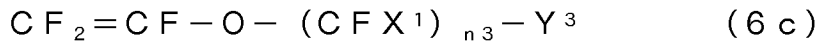
[0472] 一般式(6)で表される化合物は、一般式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)および(6e)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。



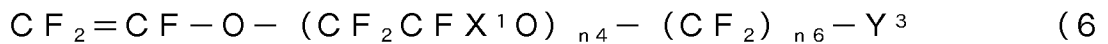
(式中、 $n1$ は、1～10の整数を表し、 $Y^3$ は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n2$ は、1～5の整数を表し、 $Y^3$ は、前記定義と同じ。)



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



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



(6e)

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

[0473] 上記式(6a)において、上記 $n1$ は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記 $Y^3$ は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、 $M$ は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、 $H$ 又は $NH_4$ であることが好ましい。

[0474] 上記式(6a)で表される化合物としては、例えば、 $CF_2=CF-O-CF_2COOM$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$ (式中、 $M$ は上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0475] 上記式(6b)において、上記 $n2$ は、得られる水性分散液の安定性の点で、3以下の整数であることが好ましく、 $Y^3$ は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性が得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、 $M$ は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、 $H$ 又は $NH_4$ であることが好ましい。

[0476] 上記式(6c)において、上記 $n_3$ は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 $Y^3$ は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性が得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、上記 $M$ は、分散安定性がよくなる点で、 $H$ 又は $NH_4$ であることが好ましい。

[0477] 上記式(6d)において、上記 $X^1$ は、水性分散液の安定性の点で、 $-CF_3$ であることが好ましく、上記 $n_4$ は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 $Y^3$ は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で $-COOM$ であることが好ましく、上記 $M$ は、 $H$ 又は $NH_4$ であることが好ましい。

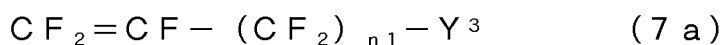
[0478] 上記式(6d)で表される化合物としては、例えば、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2COOM$  (式中、 $M$ は、 $H$ 、 $NH_4$ 又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

[0479] 一般式(6e)において、上記 $n_5$ は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 $Y^3$ は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で $-COOM$ であることが好ましく、上記 $M$ は、 $H$ 又は $NH_4$ であることが好ましい。

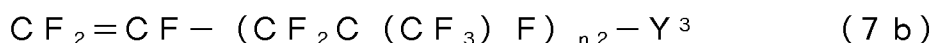
[0480] 一般式(6e)で表される化合物としては、例えば、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOM$  (式中、 $M$ は、 $H$ 、 $NH_4$ 又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

[0481] 一般式(7)において、 $R^f$ は、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。一般式(7)において、 $X$ 及び $Y$ の少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。

[0482] 一般式(7)で表される化合物は、一般式(7a)：



(式中、 $n_1$ は、1~10の整数を表し、 $Y^3$ は、前記定義と同じ。)で表される化合物、及び、一般式(7b)：



(式中、 $n_2$ は、1～5の整数を表し、 $Y^3$ は、前記定義と同じ。)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

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

[0483] 上記式(7a)において、上記 $n_1$ は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記 $Y^3$ は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、 $M$ は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、 $H$ 又は $NH_4$ であることが好ましい。

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

[0484] 上記式(7b)において、上記 $n_2$ は、得られる水性分散液の安定性の点で、3以下の整数であることが好ましく、 $Y^3$ は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、 $M$ は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、 $H$ 又は $NH_4$ であることが好ましい。

[0485] 上記変性モノマーは、変性モノマー(A)を含むことが好ましく、一般式(5a)、一般式(5c)、一般式(6a)、一般式(6b)、一般式(6c)、及び、一般式(6d)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、一般式(5a)または一般式(5c)で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0486] 変性モノマーとして変性モノマー(A)を用いる場合、変性モノマー(A)単位の含有量は、上記TFE重合体(PTFE)の全重合単位に対して、0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.0005質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更に好ましい。

。上限としては、好ましい順に、0.90質量%、0.50質量%、0.40質量%、0.30質量%、0.20質量%、0.15質量%、0.10質量%、0.08質量%、0.05質量%、0.01質量%である。

[0487] 上記TFE重合体の製造において、重合体(1)は、上述した本開示の製造方法における使用範囲で用いることができる。重合体(1)の濃度は、上記範囲であれば特に限定されない。添加量が多すぎるとアスペクト比の大きい針状粒子が生成し、水性分散液がゲル状となり安定性が損なわれる。重合体(1)の使用量の下限は、水性媒体に対して、好ましくは0.0001質量%、より好ましくは0.001質量%、更に好ましくは0.01質量%、特に好ましくは0.02質量%である。上記重合体(1)の使用量の上限は、水性媒体に対して、好ましくは10質量%、より好ましくは5質量%である。

[0488] 重合体(1)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。

[0489] 上記TFE重合体の製造において、重合開始剤としては、過硫酸塩(例えば、過硫酸アンモニウム)や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキシドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整したりすることもできる。

[0490] 上記レドックス系の重合開始剤としては、酸化剤と還元剤を組み合わせるレドックス開始剤を用いるのが好ましい。酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、

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

[0491] 上記レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸、過硫酸アンモニウム/重亜硫酸塩/硫酸鉄、三酢酸マンガン/シュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム/シュウ酸、臭素酸塩/重亜硫酸塩等が挙げられ、過マンガン酸カリウム/シュウ酸が好ましい。レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、過マンガン酸カリウム/シュウ酸を用いる場合、重合槽にシュウ酸を仕込み、そこへ過マンガン酸カリウムを連続的に添加することが好ましい。

[0492] 上記TFE重合体の製造において、連鎖移動剤としては、公知のものが使用できるが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、クロロメタン、ジクロロメタン、ジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、水素等が挙げられるが、常温常圧で気体状態のものが好ましい。

[0493] 上記連鎖移動剤の使用量は、通常、供給されるTFE全量に対して、1～10000質量ppmであり、好ましくは1～5000質量ppmである。

[0494] 上記TFE重合体の製造において、更に、反応系の分散安定剤として、実質的に反応に不活性であって、上記反応条件で液状となる炭素数が12以上の飽和炭化水素を、水性媒体100質量部に対して2～10質量部で使用することもできる。また、反応中のpHを調整するための緩衝剤として、炭酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等を添加してもよい。

[0495] TFEの重合が終了した時点で、固形分濃度が1.0～70質量%、平均一次粒子径が50～500nmの水溶性分散液を得ることができる。

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

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

上記平均一次粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。上記平均一次粒子径は、固形分濃度約1.0質量%に調整した水性分散液を作成し、動的光散乱法を使用して、25℃、溶媒（水）の屈折率は1.3328、溶媒（水）の粘度は0.8878mPa・s、積算70回にて測定できる。動的光散乱法としては、例えばELS Z-1000S（大塚電子社製）が使用できる。

[0496] 上記水性分散液を凝析することによりファインパウダーを製造できる。上記TFE重合体の水性分散液は、凝析、洗浄、乾燥を経てファインパウダーとして各種用途に使用することができる。上記TFE重合体の水性分散液に対して凝析を行う場合、通常、ポリマーラテックス等の重合により得た水性分散液を、水を用いて5～20質量%のポリマー濃度になるように希釈し、場合によっては、pHを中性又はアルカリ性に調整した後、攪拌機付きの容器中で反応中の攪拌よりも激しく攪拌して行う。上記凝析を酸化剤の存在下におこなってもよい。上記凝析は、メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物等を凝析剤として添加しながら攪拌を行ってもよい。上記凝析は、また、インラインミキサー等を使用して連続的に行ってもよい。

