

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年11月24日(24.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/244784 A1

(51) 国際特許分類:  
C08F 261/06 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01) C08L 29/10 (2006.01)  
C08F 16/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/020583

(22) 国際出願日: 2022年5月17日(17.05.2022)

(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 2021-084879 2021年5月19日(19.05.2021) JP  
特願 2021-189034 2021年11月19日(19.11.2021) 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). 玉井 利奈 (TAMAI, Rina); 〒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). 岩阪 拓馬 (IWASAKA, Takuma); 〒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). 土屋 壮司 (TSUCHIYA, Soushi); 〒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). 入江 正樹 (IRIE, Masaki); 〒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: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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,

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

(54) 発明の名称: フルオロポリマーの製造方法、ポリテトラフルオロエチレンの製造方法および組成物

(57) Abstract: Provided is a fluoropolymer production method that obtains a fluoropolymer by the polymerization of perfluoromonomer in an aqueous medium in the presence of a polymer (1), wherein the content in the fluoropolymer of polymerization units based on the perfluoromonomer is at least 90 mol% with reference to the total polymerization units in the fluoropolymer; the polymer (1) is a polymer of a monomer (1) represented by general formula (1):  $CF_2=CF-O-R-(Rf-SO_3M)_m$ ; a polymerization unit (1) based on the monomer (1) in the polymer (1) is at least 50 mass% with reference to the total polymerization units in the polymer (1); and the content of the dimer and trimer of the monomer (1) in the polymer (1) is not greater than 1.0 mass% with reference to the polymer (1).

(57) 要約: 重合体(1)の存在下に、水性媒体中でパーフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法であって、前記フルオロポリマー中の前記パーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が、前記フルオロポリマーの全重合単位に対して、90モル%以上であり、重合体(1)が、一般式(1):  $CF_2=CF-O-R-(Rf-SO_3M)_m$  で表される単量体(1)の重合体であり、重合体(1)中の単量体(1)に基づく重合単位(1)が、重合体(1)の全重合単位に対して、50質量%以上であり、重合体(1)中の単量体(1)のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体(1)に対して、1.0質量%以下である製造方法を提供する。

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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

フルオロポリマーの製造方法、ポリテトラフルオロエチレンの製造方法および組成物

### 技術分野

[0001] 本開示は、フルオロポリマーの製造方法、ポリテトラフルオロエチレンの製造方法および組成物に関する。

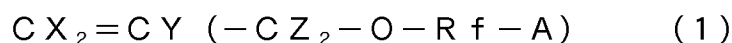
### 背景技術

[0002] 特許文献 1 には、水性媒体中で 1 種以上のフッ素化モノマーを乳化重合することを含むフルオロポリマーの製造方法であって、前記水性乳化重合が、少なくとも 1 種のラジカル開始剤及び少なくとも 1 種の多官能性分散剤〔分散剤（D）〕の存在下、水性媒体中で行われ、前記分散剤（D）は：

- － 1 種以上のエチレン性不飽和モノマー由来の繰り返し単位を含む骨格鎖を含み、
- － 前記分散剤（D）が 3 0 0 0 未満の分子量のフラクションを実質的に含まないような分子量及びその分布を有し、
- － 分散剤（D）の重量に対して少なくとも 1．7 5 m e q / g の量で、－ S O<sub>3</sub> X<sub>a</sub>、－ P O<sub>3</sub> X<sub>a</sub>、及び－ C O O X<sub>a</sub>（X<sub>a</sub>は、H、アンモニウム基、又は一価の金属である）からなる群から選択される複数のイオン化可能基を含み、

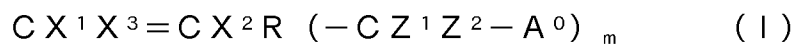
前記分散剤（D）が、前記水性媒体の総重量を基準として 0．0 1 重量％及び 5．0 0 重量％の量で使用される、方法が記載されている。

[0003] 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。R<sup>f</sup>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<sub>3</sub>M又は－OSO<sub>3</sub>M(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。但し、X、Y及びZの少なくとも1つはフッ素原子を含む。)

[0004] 特許文献3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)の存在下で重合して得られたフルオロポリマー(ただし、前記重合体(1)を除く)を含む処理前水性分散液に、限外濾過、精密濾過又は透析膜処理、若しくは、それらの組合せを実施する工程Aを含むことを特徴とするフルオロポリマー水性分散液の製造方法が記載されている。



(式中、X<sup>1</sup>及びX<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、F、Cl、H又はCF<sub>3</sub>であり；X<sup>2</sup>は、H、F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり；A<sup>0</sup>は、アニオン性基であり；Rは連結基であり；Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、H、F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり；mは1以上の整数である。)

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2020-510737号公報  
 特許文献2：国際公開第2019/168183号  
 特許文献3：国際公開第2020/218620号

### 発明の概要

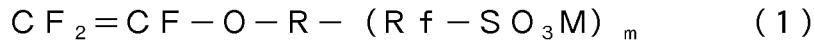
## 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本開示では、多数のスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有する重合体を用いてフルオロポリマーを製造する製造方法であって、該重合体を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しておらず、高い含有量でパーフルオロモノマーに基づく重合単位を含むフルオロポリマーを製造できる製造方法を提供することを目的とする。
- [0007] また、本開示では、スルホン酸基またはスルホン酸塩基を有する重合体を用いてポリテトラフルオロエチレンを製造する製造方法であって、該重合体を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しておらず、高い分子量を有するポリテトラフルオロエチレンを製造できる製造方法を提供することを目的とする。
- [0008] また、本開示では、多数のスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有する重合体および高い含有量でパーフルオロモノマーに基づく重合単位を含むフルオロポリマーを含有しており、該重合体を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有していない組成物を提供することを目的とする。
- [0009] また、本開示では、スルホン酸基またはスルホン酸塩基を有する重合体および高い分子量を有するポリテトラフルオロエチレンを含有しており、該重合体を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有していない組成物を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

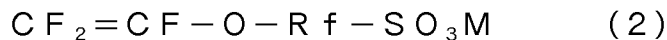
- [0010] 本開示によれば、重合体（１）の存在下に、水性媒体中でパーフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法であって、前記フルオロポリマー中の前記パーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が、前記フルオロポリマーの全重合単位に対して、９０モル％以上であり、重合体（１）が、一般式（１）で表される単量体（１）の重合体であり、重合体（１）中の単量体（１）に基づく重合単位（１）が、重合体（１）の全重合単位に対して、５０質量％以上であり、重合体（１）中の単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）

）に対して、1.0質量%以下である製造方法が提供される。



（式中、Rは、単結合または連結基；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り；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；mは1以上の整数である。）

[0011] 本開示の製造方法において、単量体（1）が、一般式（2）で表される単量体（2）であることが好ましい。



（式中、RfおよびMは、上記のとおりである。）

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

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーが、パーフルオロエラストマーであることが好ましい。

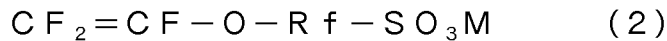
[0012] また、本開示によれば、重合体（1）の存在下に、水性媒体中でテトラフルオロエチレンを重合することにより、ポリテトラフルオロエチレンを得るポリテトラフルオロエチレンの製造方法であって、前記ポリテトラフルオロエチレンが、高分子量ポリテトラフルオロエチレンであり、重合体（1）が、一般式（1）で表される単量体（1）の重合体であり、重合体（1）中の単量体（1）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（1）に対して、1.0質量%以下である製造方法が提供される。



（式中、Rは、単結合または連結基；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り；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； $R^7$ は、Hまたは有機基； $m$ は1以上の整数である。）

[0013] 本開示の製造方法において、単量体（1）が、一般式（2）で表される単量体（2）であることが好ましい。



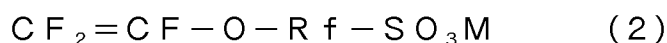
（式中、 $Rf$ および $M$ は、上記のとおりである。）

[0014] また、本開示によれば、重合体（1）およびフルオロポリマーを含有する組成物であって、前記フルオロポリマーがパーフルオロモノマーに基づく重合単位を含有しており、前記フルオロポリマー中の前記パーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が、前記フルオロポリマーの全重合単位に対して、90モル%以上であり、重合体（1）が、一般式（1）で表される単量体（1）の重合体であり、重合体（1）中の単量体（1）に基づく重合単位（1）が、重合体（1）の全重合単位に対して、50質量%以上であり、重合体（1）中の単量体（1）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（1）に対して、1.0質量%以下である組成物が提供される。



（式中、 $R$ は、単結合または連結基； $Rf$ 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り； $M$ は、H、金属原子、 $NR^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム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； $m$ は1以上の整数である。）

[0015] 本開示の組成物において、単量体（1）が、一般式（2）で表される単量体（2）であることが好ましい。



（式中、 $Rf$ および $M$ は、上記のとおりである。）

本開示の組成物において、重合体（1）が、単量体（1）および一般式 $CFR^{11}=CR^{11}_2$ （式中、 $R^{11}$ 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)で表される単量体の共重合体であることが好ましい。

本開示の組成物において、単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、重合体(1)を構成する全重合単位に対して、50～94質量%であり、一般式 $\text{CFR}^{11}=\text{CR}^{11}_2$ (式中、 $\text{R}^{11}$ 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)で表される単量体に基づく重合単位(M)の含有量が、重合体(1)を構成する全重合単位に対して、6～50質量%であることが好ましい。

本開示の組成物において、重合単位(1)と重合単位(M)と交互率が、40%以上であることが好ましい。

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

本開示の組成物において、前記フルオロポリマーが、パーフルオロエラストマーであることが好ましい。

本開示の組成物において、前記フルオロポリマーが前記ポリテトラフルオロエチレンまたは前記パーフルオロエラストマーである場合、前記組成物中の金属含有量が、10質量ppm以下であることが好ましい。

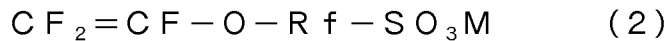
[0016] また、本開示によれば、重合体(1)およびポリテトラフルオロエチレンを含有する組成物であって、前記ポリテトラフルオロエチレンが、高分子量ポリテトラフルオロエチレンであり、重合体(1)が、一般式(1)で表される単量体(1)の重合体であり、重合体(1)中の単量体(1)のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体(1)に対して、1.0質量%以下である組成物が提供される。



(式中、Rは、単結合または連結基；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り；Mは、H、金属原子、 $\text{NR}^{14}_4$ 、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； $m$ は1以上の整数である。）

[0017] 本開示の組成物において、単量体（1）が、一般式（2）で表される単量体（2）であることが好ましい。



（式中、 $R^f$ および $M$ は、上記のとおりである。）

### 発明の効果

[0018] 本開示によれば、多数のスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有する重合体を用いてフルオロポリマーを製造する製造方法であって、該重合体を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しておらず、高い含有量でパーフルオロモノマーに基づく重合単位を含むフルオロポリマーを製造できる製造方法を提供することができる。

[0019] また、本開示によれば、スルホン酸基またはスルホン酸塩基を有する重合体を用いてポリテトラフルオロエチレンを製造する製造方法であって、該重合体を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しておらず、高い分子量を有するポリテトラフルオロエチレンを製造できる製造方法を提供することを目的とする。

[0020] また、本開示によれば、多数のスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有する重合体および高い含有量でパーフルオロモノマーに基づく重合単位を含むフルオロポリマーを含有しており、該重合体を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有していない組成物を提供することができる。

[0021] また、本開示によれば、スルホン酸基またはスルホン酸塩基を有する重合体および高い分子量を有するポリテトラフルオロエチレンを含有しており、該重合体を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有していない組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0022] 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。

- [0023] 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、熔融加工性であっても、非熔融加工性であってもよい。
- [0024] 本開示において、熔融加工性とは、押出機及び射出成形機等の従来の加工機器を用いて、ポリマーを熔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、熔融加工性のフッ素樹脂は、後述する測定方法により測定されるメルトフローレートが0.01～500g/10分であることが通常である。
- [0025] 本開示において、フッ素ゴムとは、非晶質フルオロポリマーである。「非晶質」とは、フルオロポリマーの示差走査熱量測定〔DSC〕（昇温速度10℃/分）あるいは示差熱分析〔DTA〕（昇温速度10℃/分）において現われた融解ピーク（ $\Delta H$ ）の大きさが4.5J/g以下であることをいう。フッ素ゴムは、架橋することにより、エラストマー特性を示す。エラストマー特性とは、ポリマーを延伸することができ、ポリマーを延伸するのに必要とされる力がもはや適用されなくなったときに、その元の長さを保持できる特性を意味する。
- [0026] 本開示において、部分フッ素化ゴムとは、フルオロモノマー単位を含み、全重合単位に対するパーフルオロモノマー単位の含有量が90モル%未満のフルオロポリマーであって、20℃以下のガラス転移温度を有し、4.5J/g以下の融解ピーク（ $\Delta H$ ）の大きさを有するフルオロポリマーである。
- [0027] 本開示において、パーフルオロゴム（パーフルオロエラストマー）とは、全重合単位に対するパーフルオロモノマー単位の含有量が90モル%以上、好ましくは91モル%以上のフルオロポリマーであって、20℃以下のガラス転移温度を有し、4.5J/g以下の融解ピーク（ $\Delta H$ ）の大きさを有するフルオロポリマーであり、更に、フルオロポリマーに含まれるフッ素原子の濃度が71質量%以上、好ましくは71.5質量%以上であるポリマーである。本開示において、フルオロポリマーに含まれるフッ素原子の濃度は、フルオロポリマーを構成する各モノマーの種類と含有量より、フルオロポリ

マーに含まれるフッ素原子の濃度（質量％）を計算により求めるものである。

[0028] 本開示において、パーフルオロモノマーとは、分子中に炭素原子－水素原子結合を含まないモノマーである。上記パーフルオロモノマーは、炭素原子及びフッ素原子の他、炭素原子に結合しているフッ素原子のいくつかは塩素原子で置換されたモノマーであってもよく、炭素原子の他、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、硼素原子又は珪素原子を有するものであってもよい。上記パーフルオロモノマーとしては、全ての水素原子がフッ素原子に置換されたモノマーであることが好ましい。上記パーフルオロモノマーには、架橋部位を与えるモノマーは含まれない。

[0029] 架橋部位を与えるモノマーとは、硬化剤により架橋を形成するための架橋部位をフルオロポリマーに与える架橋性基を有するモノマー（キュアサイトモノマー）である。

[0030] 本開示において、ポリテトラフルオロエチレン〔P T F E〕は、全重合単位に対するテトラフルオロエチレン単位の含有量が99モル％以上であるフルオロポリマーであることが好ましい。

[0031] 本開示において、フッ素樹脂（但し、ポリテトラフルオロエチレンを除く）及びフッ素ゴムは、いずれも、全重合単位に対するテトラフルオロエチレンの含有量が99モル％未満であるフルオロポリマーであることが好ましい。

[0032] 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、FTIR、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。

[0033] 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、  
 $R^aO-$ 、  
 $R^aCO-$ 、  
 $R^aSO_2-$ 、  
 $R^aCOO-$ 、  
 $R^aNR^aCO-$ 、  
 $R^aCONR^a-$ 、  
 $R^aOCO-$ 、  
 $R^aOSO_2-$ 、および、  
 $R^aNR^bSO_2-$   
(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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 上記アシル基は、脂肪族カルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、芳香族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記アシル基としては、総炭素原子数2～8、好ましくは2～4のアシル基、たとえばアセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、3-ピリジンカルボニル基などが挙げられる。

[0039] 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。

- [0040] 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)ーブトキシカルボニル基などが挙げられる。
- [0041] 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ーメチルカルバモイル基、N, Nージメチルカルバモイル基、Nーフェニルカルバモイル基などが挙げられる。
- [0042] 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。
- [0043] 上記芳香族スルホニル基は、ヒドロキシ基、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基などを有していてもよい。上記芳香族スルホニル基としては、総炭素原子数6～10のアリールスルホニル基、たとえばベンゼンスルホニル基などが挙げられる。
- [0044] 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。
- [0045] 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ー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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 本開示において、端点によって表わされる範囲には、その範囲内に含まれるすべての数値が含まれる（たとえば、1～10 には、1、4、1、9、2、33、5、75、9、98 などが含まれる）。

[0053] 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）。

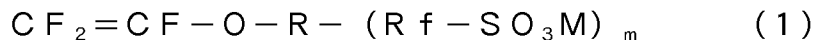
[0054] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0055] 本開示の製造方法は、重合体（１）の存在下に、水性媒体中でパーフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法である（以下、本開示の第１の製造方法ということがある）。

[0056] <重合体（１）>

本開示の第１の製造方法において用いる重合体（１）は、一般式（１）で表される単量体（１）の重合体であって、重合体（１）中の単量体（１）に基づく重合単位（１）が、重合体（１）の全重合単位に対して、５０質量％以上であり、重合体（１）中の単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）に対して、１．０質量％以下である。

[0057] 単量体（１）は、以下の一般式（１）で表される。



（式中、Rは、単結合または連結基；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り；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；mは１以上の整数である。）

[0058] 本開示の製造方法において、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。

[0059] 重合体（１）は、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。

[0060] Rは、単結合または連結基である。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、少なくとも１個の炭素原子を含むことが好ましく、炭素原子の数は、２以上であってよく、４以上であってよく、８以上であってよく、１０以上であってよく、２０以上であってもよい。上限は限定されないが、たとえば、１００以下であってよく、５０以下であってよい。

[0061] 連結基は、鎖状または分岐鎖状、環状または非環状構造、飽和または不飽

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

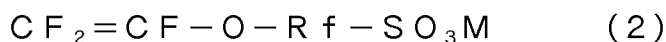
[0062]  $m$ は1以上の整数であり、好ましくは1または2であり、より好ましくは1である。 $m$ が2以上の整数である場合、 $R_f$ および $M$ は、同一であっても、異なってもよい。

[0063] 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。

[0064] 一般式(1)において $m$ が1である場合、 $R$ は単結合であることが好ましい。

すなわち、単量体(1)としては、一般式(2)で表される単量体(2)であることが好ましい。

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



(式中、 $R_f$ および $M$ は、上記のとおりである。)

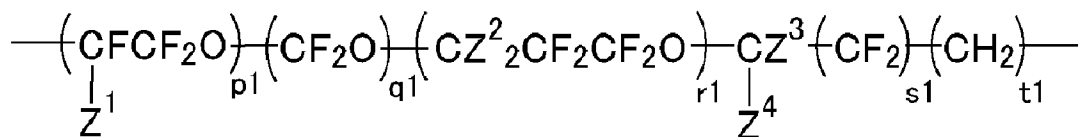
[0065] 上記 $R_f$ は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のケト基を有する含フッ素アルキレン基である。なお、上記炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0066]  $R_f$ 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、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、5以下が特に好ましい。含フッ素アルキレン基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH$

$-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 等が挙げられる。含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましく、分岐していない直鎖状のパーフルオロアルキレン基であることがより好ましい。

[0067] 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。

[0068] 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、 $-CF_2CF(CF_3)OCF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)-$  (式中、 $n$ は1～10の整数)、 $-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)CH_2-$  (式中、 $n$ は1～10の整数)、 $-CH_2CF_2CF_2O-CH_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2O-CF_2CH_2-$ 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。

[0069] 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。

[0070] 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、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 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。

[0071] 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(1)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、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{OH})_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{OH})_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{OH})_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{OH})_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等が挙げられる。

[0072] Mは、各出現において、同一または異なってもよく、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。

[0073]  $\text{R}^7$ としては、Hまたは $\text{C}_{1-10}$ の有機基が好ましく、Hまたは $\text{C}_{1-4}$ の有機基がより好ましく、Hまたは $\text{C}_{1-4}$ のアルキル基が更に好ましい。

[0074] 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。

[0075] Mとしては、各出現において、同一または異なってもよく、H、金属原子または $\text{NR}^7_4$ が好ましく、H、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)または $\text{NR}^7_4$ がより好ましく、H、Na、K、Liまたは $\text{NH}_4$ が更に好ましく、H、Na、Kまたは $\text{NH}_4$ が更に好ましく、H、Naまた

はNH<sub>4</sub>が特に好ましい。

[0076] 一般式(1)で表される単量体は、一般式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)および(1e)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。

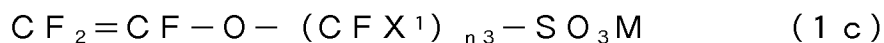


(式中、n1は、1～10の整数を表し、Mは、前記定義と同じ。)

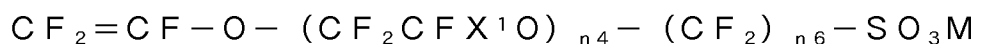


b)

(式中、n2は、1～5の整数を表し、Mは、前記定義と同じ。)

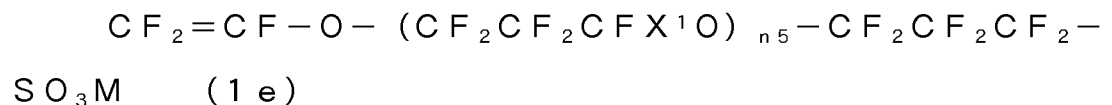


(式中、X<sup>1</sup>は、FまたはCF<sub>3</sub>を表し、n3は、1～10の整数を表し、Mは、前記定義と同じ。)



(1d)

(式中、n4は、1～10の整数を表し、n6は、1～3の整数を表し、MおよびX<sup>1</sup>は、前記定義と同じ。)



(式中、n5は、0～10の整数を表し、MおよびX<sup>1</sup>は、前記定義と同じ。)

[0077] 一般式(1a)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Mは、H、Na、KまたはNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0078] 一般式(1a)で表される単量体としては、たとえば、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M)、CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>CF<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。

[0079] 一般式(1b)において、n2は、得られる組成物の分散安定性の点で、

3以下の整数であることが好ましい。上記Mは、H、Na、KまたはNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0080] 一般式(1c)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Mは、H、Na、KまたはNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0081] 一般式(1d)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、Mは、H、Na、KまたはNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0082] 一般式(1d)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>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は上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0083] 一般式(1e)において、n<sub>5</sub>は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、Mは、H、Na、KまたはNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0084] 一般式(1e)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<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。

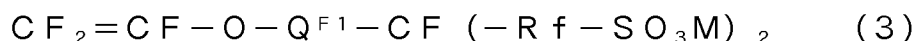
[0085] 単量体(1)としては、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M)(式中、Mは上記定義と同じ。)が好ましい。

[0086] 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。

[0087] 一般式(1)においてmが2である場合、Rは少なくとも1個の炭素原子を含む連結基であることが好ましい。

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(3)に基づく重合単位(3)を含む重合体(3)であることも好ましい。

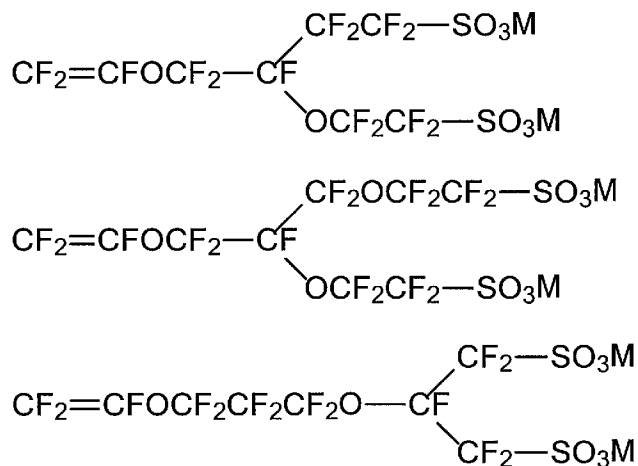


(式中、RfおよびMは上記定義と同じ、Q<sup>F</sup>は、単結合、炭素炭素間にエー

テル結合を含んで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もよい含フッ素オキシアルキレン基である)

[0088] 一般式 (3) で表される単量体 (3) としては、

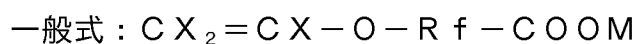
[化2]



等が挙げられる。

[0089] 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 (1) 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) で表される単量体に基づく重合単位 (1) を含んでもよい。

[0090] 単量体 (1) と共重合可能な他の単量体としては、次の一般式で表される単量体が挙げられる。



(式中、X は、独立に、F または  $\text{CF}_3$  であり、R f および M は、一般式 (1) において定義したとおりである。)

[0091] 上記他の単量体としては、また、一般式  $\text{C F R}^{11}=\text{C R}^{11}_2$  (式中、 $\text{R}^{11}$  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、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ （E体）、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ （Z体）などが挙げられる。

[0092] 他の単量体としては、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（ $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ）、クロロトリフルオロエチレン（ $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ）およびフッ化ビニリデン（ $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ）からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、テトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、フッ化ビニリデンがさらに好ましい。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およびフッ化ビニリデンに基づく重合単位からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、フッ化ビニリデンに基づく重合単位がさらに好ましい。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、フルオロポリマーは、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。

[0093] 重合体（1）が、重合単位（1）、および、単量体（1）と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位を含有する場合において、単量体（1）に基づく重合単位（1）の含有量が、重合体（1）を構成する全重合単位に対して、好ましくは50～94質量%、より好ましくは63～90質量%であり、さらに好ましくは67～87質量%であり、他の単量体に基づく重合単位の含有量が、重合体（1）を構成する全重合単位に対して、好ましくは6～50質量%であり、より好ましくは10～37質量%であり、さらに好ましくは13～33質量%である。このような構成は、単量体（1）と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位が、一般式 $\text{CFR}^{11}=\text{CR}^{11}_2$ で表される単量体に基づく重合単位（M）である場合に特に好適である。フルオロポリマーが、重合単位（1）および重合単位（M）を含有する場合において、重合単位（1）および重合単位（M）の合計の含有量は、フルオロポリマーを構成

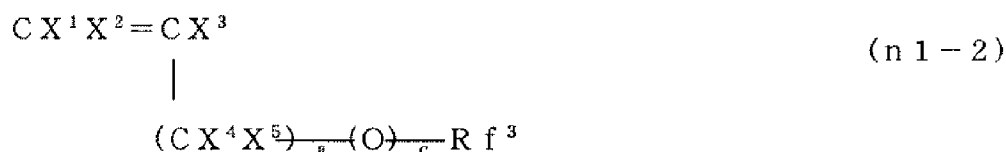
する全重合単位に対して、好ましくは80～100質量%であり、より好ましくは85質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上であり、特に好ましくは99質量%以上である。また、フルオロポリマーが、重合単位(1)および $CX_2=CX-O-Rf-COOM$ で表される単量体に基づく重合単位(M1)を含有する場合において、重合単位(1)および重合単位(M1)の合計の含有量は、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましくは80～100質量%であり、より好ましくは85質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上であり、特に好ましくは99質量%以上である。

[0094] 重合体(1)が、重合単位(1)、および、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位を含有する場合において、重合単位(1)と、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位との交互率は、好ましくは40%以上であり、より好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは60%以上であり、尚さらに好ましくは70%以上であり、特に好ましくは80%以上であり、最も好ましくは90%以上である。交互率は、たとえば、40～99%であってよい。このような構成は、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位が、一般式 $CFR^{11}=CR^{11}_2$ で表される単量体に基づく重合単位(M)である場合に特に好適である。

[0095] 重合体(1)における重合単位(1)と単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位との交互率は、フルオロポリマーの $^{19}F-NMR$ 分析により求めることができる。

[0096] 上記他の単量体としては、また、一般式(n1-2)：

[0097] [化3]



[0098] (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。

[0099] 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 (n 1-2) と同じ) などが好ましく挙げられる。

[0100] 上記他の単量体としては、式 (n 2-1) :

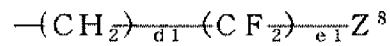
[0101] [化4]



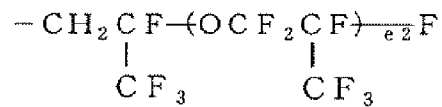
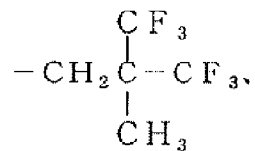
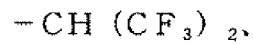
[0102] (式中、X<sup>9</sup> は H、F または CH<sub>3</sub> ; R f<sup>4</sup> は炭素数 1 ～ 40 の含フッ素アルキル基または炭素数 2 ～ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基) で表される含フッ素アクリレート単量体も挙げられる。上記 R f<sup>4</sup> 基は、

[0103]

