

(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
2025年1月23日(23.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/018379 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/16 (2006.01) C08F 214/26 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 216/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/025755
- (22) 国際出願日: 2024年7月18日(18.07.2024)
- (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 2023-117444 2023年7月19日(19.07.2023) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲ 柳 ▼ 谷 碧 (YANAGIYA Aoi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 柴崎浩輔 (SHIBASAKI Kosuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 服部 裕紀子 (HATTORI Yukiko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番13号内神田中央ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUOROELASTOMER, AQUEOUS DISPERSION, AND SOLID COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマーの製造方法、水性分散液、固体組成物

(57) Abstract: A method for producing a fluoroelastomer is provided by which a fluoropolymer having excellent dispersion stability in water can be efficiently produced using an aqueous medium having a reduced environmental burden and without essentially requiring an emulsifier. The method for producing a fluoroelastomer comprises polymerizing monomers including TFE and PAVE in an aqueous dispersion that contains substantially no water-soluble emulsifier and comprises an aqueous medium and a first fluoropolymer, which includes TFE units and PAVE units, thereby producing a second fluoropolymer. In the first fluoropolymer, the proportion of the PAVE units to the sum of the TFE units and the PAVE units is 20-95 mol%. In the second fluoropolymer, the proportion of PAVE units to the sum of TFE units and the PAVE units is 20-95 mol%. Before initiation of the polymerization of the monomers, the content of the first fluoropolymer is 0.01-4.0 mass% with respect to the mass of the whole aqueous dispersion.

(57) 要約: 環境負荷の小さい水性媒体を用いながらも、乳化剤を必須とせずに水分散安定性に優れる含フッ素重合体を効率よく製造できる、含フッ素エラストマーの製造方法の提供。水溶性の乳化剤を実質的に含まず、TFE単位と、PAVE単位とを含む第1含フッ素重合体、及び、水性媒体を含む、水性分散液中において、TFEと、PAVEとを含む単量体を重合して、第2含フッ素重合体を製造する、含フッ素エラストマーの製造方法であって、第1含フッ素重合体におけるTFE単位及びPAVE単位の合計に対して、PAVE単位が20~95モル%であり、第2含フッ素重合体におけるTFE単位及びPAVE単位の合計に対して、PAVE単位が20~95モル%であり、単量体の重合を開始する前において、第1含フッ素重合体の含有量が水性分散液の全質量に対して0.01~4.0質量%である、含フッ素エラストマーの製造方法。

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

含フッ素エラストマーの製造方法、水性分散液、固体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素エラストマーの製造方法、水性分散液、及び、固体組成物に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素エラストマーは、耐熱性、耐薬品性、難燃性、耐候性等に優れているため種々の産業分野で用いられている。

含フッ素エラストマーの製造方法としては、乳化剤を使用し、水性媒体中で含フッ素モノマーを乳化重合する方法が挙げられる（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2022/052498号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1の含フッ素エラストマーの製造方法では、水性媒体を使用するので環境負荷は小さいが、必須成分である乳化剤が重合により得られた水性分散液に大量に残存する場合、用途によっては乳化剤の除去が必要になる。

また、得られる含フッ素エラストマーの水分散安定性に優れることも要求される。

[0005] 本発明は、環境負荷の小さい水性媒体を用いつつも、乳化剤を必須とせずに水分散安定性に優れる含フッ素エラストマーを効率よく製造できる、含フッ素エラストマーの製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、水性分散液及び固体組成物を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1]

水溶性の乳化剤を実質的に含まず、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含む第1含フッ素重合体、及び、水性媒体を含む、水性分散液中において、

テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）とを含む単量体を重合して、第2含フッ素重合体を製造する、含フッ素エラストマーの製造方法であって、

上記第1含フッ素重合体における、上記テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が20～95モル%であり、

上記第2含フッ素重合体における、上記テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が20～95モル%であり、

上記単量体の重合を開始する前において、上記第1含フッ素重合体の含有量が、上記水性分散液の全質量に対して0.01～4.0質量%である、含フッ素エラストマーの製造方法。

[2]

上記単量体が、テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）のみからなるか、又は、

テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含み、かつ、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子を1個以上有する単量体、並びに、ニトリル基を有する単量体からなる群から選択さ