[0497] 上記凝集により生じる排水中の未凝集の上記TFE重合体濃度は、生産性の観点から低いことが好ましく、0.4質量%未満がより好ましく、0.3質量%未満が特に好ましい。

[0498] 上記凝析前や凝析中に、着色のための顔料や機械的性質を改良するための各種充填剤を添加することにより、顔料や充填剤が均一に混合した顔料入り又は充填剤入りのTFE重合体ファインパウダーを得ることができる。

[0499] 上記TFE重合体の水性分散液を凝析して得られた湿潤粉末（フルオロポリマー原料スラリー）の熱処理（乾燥）は、通常、上記湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波、熱風等の手段を用いて行う。粉末同士の、特に高温での摩擦は、一般にファイン

パウダー型のTFE重合体に好ましくない影響を与える。これは、この種のTFE重合体からなる粒子が小さな切断力によっても簡単にフィブリル化して、元の安定な粒子構造の状態を失う性質を持っているからである。

- [0500] 上記乾燥は、上述した熱処理と同様の温度、すなわち、10～300℃、好ましくは100～300℃の乾燥温度で行う。
- [0501] 得られるTFE重合体ファインパウダーは、成形用として好ましく、好適な用途としては、航空機及び自動車等の油圧系、燃料系のチューブ等が挙げられ、薬液、蒸気等のフレキシブルホース、電線被覆用途等が挙げられる。
- [0502] 上記重合により得られたTFE重合体の水性分散液は、また、非イオン性界面活性剤を加えることにより、安定化して更に濃縮し、目的に応じ、有機又は無機の充填剤を加えた組成物として各種用途に使用することも好ましい。上記組成物は、金属又はセラ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。
- [0503] 上記水性分散液からTFE重合体のオルガノゾルを調製することもできる。上記オルガノゾルは、上記TFE重合体及び有機溶剤を含むことができ、上記有機溶剤としては、エーテル系溶媒、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤が挙げられ、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド等を好適に使用できる。上記オルガノゾルの調製は、例えば、国際公開第2012/002038号に記載の方法により実施できる。
- [0504] 上記TFE重合体の水性分散液又は上記TFE重合体ファインパウダーは、加工助剤として使用することも好ましい。加工助剤として使用する場合、上記水性分散液又は上記ファインパウダーをホストポリマー等に混合することにより、ホストポリマー溶融加工時の溶融強度向上や、得られたポリマーの機械的強度、電気特性、難燃性、燃焼時の滴下防止性、摺動性を向上する

ことができる。

- [0505] 上記 T F E 重合体の水性分散液又は上記 T F E 重合体ファインパウダーは、電池用結着剤、防塵用途として使用することも好ましい。
- [0506] 上記 T F E 重合体の水性分散液又は上記 T F E 重合体ファインパウダーは、また、T F E 重合体以外の樹脂と複合させてから加工助剤として使用することも好ましい。上記水性分散液又は上記ファインパウダーは、例えば、特開平 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。上記水性分散液又は上記ファインパウダーを使用した加工助剤は、上記各刊行物に記載された加工助剤に比べてもなんら劣るものではない。
- [0507] 上記 T F E 重合体の水性分散液は、溶融加工性フッ素樹脂の水性分散液と混合して凝析させることにより、共凝析粉末とすることも好ましい。上記共凝析粉末は、加工助剤として好適である。
- [0508] 上記溶融加工性フッ素樹脂としては、例えば、F E P、P F A、T F E / パーフルオロアリルエーテル共重合体、E T F E、エチレン / T F E / H F P 共重合体 [ E F E P ] 等が挙げられるが、中でも F E P、P F A または T F E / パーフルオロアリルエーテル共重合体が好ましい。
- [0509] 上記水性分散液は、上記溶融加工性フッ素樹脂を含むことも好ましい。上記溶融加工性フッ素樹脂としては、例えば、F E P、P F A、T F E / パーフルオロアリルエーテル共重合体、E T F E、E F E 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、上記 T F E 重合体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。
- [0510] 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、エマルジ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。

[0511] 上記TFE重合体の水性分散液は、塵埃抑制処理剤として使用することも好ましい。上記塵埃抑制処理剤は、発塵性物質と混合し、該混合物に20～200℃の温度で圧縮せん断作用を施すことによりTFE重合体をフィブリル化して発塵性物質の塵埃を抑制する方法、例えば特許第2827152号公報、特許第2538783号公報等の方法において、用いることができる。

上記TFE重合体の水性分散液は、例えば、国際公開第2007/004250号に記載の塵埃抑制処理剤組成物に好適に用いることができ、国際公開第2007/000812号に記載の塵埃抑制処理方法にも好適に用いることができる。

[0512] 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。

[0513] 上記TFE重合体の水性分散液は、分散紡糸法（Dispersion Spinning method）によりTFE重合体繊維を得る原料として使用することも好ましい。上記分散紡糸法とは、上記TFE重合体の水性分散液とマトリックス高分子の水性分散液とを混合し、当該混合物を押出加工して中間体繊維構造物を形成し、該中間体繊維構造物を焼成することによって上記マトリックス高分子を分解及びTFE重合体粒子の焼結を行ってTFE重合体繊維を得る方法である。

[0514] 重合により得られる高分子量PTFE粉末は、延伸性及び非熔融加工性を有し、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。

[0515] 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。

[0516] エレクトロケミカル分野

誘電材料プリプレグ、EMI遮蔽材料、伝熱材料等。より詳細には、プリント配線基板、電磁遮蔽シールド材、絶縁伝熱材料、絶縁材料等。

シール材分野

ガスケット、パッキン、ポンプダイヤフラム、ポンプチューブ、航空機用シール材等。

[0517] 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。

[0518] 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。

[0519] 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 P T F E 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。

[0520] 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。

[0521] 繊維分野

P T F E 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。

[0522] 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。

[0523] 本開示の製造方法により、低分子量 P T F E を製造することもできる。

低分子量 P T F E は、重合により製造しても良いし、重合で得られた高分子量 P T F E を公知の方法（熱分解、放射線照射分解等）で低分子量化して製造することもできる。

[0524] 分子量 60 万以下の低分子量 P T F E（P T F E マイクロパウダーとも呼ばれる）は、化学的安定性に優れ、表面エネルギーが極めて低いことに加え、フィブリル化が生じにくいので、滑り性や塗膜表面の質感を向上させること等を目的とした添加剤として、プラスチック、インク、化粧品、塗料、グリース、オフィスオートメーション機器部材、トナー等の製造に好適である

(例えば、特開平10-147617号公報参照。)