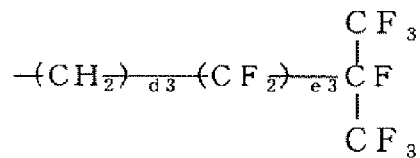
[化5]



(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)、

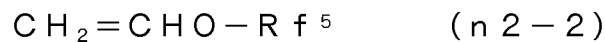


(式中、 $e2$ は1～5の整数)、



[0104] (式中、 $d3$ は1～4の整数； $e3$ は1～10の整数)などが挙げられる。

[0105] 上記他の単量体としては、式(n2-2)：

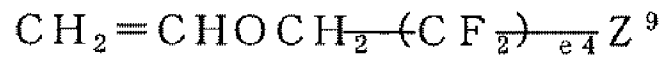


(式中、 $\text{Rf}^5$ は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素ビニルエーテルも挙げられる。

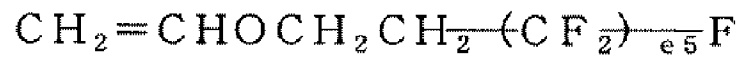
[0106] 一般式(n2-2)の単量体として具体的には、

[0107]

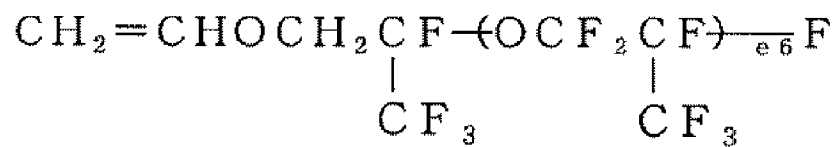
[化6]



(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)、

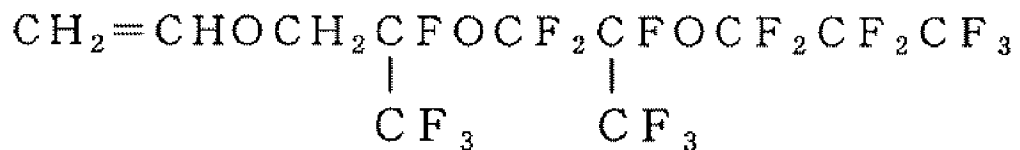
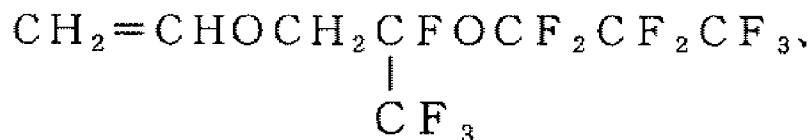
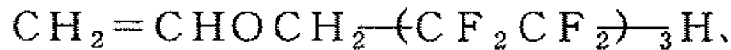
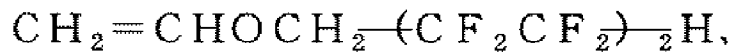


[0108] (式中、e<sub>6</sub>は1～10の整数) などが好ましく挙げられる。

[0109] より具体的には、

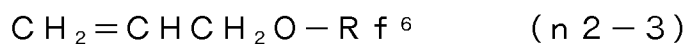
[0110]

[化7]

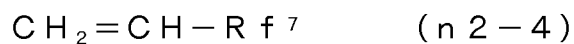


[0111] などが挙げられる。

[0112] 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) :

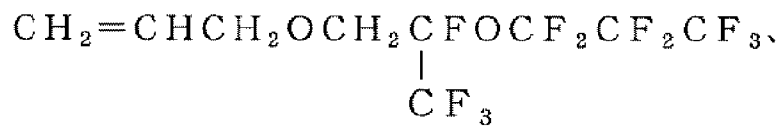
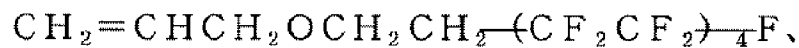
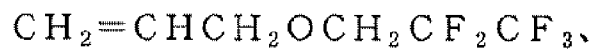
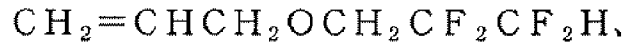


(式中、Rf<sup>7</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基) で表される含フッ素ビニル

単量体等も挙げられる。

[0113] 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、

[0114] [化8]



[0115] などの単量体が挙げられる。

[0116] 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、50質量%以上、50質量%超え、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 (1) 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 (1) は、重合単位 (1) のみからなることが最も好ましい

。

- [0117] 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、５０質量％以下、５０質量％未満、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。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質量％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。
- [0118] 重合体（１）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（１）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。
- [0119] 重合体（１）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（１）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。
- [0120] 重合体（１）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、好ましい順に、３．０以下、２．７以下、２．４以下、２．２以下、２．０以下、１．９以下、１．７以下、１．５以下、１．４以下、１．３以下である。

- [0121] 数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により、単分散ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリエチレングリコール（PEG）を標準として分子量を算出する値である。また、GPCによる測定ができない場合には、NMR、FT-IR等により得られた末端基数から計算された数平均分子量とメルトフローレートとの相関関係により、重合体（1）の数平均分子量を求めることができる。メルトフローレートは、JIS K 7210に準拠して測定できる。
- [0122] 重合体（1）は、通常、末端基を有する。末端基は、重合時に生成する末端基であり、代表的な末端基は、水素、ヨウ素、臭素、鎖状または分岐鎖状のアルキル基、および、鎖状または分岐鎖状のフルオロアルキル基から独立に選択され、任意追加的に少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含有してもよい。アルキル基またはフルオロアルキル基は、炭素数が1～20であることが好ましい。これらの末端基は、一般的には、重合体（1）の形成に使用される開始剤または連鎖移動剤から生成するか、または連鎖移動反応中に生成する。
- [0123] 重合体（1）は、53以下のイオン交換率（IXR）を有することが好ましい。上記IXRは、イオン性基に対するポリマー主鎖中の炭素原子数と定義される。加水分解によりイオン性となる前駆体基（たとえば、 $-SO_2F$ ）は、IXRを決定する目的ではイオン性基と見なされない。
- [0124] IXRは、0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、3以上が更に好ましく、4以上が更に好ましく、5以上が殊更に好ましく、8以上が特に好ましい。また、IXRは43以下がより好ましく、33以下が更に好ましく、23以下が特に好ましい。
- [0125] 重合体（1）のイオン交換容量としては、好ましい順に、0.80 meq/g以上、1.50 meq/g以上、1.75 meq/g以上、2.00 meq/g以上、2.20 meq/g以上、2.20 meq/g超、2.50 meq/g以上、2.60 meq/g以上、3.00 meq/g以上、3.20 meq/g以上、3.50 meq/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。

[0126] 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。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。

[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 重合体（１）の水溶液の粘度は、好ましくは５．０ｍＰａ・ｓ以上であり、より好ましくは８．０ｍＰａ・ｓ以上であり、さらに好ましくは１０．０ｍＰａ・ｓ以上であり、特に好ましくは１２．０ｍＰａ・ｓ以上であり、最も好ましくは１４．０ｍＰａ・ｓ以上であり、好ましくは１００．０ｍＰａ・ｓ以下であり、より好ましくは５０．０ｍＰａ・ｓ以下であり、さらに好ましくは２５．０ｍＰａ・ｓ以下であり、殊更に好ましくは２０．０ｍＰａ・ｓ以下である。

[0130] 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℃で測定することにより、特定することができる。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 重合体（1）の酸価は、重合体（1）が $\text{SO}_3\text{H}$ 以外の $\text{SO}_3\text{M}$ 、すなわち、 $\text{SO}_3\text{M}$ （Mは、金属原子、 $\text{NR}^+_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウムまたは置換基を有していてもよいホスホニウムである。）を有している場合には、 $\text{SO}_3\text{M}$ を $\text{SO}_3\text{H}$ に変換した後、 $\text{SO}_3\text{H}$ の酸-塩基滴定によって測定できる。

[0135] 重合体（1）は、重合体（1）の重合を行うことにより、重合体（1）を製造する製造方法により、製造することができる。

[0136] 重合の反応系中の酸素濃度は、分子量が一層高い重合体（1）を容易に製造できることから、好ましくは1500体積ppm以下であり、より好ましくは500体積ppm以下であり、さらに好ましくは100体積ppm以下であり、特に好ましくは50体積ppm以下である。また、反応系中の酸素濃度は、通常、0.01体積ppm以上である。上記の製造方法においては、重合体（1）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。

[0137] 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。

[0138] 重合体（１）の重合温度は、分子量が一層高い重合体（１）を容易に製造できることから、７０℃以下であることが好ましく、６５℃以下であることがより好ましく、６０℃以下であることがさらに好ましく、５５℃以下であることがさらに好ましく、５０℃以下であることが殊更に好ましく、４５℃以下であることが特に好ましく、４０℃以下であることが最も好ましく、１０℃以上であることが好ましく、１５℃以上であることがより好ましく、２０℃以上であることがさらに好ましい。

[0139] 上記の製造方法において、重合体（１）と、上述した他の単量体とを共重合してもよい。

[0140] 上記の製造方法において、ｐＨ調整剤の存在下に重合を行ってもよい。ｐＨ調整剤は、重合開始前に添加してもよいし、重合開始後に添加してもよい。

[0141] ｐＨ調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン酸アンモニウム等を用いることができる。上記ｐＨは、o r i o n社製ｐＨメーターによって測定することができる。

[0142] 重合圧力は、通常、大気圧～１０ＭＰa G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（１）の分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0143] 重合時間は、通常、１～２００時間であり、５～１００時間であってよい。

[0144] 上記の製造方法において、単量体（１）の重合は、水性媒体中で行ってもよいし、水性媒体の非存在下で行ってもよい。また、水性媒体の非存在下であって、単量体（１）を含有する単量体の量に対して、１０質量％未満の非水性媒体（たとえばトルエンなどの有機溶媒）の存在下に、単量体（１）の重合を行ってもよい。単量体（１）の重合は、乳化重合または懸濁重合であってもよいし、塊状重合であってもよい。

[0145] 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。

[0146] 上記の製造方法において、重合体（１）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（１）の分子量、反応速度によって適宜決定される。単量体（１）の重合を水性媒体中で行う場合には、過硫酸塩などの水溶性重合開始剤を用いることが好ましい。単量体（１）の重合を水性媒体の非存在下に行う場合は、パーオキサイドなどの油溶性重合開始剤を用いることが好ましい。

[0147] 重合開始剤としては、過硫酸塩（例えば、過硫酸アンモニウム）や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキサイドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整したりすることもできる。

- [0148] 重合開始剤としては、分子量が一層高い重合体（１）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。
- [0149] 重合開始剤として、油溶性ラジカル重合開始剤を用いてもよい。油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ（ $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（ $\omega$ -ハイドロテトラデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（ $\omega$ -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（ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル）パーオキサイド

などのジ〔パーフロロ（またはフルオロクロロ）アシル〕パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

[0150] 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。

[0151] 上記の製造方法においては、重合開始剤を重合開始時に添加するとともに、重合中にも添加することができる。重合開始時に添加する重合開始剤の添加量と、重合中に添加する重合開始剤の添加量との割合としては、好ましくは95/5～5/95であり、より好ましくは60/40～10/90であり、さらに好ましくは30/70～15/85である。重合中に添加する重合開始剤の添加方法は、特に限定されず、一回で全量を添加してもよいし、2回以上に分割して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。

[0152] 上記の製造方法においては、分子量が一層高い重合体（1）を容易に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、水性媒体に対して、0.00001～10質量%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、好ましくは0.0001質量%以上であり、より好ましくは0.001質量%以上であり、さらに好ましくは0.01質量%以上であり、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下である。

[0153] 上記の製造方法においては、分子量が一層高い重合体（1）を容易に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、重合に用いる単量体の総添加量に対して、0.001～10モル%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、より好ましくは0.005モル%以上であり、さらに好ましくは0.01モル%以上であり、殊更好ましくは0.1モル%以上であり、最も好ましくは0.5モル%以上であり、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5.0モル%以下であ

り、殊更に好ましくは2.5モル%以下であり、特に最も好ましくは2.2モル%以下であり、好ましくは2.0モル%以下である。

[0154] 上記の製造方法においては、分子量が一層高い重合体(1)を容易に製造できることから、重合開始時の重合体(1)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、重合体(1)、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。

[0155] 単量体(1)の重合を水性媒体の非存在下に行う場合、パーオキサイドなどの重合開始剤の総添加量は、単量体(1)を含有する単量体(単量体混合物)の総量に対して、0.001~10モル%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、より好ましくは0.005モル%以上であり、さらに好ましくは0.01モル%以上であり、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5.0モル%以下であり、殊更に好ましくは2.5モル%以下であり、特に最も好ましくは2.2モル%以下であり、好ましくは2.0モル%以下である。

[0156] 重合体(1)の重合は、反応器に、重合体(1)、および、必要に応じて水性媒体、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。

[0157] 本開示の製造方法において用いる重合体(1)は、単量体(1)のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しない。単量体(1)のダイマーおよびトリマーは、通常、単量体(1)を重合して重合体(1)を得る際に生じる。重合体(1)中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、重合体(1)に対して、1.0質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以下であり、

より好ましくは0.01質量%以下であり、さらに好ましくは0.001質量%以下であり、特に好ましくは0.0001質量%以下である。

[0158] 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)と、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないものであってよい。重合単位(1)と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーは、通常、単量体(1)と、単量体(1)と共重合可能な他の単量体を重合して重合体(1)を得る際に生じる。重合体(1)中の、重合単位(1)と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーの含有量としては、重合体(1)に対して、1.0質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%以下であり、さらに好ましくは0.001質量%以下であり、特に好ましくは0.0001質量%以下である。

[0159] 重合体(1)中のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体(1)のゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)分析を行い、GPC分析により得られるクロマトグラムの各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合(面積百分率)を算出することにより、特定することができる。

[0160] また、重合体(1)中のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体(1)に対して、0.5質量%未満の場合には、液体クロマトグラフィー質量分析法(LC/MS)による測定により、特定することができる。

具体的には、単量体(1)の5水準以上の含有量の水溶液を作成し、それぞれの含有量のLC/MS分析を行ない、含有量と、その含有量に対するエリア面積(ピークの積分値)との関係をプロットし、単量体(1)の検量線を作成する。さらに、単量体(1)の検量線から、単量体(1)のダイマーおよびトリマーの検量線を作成する。

重合体(1)にメタノールを加えて混合物を調製し、限外ろ過ディスク(分画分子量3000Da)を用いてろ過し、得られた回収液をLC/MS分

析する。

そして、検量線を用いて、単量体（１）のダイマーおよびトリマーのクロマトグラムのエリア面積（ピークの積分値）を、ダイマーおよびトリマーの含有量に換算することができる。

[0161] 重合体（１）中の分子量３０００以下の画分の含有量は、重合体（１）に対して、３．７％以下であってよく、好ましくは３．２％以下であり、さらに好ましくは２．７％以下であり、なお更に好ましくは１．７％以下であり、殊更に好ましくは１．２％以下であり、特に好ましくは１．０％以下であり、最も好ましくは０．５％以下である。分子量３０００以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、０．０１％である。分子量３０００以下の画分の含有量はＧＰＣのピーク面積により算出することができる。分子量３０００以下の画分には、分子量３０００以下の全ての化合物が含まれる。

[0162] 重合体（１）中の分子量２０００以下の画分の含有量は、重合体（１）に対して、３．２％以下であってよく、好ましくは２．７％以下であり、さらに好ましくは２．２％以下であり、なお更に好ましくは１．７％以下であり、殊更に好ましくは１．２％以下であり、特に好ましくは０．６％以下である。分子量２０００以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、０．０１％である。分子量２０００以下の画分の含有量はＧＰＣのピーク面積により算出することができる。分子量２０００以下の画分には、分子量２０００以下の全ての化合物が含まれる。

[0163] 重合体（１）中の分子量１５００以下の画分の含有量は、重合体（１）に対して、２．７％以下であってよく、好ましくは２．２％以下であり、さらに好ましくは１．７％以下であり、なお更に好ましくは１．２％以下であり、殊更に好ましくは０．６％以下である。分子量１５００以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、０．０１％である。分子量１５００以下の画分の含有量はＧＰＣのピーク面積により算出することができる。分子量１５００以下の画分には、分子量１５００以下の全ての化合物

が含まれる。

[0164] 重合体（１）中の分子量１０００以下の画分の含有量は、重合体（１）に対して、２．２％以下であってよく、好ましくは１．７％以下であり、さらに好ましくは１．２％以下であり、なお更に好ましくは０．６％以下である。分子量１０００以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、０．０１％である。分子量１０００以下の画分の含有量はＧＰＣのピーク面積により算出することができる。分子量１０００以下の画分には、分子量１０００以下の全ての化合物が含まれる。

[0165] 水性媒体中でのパーフルオロモノマーの重合の際に、単量体（１）のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しない重合体（１）を用いることによって、単量体（１）のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないフルオロポリマーを製造できる。

[0166] 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。本開示で用いる重合体（１）は、２以上の重合単位（１）を含む重合体（１）から、ダイマー（２つの重合単位（１）を含む重合体）およびトリマー（３つの重合単位（１）を含む重合体）が実質的に除去された重合体である。

[0167] 水性媒体中でのパーフルオロモノマーの重合の際に、単量体（１）に基づく重合単位（１）と、単量体（１）と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーを実質的に含有しない重合体（１）を用いることによって、重合体（１）として、重合単位（１）と他の単量体に基づく重合単位とを含有する重合体（１）を用いる場合であっても、重合単位（１）と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないフルオロポリマーを製造できる。

[0168] 単量体（１）の分子量は、５００以下であることが好ましく、４００以下であることがより好ましい。すなわち、重合体（１）は、分子量が１５００以下のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないことが好ましく、１２００以下のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないことがより好まし

い。

[0169] したがって、本開示の製造方法は、一般式（１）で表される単量体（１）を重合することにより、単量体（１）の重合体を含有する粗組成物を得る工程、および、前記粗組成物に含まれる単量体（１）のダイマーおよびトリマーを、前記粗組成物から除去することにより、単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）に対して、１．０質量％以下である重合体（１）を得る工程を含むことが好ましい。

[0170] 単量体（１）の重合は、上述した方法により行うことができる。このような方法により粗組成物を製造することにより、重合体（１）が水性媒体に分散または溶解した粗組成物を得ることができる。

[0171] 単量体（１）の重合は、実質的に含フッ素界面活性剤（ただし、一般式（１）で表される単量体（１）を除く）の非存在下に、水性媒体中で行うことが好ましい。

[0172] 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。

[0173] 含フッ素界面活性剤については、パー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。

[0174] このようにして得られる粗組成物には、通常、重合体の質量に対して、合計で１．０質量％超の単量体（１）のダイマーおよびトリマーが含まれる。重合体中の単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量は、たとえば、単量体（１）の重合体に対して、２．０質量％以上であってもよく、３．０質量％以上であってもよく、３０．０質量％以下であってもよく、２０．０質量％以下であってもよい。

[0175] また、単量体（１）と、単量体（１）と共重合可能な他の単量体との重合

を行う場合、得られる粗組成物には、通常、重合体の質量に対して、合計で 1.0 質量%超の、単量体 (1) に基づく重合単位 (1) と、単量体 (1) と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーが含まれる。重合単位 (1) と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーの含有量は、たとえば、重合体に対して、2.0 質量%以上であってもよく、3.0 質量%以上であってもよく、30.0 質量%以下であってもよく、20.0 質量%以下であってもよい。

[0176] 粗組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量は、粗組成物のゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) 分析を行い、GPC 分析により得られるクロマトグラム各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合 (面積百分率) を算出することにより、特定することができる。

[0177] 次に、単量体 (1) の重合により得られた粗組成物に含まれる単量体 (1) のダイマーおよびトリマー、または、重合単位 (1) と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーを、粗組成物から除去する。ダイマーおよびトリマーを除去する手段は、特に限定されないが、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも 1 種の手段が好ましく、限外濾過、精密濾過、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも 1 種の手段がより好ましく、限外濾過および分液からなる群より選択される少なくとも 1 種の手段がさらに好ましく、限外濾過が特に好ましい。

[0178] ダイマーおよびトリマーを除去する手段を適切に選択することによって、分子量 3000 以下の画分、分子量 2000 以下の画分、分子量 1500 以下の画分、分子量 1000 以下の画分を除去することもできる。

[0179] 単量体 (1) の重合により単量体 (1) のダイマーおよびトリマーが生成し、結果として、単量体 (1) のダイマーおよびトリマーが、重合体 (1) 中に含まれてしまうことは、従来知られていなかった。単量体 (1) のダイマーおよびトリマーが生成される機構は必ずしも明らかではないが、特に、

重合系に存在する単量体のうち、単量体（１）が大半を占める重合系における重合反応によって、単量体（１）の二量化および三量化が無視できない頻度で生じているものと推測される。

[0180] ダイマーおよびトリマーを除去する際には、通常、未反応の単量体（１）も同時に粗組成物から除去される。重合により未反応の単量体（１）がＰＴＦＥに取り込まれた場合でも、ＰＴＦＥの機能に必ずしも悪影響を与えるわけではないので、未反応の単量体（１）は、必ずしも除去する必要はない。しかし、未反応の単量体（１）を、ダイマーおよびトリマーと同時に除去しておくことにより、未反応の単量体（１）の存在を考慮することなく、重合に供するモノマーの量を計算することができ、所望のモノマー組成を有するフルオロポリマーが容易に製造できるという利点がある。なお、重合体（１）中に単量体（１）が残留している場合でも、あるいは、単量体（１）を共単量体として新たに添加する場合でも、重合系に存在する単量体のうち、ＴＦＦＥが重合系の大半を占める重合系における重合反応によっては、単量体（１）の二量化および三量化がほとんど進行せず、単量体（１）のダイマーおよびトリマーは、得られるフルオロポリマー中にほとんど残留しない。

[0181] 単量体（１）の重合により得られた粗組成物は、重合で得られた重合上がりの組成物であってもよいし、重合で得られた重合上がりの組成物を希釈又は濃縮したものであってもよいし、分散安定化処理等を行ったものであってもよい。限外濾過、精密濾過又は透析膜処理を円滑に進めるために、これらの処理によって、粗組成物の粘度を調整することも好ましい。

[0182] 粗組成物中の単量体（１）の重合体の含有量としては、特に限定されず、たとえば、０．１～２０質量％であってよい。粗組成物中の単量体（１）の重合体の含有量としては、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、好ましくは１８．０質量％以下であり、より好ましくは１５．０質量％以下であり、更に好ましくは１２．０質量％以下であり、特に好ましくは１０．０質量％以下であり、好ましくは０．５質量％以上であり、より好ましくは１．０質量％以上であり、さらに好ましくは１．２質量％以上であり、特に

好ましくは1.5質量%以上であり、最も好ましくは2.0質量%以上である。粗組成物中の単量体(1)の重合体の含有量は、たとえば、単量体(1)の重合により得られた粗組成物に水を添加する方法、単量体(1)の重合により得られた粗組成物を濃縮する方法などにより調整することができる。

[0183] 粗組成物のpHとしては、好ましくは-7.0~11.0であり、より好ましくは-6.0~8.0であり、さらに好ましくは-5.0~7.0である。粗組成物のpHは、単量体(1)の重合により得られた粗組成物に、pH調整剤を添加することにより調整することができる。pH調整剤としては、酸又はアルカリであってよく、例えば、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等が挙げられる。

[0184] 粗組成物の粘度は、限外濾過、精密濾過又は透析膜処理を行う場合には、これらの処理が円滑に進むことから、25 mPa・s以下が好ましい。粗組成物の粘度は、たとえば、単量体(1)の重合体の数平均分子量を調整する方法、粗組成物中の単量体(1)の重合体の濃度を調整する方法、粗組成物の温度を調整する方法などにより、調整することができる。

[0185] 上記限外濾過又は精密濾過は、クロスフロー方式でもデッドエンド方式でもよく限定されないが、膜の目詰まりを低減する観点からクロスフロー方式が好ましい。

[0186] 上記限外濾過は、限外濾過膜を用いて行うことができる。限外濾過は、例えば、限外濾過膜を有する限外濾過装置を用いて行うことができ、遠心式限外濾過法、回分式限外濾過法、循環式限外濾過法等を採用できる。

[0187] 上記限外濾過膜の分画分子量は、通常、 $0.1 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$  Da程度である。上記限外濾過膜は、膜の目詰まりを抑制し、効率的にダイマーおよびトリマーを低減できることから、分画分子量は $0.3 \times 10^4$  Da以上であることが好ましい。上記分画分子量は、 $0.5 \times 10^4$  Da以上がより好ましく、 $0.6 \times 10^4$  Da以上が特に好ましく、 $0.8 \times 10^4$  Da以上が最も好ましい。上記分画分子量は、 $1.0 \times 10^4$  Da以上であってもよい。また、上記分画分子量は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、

20×10<sup>4</sup>Da以下が好ましく、10×10<sup>4</sup>Da以下がより好ましい。

[0188] 上記限外濾過膜の分画分子量は、例えば、重量平均分子量が既知のポリスチレンを膜に通水し、90%阻止できる分子量を分画分子量とすることができる。ポリスチレンの定量は、ゲル透過クロマトグラフィを用いて行うことができる。

[0189] 上記限外濾過膜の形状としては従来公知のものが挙げられ限定されるものではないが、例えば、中空糸型、平膜型、スパイラル型、チューブラー型等が挙げられる。目詰まり抑止の観点からは、中空糸型が好ましい。

中空糸型限外濾過膜の内径は限定されないが、例えば、0.1～2mmであってよい。好ましくは、0.8～1.4mmである。

中空糸型限外濾過膜の長さは限定されないが、例えば、0.05～3mであってよい。好ましくは、0.05～2mである。

[0190] 限外濾過膜の材質としては、特に限定されるものではないが、セルロース、セルロースエステル、ポリスルホン、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機材料、ステンレス等の金属、又はセラミック等の無機材料が挙げられる。

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

[0191] 上記限外濾過膜として具体的には、DESAL社のG-5タイプ、G-10タイプ、G-20タイプ、G-50タイプ、PWタイプ、HWS UFタイプ；KOCH社のHFM-180、HFM-183、HFM-251、HFM-300、HFM-116、HFM-183、HFM-300、HFK

－131、HFK-328、MPT-U20、MPS-U20P、MPS-U20S；Synder社のSPE1、SPE3、SPE5、SPE10、SPE30、SPV5、SPV50、SOW30；旭化成社製のマイクロザ（登録商標）UFシリーズ；日東電工社製のNTR7410などが挙げられる。

[0192] 上記限外濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、0.01 MPa以上の圧力で行うことが好ましい。より好ましくは、0.03 MPa以上であり、更に好ましくは0.05 MPa以上である。また、上記圧力は、耐圧の観点から、0.5 MPa以下が好ましく、0.25 MPa以下がより好ましく、0.2 MPa以下が更に好ましい。

[0193] 上記限外濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、10 mL／分以上の流速で行うことが好ましく、50 mL／分以上の流速で行うことがより好ましく、また、5000 mL／分以下の流速で行うことが好ましく、1000 mL／分以下の流速で行うことがより好ましい。

[0194] 上記精密濾過は、精密濾過膜を用いて行うことができる。精密濾過膜は、通常、0.05～1.0  $\mu\text{m}$ の平均細孔径を有する。

上記精密濾過膜は、効率的にダイマーおよびトリマーの除去効率できることから、平均細孔径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは0.075  $\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上である。また、平均細孔径が1.00  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは平均細孔径が0.50  $\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは0.25  $\mu\text{m}$ 以下である。

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

[0195] 上記精密濾過膜の形状としては従来公知のものが挙げられ限定されず、例えば、中空糸型、平膜型、スパイラル型、チューブラー型等が挙げられる。目詰まり抑止の観点からは、中空糸型が好ましい。

中空糸型精密濾過膜の内径は限定されないが、例えば、0.1～2 mmで

あってよい。好ましくは、0.8～1.4 mmである。

中空糸型精密濾過膜の長さは限定されないが、例えば、0.05～3 mであってよい。好ましくは、0.05～2 mである。

[0196] 上記精密濾過膜の材質としては、例えばセルロース系、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、セラミックス、金属等が挙げられる。中でも、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、又は、ポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリアクリロニトリル又はポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