れる少なくとも1種の単量体を含む、〔1〕に記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

〔3〕

上記単量体の使用量が、上記水性媒体の使用量100質量部に対して、1～80質量部である、〔1〕又は〔2〕に記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

〔4〕

重合開始剤の存在下で上記単量体を重合する、〔1〕～〔3〕に記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

〔5〕

水性媒体と、含フッ素重合体を含む粒子とを含む、水性分散液であって、上記粒子の平均粒子径が、1 μ m以下であり、

上記粒子が、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含み、

上記含フッ素重合体の末端及び側鎖の少なくとも1つに、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びニトリル基の少なくとも1つを有し、

乳化剤の含有量が、上記水性分散液の全質量に対して、100質量ppm以下である、水性分散液。

〔6〕

上記粒子が、単位としてテトラフルオロエチレンに基づく単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位のみからなるか、又は、

テトラフルオロエチレンに基づく単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含み、かつ、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体に基づく単位、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子を1個以上有する単量体に基づく単位、並びに、ニトリル基を有する単量体に基づく単位からなる群から選択される少なくとも1種の単位を含む、〔5〕に記載の水性分散液。

〔7〕

含フッ素重合体を含む固体組成物であって、
上記固体組成物が、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含み、
上記固体組成物が乳化剤を実質的に含まず、貯蔵弾性率 G' が $200 \sim 1200 \text{ kPa}$ である、固体組成物。

〔8〕

前記含フッ素重合体の末端及び側鎖の少なくとも1つに、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びニトリル基の少なくとも1つを有する、〔7〕に記載の固体組成物。

〔9〕

〔8〕に記載の固体組成物を架橋させてなる、架橋ゴム物品。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、環境負荷の小さい水性媒体を用いつつも、乳化剤を必須とせずに水分散安定性に優れる含フッ素エラストマーを効率よく製造できる、含フッ素エラストマーの製造方法を提供できる。

また、本発明は、水性分散液及び固体組成物を提供することも課題とする。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明における用語の意味は以下の通りである。

「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りがない限り、併用した

物質の合計の含有量を指す。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

「単位」とは、単量体が重合して直接形成された、上記単量体1分子に由来する原子団と、上記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。「単量体に基づく単位」は、以下、単に「単位」ともいう。

重合体を含む全単位に対する、それぞれの単位の含有量（質量%又はモル%）は、重合体を固体核磁気共鳴スペクトル（NMR）法により分析して求められるが、通常、各単量体の仕込み量から計算される各単位の含有量は、実際の各単位の含有量と略一致している。

「含フッ素エラストマー」とは、ASTM D6204に準じて測定される、100℃、50cpmにおける貯蔵弾性率G'が80以上を示す、融点を持たない弾性の含フッ素共重合体であり、フッ素樹脂とは区別される。

[0009] [含フッ素エラストマーの製造方法]

本発明の含フッ素エラストマーの製造方法（以下、「本製造方法」ともいう。）は、乳化剤を実質的に含まず、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含む第1含フッ素重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液（以下、「第1水性分散液」ともいう。）中において、

テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）とを含む単量体（以下、「特定単量体」ともいう。）を重合して、第2含フッ素重合体を製造する、含フッ素エラストマーの製造方法であって、

第1含フッ素重合体における、テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が20～95モル%であり、

第2含フッ素重合体における、テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して

、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が20～95モル％であり、

単量体の重合を開始する前において、第1含フッ素重合体の含有量が、水性分散液の全質量に対して0.01～4.0質量％である、含フッ素エラストマーの製造方法である。

[0010] 本製造方法によって乳化剤を必須にせずとも水分散安定性に優れる含フッ素エラストマーが効率よく製造された理由としては、各単位の比率が所定量の第1含フッ素重合体を所定量含む水性分散液を用いることで、第2含フッ素重合体の原料単量体を重合する際に、第1含フッ素重合体が第2含フッ素重合体の良好な重合場として機能したため、所望の効果が奏したと推測される。

本製造方法によれば、乳化剤を使用しない場合であっても、乳化剤を使用して製造される含フッ素エラストマーと同等又はそれ以上の物性値の含フッ素エラストマーが得られる。

[0011] <第1水性分散液>

本製造方法では、水溶性の乳化剤を実質的に含まず、かつ、第1含フッ素重合体及び水性媒体を含む第1水性分散液を用いる。

[0012] (乳化剤)