- [0525] また、更に連鎖移動剤の存在下、水性媒体中に重合開始剤及び重合体(1)を分散させ、TFE、又は、TFEと共重合し得るモノマーとTFEを重合させることによって、低分子量PTFEを得てもよい。この場合、連鎖移動剤としては、炭素数2~4のアルカンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。具体的には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタンがより好ましく、エタン、プロパンが更に好ましい。この場合、連鎖移動剤の量としては、水性媒体に対して、10質量ppm以上または10質量ppm超が好ましい。
- [0526] 上記重合により得られる低分子量PTFEを粉末として用いる場合、上記水性分散液を凝析させることで粉末粒子とすることができる。
- [0527] 本開示において、高分子量PTFEとは、非溶融加工性及びフィブリル化性を有するPTFEを意味する。他方、低分子量PTFEとは、溶融加工性を有し、フィブリル化性を有しないPTFEを意味する。
- [0528] 上記非溶融加工性とは、ASTM D 1238及びD 2116に準拠して、結晶化融点より高い温度でメルトフローレートを測定できない性質を意味する。
- [0529] 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、例えば伸びが0%で引っ張ると切れるような場合はフィブリル化性がないとみなすことができる。
- [0530] 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 D 4895-89に準拠して成形されたサンプルを用い、ASTM D 792に準拠した水置換法により測定する。本開示において、「高分子量」とは、上記標準比重が上記の範囲内にあることを意味する。

[0531] 上記低分子量 P T F E は、380℃における溶融粘度が  $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5$  P a · 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。溶融粘度は、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  $2 \phi - 8$  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する値である。

[0532] 上記高分子量 P T F E は、上記低分子量 P T F E よりも溶融粘度が極めて高く、その正確な溶融粘度を測定することは困難である。他方、上記低分子量 P T F E の溶融粘度は測定可能であるが、上記低分子量 P T F E からは、標準比重の測定に使用可能な成形品を得ることが難しく、その正確な標準比重を測定することが困難である。従って、本開示では、上記高分子量 P T F E の分子量の指標として、標準比重を採用し、上記低分子量 P T F E の分子量の指標として、溶融粘度を採用する。なお、上記高分子量 P T F E 及び上記低分子量 P T F E のいずれについても、直接に分子量を特定できる測定方法は知られていない。

[0533] 上記高分子量 P T F E は、ピーク温度が 333～347℃であることが好ましく、335～345℃であることがより好ましい。上記低分子量 P T F E は、ピーク温度が 322～333℃であることが好ましく、324～332℃であることがより好ましい。ピーク温度は、T G / D T A（示差熱重量同時測定装置）を用いて、300℃以上の温度に加熱した履歴のない P T F E を 10℃/分の条件で昇温させることにより得られる示差熱（D T A）曲線に現れる極大値に対応する温度として、特定できる。

[0534] P T F E のピーク温度は、322～347℃であってよい。

P T F E が高分子量 P T F E である場合の P T F E のピーク温度の上限は、347℃以下、346℃以下、345℃以下、344℃以下、343℃以下、342℃以下、341℃以下、340℃以下であってよい。

P T F E が高分子量 P T F E である場合の P T F E のピーク温度の下限は、333℃以上、335℃以上であってよい。

PTFEが低分子量PTFEである場合のPTFEのピーク温度の上限は、333℃以下、332℃以下であってよい。

PTFEが低分子量PTFEである場合のPTFEのピーク温度の下限は、322℃以上、324℃以上であってよい。

[0535] 低分子量PTFEの一次粒子の平均一次粒子径は、好ましくは10~200nmであり、より好ましくは20nm以上であり、より好ましくは140nm以下であり、さらに好ましくは150nm以下であり、特に好ましくは90nm以下である。一次粒子の比較的小さい平均一次粒子径は、たとえば、TFEの重合初期に、変性モノマーを重合系に添加することにより、得ることができる。

[0536] 低分子量PTFEの一次粒子の平均一次粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。まず、ポリマー固形分濃度を約1.0質量%に調整した低分子量PTFE水性分散液を作製し、動的光散乱法を使用して、測定温度を25℃、溶媒（水）の屈折率を1.3328、溶媒（水）の粘度を0.8878mPa·s、積算回数を70回として、測定できる。動的光散乱法においては、たとえば、ELS Z-1000S（大塚電子社製）が使用できる。

[0537] 上記高分子量PTFEは、300℃以上の温度に加熱した履歴がないPTFEについて示差走査熱量計〔DSC〕を用いて10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線において、333~347℃の範囲に少なくとも1つ以上の吸熱ピークが現れ、上記融解熱曲線から算出される290~350℃の融解熱量が52mJ/mg以上であることが好ましい。PTFEの融解熱量は、より好ましくは55mJ/mg以上であり、さらに好ましくは58mJ/mg以上である。

[0538] 上記で得られたPTFEファインパウダーから、未焼成テープ（生テープ）を得ることもできる。

[0539] (I I) 熔融加工性フッ素樹脂

(1) 本開示の製造方法において、FEPの重合は、重合温度10~15

0°C、重合圧力0.3～6.0 MPa Gにて行うことが好ましい。

[0540] FEPの好ましい単量体組成（質量%）は、TFE：HFP＝（60～95）：（5～40）、より好ましくは（85～92）：（8～15）である。

[0541] TFEおよびHFPに加えて、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を重合することにより、FEPとして、TFE、HFPおよび他の単量体の共重合体を得てもよい。他の単量体としては、上述した含フッ素単量体（ただし、TFEおよびHFPを除く）およびフッ素非含有単量体が挙げられる。他の単量体として、1種または複数種を用いることができる。他の単量体としては、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）が好ましい。FEPにおける他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、0.1～2質量%であってよい。

[0542] 上記FEPの重合において、重合体（I）は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体100質量%に対して0.0001～10質量%の量を添加する。

[0543] 上記FEPの重合において、連鎖移動剤としては、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等を使用することが好ましく、pH緩衝剤としては、炭酸アンモニウム、燐酸水素二ナトリウム等を使用することが好ましい。

[0544] FEPの水性分散液を必要に応じて濃縮等の後処理した後、乾燥、粉末にし、次いで溶融押出することによってペレットにしても良い。FEPの水性分散液中の水性媒体は、必要に応じて非イオン性界面活性剤などの添加剤を含むものであってもよいが、水溶性アルコール等の水溶性有機溶媒を含むものであってもよいし、水溶性有機溶媒を含まないものであってもよい。

[0545] また、溶融押出は、一般にペレット化可能な押出条件であれば、押出条件を適宜設定して行うことができる。

[0546] 本開示の製造方法では、得られるFEPが、ポリマー主鎖及びポリマー側

鎖の少なくとも一方の部位に、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 等の末端基を有しているものであってよいが、 $-COOH$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CONH_2$ 、 $-COOCH_3$ 等の熱的に不安定な基（以下「不安定末端基」という）は含有量が低いか、ないことが好ましい。

[0547] 上記不安定末端基は、化学的に不安定であることから、樹脂の耐熱性を低下させるだけでなく、得られた電線の減衰量が増大する原因となる。

[0548] 本開示の製造方法では、重合終了時のポリマーを、不安定末端基と $-CF_2H$ 末端基とを合計した数が炭素数 $1 \times 10^6$ 個当たり50個以下となるように製造することが好ましい。より好ましくは炭素原子 $1 \times 10^6$ 個あたり20個未満であることが好ましく、さらに好ましくは5個以下であることが好ましい。上記不安定末端基および $-CF_2H$ 末端基が存在せず全て $-CF_3$ 末端基であってもよい。