[0197] 精密濾過膜として具体的には、日本ガイシ社製のC e f i l t；旭化成社製マイクロザUシリーズ、マイクロザPシリーズ；住友電工社製のポアフロンSPMW、ポアフロンOPMW、ポアフロンPM；東レ社製のトレフィル；マイクロダイン・ナディア社製のNADIR MP005、NADIR RMV020；Norit社製のX-flow等が挙げられる。

[0198] 上記精密濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、0.01 MPa以上の圧力で行うことが好ましい。より好ましくは、0.03 MPa以上であり、更に好ましくは0.05 MPa以上である。また、上記圧力は、耐圧の観点から、0.5 MPa以下が好ましく、0.25 MPa以下がより好ましく、0.2 MPa以下が更に好ましい。

[0199] 上記精密濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、10 mL／分以上の流速で行うことが好ましく、50 mL／分以上の流速で行うことがより好ましく、また、5000 mL／分以下の流速で行うことが好ましく、1000 mL／分以下の流速で行うことがより好ましい。

[0200] 上記透析膜処理は、透析膜を用いて行う。透析膜は、通常、 $0.05 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$  Daの分画分子量を有する。

上記透析膜は、膜の目詰まりを抑制し、効率的にダイマーおよびトリマー

を除去できることから、分画分子量が $0.3 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上であることが好ましい。上記分画分子量は、 $0.5 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上が更に好ましく、 $1.5 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上が更により好ましく、 $2.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上が殊更に好ましく、 $3.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上が特に好ましく、 $5.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上が最も好ましい。上記分画分子量は $8.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上であってもよい。

また、上記分画分子量は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、 $2.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以下が好ましく、 $1.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以下がより好ましい。

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

[0201] 上記透析膜の材質としては、特に限定されるものではないが、セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル系ポリマーアロイ等が挙げられる。

[0202] 透析膜として具体的には、スペクトラムラボラトリーズ社製の Spectra/Por (登録商標) Float-A-Lyzer、Tube-A-Lyzer、Dialysis tubing、6Dialysis tubing、7Dialysis tubing 等が例示される。

[0203] 上記限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、 $10^\circ\text{C}$ 以上の温度で行うことが好ましい。より好ましくは、 $15^\circ\text{C}$ 以上であり、更に好ましくは、 $20^\circ\text{C}$ 以上であり、特に好ましくは、 $30^\circ\text{C}$ 以上である。温度を上記範囲にすることでより効率的にダイマーおよびトリマーを低減することができる。上記温度は、 $90^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $80^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 $70^\circ\text{C}$ 以下が更に好ましく、 $60^\circ\text{C}$ 以下が特に好ましい。

[0204] 限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、粗組成物に水を添加しながら、または、粗組成物の pH を調整しながら、行うことができる。水は、粗組成物に間欠的に添加してもよいし、粗組成物に連続的に添加してもよい。

[0205] 限外濾過、精密濾過又は透析膜処理の終点は、適宜決定すればよく限定さ

れない。また、上記限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、濾過膜の耐久性向上のため、1～24時間の濾過時間を目安に一回程度水で逆洗浄してもよい。

[0206] 分液は、たとえば、組成物に対して、有機溶媒を添加し、水相と有機溶媒相との2相に分離させ、水相を回収することにより、実施することができる。

[0207] 再沈殿は、たとえば、組成物を貧溶媒に滴下して、重合体を沈殿させ、沈殿した重合体を回収し、回収した重合体を良溶媒に溶解させ、得られた溶液を貧溶媒に滴下して、重合体を再び沈殿させ、沈殿した重合体を回収することにより、実施することができる。

[0208] 単量体(1)の重合体を含有する粗組成物から単量体(1)のダイマーおよびトリマーを除去することにより、通常、ダイマーおよびトリマーを実質的に含有しない重合体(1)を含む水溶液が得られる。本開示の製造方法で用いる重合体(1)は、得られた水溶液に含まれる重合体(1)であってもよいし、水溶液から分離させて得られる重合体(1)であってもよい。水溶液から重合体(1)を分離させる方法は、特に限定されない。たとえば、水溶液中の重合体(1)の凝析、洗浄、乾燥などの方法により、重合体(1)を分離することができる。

[0209] 重合体(1)として、重合体(1)を含有する水溶液を用いることができる。水溶液中の重合体(1)に対する単量体(1)のダイマーおよびトリマーの好ましい含有量、または、重合単位(1)と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーの好ましい含有量は、上述したとおりである。

[0210] <パーフルオロモノマーの重合>

本開示の第1の製造方法においては、重合体(1)の存在下に、水性媒体中でパーフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得る。得られるフルオロポリマー中のパーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量は、フルオロポリマーの全重合単位に対して、90モル%以上である。

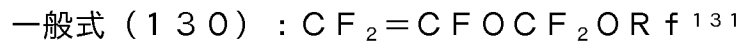
。

[0211] パー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。パーフルオロモノマーとしては、テトラフルオロエチレン [TFE]、ヘキサフルオロプロピレン [HFP]、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（アルキルアリルエーテル）からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

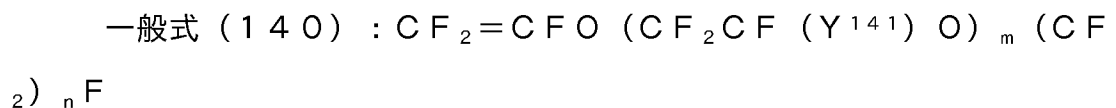
[0212] パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、例えば、



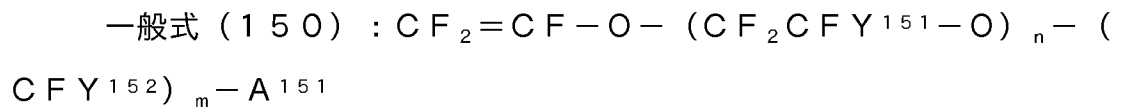
（式中、 $\text{R}^{\text{f111}}$ は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるフルオロモノマー、



（式中、 $\text{R}^{\text{f131}}$ 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、 $\text{Y}^{\text{f141}}$ 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、 $\text{Y}^{\text{f151}}$ は、フッ素原子、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 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 $\text{Y}^{\text{f151}}$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{Y}^{\text{f152}}$ は、フッ素原子又は $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を表す。 $m$ は、1～5の整数を表す。 $m$ 個の $\text{Y}^{\text{f152}}$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{A}^{\text{f151}}$ は、 $-\text{SO}_2\text{X}^{\text{f151}}$ 、 $-\text{COZ}^{\text{f151}}$ 又は $-\text{POZ}^{\text{f152}}\text{Z}^{\text{f153}}$ を表

す。 $X^{151}$ は、F、Cl、Br、I、 $-OR^{151}$ 又は $-NR^{152}R^{153}$ を表す。 $Z^{151}$ 、 $Z^{152}$ 及び $Z^{153}$ は、同一又は異なって、 $-NR^{154}R^{155}$ 又は $-OR^{156}$ を表す。 $R^{151}$ 、 $R^{152}$ 、 $R^{153}$ 、 $R^{154}$ 、 $R^{155}$ 及び $R^{156}$ は、同一又は異なって、H、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでも良いアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。)で表されるフルオロモノマー

からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

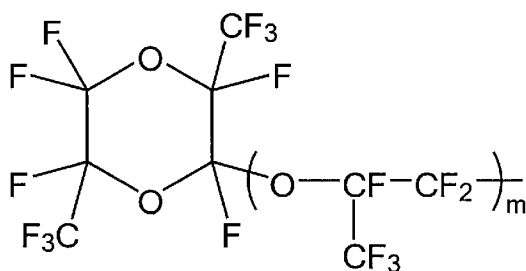
[0213] 本開示において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0214] 一般式(110)で表されるフルオロモノマーとしては、 $R^{f111}$ 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。

[0215] 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、 $R^{f111}$ 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、 $R^{f111}$ が下記式：

[0216] [化9]



[0217] (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：

[0218]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2)_n -$

(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。

[0219] 一般式(110)で表されるフルオロモノマーとしては、なかでも、

一般式(160) :  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OR}^{\text{f161}}$

(式中、 $\text{R}^{\text{f161}}$ は、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるフルオロモノマーが好ましい。 $\text{R}^{\text{f161}}$ 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。

[0220] パーフルオロ(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。

[0221] 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種がより好ましく、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)がさらに好ましい。

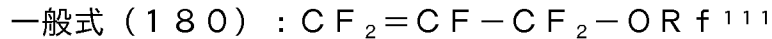
[0222] 一般式(130)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、及び、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0223] 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。

[0224] 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。

[0225] パーフルオロ（アルキルアリルエーテル）としては、例えば、



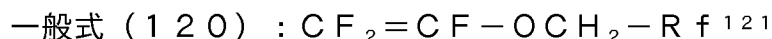
（式中、 $\text{R}^{\text{f111}}$  は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるフルオロモノ  
 マーが挙げられる。

[0226] 一般式 (180) の  $\text{R}^{\text{f111}}$  は、一般式 (110) の  $\text{R}^{\text{f111}}$  と同じである  
 。 $\text{R}^{\text{f111}}$  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)  
 ) で表されるパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）としては、 $\text{CF}_2=\text{C}$   
 $\text{F}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$   
 $\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、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。

[0227] パーフルオロモノマーとともに、部分フッ素化モノマーを重合してもよい  
 。部分フッ素化モノマーとしては、二重結合を少なくとも 1 つ有するものが  
 好ましい。部分フッ素化モノマーとしては、クロロトリフルオロエチレン [C  
 TFE]、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) :  $\text{CHX}^{\text{101}}=\text{CX}^{\text{102}}\text{R}^{\text{f101}}$ （式中、  
 $\text{X}^{\text{101}}$  および  $\text{X}^{\text{102}}$  は、一方が H であり、他方が F であり、 $\text{R}^{\text{f101}}$  は炭素数  
 1～12 の直鎖又は分岐したフルオロアルキル基）で表されるフルオロモノ  
 マー、フッ素化ビニルヘテロ環状体、及び、架橋部位を与えるモノマーから

なる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

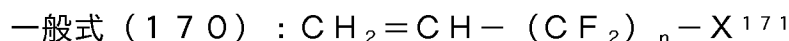
[0228] 上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては、例えば、



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

[0229] 一般式(100)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{Rf}^{101}$ が直鎖のフルオロアルキル基であるフルオロモノマーが好ましく、 $\text{Rf}^{101}$ が直鎖のパーフルオロアルキル基であるフルオロモノマーがより好ましい。 $\text{Rf}^{101}$ の炭素数は1～6であることが好ましい。一般式(100)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$  (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。

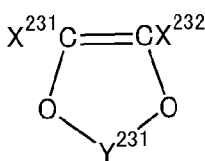
[0230] フルオロアルキルエチレンとしては、



(式中、 $\text{X}^{171}$ はH又はFであり、 $n$ は3～10の整数である。)で表されるフルオロアルキルエチレンが好ましく、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_9$ 、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。

[0231] 上記フッ素化ビニルヘテロ環状体としては、一般式(230)：

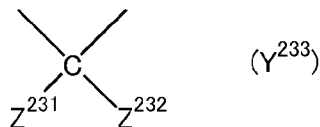
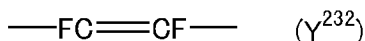
[化10]



(式中、 $\text{X}^{231}$ 及び $\text{X}^{232}$ 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、 $\text{Y}^{231}$ は式 $\text{Y}^{232}$ 又は式 $\text{Y}^{233}$ である。

[0232]

[化11]

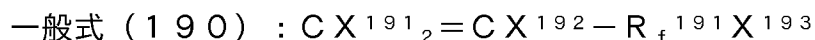


(式中、 $Z^{231}$ 及び $Z^{232}$ は、独立に、F又は炭素数1～3のフッ素化アルキル基である。) で表されるフッ素化ビニルヘテロ環状体が挙げられる。

[0233] 架橋部位を与えるモノマーとしては、



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



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

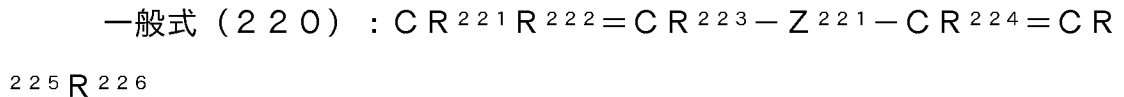


(式中、 $m$ は0～5の整数、 $n$ は1～3の整数、 $X^{201}$ は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は、 $-CH_2I$ である。) で表されるフルオロモノマー、及び、

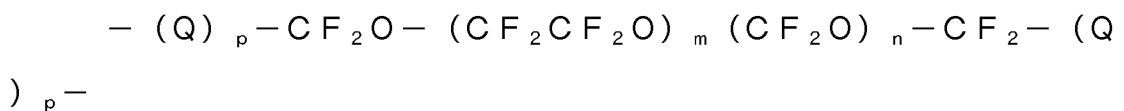


(式中、 $m$ は0～5の整数、 $n$ は1～3の整数、 $X^{211}$ は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は $-CH_2O$

Hである。) で表されるフルオロモノマー、及び、



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



(式中、Qはアルキレン基又はオキシアルキレン基である。pは0又は1である。m/nが0.2～5である。)で表され、分子量が500～1000である(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である。)で表されるモノマー

からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0234]  $X^{183}$  及び  $X^{193}$  は、ヨウ素原子であることが好ましい。 $R_f^{181}$  及び  $R_f^{191}$  は炭素数が 1 ～ 5 のパーフルオロアルキレン基であることが好ましい。 $R^{181}$  は、水素原子であることが好ましい。 $X^{201}$  は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は、 $-CH_2I$  であることが好ましい。 $X^{211}$  は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は、 $-CH_2OH$  であることが好ましい。

[0235] 架橋部位を与えるモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}$   
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$   
、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}$   
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)$   
 $\text{CN}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=$   
 $\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}($

$\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 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。

[0236] 上記重合において、上記パーフルオロモノマーとフッ素非含有モノマーとを重合してもよい。上記フッ素非含有モノマーとしては、上記フルオロモノマーと反応性を有する炭化水素系モノマー等が挙げられる。上記炭化水素系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ-*t*-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオイン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステル等のアルキルアリルエステル；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレ

ート、ビニルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類等が挙げられる。

[0237] 上記フッ素非含有モノマーとしては、また、官能基含有炭化水素系モノマー（但し、架橋部位を与えるモノマーを除く）であってもよい。上記官能基含有炭化水素系モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、パーフルオロブテン酸等のカルボキシル基を有するフッ素非含有モノマー；ビニルスルホン酸などのスルホ基を有するフッ素非含有単量体；グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等のグリシジル基を有するフッ素非含有モノマー；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等のアミノ基を有するフッ素非含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミド等のアミド基を有するフッ素非含有モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基を有するフッ素非含有単量体等が挙げられる。

[0238] 上記重合において、パーフルオロモノマーなどのモノマーの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。

[0239] 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質量%を超え20質量%以下であり、より好ましくは0.001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。重合体（1）の添加量を上記範囲内とすることにより、水性媒体中でのパー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。

[0240] 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。

[0241] 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) に包含される化合物を2種以上同時に用いてもよいし、揮発性を有するもの又はフルオロポリマーからなる成形体等に残存してもよいものであれば、重合体(1) 以外のその他の界面活性性能を有する化合物を同時に使用してもよい。

[0242] 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、さらに好ましくは100ppm以下であり、特に好ましくは50質量ppm以下であり、最も好ましくは10質量ppm以下である。

[0243] 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。

[0244] 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。

[0245] 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。

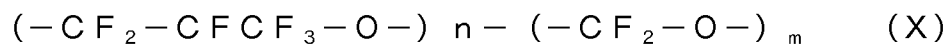
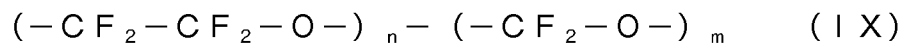
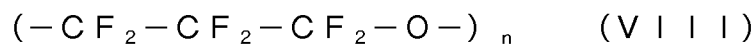
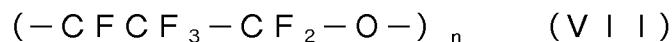
[0246] 上記核形成剤としては、ジカルボン酸、パーフルオロポリエーテル(PF

P E) 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。

[0247] 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。

[0248] 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。

[0249] 上記パーフルオロポリエーテル(P F P E) 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：



[0250] これらの構造は、K a s a i によって、J . A p p l . P o l y m e r S c i . 5 7 , 7 9 7 ( 1 9 9 5 ) 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P F P E 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P F P E 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P F P E 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P F P E 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P F P E 酸又はその塩は、少なくとも2つのエーテル酸素、好ましくは少なくとも4つのエーテル酸素、さらにより好ましくは少なくとも6つのエーテル

酸素を有する。好ましくは、エーテル酸素を隔てるフッ化炭素基の少なくとも1つ、より好ましくは、このようなフッ化炭素基の少なくとも2つは、2または3個の炭素原子を有する。さらにより好ましくは、エーテル酸素を隔てるフッ化炭素基の少なくとも50%は、2または3個の炭素原子を有する。また、好ましくは、上記PFPE酸又はその塩は、合計で少なくとも15個の炭素原子を有し、例えば、上記の繰返し単位構造中の $n$ または $n+m$ の好ましい最小値は、少なくとも5である。1つの末端または両方の末端に酸基を有する2つ以上の上記PFPE酸又はその塩が、本開示の製造方法に使用され得る。上記PFPE酸又はその塩は、好ましくは、6000g/モル未満の数平均分子量を有する。

[0251] 上記炭化水素含有界面活性剤の添加量は、上記水性媒体に対して、好ましくは40質量ppm以下、より好ましくは30質量ppm以下、更に好ましくは質量20ppm以下である。上記水性媒体中に存在する親油性核形成部位のppm量は、上記添加量よりも少ないと推測される。したがって、上記親油性核形成部位の量は、それぞれ上記の40質量ppm、30質量ppm、20質量ppmよりも小さい。上記親油性核形成部位は分子として存在すると考えられるので、ごく少量の上記炭化水素含有界面活性剤でも、大量の親油性核形成部位を生成することができる。したがって、上記炭化水素含有界面活性剤を水性媒体に1質量ppm程度加えるだけでも、有益な効果が得られる。好ましい下限値は0.01質量ppmである。

[0252] 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。

[0253] 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。

[0254] (非イオン性界面活性剤)

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

[0255] 非イオン性界面活性剤としては、下記が挙げられる。

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

[0256] ポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例：ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル等。

[0257] ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの具体例：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等。

[0258] ポリオキシエチレンアルキルエステルの具体例：ポリエチレングリコールモノラウリレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールモノステアレート等。

[0259] ソルビタンアルキルエステルの具体例：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等。

[0260] ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルの具体例：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等。

[0261] グリセロールエステルの具体例：モノミリスチン酸グリセロール、モノス

テアリン酸グリセロール、モノオレイン酸グリセロール等。

[0262] 上記誘導体の具体例：ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド凝縮物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート等。

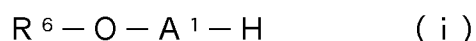
[0263] 上記エーテル及びエステルは、10～18のHLB値を有してよい。

[0264] 非イオン性界面活性剤としては、ダウ・ケミカル社製のTriton（登録商標）Xシリーズ（X15、X45、X100等）、Tergitol（登録商標）15-Sシリーズ、Tergitol（登録商標）TMNシリーズ（TMN-6、TMN-10、TMN-100等）、Tergitol（登録商標）Lシリーズ、BASF社製のPluronic（登録商標）Rシリーズ（31R1、17R2、10R5、25R4（m～22、n～23）、Iconol（登録商標）TDAシリーズ（TDA-6、TDA-9、TDA-10）等が挙げられる。

[0265] 上記非イオン性界面活性剤としては、フッ素を含有しない非イオン性界面活性剤であることが好ましい。例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル等のエーテル型非イオン性界面活性剤；エチレンオキサイド／プロピレンオキサイドブロック共重合体等のポリオキシエチレン誘導体；ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のエステル型非イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルコールアミド等のアミン系非イオン性界面活性剤；等が挙げられる。

[0266] 上記非イオン性界面活性剤において、その疎水基は、アルキルフェノール基、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基の何れであってもよい。

[0267] 非イオン性界面活性剤としては、一般式（i）で表される非イオン性界面活性剤が好ましい。



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

[0268] 一般式(i)において、 $R^6$ の炭素数は、10～16が好ましく、12～16がより好ましい。 $R^6$ の炭素数が18以下であると組成物の優れた沈降安定性が得られやすい。また $R^6$ の炭素数が18を超えると流動温度が高いため取り扱い難い。 $R^6$ の炭素数が8より小さいと組成物の表面張力が高くなり、浸透性やぬれ性が低下しやすい。

[0269]  $A^1$ 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。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 $A^1$ がオキシプロピレン基を平均して0.5～1.5有すると低起泡性が良好であり好ましい。

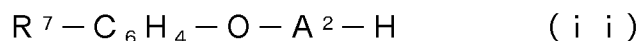
[0270] より好ましくは、 $R^6$ は、 $(R')$   $(R')'$   $HC-$ であり、ここで、 $R'$ 及び $R''$ は、同じか又は異なる直鎖、分岐鎖、又は環式のアルキル基であり、炭素原子の合計量は、少なくとも5個、好ましくは7～17個である。好ましくは、 $R'$ または $R''$ のうちの少なくとも一つは、分岐鎖または環状炭化水素基である。

[0271] 上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例としては、 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_n-H$ 、 $C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_n-H$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-O-(C_2H_4O)_n-H$ 、 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_n-(CH(CH_3)CH_2O)-H$ 、 $C_{16}H_{33}-O-(C_2H_4O)_n-H$ 、 $H$

$C(C_5H_{11})(C_7H_{15})-O-(C_2H_4O)_n-H$  (各式中、 $n$ は1以上の整数である)等が挙げられる。上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの市販品としては、例えば、Genapol X080 (商品名)を例とするGenapol Xシリーズ (クラリアント社製)、ノイゲンTDS-80 (商品名)を例とするノイゲンTDSシリーズ (第一工業製薬社製)、レオコールTD-90 (商品名)を例とするレオコールTDシリーズ (ライオン社製)、ライオノール (登録商標) TDシリーズ (ライオン社製)、T-Det A138 (商品名)を例とするT-Det Aシリーズ (Harcros Chemicals社製)、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。

[0272] 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。

[0273] また、非イオン性界面活性剤の疎水基は、アルキルフェノール基、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基の何れかであってもよい。例えば、非イオン性界面活性剤としては、例えば、一般式 (i i)



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

[0274]  $A^2$ 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。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>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。

[0275] 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') (R'') HC-であり、ここで、R' 及びR'' は、同じか又は異なる直鎖、分岐鎖、又は環式のアルキル基であり、炭素原子の合計量は、少なくとも5個、好ましくは7～17個である。好ましくは、R' またはR'' のうちの少なくとも一つは、分岐鎖または環状炭化水素基である。

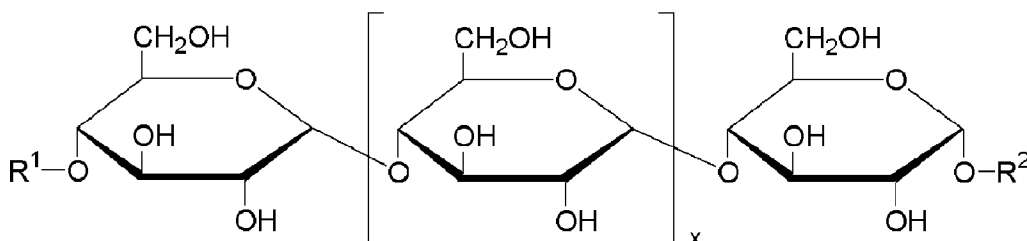
[0276] 上記非イオン性界面活性剤としてはポリオール化合物も挙げられる。具体的には、国際公開第2011/014715号に記載されたもの等が挙げられる。ポリオール化合物の典型例としては、ポリオール単位として1個以上の糖単位を有する化合物が挙げられる。糖単位は、少なくとも1個の長鎖を含有するように変性されてもよい。少なくとも1つの長鎖部分を含有する好適なポリオール化合物としては、例えば、アルキルグリコシド、変性アルキルグリコシド、糖エステル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。糖としては、単糖、オリゴ糖、及びソルビタンが挙げられるが、これらに限定されない。単糖としては、五炭糖及び六炭糖が挙げられる。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。

[0277] 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。

[0278] 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12]



（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。

[0279] 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Icnol（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。

[0280] 上記非イオン性界面活性剤としては、一般式（i）で表される非イオン性界面活性剤、および、一般式（ii）で表される非イオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、一般式（i）で表される

非イオン性界面活性剤がより好ましい。

[0281] 上記非イオン性界面活性剤としては、好ましくは芳香族部分を含まないものである。

[0282] 上記重合において、重合体（１）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。

[0283] 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。

[0284] 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。

[0285] 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。

[0286] 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。

[0287] 通常、重合温度は、5～120℃であり、重合圧力は、0.05～1.0 MPa G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。

[0288] 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。

[0289] 上記重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、水溶性ラジカル重合開始剤、またはアゾ化合物を使用できる。

[0290] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロテトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロバレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイルパーオキサイド、ω-クロロヘキサフルオロブチリル-ω-クロロデカフルオロヘキサノイルパーオキサイド、ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル

ノイルーパーフルオロブチリルーパーオキシド、ジ（ジクロロペンタフルオロブタノイル）パーオキシド、ジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキシド、ジ（テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル）パーオキシド、ジ（ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル）パーオキシド、ジ（ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル）パーオキシドなどのジ〔パーフロロ（またはフルオロクロロ）アシル〕パーオキシド類などが代表的なものとしてあげられる。

[0291] 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。

[0292] 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ッ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、過硫酸ナト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、レッ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（Ⅰ）、鉄塩としては硫酸鉄（Ⅱ）が挙げられる。

[0293] 上記レッ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。レッ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、いつでも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。

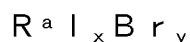
[0294] 重合開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ppm対水濃度）以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱で除熱を行ないながら、反応温度を上昇させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

[0295] 上記水性媒体とは、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。

[0296] 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。

[0297] 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。

[0298] 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<sup>a</sup>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。

[0299] 臭素化合物又はヨウ素化合物としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、2-ヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパン、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CFCIBr}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}$ 、 $\text{CFBrCICFCIBr}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、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。

[0300] 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。

[0301] 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。

- [0302] 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。
- [0303] 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。
- [0304] 上記重合においては、重合体（１）の存在下に、水性媒体中でパー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、パー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。
- [0305] 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、パー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、水性媒体中でのパー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。
- [0306] 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。
- [0307] 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。

[0308] 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 $F(CF_2)_{n1}COOM$ の場合には、「 $F(CF_2)_{n1}COO$ 」の部分である。

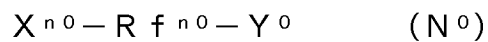
[0309] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、 $\log POW$ が3.5以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記 $\log POW$ は、1-オクタノールと水との分配係数であり、 $\log P$ 〔式中、 $P$ は、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール／水(1:1)混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度／水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す〕で表されるものである。

上記 $\log POW$ は、カラム；TOSOH ODS-120Tカラム( $\phi$  4.6mm×250mm、東ソー(株)製)、溶離液；アセトニトリル／0.6質量% $HClO_4$ 水=1/1(vol/vol%)、流速；1.0ml/分、サンプル量；300 $\mu$ L、カラム温度；40℃、検出光；UV210nmの条件で、既知のオクタノール／水分配係数を有する標準物質(ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸及びデカン酸)についてHPLCを行い、各溶出時間と既知のオクタノール／水分配係数との検量線を作成し、この検量線に基づき、試料液におけるHPLCの溶出時間から算出する。

[0310] 上記含フッ素界面活性剤として具体的には、米国特許出願公開第2007/0015864号明細書、米国特許出願公開第2007/0015865号明細書、米国特許出願公開第2007/0015866号明細書、米国特許出願公開第2007/0276103号明細書、米国特許出願公開第2007/0117914号明細書、米国特許出願公開第2007/142541号明細書、米国特許出願公開第2008/0015319号明細書、米国

特許第3250808号明細書、米国特許第3271341号明細書、特開2003-119204号公報、国際公開第2005/042593号、国際公開第2008/060461号、国際公開第2007/046377号、特開2007-119526号公報、国際公開第2007/046482号、国際公開第2007/046345号、米国特許出願公開第2014/0228531号、国際公開第2013/189824号、国際公開第2013/189826号に記載されたもの等が挙げられる。