[0549] 不安定末端基および $-CF_2H$ 末端基はフッ素化処理により $-CF_3$ 末端基に変換させて安定化させることができる。フッ素化処理方法は特に限定されないが、重合体を、フッ素化処理条件下にてフッ素ラジカルを発生するフッ素ラジカル源にさらす方法を挙げることができる。上記フッ素ラジカル源としては、フッ素ガスや、 $COF_3$ 、 $AgF_2$ 、 $UF_6$ 、 $OF_2$ 、 $N_2F_2$ 、 $CF_3OF$ 、及び、フッ化ハロゲン、例えば、 $IF_5$ 、 $ClF_3$ 等が挙げられる。なかでも、フッ素ガスとFEPを直接接触させる方法が好ましく、上記接触は、反応制御の点で、フッ素ガス濃度10～50質量%の希釈フッ素ガスを用いて行うことが好ましい。上記希釈フッ素ガスは、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスでフッ素ガスを希釈することにより得ることができる。上記フッ素ガス処理は、例えば、100～250℃の温度で行うことができる。なお、処理温度は、先の範囲に限定されることなく、状況に応じて適宜設定することができる。上記フッ素ガス処理は、希釈フッ素ガスを連続的又は間欠的に反応器内に供給して行うことが好ましい。このフッ素化処理に用いるFEPの形態は重合後の乾燥粉末でも溶融押出したペレットでもよい。

[0550] 得られるFEPは、成形性がよく、成形不良が生じにくいことに加え、良

好な耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、絶縁性、電気特性等を有する。

[0551] 上記F E Pの粉末は、F E Pを乾燥させて粉体化することによって得られる。

[0552] 上記粉末は、フッ素化されていてもよい。上記のフッ素化された粉末の製造方法は、上述した粉末の製造方法で得られた粉末にフッ素ガスを供給することでフッ素化させることによってフッ素化された粉末を得る方法である。

[0553] 上記F E Pのペレットは、F E Pをペレット化することによって得られる。

[0554] 上記ペレットは、フッ素化されていてもよい。上記のフッ素化されたペレットの製造方法は、上述したペレットの製造方法で得られたペレットにフッ素ガスを供給することでフッ素化させることによってフッ素化されたペレットを得る方法である。

[0555] このため、このF E Pは、例えば、電線、発泡電線、ケーブル、ワイヤ等の被覆材、チューブ、フィルム、シート、フィラメント等の種々の成形品の製造に供することができる。

[0556] (2) 本開示の製造方法において、P F A、M F A等のT F E / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体およびT F E / パーフルオロアリルエーテル共重合体の重合は、通常、重合温度10~100℃、重合圧力0.3~6.0MPaで行うことが好ましい。

[0557] T F E / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体の好ましい単量体組成 (モル%) は、T F E : パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) = (90~99.7) : (0.3~10)、より好ましくは(97~99) : (1~3) である。上記パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) としては、式:  $C F_2 = C F O R f^4$  (式中、 $R f^4$ は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基) で表されるものを使用することが好ましい。

[0558] T F E およびパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) に加えて、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を重合することにより、T F E / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体として、T F E、パーフルオロ

(アルキルビニルエーテル) および他の単量体の共重合体を得てもよい。他の単量体としては、上述した含フッ素単量体(ただし、TFEおよびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)を除く)およびフッ素非含有単量体が挙げられる。他の単量体として、1種または複数種を用いることができる。TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体における他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、0.1~2質量%であってよい。

[0559] TFE/パーフルオロアリルエーテル共重合体の好ましい単量体組成(モル%)は、TFE:パーフルオロアリルエーテル=(90~99.7):(0.3~1.0)、より好ましくは(97~99):(1~3)である。上記パーフルオロアリルエーテルとしては、式: $CF_2=CFCF_2ORf^4$ (式中、 $Rf^4$ は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基)で表されるものを使用することが好ましい。

[0560] TFEおよびパーフルオロアリルエーテルに加えて、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を重合することにより、TFE/パーフルオロアリルエーテル共重合体として、TFE、パーフルオロアリルエーテルおよび他の単量体の共重合体を得てもよい。他の単量体としては、上述した含フッ素単量体(ただし、TFEおよびパーフルオロアリルエーテルを除く)およびフッ素非含有単量体が挙げられる。他の単量体として、1種または複数種を用いることができる。TFE/パーフルオロアリルエーテル共重合体における他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、0.1~2質量%であってよい。

[0561] 上記TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体およびTFE/パーフルオロアリルエーテル共重合体の重合において、重合体(1)は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体100質量%に対して0.0001~10質量%の量で添加することが好ましい。

[0562] 上記TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体およびT

F E / パーフルオロアリルエーテル共重合体の重合において、連鎖移動剤としてシクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、メタン、エタン等を使用することが好ましく、pH緩衝剤として、炭酸アンモニウム、燐酸水素二ナトリウム等を使用することが好ましい。

[0563] P F A、M F A等のT F E / パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体およびT F E / パーフルオロアリルエーテル共重合体の水性分散液を必要に応じて濃縮等の後処理した後、乾燥、粉末にし、次いで溶融押出することによってペレットにしても良い。上記の水性分散液中の水性媒体は、必要に応じて非イオン性界面活性剤などの添加剤を含むものであってもよいが、水溶性アルコール等の水溶性有機溶媒を含むものであってもよいし、水溶性有機溶媒を含まないものであってもよい。

[0564] また、溶融押出は、一般にペレット化可能な押出条件であれば、押出条件を適宜設定して行うことができる。

[0565] 上記の共重合体は、その耐熱性を向上させ、さらに成形品の薬液透過抑制効果をさらに強化する目的でフッ素ガス処理を施すことが好ましい。

[0566] フッ素ガス処理は、フッ素ガスを共重合体に接触させることにより行なう。しかし、フッ素との反応は非常に発熱性であるから、フッ素を窒素のような不活性ガスで希釈することが好適である。フッ素ガス／不活性ガス混合物中のフッ素量は1～100質量%、好ましくは10～25質量%である。処理温度は150～250℃、好ましくは200～250℃であり、フッ素ガス処理時間は3～16時間、好ましくは4～12時間である。フッ素ガス処理のガス圧は1～10気圧の範囲であるが、好ましくは大気圧が使用される。反応器を大気圧で用いる場合、フッ素ガス／不活性ガス混合物を反応器中へ連続的に通過させればよい。その結果、上記共重合体の不安定な末端は $\text{C F}_3$ 末端に転化され、熱的に安定となる。

[0567] 上記共重合体およびその組成物の成形方法としては、従来のP F Aと同様

に圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、射出成形、ブロー成形などの成形法が適用できる。

[0568] このような成形法により所望の成形品を得ることができるが、成形品の例をあげると、シート、フィルム、パッキン、丸棒、角棒、パイプ、チューブ、丸槽、角槽、タンク、ウェハーキャリア、ウェハーボックス、ビーカー、フィルターハウジング、流量計、ポンプ、バルブ、コック、コネクター、ナット、電線、耐熱電線などがある。

[0569] これらのうち、特に薬液の不透過性が要求される各種の化学反応装置、半導体製造装置、さらには酸系またはアルカリ系の薬液供給装置などに使用するチューブ、パイプ、タンク、コネクターなどに好適に使用できる。

[0570] 更に、PFA、MFA等のTFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体およびTFE／パーフルオロアリルエーテル共重合体の水性分散液に、非イオン性界面活性剤を適宜加え、必要に応じて、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミドおよび／またはポリイミド、並びに金属粉末を、有機溶媒中に溶解または分散させることで、プライマー組成物を得ることができる。このプライマー組成物を金属表面に施し、かくして形成されたプライマー層上に熔融加工性フッ素樹脂組成物を施し、プライマー層と共に熔融加工性フッ素樹脂組成物層を焼成することからなる金属表面へのフッ素樹脂の被覆方法にも用いることができる。

[0571] （3）本開示の製造方法において、ETFEの重合は、重合温度10～100℃、重合圧力0.3～2.0MPaGで行うことが好ましい。

[0572] ETFEの好ましい単量体組成（モル%）は、TFE：エチレン＝（50～99）：（50～1）である。

[0573] エチレンおよびTFEに加えて、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を重合することにより、ETFEとして、エチレン、TFEおよび他の単量体の共重合体を得てもよい。他の単量体としては、上述した含フッ素単量体（ただし、TFEを除く）およびフッ素非含有単量体（ただし、エチレンを除く）が挙げられる。他の単量体として、1種または複数種を用いること

ができる。

- [0574] 他の単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクター-1-エン、2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン ( $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )、2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロペン ( $(\text{CF}_3)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ ) が好ましい。
- [0575] E T F Eにおける他の単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、0 ~ 20質量%であってよい。好ましい質量比は、T F E : エチレン : 他の単量体 = (63 ~ 94) : (27 ~ 2) : (1 ~ 10) である。
- [0576] 上記E T F Eの重合において、重合体(1)は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体100質量%に対して0.0001 ~ 10質量%の量で添加する。
- [0577] 上記E T F Eの重合において、連鎖移動剤として、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等を使用することが好ましい。
- [0578] E T F Eの水性分散液を必要に応じて濃縮等の後処理した後、乾燥、粉末にし、次いで溶融押出することによってペレットにしても良い。上記の水性分散液中の水性媒体は、必要に応じて非イオン性界面活性剤などの添加剤を含むものであってもよいが、水溶性アルコール等の水溶性有機溶媒を含むものであってもよいし、水溶性有機溶媒を含まないものであってもよい。
- [0579] また、溶融押出は、一般にペレット化可能な押出条件であれば、押出条件を適宜設定して行うことができる。
- [0580] 上記E T F Eのシートは、押出成形してシートにすることができる。すなわち、E T F E粉末、またはペレットを溶融させ、ダイから連続的に押し出し、冷却して得られるシート状の成形品にすることができる。E T F Eには添加剤が添加されていてもよい。

[0581] 添加剤としては、公知のものを適宜用いることができる。具体例としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、赤外線吸収剤、難燃剤、難燃ファイラー、有機顔料、無機顔料、染料等が挙げられる。耐候性が優れる点からは無機系添加剤が好ましい。

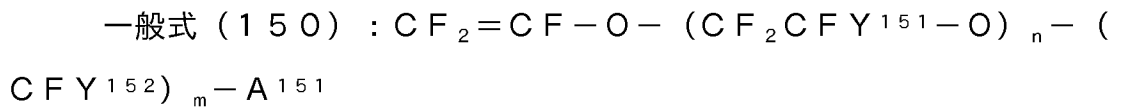
上記E T F Eのシートにおける添加剤の含有量は、E T F Eのシートの総質量に対し、20質量%以下が好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

[0582] 上記E T F Eのシートは、機械的強度および外観に優れることから、膜構造建築物（運動施設、園芸施設、アトリウム等）用の膜材（屋根材、天井材、外壁材、内壁材、被覆材等）として好適である。

また、膜構造建築物の膜材だけではなく、たとえば、屋外使用板材（防音壁、防風フェンス、越波柵、車庫天蓋、ショッピングモール、歩行路壁、屋根材）、ガラス飛散防止フィルム、耐熱・耐水シート、建材等（テント倉庫のテント材、日よけ用膜材、明かり取り用の部分屋根材、ガラスに替わる窓材、防災仕切り用膜材、カーテン、外壁補強、防水膜、防煙膜、不燃透明仕切り、道路補強、インテリア（照明、壁面、ブランド等）、エクステリア（テント、看板等）等）、生活レジャー用品（釣りざお、ラケット、ゴルフクラブ、映写幕等）、自動車用材料（幌、制振材、ボディ等）、航空機材料、船舶材料、家電外装、タンク、容器内壁、フィルタ、工事用膜材、電子材料（プリント基板、配線基板、絶縁膜、離型膜等）、太陽電池モジュールの表面材料、太陽熱発電用のミラー保護材、ソーラー温水器の表面材等に有用である。

[0583] (4) 本開示の製造方法を使用して、電解質ポリマー前駆体を製造することもできる。本開示の製造方法において、電解質ポリマー前駆体の重合は、重合温度10～100℃、重合圧力0.1～2.0MPaで行うことが好ましい。電解質ポリマー前駆体とは、 $-SO_2X^{151}$ 、 $-COZ^{151}$ 又は $-POZ^{152}Z^{153}$ （ $X^{151}$ 、 $Z^{151}$ 、 $Z^{152}$ および $Z^{153}$ は、後述のとおりである）で表される官能基を含有するモノマーからなり、加水分解処理を経てイオン交換性ポリマーに変換しうるものである。

[0584] 電解質ポリマー前駆体に用いられるモノマーとしては、



(式中、 $\text{Y}^{151}$ 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、 $0 \sim 3$ の整数を表す。 $n$ 個の $\text{Y}^{151}$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{Y}^{152}$ は、フッ素原子、塩素原子又は $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を表す。 $m$ は、 $1 \sim 5$ の整数を表す。 $m$ 個の $\text{Y}^{152}$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{A}^{151}$ は、 $-\text{SO}_2\text{X}^{151}$ 、 $-\text{COZ}^{151}$ 又は $-\text{POZ}^{152}\text{Z}^{153}$ を表す。 $\text{X}^{151}$ は、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $-\text{OR}^{151}$ 又は $-\text{NR}^{152}\text{R}^{153}$ を表す。 $\text{Z}^{151}$ 、 $\text{Z}^{152}$ 及び $\text{Z}^{153}$ は、同一又は異なって、 $-\text{NR}^{154}\text{R}^{155}$ 又は $-\text{OR}^{156}$ を表す。 $\text{R}^{151}$ 、 $\text{R}^{152}$ 、 $\text{R}^{153}$ 、 $\text{R}^{154}$ 、 $\text{R}^{155}$ 及び $\text{R}^{156}$ は、同一又は異なって、 $\text{H}$ 、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでも良いアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。)で表されるモノマーを挙げることができる。また、電解質ポリマー前駆体に用いられるモノマーとしては、国際公開第2007/013532号に記載のフルオロスルホニル基を2つ含有する化合物、国際公開第2014/175123号に記載の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基およびジオキサラン環を有するペルフルオロモノマーなども挙げることができる。電解質ポリマー前駆体の好ましい単量体組成(モル%)は、 $\text{TFE} : \text{ビニルエーテル} = (50 \sim 99) : (50 \sim 1)$ であり、より好ましくは、 $\text{TFE} : \text{ビニルエーテル} = (50 \sim 93) : (50 \sim 7)$ である。

[0585] 上記電解質ポリマー前駆体は、全単量体の $0 \sim 20$ 質量%である範囲内で第3モノマーで変性させたものであってもよい。第3モノマーとしては、 $\text{CTFE}$ 、フッ化ビニリデン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロブテニルビニルエーテル；パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキサソール等の環状モノマー；ジビニルベンゼン等の多官能モノマー等を挙げ

ることができる。

[0586] このようにして得られた電解質ポリマー前駆体は、例えば膜状に成形した後、アルカリ溶液による加水分解及び、鉱酸による処理を経て、高分子電解質膜として燃料電池や電解装置及びレドックスフロー電池等に使用することができる。