[0311] 上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、下記一般式 ( $N^0$ ) :



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

$Y^0$ のアニオン性基は、 $-COOM$ 、 $-SO_2M$ 、又は、 $-SO_3M$ であってよく、 $-COOM$ 、又は、 $-SO_3M$ であってよい。

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

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

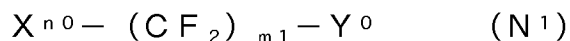
$R^7$ としては、H又は $C_{1-10}$ の有機基であってよく、H又は $C_{1-4}$ の有機基であってよく、H又は $C_{1-4}$ のアルキル基であってよい。

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

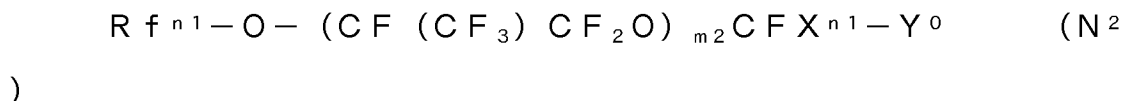
上記 $Rf^{n0}$ は、Hの50%以上がフッ素に置換されているものであってよい。

[0312] 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>) :



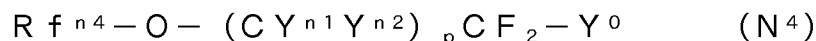
(式中、X<sup>n0</sup>は、H、Cl及びFであり、m1は3～15の整数であり、Y<sup>0</sup>は、上記定義したものである。) で表される化合物、下記一般式 (N<sup>2</sup>) :



(式中、Rf<sup>n1</sup>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<sup>n1</sup>は、F又はCF<sub>3</sub>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>3</sup>) :

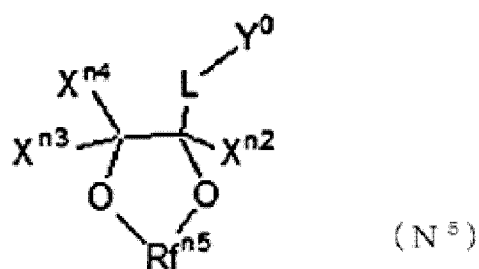


(式中、Rf<sup>n2</sup>は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、m3は、1～3の整数であり、Rf<sup>n3</sup>は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、qは0又は1であり、Y<sup>0</sup>は、上記定義したものである。) で表される化合物、下記一般式 (N<sup>4</sup>) :



(式中、Rf<sup>n4</sup>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<sup>n1</sup>及びY<sup>n2</sup>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<sup>0</sup>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13]



(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。

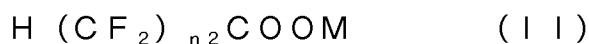
[0313] 上記一般式( $N^0$ )で表される化合物としてより具体的には、下記一般式(I)で表されるパーフルオロカルボン酸(I)、下記一般式(II)で表される $\omega$ -Hパーフルオロカルボン酸(II)、下記一般式(III)で表されるパーフルオロエーテルカルボン酸(III)、下記一般式(IV)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)、下記一般式(V)で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)、下記一般式(VI)で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸(VI)、下記一般式(VII)で表される $\omega$ -Hパーフルオロスルホン酸(VII)、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。

[0314] 上記パーフルオロカルボン酸(I)は、下記一般式(I)



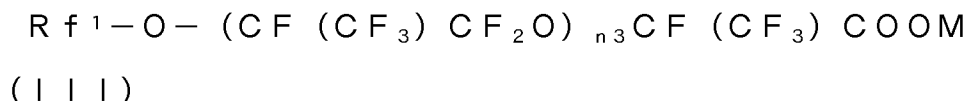
(式中、 $n1$ は、3～14の整数であり、 $M$ は、H、金属原子、 $NR^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $R^7$ は、H又は有機基である。)で表されるものである。

[0315] 上記 $\omega$ -Hパーフルオロカルボン酸(II)は、下記一般式(II)



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

[0316] 上記パーフルオロエーテルカルボン酸 (I I I) は、下記一般式 (I I I)



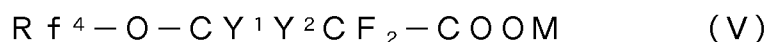
(式中、 $\text{Rf}^1$ は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 $n3$ は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0317] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (I V) は、下記一般式 (I V)



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

[0318] 上記アルコキシフルオロカルボン酸 (V) は、下記一般式 (V)



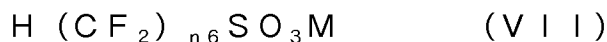
(式中、 $\text{Rf}^4$ は、炭素数1～12のエーテル結合及び／又は塩素原子を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0319] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸 (V I) は、下記一般式 (V I)



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

[0320] 上記 $\omega$ -Hパーフルオロスルホン酸 (V I I) は、下記一般式 (V I I)



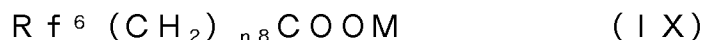
(式中、 $n6$ は、4～14の整数であり、Mは、上記定義したものである。  
)で表されるものである。

[0321] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(V I I)は、下記一般式(V I I I)



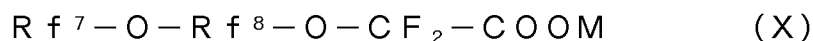
(式中、 $\text{Rf}^5$ は、炭素数1～13のパーフルオロアルキル基であり、 $n7$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0322] 上記アルキルアルキレンカルボン酸(I X)は、下記一般式(I X)



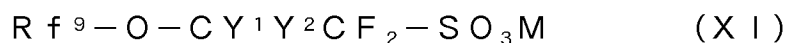
(式中、 $\text{Rf}^6$ は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $n8$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0323] 上記フルオロカルボン酸(X)は、下記一般式(X)



(式中、 $\text{Rf}^7$ は、炭素数1～6のエーテル結合及び／又は塩素原子を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $\text{Rf}^8$ は、炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

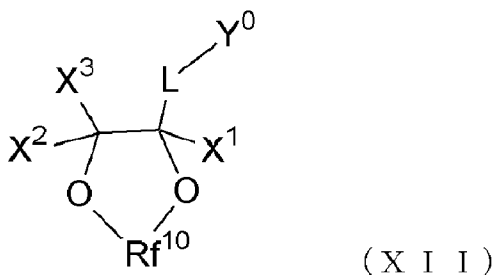
[0324] 上記アルコキシフルオロスルホン酸(X I)は、下記一般式(X I)



(式中、 $\text{Rf}^9$ は、炭素数1～12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ 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。

[0325] 上記化合物(X I I)は、下記一般式(X I I)：

[化14]



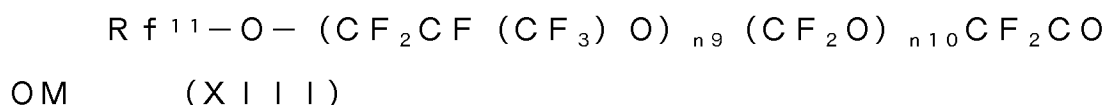
(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は、同一若しくは異なってもよく、H、F及び炭素数1～6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $Rf^{10}$ は、炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、Lは連結基であり、 $Y^0$ はアニオン性基である。)で表されるものである。

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

。

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

[0326] 上記化合物(X I I I)は、下記一般式(X I I I)：



(式中、 $Rf^{11}$ は、塩素を含む炭素数1～5のフルオロアルキル基であり、 $n9$ は、0～3の整数であり、 $n10$ は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。化合物(X I I I)としては、 $CF_2C(O)(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COONH_4$ (平均分子量750の混合物、式中、 $n9$ および $n10$ は上記定義したものである。)が挙げられる。

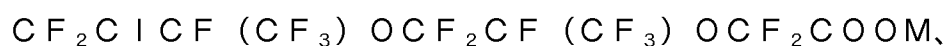
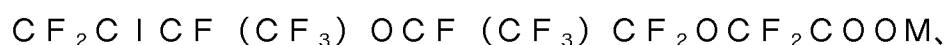
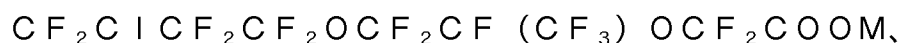
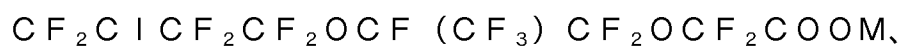
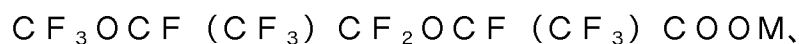
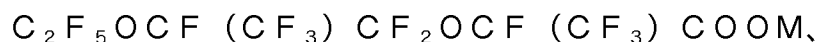
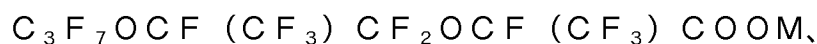
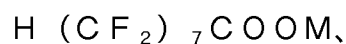
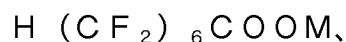
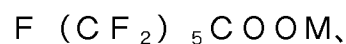
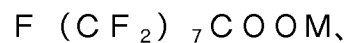
[0327] 上述したように上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が挙げられる。

[0328] 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

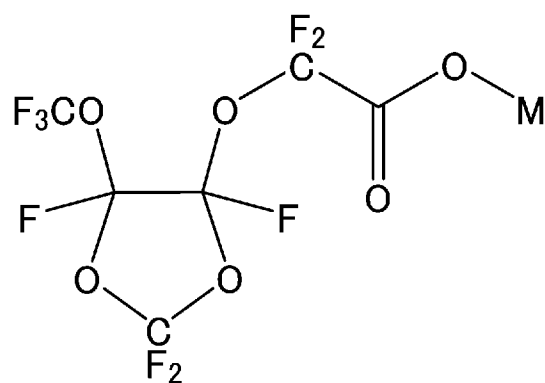
種以上の含フッ素界面活性剤を含有する混合物であってもよい。

[0329] 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もよい。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。



[化15]



(各式中、Mは、H、金属原子、 $\text{NR}^7_4$ 、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム又は置換基を有して

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。)

[0330] 上記重合により、上記フルオロポリマーを含む水性分散液を得ることができる。上記フルオロポリマーは、通常、上記重合を行うことにより得られる水性分散液の8～50質量%の濃度である。上記水性分散液中において、フルオロポリマーの濃度の好ましい下限は10質量%、より好ましい下限は15質量%、好ましい上限は40質量%、より好ましい上限は35質量%である。

[0331] 水性分散液中のフルオロポリマーの含有量は、水性分散液1gを送風乾燥機中で150℃、60分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、水性分散液の質量(1g)に対する、加熱残分の質量の割合を百分率を算出することにより得られる値である。

[0332] <フルオロポリマー>

本開示の第1の製造方法により、フルオロポリマー中のパーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が、前記フルオロポリマーの全重合単位に対して、90モル%以上であるフルオロポリマーが得られる。パーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が90モル%以上であるフルオロポリマーには、部分フッ素化ゴムは含まれない。

[0333] 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。

[0334] 本開示の第1の製造方法により得られるフルオロポリマーのフッ素置換率は、好ましくは90～100質量%であり、より好ましくは95質量%以上である。フルオロポリマーは、パーフルオロ樹脂またはパーフルオロエラストマーであってよい。

[0335] フッ素置換率は、下記式により算出することができる。

フッ素置換率(%) = (フルオロポリマーを構成する炭素原子に結合

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

[0336] 本開示の第1の製造方法により得られるフルオロポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン [PTFE] ; TFE/HFP共重合体 [FEP]、TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体 [PFA、MFA等]、TFE/パーフルオロ(アルキルアリルエーテル)共重合体、電解質ポリマー前駆体などの溶融加工性フッ素樹脂; パーフルオロエラストマーなどが挙げられる。

[0337] フルオロポリマーとしては、なかでも、PTFEおよびパーフルオロエラストマーからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0338] 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PTFEが挙げられる。このような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。

[0339] 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

[0340] 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。

[0341] 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。

[0342] 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。

[0343] 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。

[0344] 本開示の製造方法により好適に製造される上述の (I) PTFE、(II) 溶融加工性フッ素樹脂、(III) パーフルオロエラストマーは、以下の態様で製造することが好ましい。

[0345] (I) PTFE

本開示の第 1 の製造方法において、パーフルオロモノマーとして TFE を重合することにより、フルオロポリマーとして PTFE (TFE 重合体) を製造することができる。PTFE は、好適には非溶融加工性 PTFE である。

[0346] 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 0.05～5 MPa G 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、0.3 MPa G 以上がより好ましく、0.5 MPa G 以上が更に好ましく、また

、5. 0 MP a G以下がより好ましく、3. 0 MP a G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. 0 MP a G以上が好ましく、1. 2 MP a G以上がより好ましく、1. 5 MP a G以上が更に好ましく、2. 0 MP a G以上がより好ましい。

[0347] 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、T F E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T F Eを連続的又は間欠的に追加供給する。所定量のT F Eを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のT F E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T F Eを連続的又は間欠的に追加供給してもよい。

[0348] 上記T F E重合体（P T F E）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T F E重合体は、T F E単独重合体のみならず、T F E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P T F E」という。）をも含む概念である。

[0349] 上記変性モノマーとしては、T F E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。

[0350] 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、 $\text{R}^{\text{Q}1}$ 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 $\text{R}^{\text{Q}2}$ との結合位置を表す。 $\text{R}^{\text{Q}2}$ 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。

[0351] 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。

[0352] 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。

[0353] 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。

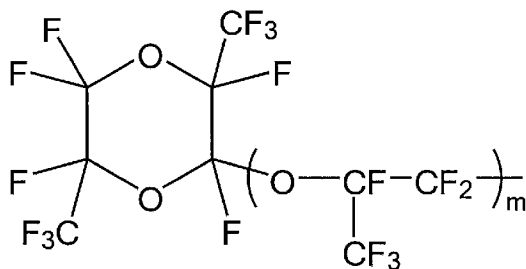
[0354] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、一般式（A）において、Rfが炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。

[0355] 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。

[0356] 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

、R f が下記式：

[0357] [化16]



[0358] (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：

[0359]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_n-$

(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。

[0360] 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。

[0361] (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。

[0362] パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、

一般式： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{ORf}$

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

[0363] 上記一般式のRfは、一般式(A)のRfと同じである。Rfとしては、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。パーフルオロアリルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、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。

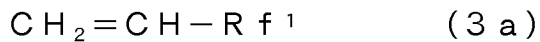
[0364] 上記変性モノマーとしては、モノマー反応性比が0.1～8である変性モノマー(3)も好ましく例示される。変性モノマー(3)を存在させることによって、粒子径が小さいPTFE粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。

[0365] ここで、TFEとの共重合におけるモノマー反応性比とは、成長ラジカルがTFEに基づく繰り返し単位未満であるときに、該成長ラジカルがTFEと反応する場合の速度定数を、該成長ラジカルが変性モノマーと反応する場合の速度定数で除した値である。この値が低いほど、変性モノマーがTFEと高反応性であることを表す。モノマー反応性比は、TFEと変性モノマーとを共重合して開始直後の生成ポリマー中の組成を求め、ファインマンローズの式より算出できる。

[0366] 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。

[0367] 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(

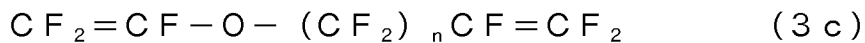
3 a) ~ (3 d) で表される変性モノマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。



(式中、 $\text{R}^{\text{f}1}$ は炭素数が1~10のパーフルオロアルキル基である。)

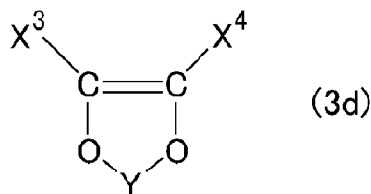


(式中、 $\text{R}^{\text{f}2}$ は炭素数が1~2のパーフルオロアルキル基である。)



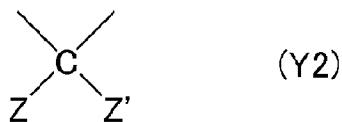
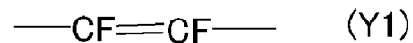
(式中、 $n$ は1又は2である。)

[0368] [化17]



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

[0369] [化18]



(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。)

[0370] 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。

[0371] 上記変性モノマーとしては、一次粒子の平均一次粒子径が小さく、一次粒子のアスペクト比が小さく、安定性に優れる水性分散液を得ることができることから、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、（パーフルオロアルキル）エチレン、エチレン、及び、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマーからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。上記変性モノマーを使用することで、より平均一次粒子径が小さく、一次粒子のアスペクト比が小さく、分散安定性に優れるPTFEの水性分散液を得ることができる。また、未凝析ポリマーが少ない水性分散液を得ることができる。

[0372] 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

、0.5質量%、0.01質量%である。

[0373] 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。

[0374] 上記変性モノマー（A）を存在させることによって、一次粒子径が小さいPTFE粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。また、未凝析ポリマー量を少なくすることもできる。更に、一次粒子のアスペクト比を小さくすることができる。

[0375] 上記変性モノマー（A）の使用量は、水性媒体の0.1質量ppmに相当する量を超える量であることが好ましく、0.5質量ppmを超える量であることがより好ましく、1.0質量ppmを超える量であることが更に好ましく、5質量ppm以上であることが更により好ましく、10質量ppm以上であることが特に好ましい。上記変性モノマー（A）の使用量が少なすぎると、得られるPTFEの平均一次粒子径が小さくならないおそれがある。

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

[0376] 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。

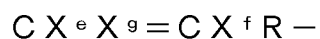
[0377] 上記変性モノマー（A）は、重合の過程で生成ポリマー中に取り込まれるが、重合系中の変性モノマー（A）の濃度そのものが低く、ポリマーに取り込まれる量が少ないため、PTFEの耐熱性が低下したり焼成後に着色したりする問題はない。

[0378] 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、 $NR^{7/4}$ 、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、 $R^{7y}$ 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。

[0379] 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、 $X^e$ 、 $X^f$ 及び $X^g$ は、それぞれ独立して、F、Cl、H、 $CF_3$ 、 $CF_2H$ 、 $CFH_2$ 、又は、 $CH_3$ であり；Rは連結基である。)で示すことができる。Rの連結基としては後述する $R^a$ としての連結基が挙げられる。好ましくは $-CH=CH_2$ 、 $-CF=CH_2$ 、 $-CH=CF_2$ 、 $-CF=CF_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CF_2-CF=CH_2$ 、 $-CF_2-CF=CF_2$ 、 $-(C=O)-CH=CH_2$ 、 $-(C=O)-CF=CH_2$ 、 $-(C=O)-CH=CF_2$ 、 $-(C=O)-CF=CF_2$ 、 $-(C=O)-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-(C=O)-C(CH_3)=CF_2$ 、 $-(C=O)-C(CH_3)=CF_2$ 、 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-O-CH_2-CH=CF_2$ 、 $-O-CH_2-CH=CF_2$ 等の不飽和結合を有する基が挙げられる。

[0380] 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。

[0381] 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。

[0382] 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。

[0383] 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、 $NR^{7y}_4$ 、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。）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。

[0384] 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よい。

[0385] 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、エーテル結合を含有する炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

[0386] 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。

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

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

[0387]  $R^a$ として好適な具体例としては、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$

$-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CF}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CF}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-[(\text{CF}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}[(\text{CF}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n-(\text{CH}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}[(\text{CF}_2)_2-\text{O}]_n-(\text{CF}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-(\text{CF}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-(\text{CF}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 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。

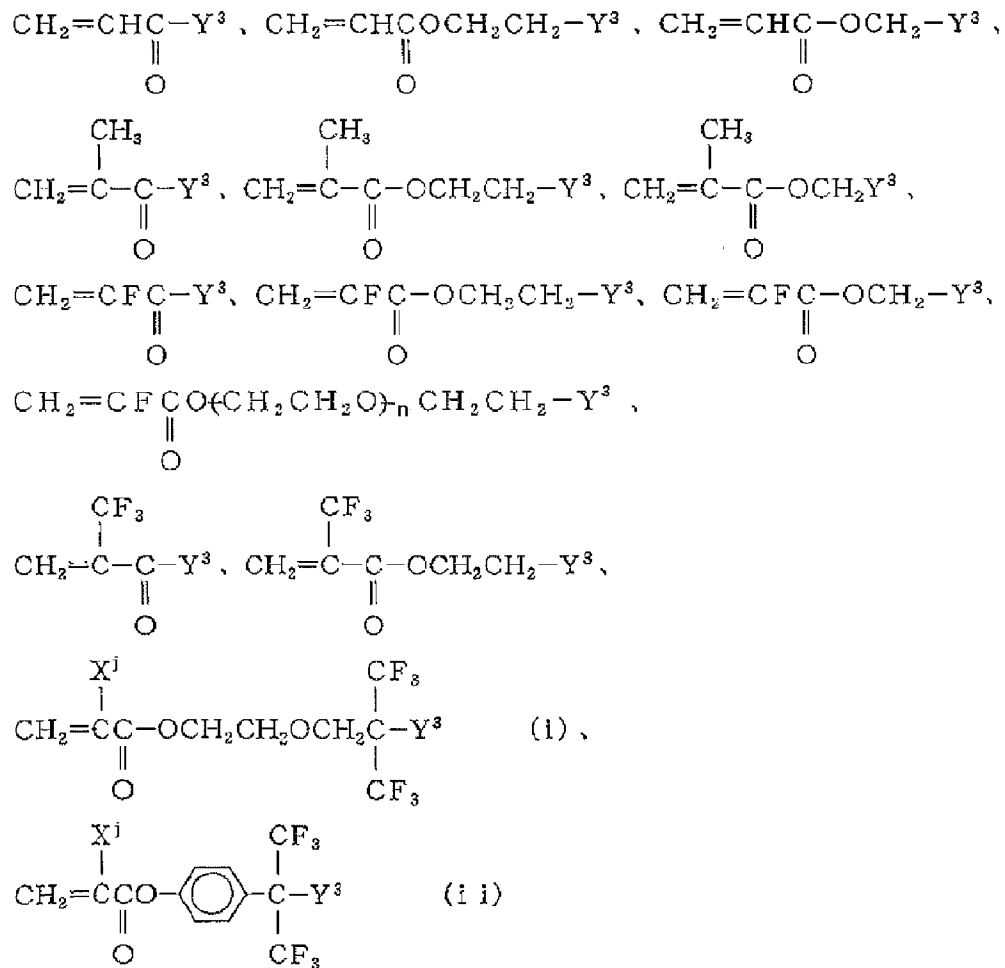
[0388] 一般式(4)における $-\text{R}^a-(\text{CZ}^1\text{Z}^2)_k-$ としては、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-$

$\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{--O--CF}(\text{CF}_3)\text{--}$ 、 $\text{--CF}_2\text{--O--CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{--O--C}(\text{CF}_3)_2\text{--}$ 、 $\text{--(C=O)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--}$ 、 $\text{--(C=O)--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--(CF}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--(CF}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--[(CH}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--[(CF}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CF}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--[(CH}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CH}_2\text{)--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--[(CF}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CF}_2\text{)--(CF}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--[(CH}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CH}_2\text{)--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--[(CF}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CF}_2\text{)--(CF}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--[(CH}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CH}_2\text{)--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--[(CF}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CF}_2\text{)--(CF}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--[(CF}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CF}_2\text{)--(CF}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--(CH}_2\text{)--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--(CF}_2\text{)}_2\text{--O--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--(CH}_2\text{)--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--(CF}_2\text{)}_2\text{--O--(CF}_2\text{)--(CF}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--(CH}_2\text{)--C(CF}_3\text{)}_2\text{--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--(CF}_2\text{)}_2\text{--O--(CF}_2\text{)--C(CF}_3\text{)}_2\text{--}$ 、又は、 $\text{--(C=O)--O--C}_6\text{H}_4\text{--C(CF}_3\text{)}_2\text{--}$ が好ましく、 $\text{--CF}_2\text{--O--CF}(\text{CF}_3)\text{--}$ 、 $\text{--CF}_2\text{--O--CF}_2\text{--CF}(\text{CF}_3)\text{--}$ 、 $\text{--CF}_2\text{--O--CF}_2\text{CF}_2\text{--CF}(\text{CF}_3)\text{--}$ 、 $\text{--CF}_2\text{--O--CF}(\text{CF}_3)\text{--CF}(\text{CF}_3)\text{--}$ 、 $\text{--CF}_2\text{--O--CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{--CF}(\text{CF}_3)\text{--}$ 、 $\text{--CF}_2\text{--O--CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{--O--CF}(\text{CF}_3)\text{--}$ 、 $\text{--(C=O)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--(CH}_2\text{)--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--[(CH}_2\text{)}_2\text{--O]}_n\text{--(CH}_2\text{)--(CH}_2\text{)--}$ 、 $\text{--(C=O)--O--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--(CH}_2\text{)--C(CF}_3\text{)}_2\text{--}$ 、又は、 $\text{--(C=O)--O--C}_6\text{H}_4\text{--C(CF}_3\text{)}_2\text{--}$ がより好ましい。

上記式中、 $n$ は1～10の整数である。

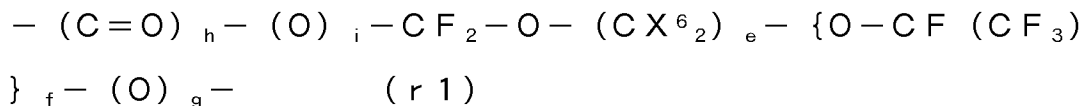
[0389] 一般式(4)で表される化合物の具体例としては、

[化19]

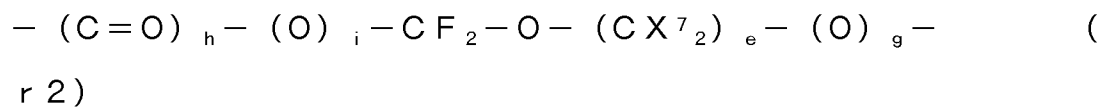


(式中、 $\text{X}^j$ 及び $\text{Y}^3$ は上記と同じ。 $n$ は1～10の整数である。)等が挙げられる。

[0390]  $\text{R}^a$ としては、一般式 (r1) :



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



(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。

[0391] 一般式(4)の $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$ としてはまた、下記式(t 1) :  
 $-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^6_2)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-CZ^1Z^2-$  (t 1)

(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(t 1)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(t 2) :

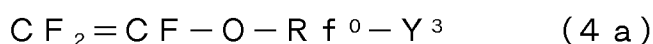
$-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^7_2)_e-(O)_g-CZ^1Z^2-$   
 (t 2)

(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(t 2)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。

[0392] 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。

[0393] 一般式(4)で表される化合物は、部分フッ素化されたものであってもよい。すなわち、一般式(4)で表される化合物は、親水基( $Y^3$ )を除いて、炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子を有し、炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を有することも好ましい。

[0394] 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、 $Y^3$ は親水基であり、 $R^{f0}$ 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。)

[0395] 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、 $Y^3$ は親水基であり、 $R^{f0}$ は式(4a)で定義される過フッ素化二価連結基である。)

[0396] 一般式(4)において、 $Y^3$ は $-OSO_3M$ であることが好ましい形態の一つである。 $Y^3$ が $-OSO_3M$ である場合、一般式(4)で表される化合物としては、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0397] 一般式(4)において、 $Y^3$ は $-SO_3M$ であることも好ましい形態の一つである。 $Y^3$ が $-SO_3M$ である場合、一般式(4)で表される化合物として

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

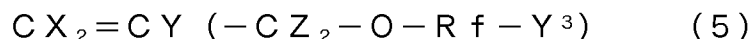
[0398] 一般式(4)において、 $\text{Y}^3$ は $-\text{COOM}$ であることも好ましい形態の一つである。 $\text{Y}^3$ が $-\text{COOM}$ である場合、一般式(4)で表される化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{COOM})$  ( $n$ 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。

[0399] 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、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2)$  等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

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

[0400] 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。

[0401] 一般式(4)で表される化合物としては、一般式(5)：

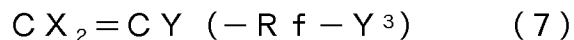


(式中、Xは、同一又は異なって、 $-\text{H}$ 又は $-\text{F}$ であり、Yは $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、  
アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Zは、同一又は異なって、 $-\text{H}$ 、  
 $-\text{F}$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。Rfは炭素数1～40  
の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する  
含フッ素アルキレン基である。 $\text{Y}^3$ は、前記と同じである。)で表される化合  
物、一般式(6)：



(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、R<sup>f</sup>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。