また、電解質ポリマー前駆体の分散状態を維持したまま、アルカリ溶液による加水分解を施すことにより電解質ポリマー分散液を得ることができる。

引き続き、加圧容器内で、120℃以上に加熱することで、例えば、水／アルコール混合溶媒に溶解させ、溶液状態にすることが出来る。

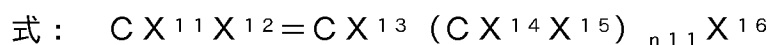
このようにして得られた溶液は、例えば電極のバインダーとして使用したり、種々の添加剤と複合してキャスト製膜し、例えば防汚塗膜や有機アクチュエーター等に使用することができる。

[0587] (5) T F E / V D F 共重合体

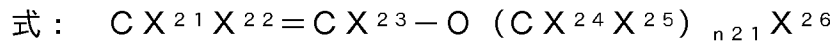
本開示の製造方法において、T F E / V D F 共重合体の重合温度としては特に限定されず、0～100℃であってよい。重合圧力は、重合温度等の他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常、0～9.8 MP a Gであってよい。

[0588] T F E / V D F 共重合体の好ましい単量体組成（モル％）は、T F E : V D F = ( 5 ~ 9 0 ) : ( 9 5 ~ 1 0 ) である。T F E / V D F 共重合体としては、また、更に第3モノマーを用い、全単量体の0～50モル％である範囲内で変性させたものであってもよい。好ましくは、T F E : エチレン : 第3モノマー = ( 3 0 ~ 8 5 ) : ( 1 0 ~ 6 9 . 9 ) : ( 0 . 1 ~ 1 0 ) である。

[0589] 上記第3モノマーとしては、



（式中、 $X^{11} \sim X^{16}$ は同一又は異なってH、F又はClを表し、 $n_{11}$ は0～8の整数を表す。但し、T F E 及びV D F を除く。）で示されるモノマー、又は、



(式中、 $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{26}$ は同一又は異なってH、F又はClを表し、 $n21$ は0～8の整数を表す。)で示されるモノマーが好ましい。

- [0590] また、第3モノマーはフッ素非含有エチレン性単量体でもよい。上記フッ素非含有エチレン性単量体は、耐熱性や耐薬品性を維持する点で、炭素数6以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましい。例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル(メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等)、マレイン酸、イタコン酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸ビニルスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。
- [0591] TFE/VDF共重合体の重合において、重合体(1)は、本開示の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体100質量%に対して0.0001～5質量%の量で添加する。
- [0592] 重合により得られたTFE/VDF共重合体を、アンモニア水、アンモニアガス又はアンモニアを生成しうる窒素化合物と接触させることによりアミド化処理してもよい。
- [0593] 上述した方法により得たTFE/VDF共重合体は、紡糸延伸方法によりTFE/VDF共重合体繊維を得る原料として使用することも好ましい。上記紡糸延伸方法とは、TFE/VDF共重合体を溶融紡糸してから冷却固化して未延伸糸を得た後、該未延伸糸を加熱筒状体中に走行させて延伸することによりTFE/VDF共重合体繊維を得る方法である。
- [0594] 上記TFE/VDF共重合体を、有機溶剤に溶解させて、上記TFE/VDF共重合体の溶液を得ることもできる。上記有機溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；更に、それらの混合溶剤等の低沸点の汎用有機溶剤を挙げることが

できる。上記溶液は、電池用結着剤として使用できる。

[0595] 上記TFE/VDF共重合体の水性分散液をポリオレフィン樹脂からなる多孔性基材上にコーティングし複合多孔膜として使用することも好ましい。水性分散液に無機粒子、及びまたは有機系粒子を分散させ、多孔性基材上にコーティングし複合多孔膜として使用することも好ましい。このようにして得られた複合多孔膜はリチウム二次電池のセパレーターなどの使用することができる。

[0596] 上記溶融加工性フッ素樹脂の粉末は、粉体塗料として好適に利用できる。上記溶融加工性フッ素樹脂粉末からなる粉体塗料を基材に適用すると、表面が平滑な皮膜を得ることができる。平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 未満である溶融加工性フッ素樹脂粉末は、特に静電塗装に使用する粉体塗料として好適であり、平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下である溶融加工性フッ素樹脂粉末は、特に回転塗装又は回転成形に使用する粉体塗料として好適である。

[0597] フルオロポリマーの凝析、洗浄、乾燥などを行った場合は、排水やオフガスが発生する。上記凝析、又は、洗浄により発生した排水、及び／又は、乾燥により発生するオフガスから、上記重合体(1)、上記重合体(1)から副生する上記重合体(1)の分解物や副生成物、残留モノマー等を回収し、精製することにより、上記重合体(1)、上記重合体(1)から副生する上記重合体(1)の分解物や副生成物、残留モノマー等を再利用してもよい。上記回収、及び、精製を行う方法としては特に限定されるものではないが、公知の方法により行うことができる。例えば、特表2011-520020号公報に記載の方法により、米国特許出願公開第2007/15937号明細書、米国特許出願公開第2007/25902号明細書、米国特許出願公開第2007/27251号明細書に記載の方法が挙げられ、具体的には以下の方法が挙げられる。

[0598] 上記排水から重合体(1)、上記重合体(1)から副生する上記重合体(1)の分解物や副生成物、残留モノマー等を回収する方法としては、排水に

イオン交換樹脂、活性炭、シリカゲル、クレイ、ゼオライト等の吸着粒子を接触させて上記重合体（１）等を吸着させた後、排水と吸着粒子とを分離する方法が挙げられる。上記重合体（１）等を吸着した吸着粒子を焼却すれば、上記重合体（１）等の環境への放出を防ぐことができる。

[0599] また、上記重合体（１）等を吸着したイオン交換樹脂粒子から公知の方法により上記重合体（１）等を脱離・溶出させて回収することもできる。例えば、イオン交換樹脂粒子が陰イオン交換樹脂粒子である場合、鉱酸を陰イオン交換樹脂に接触させるにより重合体（１）等を溶出させることができる。続いて得られる溶出液に水溶性有機溶媒を添加すると通常２相に分離するので、重合体（１）等を含む下相を回収して中和することにより、重合体（１）等を回収できる。上記水溶性有機溶媒としては、アルコール、ケトン、エーテル等の極性溶媒が挙げられる。

[0600] 上記重合体（１）等をイオン交換樹脂粒子から回収する別の方法としては、アンモニウム塩と水溶性有機溶媒を使用する方法、アルコールと所望により酸とを使用する方法が挙げられる。後者の方法では重合体（１）等のエステル誘導体が生成するので、蒸留することによりアルコールと容易に分離できる。

[0601] 上記排水にフルオロポリマー粒子や他の固形分が含まれる場合、排水と吸着粒子とを接触させる前にこれらを除去しておくことが好ましい。フルオロポリマー粒子や他の固形分を除去する方法としては、アルミニウム塩等を添加することによりこれらを沈殿させた後、排水と沈殿物とを分離させる方法、電気凝固法等が挙げられる。また、機械的な方法により除去してもよく、例えば、交差ろ過法、深層ろ過法、プレコートろ過法が挙げられる。

上記排水中の未凝集の上記フルオロポリマー濃度は、生産性の観点から低いことが好ましく、０．４質量％未満がより好ましく、０．３質量％未満が特に好ましい。

[0602] 上記オフガスから重合体（１）等を回収する方法としては、スクラバーを使用して、脱イオン水、アルカリ水溶液、グリコールエーテル溶媒等の有機

溶媒等と接触させて、重合体（1）等を含むスクラバー溶液を得る方法が挙げられる。アルカリ水溶液として高濃度アルカリ水溶液を使用すると、重合体（1）等が相分離した状態でスクラバー溶液が回収できるので、重合体（1）等の回収と再利用が容易である。アルカリ化合物としてはアルカリ金属水酸化物、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0603] 上記重合体（1）等を含むスクラバー溶液を逆浸透膜等を使用して濃縮してもよい。濃縮したスクラバー溶液は通常フッ素イオンを含むが、濃縮後更にアルミナを添加して該フッ素イオンを除去することにより、上記重合体（1）等の再利用を容易にすることもできる。また、スクラバー溶液に吸着粒子を接触させて重合体（1）等を吸着させて、上述した方法により重合体（1）等を回収してもよい。

[0604] 上記のいずれかの方法により回収した重合体（1）等は、フルオロポリマーの製造に再利用することができる。

[0605] 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

[0606] 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。

[0607] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0608] <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。

[0609] <平均一次粒子径>

平均一次粒子径は、動的光散乱法により測定した。動的光散乱法においては、固形分濃度を約 1.0 質量%に調整した水性分散液を作成し、ELS Z-1000S（大塚電子社製）を使用して 25℃、積算 70 回にて測定した

。溶媒（水）の屈折率は1.3328、溶媒（水）の粘度は0.8878 mPa・sとした。

[0610] <アスペクト比>

固形分濃度が約1質量%となるように希釈した水性分散液を走査電子顕微鏡（SEM）で観察し、無作為に抽出した400個以上の粒子について画像処理を行い、その長径と短径の比の平均より求めた。

[0611] <標準比重（SSG）>

ASTM D4895-89に準拠して成形されたサンプルを用い、ASTM D-792に準拠した水置換法により測定した。

[0612] <ピーク温度>

TG/DTA（示差熱重量同時測定装置）を用いて、PTFE粉末を10°C/分の条件で昇温させることにより得られる示差熱（DTA）曲線に現れる極大値に対応する温度を、ピーク温度とした。

[0613] <変性モノマーの含有量>

HFP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、982 cm<sup>-1</sup>における吸光度/935 cm<sup>-1</sup>における吸光度の比に0.3を乗じて求めた。

CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>OCFCF<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)（以下「変性モノマーa」とも記載する）の含有量は、仕込んだ全変性モノマーaの量から算出した。

[0614] 実施例では、CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>OCFCF<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)（変性モノマーa）の単独重合体（数平均分子量9×10<sup>4</sup>、重量平均分子量19×10<sup>4</sup>）（以下「重合体A」という）を用いた。

数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により、東ソー社製のGPC HLC-8020を用い、Shodex社製のカラム（GPC KF-801を1本、GPC KF-802を1本、GPC KF-806Mを2本直列に接続）を使用し、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を流速1 ml/分で流して測定し、

単分散ポリスチレンを標準として分子量を算出した。

[0615] 比較例 1

内容量 6 L の攪拌機付き SUS 製反応器に、3560 g の脱イオン水、104 g のパラフィンワックス、5.37 g の重合体 A および 77.3 mg の変性モノマー a を入れた。アンモニア水を加えて pH を 9.1 に調整した。次いで反応器の内容物を 70°C 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 0.8 g の HFP を加えた後、0.73 MPa G の圧力となるまで TFE を加えた。20 g の脱イオン水に溶解した 17.9 mg の過硫酸アンモニウム (APS) 開始剤を反応器に注入し、反応器を 0.83 MPa G の圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。反応器に TFE を加えて圧力を 0.78 MPa G 一定となるように保った。反応で消費した TFE が約 180 g に達した時点で TFE の供給と攪拌を停止した。続いて反応器の圧力が 0.02 MPa G に達するまで反応器内のガスをゆっくりと放出した。その後、反応器の圧力が 0.78 MPa G になるまで TFE を供給し、再び攪拌を開始して引き続き反応を行った。反応で消費した TFE が約 540 g に達した時点で 20 g の脱イオン水に溶解した 14.3 mg のハイドロキノン を反応器に注入し、引き続き反応を行った。反応で消費した TFE が約 1250 g 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。その後に、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物 (PTFE 水性分散液) を反応器から取り出して冷却した。上澄みのパラフィンワックスを PTFE 水性分散液から取り除いた。得られた PTFE 水性分散液の各種物性を以下に示す。

PTFE 水性分散液の固形分濃度：25.7 質量%

PTFE の平均一次粒子径：249 nm

PTFE のアスペクト比：1.38

[0616] 得られた PTFE 水性分散液を、内容積 6 L の攪拌翼付き SUS 製凝析槽へ脱イオン水で固形分濃度 13 質量% となるように希釈して総量 2700 g

を仕込み、40℃に調整した後、高速攪拌条件下で凝析した。凝固した湿潤粉末を240℃で18時間乾燥した。得られたPTFE粉末の各種物性を以下に示す。

PTFE粉末の標準比重：2.172

PTFE粉末のピーク温度：343℃

PTFEのHF P含有量：0.031質量%

PTFEの変性モノマー a含有量：0.006質量%

[0617] 得られたPTFE粉末を、十分に洗浄された押出成形用ダイを備える押出成形機を用いて、以下の条件で、ペースト押出成形することにより、長さ5mのビードを得る成形を複数回繰り返して、ペースト押出圧を測定した。

[0618] <ペースト押出成形条件>

押出機（リダクションレシオ100）を十分に洗浄した。

[0619] PTFE粉末100gと潤滑剤（商品名：アイソパーH（登録商標）、エクソン社製）21.7gとをガラスビン中で混合し、室温（25±2℃）で1時間保持して混合物を得た。

[0620] 押出機（リダクションレシオ100）のシリンダーに混合物を充填し、室温（25℃）においてラム速度20インチ/分（51cm/分）でオリフィス（直径2.5mm、ランド長11mm、導入角30°）から押出した。押出圧は、押出操作において圧力が平衡状態になる時点の荷重（N）をシリンダー断面積で除した値をペースト押出圧（MPa）とした。

[0621] 結果を以下に示す。

1回目の成形におけるペースト押出圧：24.6MPa

4回目の成形におけるペースト押出圧：25.4MPa

ペースト押出圧は0.8MPa高くなったので、ペースト押出圧の上昇率は3.3%であった。

[0622] 実施例1

希釈したPTFE水性分散液を40℃に調整し、PTFE100質量部に対して、2.0質量部の硝酸アンモニウムを、希釈した水性分散液に添加し

た後、高速攪拌条件下で凝析させた以外は、比較例1と同様にして、PTFE粉末を得た。得られたPTFE粉末の各種物性を以下に示す。

PTFE粉末の標準比重：2.172

PTFE粉末のピーク温度：343℃

PTFEのHF P含有量：0.031質量%

PTFEの変性モノマーa含有量：0.006質量%

[0623] 比較例1と同様にしてペースト押出圧を測定した。結果を以下に示す。

1回目の成形におけるペースト押出圧：24.9MPa

4回目の成形におけるペースト押出圧：25.0MPa

ペースト押出圧は0.1MPa高くなったので、ペースト押出圧の上昇率は0.4%であった。

[0624] 実施例2

希釈したPTFE水性分散液を22℃に調整し、PTFE100質量部に対して、0.5質量部の硝酸アンモニウムを、希釈した水性分散液に添加し、さらに36質量部の10%硝酸水溶液を添加した後、高速攪拌条件下で凝析させた以外は、比較例1と同様にして、PTFE粉末を得た。得られたPTFE粉末の各種物性を以下に示す。