[0402] 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。

[0403] 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。

[0404] 一般式（5）において、Zは、同一又は異なって、-H、-F、アルキル基又はフルオロアルキル基である。

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

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

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

[0405] 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。

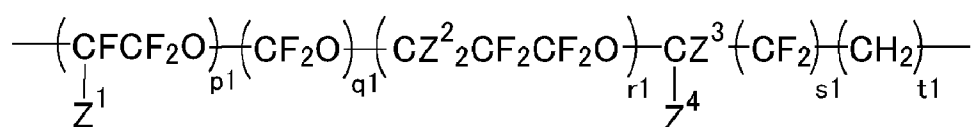
[0406] 一般式(5)において、上記R<sub>f</sub>は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

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、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CH_2-$ 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。

[0407] 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20]



(式中、 $Z^1$ はFまたは $CF_3$ ； $Z^2$ 及び $Z^3$ はそれぞれHまたはF； $Z^4$ はH、Fまたは $CF_3$ ； $p1 + q1 + r1$ が1～10の整数； $s1$ は0または1； $t1$ 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。

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、 $-C$

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

[0408] 一般式(5)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、 $\text{R}^{7/4}$ 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。

$\text{R}^{7/4}$ における有機基としてはアルキル基が好ましい。

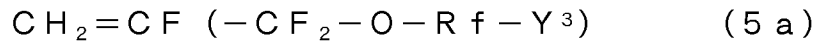
$\text{R}^{7/4}$ としては、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-10}$ の有機基が好ましく、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-4}$ の有機基がより好ましく、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-4}$ のアルキル基が更に好ましい。

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。

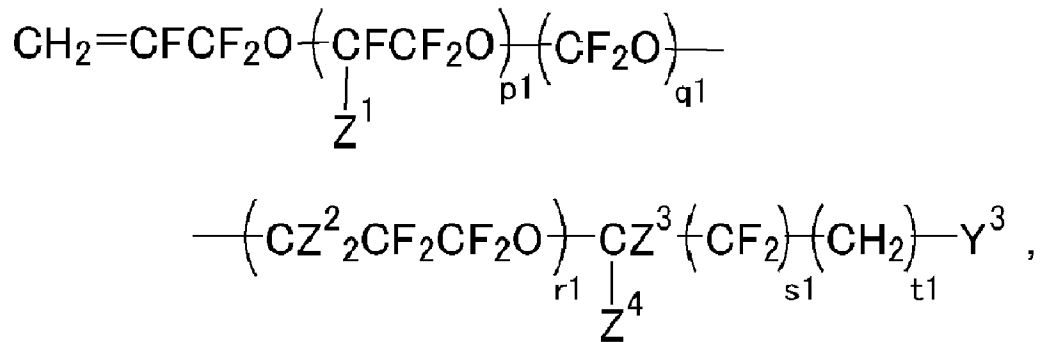
[0409] 一般式(5)で表される化合物は、一般式(5a)で表される化合物(5a)であることが好ましい。



(式中、 $\text{R}^f$  及び  $\text{Y}^3$  は前記と同じ。)

[0410] 一般式 (5a) で表される化合物として具体的には、下記式

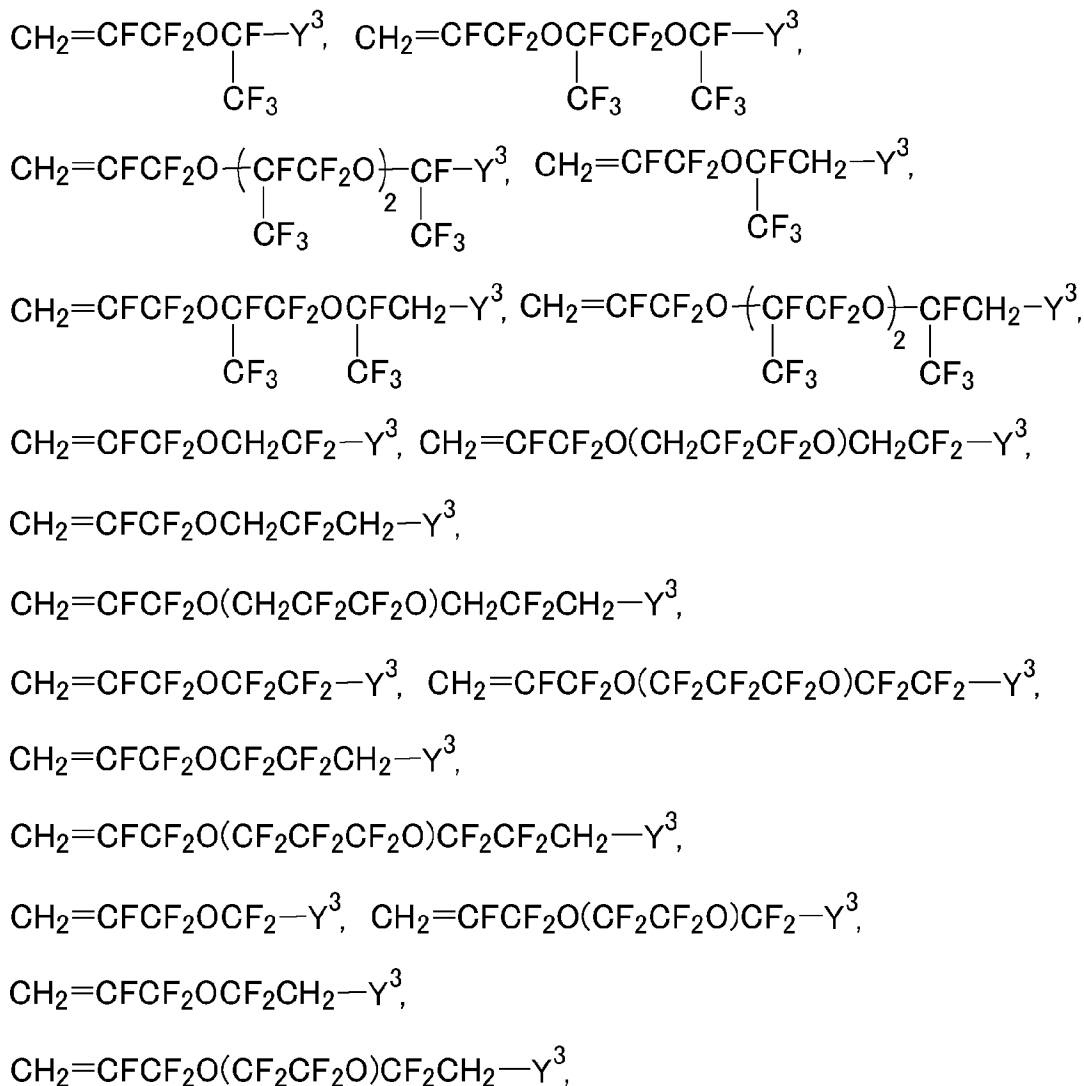
[0411] [化21]



[0412] (式中、 $\text{Z}^1$  は F または  $\text{CF}_3$  ;  $\text{Z}^2$  及び  $\text{Z}^3$  はそれぞれ H または F ;  $\text{Z}^4$  は H、F または  $\text{CF}_3$  ;  $p1 + q1 + r1$  が 0 ~ 10 の整数 ;  $s1$  は 0 または 1 ;  $t1$  は 0 ~ 5 の整数、 $\text{Y}^3$  は前記と同じ。ただし、 $\text{Z}^3$  及び  $\text{Z}^4$  がともに H の場合、 $p1 + q1 + r1 + s1$  が 0 でない) で表される化合物が挙げられる。より具体的には、

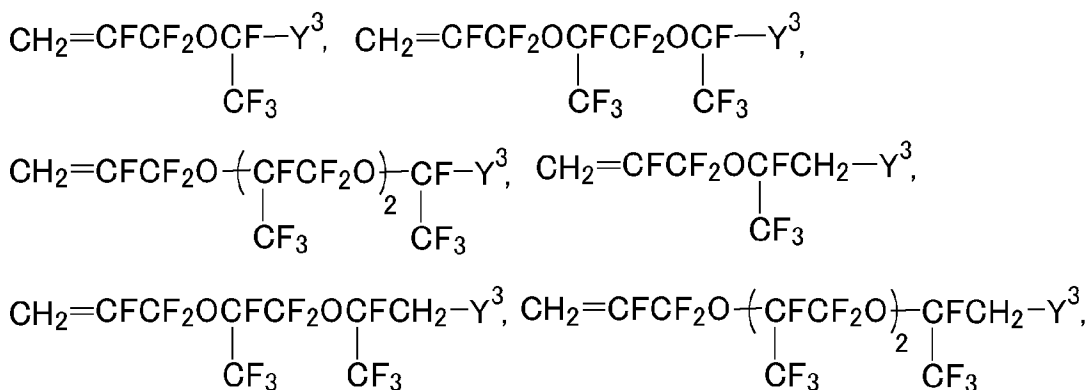
[0413]

[化22]



[0414] などが好ましく挙げられ、なかでも

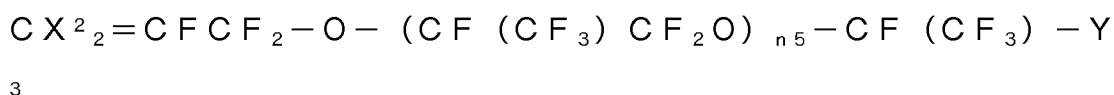
[0415] [化23]



[0416] であることが好ましい。

[0417] 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。

[0418] 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。



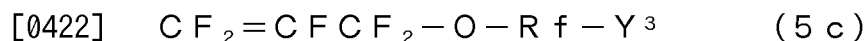
(5 b)

(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。)

[0419] 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。

[0420] 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。

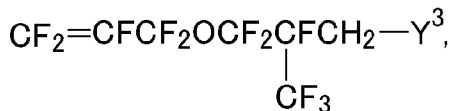
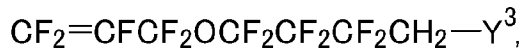
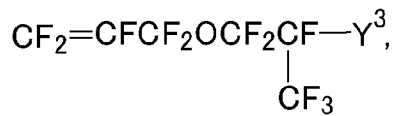
[0421] また、一般式 (5) で表される化合物としては、一般式 (5 c) で表される化合物等も挙げられる。



(式中、Rf及び $Y^3$ は上記と同じ)

[0423] より具体的には、

[化24]



等が挙げられる。

[0424] 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。

[0425] 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。

[0426] 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。

[0427] 一般式(6)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、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。

[0428] 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、 $\text{R}^{7/4}$ 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。

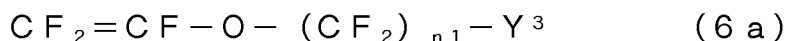
$\text{R}^{7/4}$ の有機基としてはアルキル基が好ましい。 $\text{R}^{7/4}$ としては、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-10}$ の有機基が好ましく、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-4}$ の有機基がより好ましく、 $\text{H}$ 又は $\text{C}_{1-4}$ のアルキル基が更に好ましい。

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 $-\text{SO}_3\text{M}$ が好ましい。

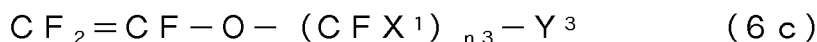
[0429] 一般式(6)で表される化合物は、一般式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)および(6e)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。



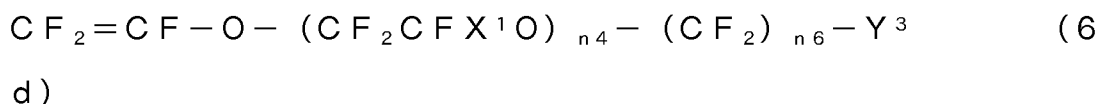
(式中、 $n_1$  は、1～10の整数を表し、 $Y^3$  は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n_2$  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、 $n_3$  は、1～10の整数を表し、 $Y^3$  は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n_4$  は、1～10の整数を表し、 $n_6$  は、1～3の整数を表し、 $Y^3$  及び $X^1$  は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n_5$  は、0～10の整数を表し、 $Y^3$  及び $X^1$  は、前記定義と同じ。)

[0430] 上記式(6a)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、 $-COOM$ 又は $-SO_3M$ 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。

[0431] 上記式(6a)で表される化合物としては、例えば、 $CF_2=CF-O-CF_2COOM$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF-O-CF_2SO_3M$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2SO_3M)$  (式中、 $M$ は上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0432] 上記式(6b)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、 $-COOM$ 又は $-SO_3M$ 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<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0433] 上記式(6c)において、上記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Y<sup>3</sup>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又は-SO<sub>3</sub>M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<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0434] 上記式(6d)において、上記X<sup>1</sup>は、水性分散液の安定性の点で、-CF<sub>3</sub>であることが好ましく、上記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、上記Y<sup>3</sup>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又は-SO<sub>3</sub>Mであることが好ましく、上記Mは、H又はNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

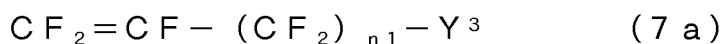
[0435] 上記式(6d)で表される化合物としては、例えば、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOM、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>COOM、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOM、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>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>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>又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

[0436] 一般式(6e)において、上記n<sub>5</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Y<sup>3</sup>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又は-SO<sub>3</sub>Mであることが好ましく、上記Mは、H又はNH<sub>4</sub>であることが好ましい。

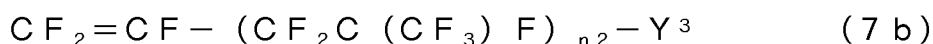
[0437] 一般式(6e)で表される化合物としては、例えば、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOM、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M(式中、Mは、H、NH<sub>4</sub>又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

[0438] 一般式(7)において、R<sub>f</sub>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。

[0439] 一般式(7)で表される化合物は、一般式(7a)：



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



(式中、 $n2$ は、1～5の整数を表し、 $\text{Y}^3$ 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 $\text{Y}^3$ は、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ が好ましく、 $\text{M}$ は、 $\text{H}$ 、金属原子、 $\text{NR}^{7y}_4$ 、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 $\text{R}^{7y}$ は、 $\text{H}$ 又は有機基を表す。

[0440] 上記式(7a)において、上記 $n1$ は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記 $\text{Y}^3$ 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、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}$ であることが好ましく、 $\text{M}$ 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、 $\text{H}$ 又は $\text{NH}_4$ 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、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{COOM}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{SO}_3\text{M}$ (式中、 $\text{M}$ は上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0441] 上記式(7b)において、上記 $n2$ は、得られる水性分散液の安定性の点で、3以下の整数であることが好ましく、 $\text{Y}^3$ 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、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}$ であることが好ましく、 $\text{M}$ 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、 $\text{H}$ 又は $\text{NH}_4$ であることが好ましい。

[0442] 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。

- [0443] 変性モノマーとして変性モノマー（A）を用いる場合、変性モノマー（A）単位の含有量は、上記TFE重合体（PTFE）の全重合単位に対して、0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.0005質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更により好ましい。上限としては、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。
- [0444] 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。
- [0445] 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。
- [0446] 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。
- [0447] 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。

[0448] 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、いつでも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。

[0449] 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。

[0450] 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。

[0451] 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。

[0452] T F E の重合が終了した時点で、固形分濃度が 1. 0 ~ 5 0 質量%、平均一次粒子径が 5 0 ~ 5 0 0 n m の重合分散液を得ることができる。

上記固形分濃度の下限は 5 質量%が好ましく、8 質量%がより好ましい。上限は特に限定されないが 4 0 質量%であってもよく、3 5 質量%であってもよい。

上記平均一次粒子径の下限は 1 0 0 n m が好ましく、1 5 0 n m がより好ましい。上限は 4 0 0 n m が好ましく、3 5 0 n m 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、2 5 ℃、溶媒（水）の屈折率は 1. 3 3 2 8、溶媒（水）の粘度は 0. 8 8 7 8 m P a · s、積算 7 0 回にて測定できる。動的光散乱法としては、例えば E L S Z - 1 0 0 0 S（大塚電子社製）が使用できる。

また、上記平均一次粒子径は、固形分濃度を 0. 1 5 質量%に調整した水性分散液の単位長さに対する 5 5 0 n m の投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真により定方向径を測定して決定した数基準長さ平均一次粒子径とを測定して、検量線を作成し、この検量線を用いて、各試料の 5 5 0 n m の投射光の実測透過率から決定できる。

[0453] T F E 重合体の水性分散液を凝析することによりファインパウダーを製造できる。上記 T F E 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 T F E 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 ~ 2 0 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、p H 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。上記凝析は、メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等を凝析剤として添加しながら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。

- [0454] 上記凝集により生じる排水中の未凝集の上記 T F E 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。
- [0455] 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 T F E 重合体ファインパウダーを得ることができる。
- [0456] 上記 T F E 重合体の水性分散液を凝析して得られた湿潤粉末の乾燥は、通常、上記湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波、熱風等の手段を用いて行う。粉末同士の、特に高温での摩擦は、一般にファインパウダー型の T F E 重合体に好ましくない影響を与える。これは、この種の T F E 重合体からなる粒子が小さな剪断力によっても簡単にフィブリル化して、元の安定な粒子構造の状態を失う性質を持っているからである。
- [0457] 上記乾燥は、10～300℃、好ましくは100～300℃の乾燥温度で行う。
- [0458] 水性分散液中の T F E 重合体を、金属元素を有しない酸を用いて凝析させ、または、攪拌して凝析させ、凝析した T F E 重合体を、金属元素の含有量が低減された液状媒体で洗浄してもよい。さらに、洗浄された T F E 重合体を乾燥してもよい。このような製造方法により、T F E 重合体中の金属含有量が10質量ppm以下である T F E 重合体を製造することができる。液状媒体としては、水が好ましく、超純水がさらに好ましい。液状媒体の金属含有量は、好ましくは2質量ppm以下であり、より好ましくは1質量ppm以下であり、さらに好ましくは0.5質量ppm以下である。
- [0459] 得られる T F E 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。
- [0460] T F E 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。

[0461] 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。

[0462] 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。

[0463] 上記TFE重合体の水性分散液又は上記TFE重合体ファインパウダーは、電池用結着剤、防塵用途として使用することも好ましい。

[0464] 上記TFE重合体の水性分散液又は上記TFE重合体ファインパウダーは、また、TFE重合体以外の樹脂と複合させてから加工助剤として使用することも好ましい。上記水性分散液又は上記ファインパウダーは、例えば、特開平11-49912号公報、米国特許第5804654号明細書、特開平11-29679号公報、特開2003-2980号公報に記載されたPTFEの原料として好適である。上記水性分散液又は上記ファインパウダーを

使用した加工助剤は、上記各刊行物に記載された加工助剤に比べてもなんら劣るものではない。

[0465] 上記 T F E 重合体の水性分散液は、熔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。

[0466] 上記熔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、P F A または F E P が好ましい。

[0467] 上記水性分散液は、上記熔融加工性フッ素樹脂を含むことも好ましい。上記熔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。上記熔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。上記熔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。

[0468] 上記共凝析粉末を添加するフッ素非含有樹脂は、パウダー状であってもよいし、ペレット状であってもよいし、エマルションであってもよい。上記添加は、各樹脂を十分に混合する点で、押出混練、ロール混練等の公知の方法により剪断力を与えながら行うことが好ましい。

[0469] 上記 T F E 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 T F E 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 T F E 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。

[0470] 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。

[0471] 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。

[0472] 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。

[0473] 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。

[0474] エレクトロケミカル分野

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

シール材分野

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

[0475] 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。

[0476] 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。

[0477] 液濾過分野

半導体液ろ過フィルター（半導体製造用）、親水性PTFEフィルター（半導体製造用）、化学薬品向けフィルター（薬液処理用）、純水製造ライン用フィルター（純水製造用）、逆洗型液ろ過フィルター（産業排水処理用）等。

[0478] 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。

[0479] 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。

[0480] 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。

[0481] 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。

[0482] 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。）。

[0483] 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、T F E、又は、T F E と共重合し得るモノマーと T F E を重合させることによって、低分子量 P T F E 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。

- [0484] 上記重合により得られる低分子量 P T F E 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。
- [0485] 本開示において、高分子量 P T F E は、非溶融加工性およびフィブリル化性を有することが好ましい。他方、低分子量 P T F E は、溶融加工性を有し、フィブリル化性を有しないことが好ましい。
- [0486] 上記非溶融加工性とは、A S T M D 1 2 3 8 及び D 2 1 1 6 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。
- [0487] フィブリル化性の有無は、T F E の重合体から作られた粉末である「高分子量 P T F E 粉末」を成形する代表的な方法である「ペースト押出し」で判断できる。通常、ペースト押出しが可能であるのは、高分子量の P T F E がフィブリル化性を有するからである。ペースト押出しで得られた未焼成の成形物に実質的な強度や伸びがない場合、例えば伸びが 0 % で引っ張ると切れるような場合はフィブリル化性がないとみなすことができる。
- [0488] 上記高分子量 P T F E は、標準比重 (S S G) が 2. 1 3 0 ~ 2. 2 8 0 であることが好ましい。上記標準比重は、A S T M D 4 8 9 5 - 8 9 に準拠して成形されたサンプルを用い、A S T M D 7 9 2 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。
- [0489] 上記低分子量 P T F E は、3 8 0 ° C における溶融粘度が  $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  である。本開示において、「低分子量」とは、上記溶融粘度が上記の範囲内にあることを意味する。溶融粘度は、A S T M D 1 2 3 8 に準拠し、フローテスター（島津製作所社製）及び  $2 \phi - 8 \text{ L}$  のダイを用い、予め 3 8 0 ° C 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。
- [0490] 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、熔融粘度を採用する。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。

[0491] 上記高分子量 P T F E は、ピーク温度が 3 3 3 ~ 3 4 7 °C であることが好ましく、3 3 5 ~ 3 4 5 °C 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 3 2 2 ~ 3 3 3 °C であることが好ましく、3 2 4 ~ 3 3 2 °C 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、3 0 0 °C 以上の温度に加熱した履歴のない P T F E を 1 0 °C / 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。

[0492] P T F E のピーク温度は、3 2 2 ~ 3 4 7 °C 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、3 4 7 °C 以下、3 4 6 °C 以下、3 4 5 °C 以下、3 4 4 °C 以下、3 4 3 °C 以下、3 4 2 °C 以下、3 4 1 °C 以下、3 4 0 °C 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、3 3 3 °C 以上、3 3 5 °C 以上であってよい。

P T F E が低分子量 P T F E である場合の P T F E のピーク温度の上限は、3 3 3 °C 以下、3 3 2 °C 以下であってよい。

P T F E が低分子量 P T F E である場合の P T F E のピーク温度の下限は、3 2 2 °C 以上、3 2 4 °C 以上であってよい。

[0493] 低分子量 P T F E の一次粒子の平均一次粒子径は、好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 n m であり、より好ましくは 2 0 n m 以上であり、より好ましくは 1 5 0 n m 以下であり、さらに好ましくは 1 4 0 n m 以下であり、特に好ましくは 9 0 n m 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、T F E 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。

[0494] 低分子量 P T F E 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 P T F E 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 0.8878 m P a · 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、E L S Z - 1000 S（大塚電子社製）が使用できる。

[0495] 上記高分子量 P T F E は、300℃以上の温度に加熱した履歴がない P T F E について示差走査熱量計〔D S C〕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 52 m J / m g 以上であることが好ましい。P T F E の融解熱量は、より好ましくは 55 m J / m g 以上であり、さらに好ましくは 58 m J / m g 以上である。

[0496] 上記で得られた P T F E 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。

[0497] (I I) 溶融加工性フッ素樹脂

本開示の第 1 の製造方法において、T F E などのパーフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーとして、T F E / H F P 共重合体〔F E P〕、T F E / パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体〔P F A、M F A 等〕、T F E / パーフルオロ（アルキルアリルエーテル）共重合体、電解質ポリマー前駆体などの溶融加工性フッ素樹脂を製造することができる。

[0498] (1) 本開示の製造方法において、F E P の重合は、重合温度 10～150℃、重合圧力 0.3～6.0 M P a G にて行うことが好ましい。

[0499] F E P の好ましい単量体組成（質量%）は、T F E : H F P = (60～95) : (5～40)、より好ましくは (85～92) : (8～15) である

。

[0500] T F E および H F P 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、F E P として、T F E、H F P 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、T F E および H F P 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。F E P 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。

[0501] 上記 F E P 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％の量を添加する。

[0502] 上記 F E P 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。

[0503] 本開示の製造方法で得られる F E P 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。F E P 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。

[0504] 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。

[0505] 本開示の製造方法では、得られる F E P 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もよいが、 $-COOH$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 、 $-CF=CF-$

、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 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、ないことが好ましい。

[0506] 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。

[0507] 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 $-\text{CF}_2\text{H}$ 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 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端基が存在せず全て $-\text{CF}_3$ 末端基であってもよい。

[0508] 不安定末端基および $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端基はフッ素化処理により $-\text{CF}_3$ 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、 $\text{CoF}_3$ 、 $\text{AgF}_2$ 、 $\text{UF}_6$ 、 $\text{OF}_2$ 、 $\text{N}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OF}$ 、及び、フッ化ハロゲン、例えば、 $\text{IF}_5$ 、 $\text{ClF}_3$ 等が挙げられる。なかでも、フッ素ガスと本開示の製造方法によって得られるFEPを直接接触させる方法が好ましく、上記接触は、反応制御の点で、フッ素ガス濃度10～50質量%の希釈フッ素ガスを用いて行うことが好ましい。上記希釈フッ素ガスは、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスでフッ素ガスを希釈することにより得ることができる。上記フッ素ガス処理は、例えば、100～250℃の温度で行うことができる。なお、処理温度は、先の範囲に限定されることなく、状況に応じて適宜設定することができる。上記フッ素ガス処理は、希釈フッ素ガスを連続的又は間欠的に反応器内に供給して行うことが好ましい。このフッ素化処理は重合後の乾燥粉末でも熔融押出したペレットでもよい。

[0509] 本開示の製造方法で得られるFEPは、成形性がよく、成形不良が生じにくいことに加え、良好な耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、絶縁性、電気特性等

を有する。

[0510] 上記 F E P の粉末の製造方法は、上述した本開示の製造方法で得られた F E P を乾燥させて粉体化することによって粉末を得る方法である。

[0511] 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。

[0512] 上記 F E P のペレットの製造方法は、上述した本開示の製造方法で得られた F E P をペレット化することによってペレットを得る方法である。

[0513] 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。

[0514] 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。

[0515] (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 (アルキルアリルエーテル) 共重合体の重合は、通常、重合温度 10 ~ 100 °C、重合圧力 0.3 ~ 6.0 MPa G で行うことが好ましい。

[0516] 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:  $\text{CF}_2=\text{CFORf}^4$  (式中、 $\text{Rf}^4$  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。

[0517] 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。

[0518] TFE / パーフルオロ (アルキルアリルエーテル) 共重合体の好ましい単量体組成 (モル%) は、TFE : パーフルオロ (アルキルアリルエーテル) = (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 (アルキルアリルエーテル) としては、式:  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{ORf}^4$  (式中、 $\text{Rf}^4$  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。

[0519] TFE およびパーフルオロ (アルキルアリルエーテル) 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 (アルキルアリルエーテル) 共重合体として、TFE、パーフルオロ (アルキルアリルエーテル) 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 (アルキルアリルエーテル) 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 (アルキルアリルエーテル) 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。

[0520] 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 / パパーフルオロ (アルキルアリルエーテル) 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。

- [0521] 上記 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（アルキルアリルエーテル）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、p H 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。
- [0522] 本開示の製造方法で得られる 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（アルキルアリルエーテル）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。
- [0523] 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。
- [0524] 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。
- [0525] 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 ～ 1 0 0 質量%、好ましくは 1 0 ～ 2 5 質量%である。処理温度は 1 5 0 ～ 2 5 0 °C、好ましくは 2 0 0 ～ 2 5 0 °C であり、フッ素ガス処理時間は 3 ～ 1 6 時間、好ましくは 4 ～ 1 2 時間である。フッ素ガス処理のガス圧は 1 ～ 1 0 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一