PTFE粉末の標準比重：2.172

PTFE粉末のピーク温度：343℃

PTFEのHF P含有量：0.031質量%

PTFEの変性モノマーa含有量：0.006質量%

[0625] 比較例1と同様にしてペースト押出圧を測定した。結果を以下に示す。

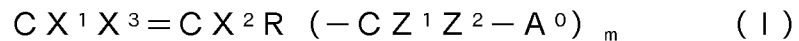
1回目の成形におけるペースト押出圧：26.7MPa

4回目の成形におけるペースト押出圧：27.2MPa

ペースト押出圧は0.5MPa高くなったので、ペースト押出圧の上昇率は1.9%であった。

## 請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1) で表される単量体 (1) に基づく重合単位 (1) を含有する重合体 (1) の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー原料を、酸化剤と接触させるフルオロポリマー組成物の製造方法。



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

[請求項2] 前記酸化剤が、無機酸およびその塩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に記載の製造方法。

[請求項3] 前記酸化剤が、硝酸およびその塩、ならびに、過塩素酸およびその塩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または2に記載の製造方法。

[請求項4] 前記酸化剤の量が、前記フルオロポリマー原料中のフルオロポリマーに対して、0.01～20質量%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] 前記フルオロポリマー原料を前記酸化剤と接触させる際の温度が、5～90℃である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] 重合体 (1) の存在下に、水性媒体中で前記フルオロモノマーを重合することにより、前記フルオロポリマー原料を得て、

前記フルオロポリマー原料に対して、前記酸化剤を添加することにより、前記フルオロポリマー原料を前記酸化剤と接触させ、

前記酸化剤を含有する前記フルオロポリマー組成物を熱処理することにより、フルオロポリマー組成物を得る

請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

- [請求項7] 前記フルオロポリマー原料が、フルオロポリマー原料分散液またはフルオロポリマー原料スラリーである請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 前記フルオロポリマー原料が、フルオロポリマー原料分散液であり、前記フルオロポリマー原料分散液を前記酸化剤と接触させながら、前記フルオロポリマー原料分散液中のフルオロポリマーを凝析させる請求項6または7に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記酸化剤に加えて、凝析剤をさらに添加する請求項8に記載の製造方法。
- [請求項10] 前記フルオロポリマー組成物が、フルオロポリマーファインパウダーである請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項11] 前記フルオロポリマー組成物が、ペースト押出成形により成形品を得るために用いられる成形材料である請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項12] 前記フルオロポリマー原料が、ポリテトラフルオロエチレン原料であり、前記フルオロポリマー組成物が、ポリテトラフルオロエチレン組成物である請求項1～11のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項13] 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であって、十分に洗浄された押出成形用ダイを備える押出成形機を用いて、フルオロポリマー組成物をペースト押出成形することにより、長さ5 mのビードを得る成形を複数回繰り返した場合に、1回目の成形におけるペースト押出圧に対して、4回目の成形におけるペースト押出圧の上昇率が、3.0%以下であるフルオロポリマー組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026262

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 8/06</i> (2006.01)i; <i>B29C 48/00</i> (2019.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C08F 6/22</i> (2006.01)i; <i>C08F 261/06</i> (2006.01)i FI: C08F8/06; C08F2/44 C; C08F261/06; C08F6/22; B29C48/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F8/06; B29C48/00; C08F2/44; C08F6/22; C08F261/06		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/168183 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 September 2019 (2019-09-06) claims, paragraphs [0289]-[0290], [0356]	1-13
Y		1-13
Y	JP 2010-229163 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 October 2010 (2010-10-14) claims, paragraphs [0006]-[0008], examples	1-13
A	JP 2015-516029 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04 June 2015 (2015-06-04) entire text	1-13
<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 <b>01 September 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>13 September 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**(Invention 1) Claims 1-12**

Claims 1-12 share the common technical feature of a “method for producing a fluoropolymer composition, the method comprising bringing a fluoropolymer raw material, which is obtained by polymerizing fluoromonomers in an aqueous medium, into contact with an oxidizing agent in the presence of a polymer (I) containing a polymerization unit (I) based on a monomer (I) represented by general formula (I).

$CX^1X^3=CX^2R(-CZ^1Z^2-A^0)_m(I) \dots$ ”, and are thus classified as invention 1.

**(Invention 2) Claim 13**

Claim 13 shares, with claim 1 classified as invention 1, the common technical feature of a fluoropolymer composition. However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1 and thus cannot be said to be a special technical feature. Moreover, there are no other same or corresponding special technical features between these inventions.

Further, claim 13 is not dependent on claim 1. Furthermore, claim 13 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 13 cannot be classified as invention 1.

Document 1: WO 2019/168183 A1: see claims, etc.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/026262**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019/168183	A1	06 September 2019	US	2020/0392266	A1	
				claims, paragraphs [0543]-[0547], [0635]			
				EP	3760649	A1	
				CN	111836835	A	
JP	2010-229163	A	14 October 2010	WO	2009/014138	A1	
JP	2015-516029	A	04 June 2015	US	2015/0141581	A1	
				entire text			
				WO	2013/169581	A1	
				EP	2847239	A1	
				CN	104395357	A	

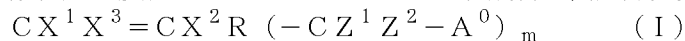
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/06(2006.01)i; B29C 48/00(2019.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 6/22(2006.01)i; C08F 261/06(2006.01)i FI: C08F8/06; C08F2/44 C; C08F261/06; C08F6/22; B29C48/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F8/06; B29C48/00; C08F2/44; C08F6/22; C08F261/06 最小限資料以外の資料で調査を行っ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
X	WO 2019/168183 A1 (ダイキン工業株式会社) 06.09.2019 (2019 - 09 - 06) 特許請求の範囲、段落0289-0290、0356	1-13
Y		1-13
Y	JP 2010-229163 A (ダイキン工業株式会社) 14.10.2010 (2010 - 10 - 14) 特許請求の範囲、段落0006-0008、実施例	1-13
A	JP 2015-516029 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 04.06.2015 (2015 - 06 - 04) 全文	1-13
<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	01.09.2022	国際調査報告の発送日 13.09.2022
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）  古妻 泰一 4J 3408  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1-12

請求項1-12は、[一般式（I）で表される単量体（I）に基づく重合単位（I）を含有する重合体（I）の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーを重合することにより得られるフルオロポリマー原料を、酸化剤と接触させるフルオロポリマー組成物の製造方法。



・・・]という共通の技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

（発明2）請求項13

請求項13は、発明1に区分された請求項1とフルオロポリマー組成物という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項13は、請求項1の従属請求項ではない。また、請求項13は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項13は発明1に区分できない。

文献1：W0 2019/168183 A1：特許請求の範囲等参照

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2022/026262

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/168183	A1	06.09.2019	US	2020/0392266	A1	
					特許請求の範囲、段落 0543-0547、0635		
				EP	3760649	A1	
				CN	111836835	A	
JP	2010-229163	A	14.10.2010	WO	2009/014138	A1	
JP	2015-516029	A	04.06.2015	US	2015/0141581	A1	
					全文		
				WO	2013/169581	A1	
				EP	2847239	A1	
				CN	104395357	A	