C F<sub>3</sub>末端に転化され、熱的に安定となる。

[0526] 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。

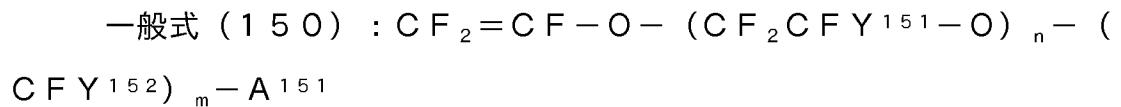
[0527] このような成形法により所望の成形品を得ることができるが、成形品の例をあげると、シート、フィルム、パッキン、丸棒、角棒、パイプ、チューブ、丸槽、角槽、タンク、ウェハーキャリア、ウェハーボックス、ビーカー、フィルターハウジング、流量計、ポンプ、バルブ、コック、コネクター、ナット、電線、耐熱電線などがある。

[0528] 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。

[0529] 更に、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（アルキルアリルエーテル）共重合体の水性分散液に、非イオン性界面活性剤を適宜加え、必要に応じて、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミドおよび／またはポリイミド、並びに金属粉末を、有機溶媒中に溶解または分散させることで、プライマー組成物を得ることができる。このプライマー組成物を金属表面に施し、かくして形成されたプライマー層上に溶融加工性フッ素樹脂組成物を施し、プライマー層と共に溶融加工性フッ素樹脂組成物層を焼成することからなる金属表面へのフッ素樹脂の被覆方法にも用いることができる。

[0530] （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。

[0531] 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、0～3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、1～5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、F、Cl、Br、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、H、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでも良いアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。)で表される含フッ素単量体を挙げることができる。また、電解質ポリマー前駆体に用いられるモノマーとしては、国際公開第2007/013532号に記載のフルオロスルホニル基を2つ含有する化合物、国際公開第2014/175123号に記載の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基およびジオキソラン環を有するペルフルオロモノマーなども挙げることができる。電解質ポリマー前駆体の好ましい単量体組成(モル%)は、TFE:ビニルエーテル=(50～99):(50～1)であり、より好ましくは、TFE:ビニルエーテル=(50～93):(50～7)である。

[0532] 上記電解質ポリマー前駆体は、全単量体の0～20質量%である範囲内で第3モノマーで変性させたものであってもよい。第3モノマーとしては、CTFE、フッ化ビニリデン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロブテニルビニルエーテル;パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソール等の環状モノマー;ジビニルベンゼン等の多官能モノマー等を挙げ

ることができる。

[0533] 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。

[0534] 上記溶融加工性フッ素樹脂の粉末は、粉体塗料として好適に利用できる。上記溶融加工性フッ素樹脂粉末からなる粉体塗料を基材に適用すると、表面が平滑な皮膜を得ることができる。平均粒径が1μm以上100μm未満である溶融加工性フッ素樹脂粉末は、特に静電塗装に使用する粉体塗料として好適であり、平均粒径が100μm以上1000μm以下である溶融加工性フッ素樹脂粉末は、特に回転塗装又は回転成形に使用する粉体塗料として好適である。

[0535] 上記溶融加工性フッ素樹脂粉末は、上述した本開示の製造方法で得られた溶融加工性フッ素樹脂を乾燥させて粉体化することによって粉末を得る方法により製造できる。上記溶融加工性フッ素樹脂粉末を製造するための製造方法も本開示の一つである。

[0536] (111) パーフルオロエラストマー

本開示の第1の製造方法において、TFEなどのパーフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーとしてパーフルオロエラストマーを製造することができる。

[0537] パーフルオロエラストマーの重合に用いるパーフルオロモノマーとしては

、

テトラフルオロエチレン〔TFE〕、

ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕、

一般式： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}^{\text{f}13}$

（式中、 $\text{R}^{\text{f}13}$ は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるフルオロモノマー、

一般式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}^{\text{f}14}$

（式中、 $\text{R}^{\text{f}14}$ は炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状パーフルオロアルキル基、炭素数5～6の環式パーフルオロアルキル基、1～3個の酸素原子を含む炭素数2～6の直鎖状または分岐鎖状パーフルオロオキシアルキル基である）で表されるフルオロモノマー、および、

一般式： $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{\text{f}15})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

（式中、 $\text{Y}^{\text{f}15}$ はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。 $m$ は1～4の整数である。 $n$ は1～4の整数である。）で表されるフルオロモノマーからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0538] また、パーフルオロモノマーの重合においては、パーフルオロモノマーとともに、架橋部位を与えるモノマーを重合させてもよい。

[0539] 重合開始剤の存在下にパーフルオロモノマーの重合を行ってもよい。重合開始剤については、上述したとおりである。重合開始剤の添加量としては、パーフルオロモノマー100質量%に対して、好ましくは0.0001～10質量%であり、より好ましくは0.01～5質量%である。上記重合における重合開始剤の添加量（存在量）を、上記の範囲内とすることによって、パーフルオロモノマーの重合反応が円滑に進行し、パーフルオロエラストマーを効率よく製造することができる。重合開始剤の添加量が少なすぎると、十分な重合速度が得られなかったり、十分な収率が得られなかったりする。

[0540] パーフルオロモノマーの重合を、pH調整剤の存在下に行ってもよい。pH調整剤の存在下に重合を行うことにより、重合槽へのパーフルオロエラストマーの付着を一層抑制しながら、十分な重合速度で十分な数のパーフルオ

ロエラストマー粒子を発生させることができる。pH調整剤は、重合開始前に添加してもよいし、重合開始後に添加してもよい。

[0541] pH調整剤としては、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン酸アンモニウム等を用いることができる。

[0542] パーフルオロエラストマーとしては、TFEを含むパーフルオロエラストマー、例えばTFE／一般式(160)、(130)又は(140)で表されるフルオロモノマー共重合体及びTFE／一般式(160)、(130)又は(140)で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0543] その組成は、TFE／PMVE共重合体の場合、好ましくは、45～90／10～55（モル％）であり、より好ましくは55～80／20～45であり、さらに好ましくは55～70／30～45、最も好ましくは56～69.5／30.5～44である。

[0544] TFE／PMVE／架橋部位を与えるモノマー共重合体の場合、好ましくは45～89.9／10～54.9／0.01～4（モル％）であり、より好ましくは55～77.9／20～49.9／0.1～3.5であり、さらに好ましくは55～69.8／30～44.8／0.2～3、最も好ましくは55.3～69.5／30.3～44.5／0.2～2.8である。

[0545] TFE／炭素数が4～12の一般式(160)、(130)又は(140)で表されるフルオロモノマー共重合体の場合、好ましくは50～90／10～50（モル％）であり、より好ましくは60～88／12～40であり、さらに好ましくは65～85／15～35、最も好ましくは66～84／16～34である。

- [0546] T F E／炭素数が4～12の一般式(160)、(130)又は(140)で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体の場合、好ましくは50～89.9/10～49.9/0.01～4(モル%)であり、より好ましくは60～87.9/12～39.9/0.1～3.5であり、さらに好ましくは65～84.8/15～34.8/0.2～3、最も好ましくは66～84.3/15.5～33.8/0.2～2.8である。
- [0547] これらの組成の範囲を外れると、ゴム弾性体としての性質が失われ、樹脂に近い性質となる傾向がある。
- [0548] パーフルオロエラストマーとしては、T F E／一般式(140)で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるフルオロモノマー共重合体、T F E／一般式(140)で表されるパーフルオロビニルエーテル共重合体、T F E／一般式(160)で表されるフルオロモノマー共重合体、及び、T F E／一般式(160)で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0549] パーフルオロエラストマーとしては、国際公開第97/24381号、特公昭61-57324号公報、特公平4-81608号公報、特公平5-13961号公報等に記載されているパーフルオロエラストマーも挙げることができる。
- [0550] パーフルオロエラストマーは、高温における圧縮永久歪み特性に優れる点から、ガラス転移温度が-70℃以上であることが好ましく、-60℃以上であることがより好ましく、-50℃以上であることがさらに好ましい。また、耐寒性が良好である点から、5℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-3℃以下であることがさらに好ましい。
- [0551] 上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計(メトラー・トレド社製、DSC 822e)を用い、試料10mgを10℃/minで昇温することによりDSC曲線を得て、二次転移時のDSC曲線の微分曲線における最大値を取る

点をガラス転移温度として求めることができる。

[0552] パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、170℃におけるムーニー粘度ML(1+20)が30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましく、50以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、150以下であることが好ましく、120以下であることがより好ましく、110以下であることがさらに好ましい。

[0553] パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、140℃におけるムーニー粘度ML(1+20)が30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましく、50以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、180以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましく、110以下であることがさらに好ましい。

[0554] パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、100℃におけるムーニー粘度ML(1+10)が10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、30以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、120以下であることが好ましく、100以下であることがより好ましく、80以下であることがさらに好ましい。

[0555] 上記ムーニー粘度は、ALPHA TECHNOLOGIES社製 ムーニー粘度計MV2000E型を用いて、170℃または140℃、100℃において、JIS K6300に従い測定することができる。

[0556] 本開示の第1の製造方法によれば、フルオロポリマーとして、パーフルオロエラストマーの水性分散液を得ることができる。得られるパーフルオロエラストマー水性分散液の固形分濃度（パーフルオロエラストマーの含有量）は、重合が終了した時点で、好ましくは10～50質量%であり、より好ましくは15～40質量%であり、さらに好ましくは20～30質量%である。

[0557] パーフルオロエラストマー水性分散液の固形分濃度（パーフルオロエラストマーの含有量）は、水性分散液1gを150℃、60分の条件で乾燥させ、加熱残分の質量を測定して、水性分散液の質量に対する加熱残分の質量の

割合を算出することにより、特定することができる。

[0558] パーフルオロエラストマーの水性分散液に対して、凝析、加熱などの処理を行ってもよい。

[0559] 上記凝析は、凝析剤を、水性分散液に添加することにより、行うことができる。凝析剤としては、たとえば、塩酸、硝酸、フッ酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの酸などがあげられるが、好ましくは硝酸および塩酸からなる群より選択される少なくとも1種である。

[0560] 凝析されたパーフルオロエラストマーを水で洗浄し、パーフルオロエラストマー内に存在する少量の緩衝液や塩等の不純物を除去した後、洗浄したパーフルオロエラストマーを乾燥させてもよい。乾燥温度は、好ましくは40～200℃であり、より好ましくは50～180℃であり、さらに好ましくは70～150℃である。

[0561] 凝析後に得られるパーフルオロエラストマーの形態は、特に限定されないが、ガム (gum)、クラム (crumb)、粉末、ペレットなどであってよく、ガムまたはクラムであることが好ましい。ガム (gum) は、パーフルオロエラストマーからなる粒状の小さな塊であり、クラム (crumb) とは、パーフルオロエラストマーが、室温でガムとして小粒状の形を保つことができず互いに融着した結果、不定形な塊状の形態となったものである。ガムまたはクラムは、好適には、本開示の製造方法により得られる水性分散液から従来公知の方法で凝析、乾燥等することにより得られる。

[0562] 本開示の製造方法において、水性分散液中のパーフルオロエラストマーを、金属元素を有しない酸を用いて凝析させ、凝析したパーフルオロエラストマーを、金属元素の含有量が低減された液状媒体で洗浄してもよい。さらに、本開示の製造方法においては、洗浄されたパーフルオロエラストマーを乾燥してもよい。このような製造方法により、パーフルオロエラストマー中の金属含有量が10質量ppm以下であるパーフルオロエラストマーを製造することができる。液状媒体としては、水が好ましく、超純水がさらに好ましい。液状媒体の金属含有量は、好ましくは2質量ppm以下であり、より好

ましくは1質量ppm以下であり、さらに好ましくは0.5質量ppm以下である。また、本開示の製造方法において、国際公開第2018/225586号に記載の製造方法を用いてもよい。このような製造方法によれば、金属含有量が低減されたパーフルオロエラストマーが製造でき、半導体製造装置の部品に適するパーフルオロエラストマーが製造できる。

[0563] 上記凝析、または、洗浄により発生した排水、および／または、乾燥で発生するオフガスから、重合体(1)、重合体(1)から副生する重合体(1)の分解物や副生成物、残留モノマーなどを回収し、精製することにより、重合体(1)、重合体(1)から副生する重合体(1)の分解物や副生成物、残留モノマーなどを再利用してもよい。上記回収、および、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。たとえば、特表2011-520020号公報に記載の方法により、実施可能である。

[0564] 本開示の製造方法において、フルオロポリマーの凝析、洗浄、乾燥などを行った場合は、排水やオフガスが発生する。上記凝析、又は、洗浄により発生した排水、及び／又は、乾燥により発生するオフガスから、上記重合体(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。

[0565] 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。

[0566] 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。

[0567] 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。

[0568] 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。

[0569] 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。

[0570] 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。

[0571] 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。

[0572] 本開示の製造方法は、水性媒体中でＴＦＥを重合することにより、ＰＴＦＥを得るＰＴＦＥの製造方法であって、ＰＴＦＥが、高分子量ＰＴＦＥであり、重合体（１）が、一般式（１）で表される単量体（１）の重合体であり、重合体（１）中の単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）に対して、１．０質量％以下である製造方法である（以下、本開示の第２の製造方法ということがある）。

[0573] 本開示の第２の製造方法は、重合体（１）の存在下にＴＦＥを重合するものであることから、重合体（１）を構成する単量体のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないＰＴＦＥを製造することができる。また、本開示の製造方法によれば、高い分子量を有するＰＴＦＥを得ることができる。

[0574] 本開示の第２の製造方法においては、重合体（１）として、本開示の第１の製造方法と同様に、重合単位（１）の含有量が５０質量％以上である重合体（１）を用いてもよいし、重合単位（１）の含有量が５０質量％未満の重合体（１）を用いてもよい。

[0575] 本開示の第２の製造方法において用いる重合体（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質量

%以上、3.0質量%以上、5.0質量%以上、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上である。重合単位（1）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（1）は、重合単位（1）のみからなることが最も好ましい。

[0576] 本開示の第2の製造方法において用いる重合体（1）において、単量体（1）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質量%以下、97.0質量%以下、95.0質量%以下、90質量%以下、80質量%以下、70質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下である。単量体（1）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（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。

[0577] 本開示の第2の製造方法において用いる重合体（1）の構成は、重合単位（1）の含有量を広範な範囲から選択できる点を除き、本開示の第1の製造方法において用いる重合体（1）と同じである。

[0578] 本開示の第2の製造方法は、単量体（1）を重合することにより、単量体（1）の重合体を含む粗組成物を得る工程、および、粗組成物に含まれる単量体（1）のダイマーおよびトリマーを、前記粗組成物から除去することにより、単量体（1）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（1）に対して、1.0質量%以下である重合体（1）を得る工程を含むことが好ましい。

[0579] 本開示の第2の製造方法において、粗組成物を得る際に、単量体（1）と、単量体（1）と共重合可能な他の単量体との重合を行う場合、得られる粗組成物には、通常、単量体（1）に基づく重合単位（1）と、単量体（1）と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーが含まれる。粗組成物に含まれる重合単位（1）と他の単量体に

基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーを、前記粗組成物から除去することにより、重合単位（１）と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）に対して、１．０質量％以下である重合体（１）を得てもよい。

[0580] 単量体（１）の重合は、本開示の第１の製造方法において説明した方法により行うことができる。

[0581] 本開示の第２の製造方法において、単量体（１）の重合は、実質的に含フッ素界面活性剤（ただし、単量体（１）を除く）の非存在下に、水性媒体中で行うことが好ましい。

[0582] 含フッ素界面活性剤については、上述したとおりである。

[0583] 単量体（１）の重合の後には、単量体（１）の重合により得られた粗組成物に含まれる単量体（１）のダイマーおよびトリマーを、粗組成物から除去する。ダイマーおよびトリマーを除去する手段は、上述したとおりである。

[0584] ダイマーおよびトリマーを除去する手段を適切に選択することによって、分子量３０００以下の画分、分子量２０００以下の画分、分子量１５００以下の画分、分子量１０００以下の画分を除去することもできる。

[0585] T F E の重合は、上述した方法により行うことができる。T F E とともに、変性モノマーを重合してもよいことも、上述したとおりである。

[0586] また、本開示は、重合体（１）およびフルオロポリマーを含有する組成物であって、フルオロポリマーがパーフルオロモノマーに基づく重合単位を含有しており、フルオロポリマー中のパーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が、フルオロポリマーの全重合単位に対して、９０モル％以上であり、重合体（１）が、一般式（１）で表される単量体（１）の重合体であり、重合体（１）中の単量体（１）に基づく重合単位（１）が、重合体（１）の全重合単位に対して、５０質量％以上であり、重合体（１）中の単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）に対して、１．０質量％以下である組成物にも関する（以下、本開示の第１の組成物ということがある）。

[0587] 本開示の第1の組成物は、本開示の第1の製造方法により製造することができる。

[0588] 本開示の第1の組成物の形態は、特に限定されないが、たとえば、水性分散液、凝析物、乾燥物、ガム、クラム、粉末、ペレットなどであってよい。水性分散液とは、水性媒体を分散媒とし、フルオロポリマーを分散質とする分散系である。上記水性媒体は、水を含む液体であれば特に限定されず、水に加え、たとえば、アルコール、エーテル、ケトン、パラフィンワックスなどの有機溶媒を含むものであってもよい。

[0589] 本開示の第1の組成物は、フルオロポリマーの一次粒子が水性媒体中に分散したフルオロポリマー水性分散液であってよい。上記水性分散液は、上述した重合を行うことにより得られる水性分散液、この水性分散液を濃縮するか又は分散安定化处理して得られるディスパージョン、および、フルオロポリマーからなる粉末を、上記界面活性剤の存在下に水性媒体に分散させたものの何れであってよい。また、本開示の組成物は、フルオロポリマー粉末であってよい。フルオロポリマー粉末は、たとえば、フルオロポリマー水性分散液中のフルオロポリマーを公知の方法により凝析させることにより得られる。

[0590] 組成物中の重合体(1)の含有量は、フルオロポリマーに対して、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上がさらに好ましく、0.05質量%以上が特に好ましく、0.10質量%以上が最も好ましい。また、組成物中の重合体(1)の含有量は、フルオロポリマーに対して、10質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましく、2.0質量%以下がさらに好ましく、1.0質量%以下が特に好ましく、0.50質量%以下が最も好ましい。

[0591] 重合体(1)の含有量は、固体NMR測定より求められる。

また、国際公開第2014/099453号、国際公開第2010/075497、国際公開第2010/075496号、国際公開第2011/008381、国際公開第2009/055521号、国際公開第1987/

007619号、特開昭61-293476号公報、国際公開第2010/075494号、国際公開第2010/075359号、国際公開第2006/119224号、国際公開第2013/085864号、国際公開第2012/082707号、国際公開第2012/082703号、国際公開第2012/082454号、国際公開第2012/082451号、国際公開第2006/135825号、国際公開第2004/067588号、国際公開第2009/068528号、特開2004-075978号公報、特開2001-226436号公報、国際公開第1992/017635号、国際公開第2014/069165号、特開平11-181009号公報などに記載のそれぞれの重合体の測定方法が記載されている。重合体（1）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。

[0592] また、フルオロポリマーがパーフルオロエラストマーである場合には、重合体（1）の含有量を、次の方法により測定してもよい。上記組成物を、パーフルオロエラストマーを溶解させる溶媒と混合し、得られた混合液から重合体（1）を抽出するために、得られた混合液に脱イオン水を加え、重合体（1）が含まれる上相（水相）を回収し、回収した上相を加熱乾燥させることにより得られた残分（重合体（1））の質量を測定して、重合体（1）の含有量を算出する方法により、測定することができる。

[0593] パーフルオロエラストマーを溶解させる溶媒としては、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されたパーハロ系溶剤が好ましく、特に水素原子の全てがフッ素原子で置換されたパーフルオロ系溶剤が好ましい。パーフルオロ系溶剤の具体例としては、パーフルオロトリ-n-ブチルアミン、パーフルオロトリエチルアミンなどのパーフルオロ3級アミン、パーフルオロ置換テトラヒドロフラン、パーフルオロベンゼン、フロリナートFC-77（スリーエム社製）、デムナムソルベント（ダイキン工業社製、主成分： $C_6F_{14}$ ）、R-318（ダイキン工業社製、主成分： $C_4F_8Cl_2$ ）、フロリナートFC-43（スリーエム社製、主成分： $(C_4F_9)_3N$ ）などがあげられるが、こ

れらの中でも、取り扱い性の点から、パーフルオロトリ-*n*-ブチルアミン、フロリナートFC-77が好ましい。

[0594] また、パーフルオロエラストマーを溶解させる溶媒としては、上記例示のもの他に、各種フッ素系溶媒が好ましく用いられ、具体例としては、パーフルオロアルカン、HFC（ハイドロフルオロカーボン）、HFE（ハイドロフルオロエーテル）、HCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）などがあげられ、具体的には、HFE-7100（スリーエム社製、主成分： $C_4F_9OCH_3$ ）、HFE-7200（スリーエム社製、主成分： $C_4F_9OC_2H_5$ ）、バートレルXF（ケマーズ社製、主成分： $C_5H_2F_{10}$ ）などをあげることができる。

[0595] 本開示の第1の組成物において、重合体（1）における単量体（1）のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（1）に対して、1.0質量%以下であることが好ましい。本開示の第1の組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、重合体（1）に対して、好ましくは0.1質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%以下であり、さらに好ましくは0.001質量%以下であり、特に好ましくは0.0001質量%以下である。

[0596] 本開示の第1の組成物において、重合体（1）における、単量体（1）に基づく重合単位（1）と、単量体（1）と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（1）に対して、1.0質量%以下であることが好ましい。本開示の第1の組成物中の、重合単位（1）と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（1）に対して、好ましくは0.1質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%以下であり、さらに好ましくは0.001質量%以下であり、特に好ましくは0.0001質量%以下である。

[0597] 本開示の第1の組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（1）中のダイマーおよびトリマーの含有量と同様の方法により測定できる。

[0598] 本開示の第1の組成物中の重合体（1）には、本開示の第1の製造方法に

において用いる重合体（１）と同様の含有量で、分子量３０００以下の画分、分子量２０００以下の画分、分子量１５００以下の画分、または、分子量１０００以下の画分が含まれているか、含まれていないものであってよい。

[0599] 本開示の第１の組成物中の重合体（１）は、本開示の第１の製造方法において用いる重合体（１）と同様の構成を有し得る。

[0600] 本開示の第１の組成物中のフルオロポリマーは、パーフルオロモノマーに基づく重合単位を含有しており、フルオロポリマー中のパーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が、フルオロポリマーの全重合単位に対して、９０モル％以上である。本開示の第１の組成物中のフルオロポリマーは、本開示の第１の製造方法により得られるフルオロポリマーと同様の構成を有し得る。本開示の第１の組成物中のフルオロポリマーは、たとえば、ＰＴＦＥまたはパーフルオロエラストマーであってよい。ＰＴＦＥは、ＴＦＥ単位のみを含有するＴＦＥホモポリマーであってもよいし、ＴＦＥ単位および変性モノマー単位を含有する変性ＰＴＦＥであってもよい。

[0601] フルオロポリマーがＰＴＦＥまたはパーフルオロエラストマーである場合、本開示の第１の組成物は、金属成分をほとんど含有しないか、全く含有しないことが好ましい。組成物中の金属含有量は、好ましくは１０質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは７質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは５質量ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは１質量ｐｐｍ以下である。金属含有量が低減された組成物は、凝析物または乾燥物であってよい。凝析物は、水性分散液中のフルオロポリマーを凝析させることにより得られ、乾燥物は、凝析物を乾燥させることにより得られる。

[0602] 組成物中の金属含有量は、組成物を白金ルツボに入れて希硝酸および超純水で洗浄し、バーナーおよび電気炉で灰化させ、硫酸およびフッ化水素酸で加熱分解し、希硝酸に溶解させて測定用液を調製し、得られた測定用液について、ＩＣＰ質量分析装置（Ａｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製、Ａｇｉｌｅｎｔ ８８００）を用いて、３０種類の金属元素（Ｆｅ、Ｎａ、Ｋ、Ｌｉ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ

、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Pb、Bi、Th)の含有量を測定し、各測定値を合計することにより求めることができる。

[0603] フルオロポリマーがパーフルオロエラストマーである場合、本開示の第1の組成物は、さらに、硬化剤（架橋剤）、充填剤等を含むことができる。上記硬化剤としては、ポリオール、ポリアミン、有機過酸化物、有機スズ、ビス（アミノフェノール）テトラアミン、又は、ビス（チオアミノフェノール）等が挙げられる。

[0604] 本開示のパーフルオロエラストマーの組成物は、無機窒化物、有機スズ化合物、アンモニアを発生させる化合物および架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0605] 架橋剤としては、パーオキサイド架橋、ポリオール架橋、ポリアミン架橋、トリアジン架橋、オキサゾール架橋、イミダゾール架橋、および、チアゾール架橋において用いる架橋剤が挙げられる。

[0606] 架橋剤としては耐熱性、耐スチーム性、耐アミン性、良好な架橋性の点から、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(AFTAPh)が好ましい。

[0607] 架橋剤の含有量は、パーフルオロエラストマー100質量部に対して、好ましくは0.05~10質量部であり、より好ましくは0.5~5質量部である。

[0608] 充填剤としては、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキシベンゾエート、ポリテトラフルオロエチレン粉末などのエンジニアリングプラスチック製の有機物フィラー；酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化イットリウム、酸化チタンなどの金属酸化物フィラー；炭化ケイ素、炭化アルミニウムなどの金属炭化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物フィラー；フッ化アルミニウム、フッ化カーボン、硫酸バリウム、カーボンブラック、シリカ、クレイ、タルクなどの無機物フィラーがあげられる。

- [0609] 充填剤の含有量としては、パーフルオロエラストマー 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 ~ 100 質量部であり、より好ましくは 5 ~ 50 質量部である。
- [0610] とくに高純度かつ非汚染性が要求されない分野では、必要に応じてパーフルオロエラストマーに配合される通常の添加物、たとえば加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤や架橋助剤を 1 種またはそれ以上配合してもよい。
- [0611] また、本開示は、重合体 (1) および PTFE を含有する組成物であって、PTFE が、高分子量 PTFE であり、重合体 (1) が、一般式 (1) で表される単量体 (1) の重合体であり、重合体 (1) 中の単量体 (1) のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体 (1) に対して、1.0 質量%以下である組成物にも関する（以下、本開示の第 2 の組成物ということがある）。
- [0612] 本開示の第 2 の組成物は、本開示の第 2 の製造方法により製造することができる。
- [0613] 本開示の第 2 の組成物は、PTFE の一次粒子が水性媒体中に分散した PTFE 水性分散液であってよい。上記水性分散液は、上述した重合を行うことにより得られる水性分散液、この水性分散液を濃縮するか又は分散安定化処理して得られるディスパージョン、および、PTFE からなる粉末を、上記界面活性剤の存在下に水性媒体に分散させたものの何れであってもよい。また、本開示の組成物は、PTFE 粉末であってもよい。PTFE 粉末は、たとえば、PTFE 水性分散液中の PTFE を公知の方法により凝析させることにより得られる。
- [0614] 組成物中の重合体 (1) の含有量としては、PTFE に対して、0.001 質量%以上が好ましく、0.005 質量%以上がより好ましく、0.01 質量%以上がさらに好ましく、0.05 質量%以上が特に好ましく、0.1 質量%以上が最も好ましい。また、組成物中の重合体 (1) の含有量としては、PTFE に対して、10 質量%以下が好ましく、5.0 質量%以下が

より好ましく、2.0質量%以下がさらに好ましく、1.0質量%以下が特に好ましく、0.50質量%以下が最も好ましい。

[0615] 重合体(1)の含有量は、固体NMR測定より求められる。

また、国際公開第2014/099453号、国際公開第2010/075497、国際公開第2010/075496号、国際公開第2011/008381、国際公開第2009/055521号、国際公開第1987/007619号、特開昭61-293476号公報、国際公開第2010/075494号、国際公開第2010/075359号、国際公開第2006/119224号、国際公開第2013/085864号、国際公開第2012/082707号、国際公開第2012/082703号、国際公開第2012/082454号、国際公開第2012/082451号、国際公開第2006/135825号、国際公開第2004/067588号、国際公開第2009/068528号、特開2004-075978号公報、特開2001-226436号公報、国際公開第1992/017635号、国際公開第2014/069165号、特開平11-181009号公報などに記載のそれぞれの重合体の測定方法が記載されている。重合体(1)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。

[0616] 本開示の第2の組成物において、重合体(1)における単量体(1)のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体(1)に対して、1.0質量%以下であることが好ましい。本開示の第2の組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、重合体(1)に対して、好ましくは0.1質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%以下であり、さらに好ましくは0.001質量%以下であり、特に好ましくは0.0001質量%以下である。

[0617] 本開示の第2の組成物において、重合体(1)における、単量体(1)に基づく重合単位(1)と、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体(1)に対して、1.0質量%以下であることが好ましい。本開示の第2の組成

物中の、重合単位（１）と他の単量体に基づく重合単位とから構成されるダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（１）に対して、好ましくは０．１質量％以下であり、より好ましくは０．０１質量％以下であり、さらに好ましくは０．００１質量％以下であり、特に好ましくは０．０００１質量％以下である。

[0618] 本開示の第２の組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体（１）中のダイマーおよびトリマーの含有量と同様の方法により測定できる。

[0619] 本開示の第２の組成物中の重合体（１）には、本開示の第２の製造方法において用いる重合体（１）と同様の含有量で、分子量３０００以下の画分、分子量２０００以下の画分、分子量１５００以下の画分、または、分子量１０００以下の画分が含まれていてもよい。

[0620] 本開示の第２の組成物中の重合体（１）は、本開示の第２の製造方法において用いる重合体（１）と同様の構成を有し得る。

[0621] 本開示の第２の組成物中のＰＴＦＥは、本開示の第２の製造方法により得られるＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）と同様の構成を有し得る。ＰＴＦＥは、ＴＦＥ単位のみを含有するＴＦＥホモポリマーであってもよいし、ＴＦＥ単位および変性モノマー単位を含有する変性ＰＴＦＥであってもよい。

[0622] 本開示の第１の組成物および本開示の第２の組成物において、変性ＰＴＦＥは、変性モノマーに基づく重合単位（以下「変性モノマー単位」とも記載する）の含有量が、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。変性モノマー単位の含有量の下限としては、０．０００１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。変性モノマー単位の含有量の上限としては、好ましい順に、０．８０質量％、０．７０質量％、０．５０質量％、０．３０質量％、０．２０質量％、０．１５質量％、０．１０質量％、０．０５質量％である。本開示において、上記変性モノマー単位とは、ＰＴＦＥの分子構造の一部であって変性モノマーに由来する部分を意味する。

[0623] 本開示において、ＰＴＦＥを構成する各単量体単位の含有量は、ＮＭＲ、

F T I R、元素分析、蛍光X線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。また、P T F Eを構成する各単量体単位の含有量は、重合に用いた変性モノマーの添加量から計算により求めることもできる。

[0624] 上記変性モノマーが変性モノマー（A）を含む場合、変性モノマー（A）に基づく重合単位の含有量は、P T F E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、0.00001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。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。

[0625] 上記P T F Eは、一次粒子の平均一次粒子径が500nm以下であることが好ましく、400nm以下であることがより好ましく、350nm以下であることが更に好ましい。本開示の製造方法によって、比較的小さい平均一次粒子径を有する一次粒子を得ることができる。また、一次粒子の一層小さい平均一次粒子径は、たとえば、T F E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。平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、例えば、50nmでもよいし、100nmであってよい。分子量の観点からは、100nm以上であることが好ましく、150nm以上であることがさらに好ましい。

[0626] P T F E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P T F E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。

[0627] 上記P T F Eは、アスペクト比が2.00未満であることが好ましい。アスペクト比は、P T F Eの一次粒子のアスペクト比である。P T F Eの一次

粒子のアスペクト比の上限は、好ましい順に、1.90以下、1.80以下、1.70以下、1.60以下、1.50以下、1.45以下、1.40以下、1.35以下、1.30以下、1.20以下、1.10以下である。本開示の製造方法によって、比較的小さいアスペクト比を有する一次粒子を得ることができる。また、一次粒子の一層小さいアスペクト比は、たとえば、PTFE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。

[0628] PTFEのアスペクト比を、PTFEの水性分散液を用いて測定する場合は、ポリマー固形分濃度が約1.0質量%となるように調整したPTFE水性分散液を作製し、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アスペクト比を求めることができる。PTFEのアスペクト比をPTFEの粉末を用いて測定する場合、PTFE粉末に電子線を照射した後、含フッ素界面活性剤の水溶液に添加して、超音波を負荷し、水溶液中に再分散させることにより、PTFE水性分散液を作製する。このようにして作製した水性分散液を用いて、上記した方法でアスペクト比を求めることができる。

[0629] 上記PTFEは、標準比重（SSG）が2.280以下であることが好ましく、2.200以下であることがより好ましく、2.190以下であることが更に好ましく、2.180以下であることが更に好ましい。また、2.130以上であることが好ましい。上記SSG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。

[0630] 上記PTFEは、熱不安定指数（TII）が20以上であってよい。PTFEの熱不安定指数（TII）は、たとえば、重合体（1）を用いてPTFEを製造することによって、上記範囲内に調整することができる。TIIは、25以上であることが好ましく、30以上であることがより好ましく、35以上であることが更に好ましい。40以上であることが特に好ましい。上記TIIは、ASTM D 4895-89に準拠して測定する。

- [0631] P T F E の 0. 1 % 質量減少温度は、4 0 0 °C 以下であってよい。P T F E の 0. 1 % 質量減少温度は、たとえば、重合体（1）を用いて P T F E を製造することによって、上記範囲内に調整することができる。
- [0632] 0. 1 % 質量減少温度は、3 0 0 °C 以上の温度に加熱した履歴のない P T F E の粉末約 1 0 m g を精秤し、専用のアルミパンに収納して、T G / D T A（示差熱重量同時測定装置）を用いて測定することができる。0. 1 % 質量減少温度は、アルミパンを大気雰囲気下、2 5 °C から 6 0 0 °C までの温度範囲を 1 0 °C / 分の条件で昇温させ、質量が 0. 1 質量% 減少した点に対応する温度として、特定できる。
- [0633] P T F E の 1. 0 % 質量減少温度は、4 9 2 °C 以下であってよい。P T F E の 1. 0 % 質量減少温度は、たとえば、重合体（1）を用いて P T F E を製造することによって、上記範囲内に調整することができる。
- [0634] 1. 0 % 質量減少温度は、3 0 0 °C 以上の温度に加熱した履歴のない P T F E の粉末約 1 0 m g を精秤し、専用のアルミパンに収納して、T G / D T A（示差熱重量同時測定装置）を用いて測定することができる。1. 0 % 質量減少温度は、アルミパンを大気雰囲気下、2 5 °C から 6 0 0 °C までの温度範囲を 1 0 °C / 分の条件で昇温させ、質量が 1. 0 質量% 減少した点に対応する温度として、特定できる。
- [0635] P T F E のピーク温度は、好ましくは 3 4 7 °C 以下であり、より好ましくは 3 4 6 °C 以下であり、さらに好ましくは 3 4 5 °C 以下である。P T F E のピーク温度の下限は、3 3 3 °C 以上、3 3 5 °C 以上であってよい。
- [0636] P T F E のピーク温度は、3 0 0 °C 以上の温度に加熱した履歴のない P T F E の粉末約 1 0 m g を精秤し、専用のアルミパンに収納して、T G / D T A（示差熱重量同時測定装置）を用いて測定することができる。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、3 0 0 °C 以上の温度に加熱した履歴のない P T F E を 1 0 °C / 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。

[0637] 本開示の第1の組成物および本開示の第2の組成物の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤を含有する。含フッ素界面活性剤を含有する組成物は、含フッ素界面活性剤を用いて、高い生産性で安定的に製造することができる利点がある。

[0638] 本開示の第1の組成物および本開示の第2の組成物の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない。含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない組成物は、含フッ素界面活性剤を用いることなくTFEなどのパーフルオロモノマーを重合させて製造する必要があるが、重合体(1)を用いる本開示の製造方法により、製造が可能となった。

[0639] 本開示において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない」とは、組成物中の含フッ素界面活性剤の含有量が、10質量ppm以下であることを意味し、好ましくは1質量ppm以下であり、より好ましくは100質量ppb以下であり、更に好ましくは10質量ppb以下であり、更により好ましくは1質量ppb以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー質量分析法(LC/MS)による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界未満である。

[0640] 含フッ素界面活性剤の含有量は、公知な方法で定量できる。例えば、LC/MS分析にて定量することができる。

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

得られたLC/MSスペクトルから、分子量情報を抽出し、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性をプロットし、検量線を描く。

そして、検量線を用いて、抽出液中の含フッ素界面活性剤のLC/MSクロマトグラムのエリア面積を、含フッ素界面活性剤の含有量に換算すること

ができる。

[0641] 本開示の第1の組成物および本開示の第2の組成物は、上述した用途に好適に利用することができる。

[0642] 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

[0643] 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。

[0644] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0645] <反応器内の酸素濃度>

N<sub>2</sub>フロー下の反応器の排ガスラインから出てきたガスについて、低濃度酸素分析計（商品名「PS-820-L」、飯島電子工業社製）を用いて測定および分析することにより、反応時における酸素濃度を求めた。

[0646] <重量平均分子量（M<sub>w</sub>）、数平均分子量（M<sub>n</sub>）、分子量が3000以下の画分の含有量の測定方法>

重合体（重合体K、Lなど）のM<sub>w</sub>、M<sub>n</sub>は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により、Agilent Technologies社製の1260 Infinity IIを用い、東ソー社製のカラム（TSK gel G3000PW<sub>XL</sub>を1本およびTSK gel GMPW<sub>XL</sub>を1本）を連結して使用し、溶媒としてトリス緩衝液とアセトニトリルの混合溶媒（トリス緩衝液：アセトニトリル＝8：2（v/v））を流速0.5 ml/分で流して測定し、単分散ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリエチレングリコール（PEG）を標準として分子量を算出することにより求めた。

[0647] <交互率>

重合体の<sup>19</sup>F-NMR測定を行い、NMRスペクトルに現れるCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Naの“OCF<sub>2</sub>\*”に由来する2つのピーク（-75 ppm

m〜−80 ppmに現れるピークおよび−80 ppm〜−84 ppmに現れるピーク)のそれぞれの総積分値から、次の計算式に従って算出した。

$$\text{交互率 (\%)} \geq (b \times 2) / (a + b) \times 100$$

a : −75 ppm〜−80 ppmエリアのピークの総積分値

b : −80 ppm〜−84 ppmエリアのピークの総積分値

[0648] 上記で算出される交互率は、重合体中の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  aに基づく重合単位のうち、VdFに基づく重合単位に隣接する重合単位の比率である。

$\text{CF}_2=\text{C}^*\text{FOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  aに基づく重合単位中の炭素原子( $\text{C}^*$ )に対して、VdF( $\text{C}^*\text{H}_2=\text{CF}_2$ )に基づく重合単位中の炭素原子( $\text{C}^*$ )が結合している比率は、次の計算式により求められる。

$$\text{比率 (\%)} = (b \times 2) / (a + b) \times 100$$

$\text{CF}_2=\text{C}^*\text{FOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  aに基づく重合単位中の炭素原子( $\text{C}^*$ )に対して、VdF( $\text{C}^*\text{H}_2=\text{CF}_2$ )に基づく重合単位中の炭素原子( $\text{C}^*$ )以外の炭素原子( $\text{C}^{**}\text{F}_2=\text{C}^{**}\text{FOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  aに基づく重合単位中の炭素原子( $\text{C}^{**}$ )およびVdF( $\text{CH}_2=\text{C}^{**}\text{F}_2$ )に基づく重合単位中の炭素原子( $\text{C}^{**}$ ))が結合している比率は、次の計算式により求められる。

$$\text{比率 (\%)} = (a - b) / (a + b) \times 100$$

[0649] <重合体(重合体K、Lなど)中の単量体(単量体K、L)のダイマーおよびトリマーの含有量の測定方法>

(1) 水溶液からの抽出

重合体の水溶液の固形分を測定し、重合体の固形分0.2 gに相当する量の水溶液を秤量した。その後、水溶液中に含まれている水と合わせ、水とメタノールとの体積比が50/50(体積%)となるように、水とメタノールを加え、重合体ならびに水およびメタノールを含有する混合液を得た。その後、得られた混合液に対して、限外ろ過ディスク(分画分子量3000 Da)を用いてろ過を行い、重合体を含む上澄み液を抽出液として回収した。

液体クロマトグラフ質量分析計（W a t e r s, L C - M S A C Q U I T Y U P L C / T Q D）を用いて、抽出液の分析を行い、抽出液のクロマトグラムを得た。

抽出液に含まれる単量体のダイマーおよびトリマーの含有量は、抽出液のクロマトグラムに現れる単量体のダイマーおよびトリマーに由来するピークの積分値を、類縁体であるモノマーの検量線を用いて、単量体のダイマーおよびトリマーの含有量に換算することにより求めた。

[0650] （２）単量体の検量線

1 n g / m L ~ 1 0 0 n g / m L の含有量既知の単量体のメタノール標準溶液を 5 水準調製し、液体クロマトグラフ質量分析計（W a t e r s, L C - M S A C Q U I T Y U P L C / T Q D）を用いて測定を行った。それぞれの単量体の含有量と、その含有量に対するピークの積分値との関係をプロットし、各単量体の検量線（一次近似）を作成した。次に、各単量体の検量線（一次近似）を用いて、各単量体のダイマーおよびトリマーの検量線を作成した。

[0651] 測定機器構成と L C - M S 測定条件

[表1]

|     |       |                                                             |
|-----|-------|-------------------------------------------------------------|
| 表1  | LC部   |                                                             |
|     | 装置    | Waters社製Acquity UPLC                                        |
|     | カラム   | Waters社製Acquity UPLC BEH C18 1.7μm (2.1×50mm)               |
|     | 移動相   | A CH <sub>3</sub> CN                                        |
|     |       | B 20mM CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O |
|     |       | 0→1.5min A:B=10:90                                          |
|     |       | 1.5→8.5min A:B=10:90 → A:B=90:10 Linear gradient            |
|     |       | 8.5→10min A:B=90:10                                         |
|     | 流量    | 0.4mL/min                                                   |
|     | カラム温度 | 40 °C                                                       |
|     | 試料注入量 | 5 μL                                                        |
| MS部 | 装置    |                                                             |
|     | 測定モード | TQ Detector                                                 |
|     | イオン化法 | MRM(Multiple Reaction Monitoring)                           |
|     |       | Electrospray ionization                                     |
|     |       | SCAN                                                        |

[0652] この測定機器構成における定量限界は1 ng/mLである。

[0653] <変性モノマー単位の含有量>

HFP単位の含有量は、PTFE粉末をプレス成形することにより、薄膜ディスクを作製し、薄膜ディスクのFT-IR測定により得られる赤外線吸

光度に基づいて、 $982\text{ cm}^{-1}$ における吸光度／ $935\text{ cm}^{-1}$ における吸光度の比に0.3を乗じることにより、求めた。

[0654] <重合体（重合体K、Lなど）の濃度>

重合体の水溶液約1 gを、減圧乾燥機中で60℃、60分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、重合体水溶液の質量（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。

[0655] <PTFEを含有する水性分散液の固形分濃度>

水性分散液1 gを、送風乾燥機中で150℃、60分の条件で乾燥し、水性分散液の質量（1 g）に対する、加熱残分の質量の割合を百分率で表した値を採用した。

[0656] <平均一次粒子径>

固形分濃度を約1.0質量％に調整したPTFE水性分散液を作製し、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。

[0657] <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。

[0658] <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 D792に準拠した水置換法により測定した。

[0659] <ピーク温度>

ピーク温度は、300℃以上の温度に加熱した履歴のないPTFEの粉末約10 mgを精秤し、専用のアルミパンに収納して、TG／DTA（示差熱重量同時測定装置）を用いて測定した。ピーク温度は、アルミパンを大気雰囲気下、25℃から600℃までの温度範囲を10℃／分の条件で昇温させることにより示差熱（DTA）曲線を得て、得られた示差熱（DTA）曲

線における極大値に対応する温度とした。

[0660] <PTFE粉末中の重合体（重合体K、L、M）の含有量>

PTFE粉末中に含まれる重合体の含有量は、固体 $^{19}\text{F}$ -MAS NMR測定により得られたスペクトルから求めた。

[0661] <押出圧力>

押出圧力は、特開2002-201217号公報記載の方法に準拠し、下記方法で求めた。PTFE粉末100gに、潤滑剤（商品名：アイソパーH（登録商標）、エクソン社製）21.7gを添加し、室温にてガラスビン中で3分間混合した。次いで、ガラスビンを、押出前少なくとも1時間、室温（25℃）に放置し、潤滑化樹脂を得た。潤滑化樹脂をオリフィス（直径2.5mm、ランド長11mm、導入角30°）を通して、室温で100:1の減速比でペースト押出し、均一なビード（beading；押出成形体）を得た。押出スピード、すなわち、ラムスピードは、20インチ／分（51cm／分）とした。ペースト押出において押出負荷が平衡状態になった時の負荷を測定し、ペースト押出に用いたシリンダーの断面積で除することにより、押出圧力を算出した。

[0662] <延伸試験>

延伸試験、及び破断強度Aの測定は、特開2002-201217号公報記載の方法に準拠し、下記方法で実施した。

上記のペースト押出により得られたビードを230℃で30分加熱することにより、潤滑剤をビードから除去した。次に、ビード（押出成形体）を適当な長さに切断し、クランプ間隔が1.5インチ（38mm）となるよう、各末端をクランプに固定し、空気循環炉中で300℃に加熱した。次いでクランプを所望のストレッチ（総ストレッチ）に相当する分離距離となるまで所望の速度（ストレッチ速度）で離し、延伸試験（ストレッチ試験）を実施した。このストレッチ方法は、押出スピード（84cm／分でなく51cm／分）が異なることを除いて、本質的に米国特許第4,576,869号明細書に開示された方法に従った。『ストレッチ』とは、延伸による長さの増

加であり、通常元の長さに対する比率として表される。ストレッチ方法においてストレッチ速度は、1000%/秒であり、上記総ストレッチは2400%であった。

[0663] <破断強度A>

上記延伸試験で得られた延伸ビード（ビードをストレッチすることによって作製されたもの）について、5.0cmのゲージ長の可動ジョーに挟んで固定し、25℃で300mm/分の速度で引っ張り試験を行い、破断した時の強度を破断強度Aとして測定した。

[0664] <応力緩和時間>

特開2002-201217号公報記載の方法に準拠し、下記方法で求めた。

上記延伸試験で得られた延伸ビードの両方の末端を固定具につなげ、ぴんと張られた全長8インチ（20cm）のビードサンプルとした。オーブンを390℃に保ち、オーブン側部にある（覆われた）スリットを通して固定具をオーブン中に挿入した。オーブンに挿入した時点からビードサンプルが破断するまでに要する時間を応力緩和時間として測定した。

[0665] <延伸体の外観>

上記延伸試験で得られた延伸ビード（ビードをストレッチすることによって作製されたもの）の外観を目視で観察し、以下の基準により評価した。

均一：延伸ビードの外観が均一であった。

不均一：延伸ビードに亀裂やウネリ、疎密が観察されるなど、延伸ビードの外観が不均一であった。

[0666] 調製例1（重合体Kの調製）

反応器に、170gのsodium 1,1,2,2-tetrafluoro-2-((1,2,2-trifluorovinyl)oxy)ethane-1-sulfonate（単量体K）、340gの水、単量体Kの量に対して2.0モル%に相当する量の過硫酸アンモニウム（APS）を加え、N<sub>2</sub>フロー下にて40℃で72時間攪拌することにより、単量体Kの単独重合体である重合体Kを含む重合体K水溶液K-1を得た。反応器内の酸素濃度

は15体積ppmから800体積ppmの範囲で推移した。

[0667] 得られた重合体K水溶液K-1に水を加えて、重合体Kの濃度を3.8質量%に調整した後、限外ろ過（分画分子量6000Da、ポリスルホン製）に、25℃で、0.1MPaの水圧で接触させ、限外濾過を実施した。適宜注水を行いながら最終的に水溶液に対して4倍量の水の濾過液が溶出するまで限外濾過を継続し、重合体K水溶液K-2を得た。得られた水溶液の濃度は1.6質量%であった。

[0668] 重合体K水溶液K-2を分析した。得られた重合体Kの重量平均分子量（Mw）は $1.0 \times 10^4$ 、数平均分子量（Mn）は $0.8 \times 10^4$ であった。

[0669] 重合体K水溶液K-2中の単量体Kのダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体Kに対して、0.1質量%以下であった。重合体K水溶液K-2中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.5%以下であった。本水溶液をDLS分析したところ、粒子径を測定できなかった。

#### [0670] 実施例1

内容量1Lの攪拌機付きガラス製反応器に、496.17gの脱イオン水、30gのパラフィンワックスおよび34.38gの重合体K水溶液K-2を入れ、アンモニア水を入れてpHを10.6に調整した。次いで反応器の内容物を70℃まで加熱しながら吸引すると同時にTFE単量体でパージして反応器内の酸素を除いた。その後、内容物を攪拌した。反応器中に0.18gのHFPを加えた後、0.73MPaGの圧力となるまでTFE単量体を加えた。20gの脱イオン水に溶解した2.75mgの過硫酸アンモニウム（APS）開始剤を反応器に注入し、反応器を0.83MPaGの圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。TFE単量体を反応器に加えて圧力を保ち、約60gのTFE単量体が反応し終わるまで重合を続けた。その後に、反応器内の圧力が常圧になるまで排気し、内容物を反応器から取り出して冷却した。上澄みのパラフィンワックスをPTFE水性分散液から取り除いた。

[0671] 得られたPTFE水性分散液の固形分濃度は9.7質量%であり、平均一

次粒子径は184 nmであった。

[0672] 得られたPTFE水性分散液を高速攪拌条件下で凝固させた。凝固した湿潤粉末を150℃で18時間乾燥した。結果を表2に示す。

[0673] 実施例2

重合体K水溶液K-2の量を68.75 gに、脱イオン水の量を462.35 gに変更し、HFPの量を0.54 gに変更し、約140 gのTFE単量体が反応し終わるまで重合を続けた以外は実施例1と同様に重合を行った。得られたPTFE水性分散液の固形分濃度は20.3質量%であり、平均一次粒子径は201 nmであった。

[0674] 得られたPTFE水性分散液を脱イオン水で固形分濃度が約10質量%となるように希釈し、高速攪拌条件下で凝固させた。凝固した湿潤粉末を150℃で18時間乾燥した。結果を表2に示す。

[0675] 実施例3

内容量6 Lの攪拌機付きSUS製反応器に、3107 gの脱イオン水、104 gのパラフィンワックス、448 gの重合体K水溶液K-2、10.74 gの0.1質量%濃度のイソプロパノール水溶液と1.25 gの0.1質量%濃度のトライトン水溶液を入れた。次いでアンモニア水を入れてpHを9.0に調整し、反応器の内容物を70℃まで加熱しながら吸引すると同時にTFEでパージして反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。反応器中に7.68 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。

[0676] 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T

F E 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 T F E が約 5 4 0 g に達した時点で 2 0 g の脱イオン水に溶解した 1 4 . 3 m g のハイドロキノン反応器に注入し、引き続き反応を行った。反応で消費した T F E が約 1 2 5 0 g に達した時点で T F E 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 P T F E 水性分散液から取り除いた。

[0677] 得られた P T F E 水性分散液の固形分濃度は 2 7 . 5 質量%であり、平均一次粒子径は 1 7 0 n m であった。

[0678] 得られた P T F E 水性分散液を脱イオン水で固形分濃度が約 1 0 質量%となるように希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を 2 1 0 °C で 1 8 時間乾燥した。得られた P T F E 粉末の各種物性を測定した。結果を表 2 に示す。

[0679] また、得られた P T F E 水性分散液を脱イオン水で固形分濃度が約 1 0 質量%となるように希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を 2 4 0 °C で 1 8 時間乾燥した。得られた P T F E 粉末の各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

#### [0680] 調製例 2

容器にアンバーライト ( I R 1 2 0 B ( H ) - H G ) 3 0 0 m l を測り取り、水で着色が無くなるまで洗浄した後、1 M - H C l を 5 0 0 m l 加え、1 時間室温で攪拌した。コック付きカラムにアンバーライトを充填し、水を廃液の酸性度が中性になるまで流した。調製例 1 で得られた重合体 K 水溶液 K - 2 をコック付きカラムに投入し滴下を開始した。滴下終了後、水を滴下液が中性になるまで流し、1,1,2,2-tetrafluoro-2-((1,2,2-trifluorovinyl)oxy)ethane-1-sulfonic acid (単量体 L) の重合体 L を含む重合体 L 水溶液 L - 1 を得た。得られた水溶液の濃度は 1 . 5 質量%であった。

[0681] 重合体 L 水溶液 L - 1 を分析した。重合体 L の重量平均分子量 ( M w ) は  $1.0 \times 10^4$ 、数平均分子量 ( M n ) は  $0.8 \times 10^4$  であった。

[0682] 重合体L水溶液L-1中の単量体Lのダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体Lに対して、0.1質量%以下であった。重合体L水溶液L-1中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.5%以下であった。本水溶液をDLS分析したところ、粒子径を測定できなかった。

[0683] 実施例4

内容量6Lの攪拌機付きSUS製反応器に、3087gの脱イオン水、104gのパラフィンワックス、477gの重合体L水溶液L-1、3.58gの0.1質量%濃度のイソプロパノール水溶液を入れた。次いでアンモニア水を入れてpHを9.0に調整し、反応器の内容物を70℃まで加熱しながら吸引すると同時にTFEでパージして反応器内の酸素を除き、内容物を攪拌した。反応器中に5.8gのHFPを加えた後、0.73MPaGの圧力となるまでTFEを加えた。20gの脱イオン水に溶解した17.9mgの過硫酸アンモニウム（APS）開始剤を反応器に注入し、反応器を0.83MPaGの圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。反応器にTFEを加えて圧力を0.78MPaG一定となるように保った。反応で消費したTFEが約180gに達した時点でTFEの供給と攪拌を停止した。

[0684] 続いて反応器の圧力が0.02MPaGに達するまで反応器内のガスをゆっくりと放出した。その後、反応器の圧力が0.78MPaGになるまでTFE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540gに達した時点で20gの脱イオン水に溶解した14.3mgのヒドロキノン反応器に注入し、引き続き反応を行った。反応で消費したTFEが約1250g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。

[0685] 得られたPTFE水性分散液の固形分濃度は25.5質量%であり、平均一次粒子径は182nmであった。

[0686] 得られたP T F E水性分散液を脱イオン水で固形分濃度が約10質量%となるように希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を210℃で18時間乾燥した。得られたP T F E粉末の各種物性を測定した。結果を表2に示す。

[0687] また、得られたP T F E水性分散液を脱イオン水で固形分濃度が約10質量%となるように希釈し、高速攪拌条件下で凝固させ、凝固した湿潤粉末を240℃で18時間乾燥した。得られたP T F E粉末の各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0688] 調製例3

反応器に、6.8gのsodium 1,1,2,2-tetrafluoro-2-((1,2,2-trifluorovinyl)oxy)ethane-1-sulfonateで表される単量体K、34gの水、単量体Kの量に対して1.5モル%に相当する量の過硫酸アンモニウム（APS）を加え、N<sub>2</sub>置換及び脱気後、V d Fを3.2g導入し、密閉下にて60℃で2時間攪拌し、単量体KとV d Fの共重合体である重合体Mを含む重合体M水溶液M-1を得た。反応器内圧は加温後0.30MPaGまで上昇し、反応に伴い0.19MPaGまで低下した。

[0689] 得られた重合体Mを含む重合体M水溶液M-1を透析膜（分画分子量3500Da、セルロース製）に、室温で接触させ濾過を実施し、フルオロオリマーの水溶液を得た。透析膜精製を実施することにより重合体M水溶液M-2を得た。得られた水溶液の濃度は2.65質量%であった。

[0690] 透析を実施することにより得られた重合体M水溶液M-2をNMRで分析してポリマー組成を調べたところ、ポリマーに含まれる単量体Kに基づく重合単位とV d Fに基づく重合単位とのモル比は1.0/1.0であった。また、重合体Mにおける $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ に基づく重合単位とV d Fに基づく重合単位との交互率は、76%以上であった。

[0691] 得られた重合体Mの重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は $15.3 \times 10^4$ 、数平均分子量（M<sub>n</sub>）は $7.2 \times 10^4$ であった。透析を実施することにより得られた水溶液中の単量体Kのダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体Mに対し

て、0.1質量%以下であった。また、単量体Kに基づく重合単位とVdFに基づく重合単位のダイマーおよびトリマーの含有量は、重合体Mに対して、0.1質量%以下であった。透析を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0692] 実施例5

内容量1Lの攪拌機付きガラス製反応器に、490gの脱イオン水、30gのパラフィンワックス及び41.5gの重合体M水溶液M-2を入れた。更に、アンモニア水を加えてpHを9.4に調整した。次いで反応器の内容物を70℃まで加熱しながら吸引すると同時にTFE単量体でパージして反応器内の酸素を除いた。その後、内容物を攪拌した。反応器中に1.26gのHFPを加えた後、TFE単量体を0.73MPaGの圧力となるまで加えた。20gの脱イオン水に溶解した2.75mgの過硫酸アンモニウム（APS）開始剤を反応器に注入し、反応器を0.83MPaGの圧力にした。開始剤の注入後に圧力の低下が起こり重合の開始が観測された。TFE単量体を反応器に加えて圧力を0.78MPaG一定となるように保った。反応で消費したTFE単量体が約30gに達した時点でTFE単量体の供給と攪拌を停止した。続いて反応器の圧力が0.02MPaGに達するまで反応器内のガスをゆっくりと放出した。その後、反応器の圧力が0.78MPaGになるまでTFE単量体を供給し、再び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単量体が約150gに達した時点でTFE単量体の供給を止め、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水性分散液の固形分濃度は21.7質量%であり、平均一次粒子径は204nmであった。

[0693] 得られたPTFE水性分散液を脱イオン水で固形分濃度が約10質量%となるように希釈し、高速攪拌条件下で凝固させた。凝固した湿潤粉末を210℃で18時間乾燥した。結果を表2に示す。

[0694] [表2]

表2

|          |          | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  |
|----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 変性モノマー種類 |          | HFP   | HFP   | HFP   | HFP   | HFP   |
| 変性量      | 質量%/PTFE | 0.084 | 0.212 | 0.316 | 0.294 | 0.287 |
| 固形分濃度    | 質量%      | 9.7   | 20.3  | 27.5  | 25.5  | 21.7  |
| 平均一次粒子径  | nm       | 184   | 201   | 170   | 182   | 204   |
| 標準比重     | —        | 2.189 | 2.163 | 2.169 | 2.165 | 2.165 |
| アスペクト比   | —        | 1.69  | 1.35  | 1.28  | 1.32  | 1.29  |
| ピーク温度    | °C       | 344   | 345   | 344   | 344   | 344   |
| 重合体Kの含有量 | 質量%      | 0.93  | 0.79  | 0.53  |       |       |
| 重合体Lの含有量 | 質量%      |       |       |       | 0.58  |       |
| 重合体Mの含有量 | 質量%      |       |       |       |       | 0.72  |

[0695]

[表3]

表3

|        |     | 実施例3 | 実施例4 |
|--------|-----|------|------|
| 押出圧力   | MPa | 17.4 | 17.5 |
| 破断強度A  | N   | 16.2 | 21.3 |
| 応力緩和時間 | sec | 192  | 231  |
| 延伸体の外観 | —   | 均一   | 均一   |

[0696] 次にパーフルオロエラストマーの製造方法および組成物について実施例をあげて説明する。

[0697] これらの実施例の各数値は、特記しない限り、上記した方法により測定した。上記した方法以外で測定される数値は、以下の方法により測定した。

[0698] ＜パーフルオロエラストマーを含む水性分散液の固形分濃度＞

パーフルオロエラストマーを含む水性分散液 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。

[0699] ＜ポリマー付着率＞

重合終了後に重合槽に付着したポリマー付着物の質量の、重合終了後のポリマー（パーフルオロエラストマー）の総量に対する比率（重合槽への付着率）を次の式により求めた。

ポリマー付着率（質量％）＝ポリマー付着物の質量／得られたポリマー（ポリマー付着物込み）の質量×100

得られたポリマーの質量＝水性分散液の質量×水性分散液の固形分濃度（質量％）／100＋ポリマー付着物の質量

ポリマー付着物には、重合終了後に水性分散液を重合槽から抜き出した後に、重合槽内壁や攪拌翼などの重合槽内部に付着しているポリマーと、凝集により水性分散液から遊離し、水性分散液中に分散せずに、浮遊または沈殿しているポリマーとが含まれる。ポリマー付着物の質量は、ポリマー付着物に含まれる水分を120℃で乾燥し除去した後の質量である。

[0700] ＜パーフルオロエラストマーの組成＞

$^{19}\text{F}$ -NMR（固体NMR）およびフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）により測定した。

[0701] ＜パーフルオロエラストマーのガラス転移温度＞

ガラス転移温度は、示差走査熱量計（メトラ・トレード社製、DSC822e）を用い、試料10mgを10℃/minで昇温することによりDSC曲線を得て、JIS K6240に規定される微分曲線のピークトップ温度をガラス転移温度とした。

[0702] ＜重合速度＞

下記式により算出した。

重合速度 = {水性分散液重量 × 固形分濃度 / 100} / {(重合に使用した純水量 + 重合に使用した重合体（1）の水溶液に含まれる水の量） × 重合時間}

式中の各量の単位は、下記の通りである。

水性分散液重量：g

固形分濃度：質量%

重合に使用した純水量：kg

重合に使用した重合体（1）の水溶液に含まれる水の量：kg

重合時間：時間

重合速度：g / (時間 × kg)

[0703] ＜平均粒子径＞

水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子の平均粒子径（キュムラント平均径）は、ELS Z-1000S（大塚電子社製）を用い、動的光散乱法により測定を行い、キュムラント法により算出した。

[0704] ＜水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子数＞

下記式により算出した。

[0705]

[数1]

$$\text{ポリマー粒子の個数} = \left\{ \frac{\text{水性分散液の固形分濃度(質量\%)}}{100 - (\text{水性分散液の固形分濃度(質量\%)})} \right\} \\ / \left\{ \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left( \frac{\text{平均粒子径(nm)}}{2} \times 10^{-9} \right)^3 \times \text{比重} \times 10^6 \right\}$$

[0706] 式中、平均粒子径は、上記した方法で算出したキュムラント平均径であり、ポリマー粒子の個数（パーフルオロエラストマー粒子数）は水 1 c c あたりの個数であり、比重として、パーフルオロエラストマーの比重の実測値を用いた。

[0707] 実施例 6

着火源をもたない内容積 0.5 リットルのステンレススチール製オートクレープ（SUS316 製、フルゾーンタイプの攪拌翼と邪魔板 1 枚が付属）に、脱イオン水 63.8 g、130.0 g の重合体 L 水溶液 L-1（固形分濃度：1.5 質量%）を入れた後、アンモニア水を入れて pH 5.9 に調整し、系内を窒素ガスで十分に置換した後、脱気し、1000 rpm で攪拌しながら、54℃ に昇温し、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）の混合ガス（TFE/PMVE = 24/76 モル%比）を、内圧が 0.83 MPa・G になるように仕込んだ。次いで、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ （CNVE）0.259 g を脱イオン水 0.8 g と共に窒素で圧入した後、過硫酸アンモニウム（APS）1.03 g を脱イオン水 2.5 g に溶解し、窒素で圧入して反応を開始した。

[0708] 重合の進行に伴い、槽内圧力が低下するので、圧力が 0.735 MPa・G となった時に、TFE 2 g および PMVE 2.2 g をオートクレープに導入し、昇圧した。反応の進行に伴い同様に TFE 及び PMVE を 60/40 モル%の比率で圧入し、0.735 MPa・G ～ 約 0.89 MPa・G の間で、昇圧、降圧を繰り返し、重合終了までに TFE を 28 g と PMVE を 30.8 g 圧入した。重合中に  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2$

CNを5回、TFEの総仕込み量が6、10、14、18、24gに達した時点で、0.259gずつ分割して脱イオン水0.8gと共に窒素で圧入した。

[0709] その後、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して、固形分濃度22.0質量%の水性分散液259gを得た。

[0710] 重合時間は10.1時間であった。槽内の付着ポリマーを採取し、加熱により水分を除去すると0.4gで、付着率は0.7質量%であった。

[0711] 得られた水性分散液100gに脱イオン水75gを加え、混合希釈した。この混合希釈液を35%塩酸水溶液750gに滴下した。滴下は、塩酸水溶液を攪拌しながら行なった。

塩酸水溶液中にパーフルオロエラストマーが凝析されるので、凝析されたパーフルオロエラストマーをろ別し、脱イオン水100gに移し、5分間攪拌しながら洗浄した。5分後、再びパーフルオロエラストマーをろ別し、脱イオン水100gに移し、5分間攪拌しながら洗浄した。この後、脱イオン水100gでの洗浄操作を繰り返し、水洗後の洗浄水のpHが6以上になった時点で、パーフルオロエラストマーをろ別した。ろ別されたパーフルオロエラストマーは、70℃で48時間、真空乾燥させた。得られたパーフルオロエラストマーは20.8gであった。

[0712] 得られたパーフルオロエラストマーを分析したところ、以下の結果が得られた。

パーフルオロエラストマーの組成：TFE/PMVE/CNVE=54.0/45.4/0.62モル%  
ガラス転移温度：-6.2℃  
金属含有量：2.2ppm

[0713] 重合速度は29.4g/(時間×kg)、水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子のキュムラント平均径は69.5nm、水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子数は $7.9 \times 10^{14}$ 個/ccであった。

[0714] 実施例7

着火源をもたない内容積0.5リットルのステンレススチール製オートクレーブ（SUS316製、フルゾーンタイプの攪拌翼と邪魔板1枚が付属）に、脱イオン水65.7g、130.0gの重合体L水溶液L-1（固形分濃度：1.5質量％）を入れた後、アンモニア水を入れてpH5.9に調整した。次いで、系内を窒素ガスで十分に置換した後、脱気し、1000rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）の混合ガス（TFE／PMVE＝25.6／74.4モル％比）を、内圧が0.83MPa・Gになるように仕込んだ後、過硫酸アンモニウム（APS）0.141gを脱イオン水1.5gに溶解し、窒素で圧入して反応を開始した。

[0715] 重合の進行に伴い、圧力が0.783MPa・Gまで降下した時点で、連鎖移動剤としてジヨウ素化合物  $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$  0.416gを脱イオン水1.5gと共に圧入した。次いで圧力が0.735MPa・Gとなった時に、TFE2gおよびPMVE1.8gをオートクレーブに導入し、昇圧した。反応の進行にともない同様にTFE及びPMVEを64.8／35.2モル％の比率で圧入し、0.735MPa・G～約0.89MPa・Gの間で、昇圧、降圧を繰り返した。反応開始後、12時間毎にAPS 0.0294gを脱イオン水1.5gと共に窒素で圧入して反応を継続した。重合終了までにTFEを44gとPMVEを39.6g圧入した。

[0716] その後、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して、固形分濃度23.7質量％の水性分散液299gを得た。

[0717] 重合時間は33.0時間であった。槽内の付着ポリマーを採取し、加熱により水分を除去すると0.47gで、付着率は0.7質量％であった。

[0718] 得られた水性分散液200gに脱イオン水150gを加え、混合希釈した。この混合希釈液を10％塩酸水溶液1300gに滴下した。滴下は、塩酸水溶液を攪拌しながら行なった。

[0719] 塩酸水溶液中にパーフルオロエラストマーが凝析されるので、凝析されたパーフルオロエラストマーをろ別し、脱イオン水1000gに移し、5分間

攪拌しながら洗浄した。5分後、再びパーフルオロエラストマーをろ別し、脱イオン水100gに移し、5分間攪拌しながら洗浄した。この後、脱イオン水100gでの洗浄操作を繰り返し、水洗後の洗浄水のpHが6以上になった時点で、パーフルオロエラストマーをろ別した。ろ別されたパーフルオロエラストマーは、70℃で48時間、真空乾燥させた。得られたパーフルオロエラストマーは51.2gであった。

[0720] 得られたパーフルオロエラストマーを分析したところ、以下の結果が得られた。

パーフルオロエラストマーの組成：TFE/PMVE=61.3/38.7  
モル%

ヨウ素含有量：0.18質量%

ガラス転移温度：-6.7℃

[0721] 重合速度は9.3g/(時間×kg)、水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子のキュムラント平均径は129.7nm、水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子数は $1.3 \times 10^{14}$ 個/ccであった。

[0722] 実施例8

着火源をもたない内容積6リットルのステンレススチール製オートクレーブ(SUS316製、攪拌翼と邪魔板1枚が付属)に、脱イオン水831.8g、1756.1gの重合体L水溶液L-1(固形分濃度：1.5質量%)を入れた後、アンモニア水を入れてpH5.9に調整した。次いで、系内を窒素ガスで十分に置換した後、脱気し、400rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン(TFE)とパーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)の混合ガス(TFE/PMVE=25.6/74.4モル%比)を、内圧が0.83MPa・Gになるように仕込んだ後、過硫酸アンモニウム(APS)4.257gを脱イオン水5.0gに溶解し、窒素で圧入して反応を開始した。

[0723] 重合の進行に伴い、圧力が0.735MPa・Gとなった時に、TFE14gおよびPMVE12gをオートクレーブに導入して昇圧し、連鎖移動剤

としてジヨウ素化合物  $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$  5.11 g を脱イオン水 5.0 g と共に圧入した。反応の進行にともない同様に TFE 及び PMVE を 65.9/34.1 モル%の比率で圧入し、0.735 MPa・G～約 0.87 MPa・G の間で、昇圧、降圧を繰り返した。反応開始後、12 時間毎に APS 0.798 g を脱イオン水 3.0 g と共に窒素で圧入して反応を続けた。重合終了までに TFE を 616 g と PMVE を 528 g 圧入した。重合中に 1,1,2,2-tetrafluoro-3-iodo-1-((1,2,2-trifluorovinyl)oxy)propane を 4 回、TFE の総仕込み量が 308、364、434、490 g に達した時点で、2.08 g ずつ分割して脱イオン水 1.5 g と共に窒素で圧入した。

[0724] その後、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して、固形分濃度 29.8 質量%の水性分散液 3776.4 g を得た。

[0725] 重合時間は 30.0 時間であった。槽内の付着ポリマーを採取し、加熱により水分を除去すると 0.1 g で、付着率は 0.01 質量%であった。

[0726] 得られた水性分散液 200 g に脱イオン水 150 g を加え、混合希釈した。この混合希釈液を 10%塩酸水溶液 1300 g に滴下した。滴下は、塩酸水溶液を攪拌しながら行なった。

[0727] 塩酸水溶液中にパーフルオロエラストマーが凝析されるので、凝析されたパーフルオロエラストマーをろ別し、脱イオン水 200 g に移し、5 分間攪拌しながら洗浄した。5 分後、再びパーフルオロエラストマーをろ別し、脱イオン水 100 g に移し、5 分間攪拌しながら洗浄した。この後、脱イオン水 100 g での洗浄操作を繰り返し、水洗後の洗浄水の pH が 6 以上になった時点で、パーフルオロエラストマーをろ別した。ろ別されたパーフルオロエラストマーは、70℃で 48 時間、真空乾燥させた。得られたパーフルオロエラストマーは 56.4 g であった。

[0728] 得られたパーフルオロエラストマーを分析したところ、以下の結果が得られた。

パーフルオロエラストマーの組成：TFE/PMVE = 64.1/35.9 モル%

ヨウ素含有量：0.43質量%

ムーニー粘度：ML 1 + 10 (100℃) = 57.5

ガラス転移温度：-3.1℃

[0729] 重合速度は14.7 g / (時間 × kg)、水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子のキュムラント平均径は116.2 nm、水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子数は $2.5 \times 10^{14}$ 個/ccであった。

#### [0730] 実施例9

着火源をもたない内容積0.5リットルのステンレススチール製オートクレーブ (SUS316製、フルゾーンタイプの攪拌翼と邪魔板1枚が付属) に、脱イオン水118.8 g、78.0 gの重合体M水溶液M-2 (固形分濃度：2.65質量%)を入れた後、系内を窒素ガスで十分に置換した後、脱気し、1000 rpmで攪拌しながら、54℃に昇温し、テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) の混合ガス (TFE / PMVE = 24 / 76モル%比) を、内圧が0.83 MPa・Gになるように仕込んだ。次いで、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$  (CNVE) 0.259 gを脱イオン水0.8 gと共に窒素で圧入した後、過硫酸アンモニウム (APS) 1.03 gを脱イオン水2.5 gに溶解し、窒素で圧入して反応を開始した。

[0731] 重合の進行に伴い、槽内圧力が低下するので、圧力が0.735 MPa・Gとなった時に、TFE 2 gおよびPMVE 2.2 gをオートクレーブに導入し、昇圧した。反応の進行に伴い同様にTFE及びPMVEを60 / 40モル%の比率で圧入し、0.735 MPa・G～約0.89 MPa・Gの間で、昇圧、降圧を繰り返し、重合終了までにTFEを28 gとPMVEを30.8 g圧入した。重合中に $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ を5回、TFEの総仕込み量が6、10、14、18、24 gに達した時点で、0.259 gずつ分割して脱イオン水0.8 gと共に窒素で圧入した。

[0732] その後、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して、固形分濃

度 20.8 質量%の水性分散液 252 g を得た。

[0733] 重合時間は 5.3 時間であった。槽内の付着ポリマーを採取し、加熱により水分を除去すると 4.0 g で、付着率は 7.7 質量%であった。

[0734] 得られた水性分散液 100 g に脱イオン水 75 g を加え、混合希釈した。この混合希釈液を 10%塩酸水溶液 700 g に滴下した。滴下は、塩酸水溶液を攪拌しながら行なった。

[0735] 塩酸水溶液中にパーフルオロエラストマーが凝析されるので、凝析されたパーフルオロエラストマーをろ別し、脱イオン水 100 g に移し、5 分間攪拌しながら洗浄した。5 分後、再びパーフルオロエラストマーをろ別し、脱イオン水 100 g に移し、5 分間攪拌しながら洗浄した。この後、脱イオン水 100 g での洗浄操作を繰り返し、水洗後の洗浄水の pH が 6 以上になった時点で、パーフルオロエラストマーをろ別した。ろ別されたパーフルオロエラストマーは、70℃で 48 時間、真空乾燥させた。得られたパーフルオロエラストマーは 19.1 g であった。

[0736] 得られたパーフルオロエラストマーを分析したところ、以下の結果が得られた。

パーフルオロエラストマーの組成：TFE/PMVE/CNVE = 57.1 / 42.5 / 0.38 モル%

ガラス転移温度：-5.4℃

[0737] 重合速度は 50.3 g / (時間 × kg)、水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子のキュムラント平均径は 42.0 nm、水性分散液中のパーフルオロエラストマー粒子数は  $3.4 \times 10^{14}$  個 / cc であった。

## 請求の範囲

[請求項1] 重合体（１）の存在下に、水性媒体中でパーフルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを得るフルオロポリマーの製造方法であって、

前記フルオロポリマー中の前記パーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が、前記フルオロポリマーの全重合単位に対して、９０モル％以上であり、

重合体（１）が、一般式（１）で表される単量体（１）の重合体であり、

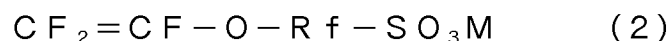
重合体（１）中の単量体（１）に基づく重合単位（１）が、重合体（１）の全重合単位に対して、５０質量％以上であり、

重合体（１）中の単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）に対して、１．０質量％以下である製造方法。



（式中、Rは、単結合または連結基；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り；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；mは１以上の整数である。）

[請求項2] 単量体（１）が、一般式（２）で表される単量体（２）である請求項１に記載の製造方法。



（式中、RfおよびMは、上記のとおりである。）

[請求項3] 前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである請求項１または２に記載の製造方法。

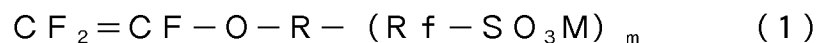
[請求項4] 前記フルオロポリマーが、パーフルオロエラストマーである請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項5] 重合体（１）の存在下に、水性媒体中でテトラフルオロエチレンを重合することにより、ポリテトラフルオロエチレンを得るポリテトラフルオロエチレンの製造方法であって、

前記ポリテトラフルオロエチレンが、高分子量ポリテトラフルオロエチレンであり、

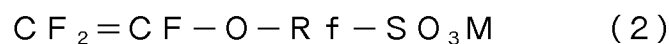
重合体（１）が、一般式（１）で表される単量体（１）の重合体であり、

重合体（１）中の単量体（１）のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体（１）に対して、１．０質量％以下である製造方法。



（式中、Rは、単結合または連結基；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り；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；mは１以上の整数である。）

[請求項6] 単量体（１）が、一般式（２）で表される単量体（２）である請求項５に記載の製造方法。



（式中、RfおよびMは、上記のとおりである。）

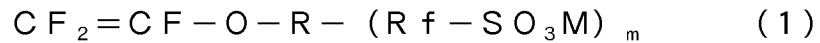
[請求項7] 重合体（１）およびフルオロポリマーを含有する組成物であって、前記フルオロポリマーがパーフルオロモノマーに基づく重合単位を含有しており、前記フルオロポリマー中の前記パーフルオロモノマーに基づく重合単位の含有量が、前記フルオロポリマーの全重合単位に対して、９０モル％以上であり、

重合体（１）が、一般式（１）で表される単量体（１）の重合体であり、

重合体（１）中の単量体（１）に基づく重合単位（１）が、重合体

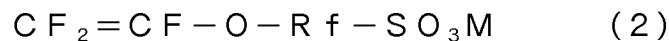
(1) の全重合単位に対して、50質量%以上であり、

重合体(1)中の単量体(1)のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体(1)に対して、1.0質量%以下である組成物。



(式中、Rは、単結合または連結基；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り；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；mは1以上の整数である。)

[請求項8] 単量体(1)が、一般式(2)で表される単量体(2)である請求項7に記載の組成物。



(式中、RfおよびMは、上記のとおりである。)

[請求項9] 重合体(1)が、単量体(1)および一般式 $\text{CFR}^{11}=\text{CR}^{11}_2$ (式中、 $\text{R}^{11}$ 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)で表される単量体の共重合体である請求項7または8に記載の組成物。

[請求項10] 単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、重合体(1)を構成する全重合単位に対して、50～94質量%であり、一般式 $\text{CFR}^{11}=\text{CR}^{11}_2$ (式中、 $\text{R}^{11}$ 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)で表される単量体に基づく重合単位(M)の含有量が、重合体(1)を構成する全重合単位に対して、6～50質量%である請求項9に記載のフルオロポリマー。

[請求項11] 重合単位(1)と重合単位(M)と交互率が、40%以上である請求項10に記載のフルオロポリマー。

[請求項12] 前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである請求項7～11のいずれかに記載の組成物。

[請求項13] 前記フルオロポリマーが、パーフルオロエラストマーである請求項7～11のいずれかに記載の組成物。

[請求項14] 金属含有量が、10質量ppm以下である請求項12または13に記載の組成物。

[請求項15] 重合体(1)およびポリテトラフルオロエチレンを含有する組成物であって、

前記ポリテトラフルオロエチレンが、高分子量ポリテトラフルオロエチレンであり、

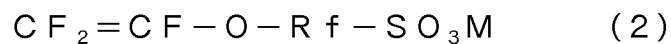
重合体(1)が、一般式(1)で表される単量体(1)の重合体であり、

重合体(1)中の単量体(1)のダイマーおよびトリマーの含有量が、重合体(1)に対して、1.0質量%以下である組成物。



(式中、Rは、単結合または連結基；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り；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；mは1以上の整数である。)

[請求項16] 単量体(1)が、一般式(2)で表される単量体(2)である請求項15に記載の組成物。



(式中、RfおよびMは、上記のとおりである。)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/020583

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08F 261/06**(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C08F 16/30**(2006.01)i; **C08L 27/12**(2006.01)i; **C08L 29/10**(2006.01)i  
 FI: C08F261/06; C08F2/44 C; C08F16/30; C08L27/12; C08L29/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F261/06; C08F2/44; C08F16/30; C08L27/12; C08L29/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2020/105651 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28)<br>claims, paragraphs [0166]-[0170], [0220]-[0224], [0257]-[0259], [0451]        | 1-16                  |
| X         | WO 2020/218620 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 29 October 2020 (2020-10-29)<br>claims, paragraphs [0050], [0096]-[0099], [0142]-[0146], [0290]           | 7-16                  |
| A         |                                                                                                                                                       | 1-6                   |
| P, X      | WO 2021/100834 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 27 May 2021 (2021-05-27)<br>claims, paragraphs [0099]-[0102], [0144]-[0156], [0172]-[0176], [0253]-[0261] | 1-16                  |
| A         | WO 2019/168183 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 September 2019 (2019-09-06)                                                                            | 1-16                  |
| A         | JP 2008-545873 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 18 December 2008 (2008-12-18)                                                                         | 1-16                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**07 July 2022**

Date of mailing of the international search report

**19 July 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2022/020583**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                          |              |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|----|--------------------------------------|
| WO                                        | 2020/105651 | A1 | 28 May 2020                          | EP                                               | 3885372      | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | claims, paragraphs [0222]-[0232], [0322], [0584] |              |    |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN                                               | 113039213    | A  |                                      |
| WO                                        | 2020/218620 | A1 | 29 October 2020                      | CN                                               | 113728014    | A  |                                      |
| WO                                        | 2021/100834 | A1 | 27 May 2021                          | (Family: none)                                   |              |    |                                      |
| WO                                        | 2019/168183 | A1 | 06 September 2019                    | US                                               | 2020/0392266 | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | EP                                               | 3760649      | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN                                               | 111836835    | A  |                                      |
| JP                                        | 2008-545873 | A  | 18 December 2008                     | US                                               | 2007/0004848 | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | WO                                               | 2006/135825  | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CA                                               | 2609834      | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN                                               | 101193923    | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | RU                                               | 2007143627   | A  |                                      |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08F 261/06(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 16/30(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i;<br>C08L 29/10(2006.01)i<br>FI: C08F261/06; C08F2/44 C; C08F16/30; C08L27/12; C08L29/10                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                           |                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 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））<br>C08F261/06; C08F2/44; C08F16/30; C08L27/12; C08L29/10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                           |                                                                       |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2022年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2022年<br>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<br>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<br>請求項の番号                                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | WO 2020/105651 A1（ダイキン工業株式会社）28.05.2020（2020-05-28）<br>請求の範囲，段落0166-0170, 0220-0224, 0257-0259, 0451      | 1-16                                                                  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | WO 2020/218620 A1（ダイキン工業株式会社）29.10.2020（2020-10-29）<br>請求の範囲，段落0050, 0096-0099, 0142-0146, 0290           | 7-16                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                           | 1-6                                                                   |
| P, X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2021/100834 A1（ダイキン工業株式会社）27.05.2021（2021-05-27）<br>請求の範囲，段落0099-0102, 0144-0156, 0172-0176, 0253-0261 | 1-16                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | WO 2019/168183 A1（ダイキン工業株式会社）06.09.2019（2019-09-06）                                                       | 1-16                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2008-545873 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）<br>18.12.2008（2008-12-18）                                    | 1-16                                                                  |
| <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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                           |                                                                       |
| 国際調査を完了した日<br>07.07.2022                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                           | 国際調査報告の発送日<br>19.07.2022                                              |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>内田 靖恵 4J 9553<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/020583

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                          |              |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|--------------------------------------|--------------|----|-----|
| WO   | 2020/105651 | A1 | 28.05.2020 | EP                                   | 3885372      | A1 |     |
|      |             |    |            | 特許請求の範囲, 段落<br>0222-0232, 0322, 0584 |              |    |     |
|      |             |    |            | CN                                   | 113039213    | A  |     |
| WO   | 2020/218620 | A1 | 29.10.2020 | CN                                   | 113728014    | A  |     |
| WO   | 2021/100834 | A1 | 27.05.2021 | (ファミリーなし)                            |              |    |     |
| WO   | 2019/168183 | A1 | 06.09.2019 | US                                   | 2020/0392266 | A1 |     |
|      |             |    |            | EP                                   | 3760649      | A1 |     |
|      |             |    |            | CN                                   | 111836835    | A  |     |
| JP   | 2008-545873 | A  | 18.12.2008 | US                                   | 2007/0004848 | A1 |     |
|      |             |    |            | WO                                   | 2006/135825  | A1 |     |
|      |             |    |            | CA                                   | 2609834      | A1 |     |
|      |             |    |            | CN                                   | 101193923    | A  |     |
|      |             |    |            | RU                                   | 2007143627   | A  |     |