第1水性分散液は、水溶性の乳化剤を実質的に含まない。

水溶性の乳化剤を実質的に含まないとは、第1水性分散液中において、水溶性の乳化剤の含有量が、第1水性分散液の全質量に対して、10質量ppm以下であることを意味し、100質量ppb以下が好ましく、50質量ppb以下がより好ましい。また、実施例における測定方法の定量限界以下も好ましい。下限としては、1質量ppbが挙げられる。

水溶性の乳化剤の含有量は、液体クロマトグラフ質量分析計を用いて測定できる。具体的には、国際公開第2018/181904号の段落0721～0732に記載の測定方法が挙げられ、実施例で示す測定方法が好ましい。

[0013] 水溶性の乳化剤とは、25℃の水1000gに対する溶解度が100mg以上である乳化剤を意味する。

水溶性の乳化剤としては、炭化水素含有界面活性剤、含フッ素乳化剤、及び、高分子乳化剤のうち、水溶性のものが挙げられる。

後述する第1含フッ素重合体、及び、後述する第2含フッ素重合体は、いずれも水溶性の乳化剤には該当しない。

水溶性の乳化剤は、イオン性及び非イオン性のいずれであってもよい。

[0014] 炭化水素含有界面活性剤とは、炭化水素を含む界面活性剤である。より具体的には、炭素原子における1価の置換基の少なくとも幾つかが水素原子であり、フッ素原子及び塩素原子等のハロゲン原子による置換も可能である。炭化水素含有界面活性剤においては、炭素原子に置換する1価の置換基の75%以上が水素原子であることが好ましく、85%以上が水素原子であることがより好ましく、95%以上が水素原子であることが更に好ましい。

[0015] 炭化水素含有界面活性剤としては、炭化水素界面活性剤及びシロキサン界面活性剤が挙げられる。炭化水素界面活性剤とは、ケイ素原子を含まず、炭素原子に置換する1価の置換基の100%が水素原子であるので、塩素原子及びフッ素原子等のハロゲン原子を含まない界面活性剤を意味する。シロキサン界面活性剤とは、多数のシロキサン単位を含むシロキサン骨格を含む疎水性基を有する炭化水素含有界面活性剤を意味する。

[0016] 炭化水素界面活性剤としては、アニオン性炭化水素界面活性剤が挙げられる。

アニオン性炭化水素界面活性剤とは、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基、ホスホン酸基、及び、リン酸基等の負に帯電している親水性部分と、疎水性部分としてアルキル基等の炭化水素部分とを有する炭化水素界面活性剤を意味する。

アニオン性炭化水素界面活性剤の一例としては、Resolution Performance ProductsによってVersatic（登録商標）10として供給されている、高度に分岐しているC10三級カルボン酸

が挙げられる。アニオン性炭化水素界面活性剤の他の例としては、BASF によってAvanel（登録商標）Sシリーズとして供給されている直鎖アルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

[0017] アニオン性炭化水素界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウムも挙げられる。

[0018] アニオン性炭化水素界面活性剤の別の例としては、AkzoNobel Surface Chemistry LLC. から入手可能なスルホサクシネート界面活性剤Lankropol（登録商標）K8300が挙げられる。

[0019] 炭化水素界面活性剤としては、非イオン性炭化水素界面活性剤も挙げられる。

非イオン性炭化水素界面活性剤は、荷電基を有さないが、長鎖炭化水素であることが多い疎水性部分を有する。非イオン性炭化水素界面活性剤の親水性部分としては、エチレンオキシドの重合から得られるポリエチレンオキシド鎖等の水溶性官能基が挙げられる。非イオン性炭化水素界面活性剤としては、様々な種類のポリアルキレンオキシドブロック、例えば、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドを有するブロックコポリマーが挙げられる。

[0020] 非イオン性炭化水素界面活性剤としては、特表2016-537499号公報の段落[0043]～[0052]に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0021] シロキサン界面活性剤としては、米国特許第6,841,616号（Willieら）及び同第7,977,438号（Brothersら）に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0022] 含フッ素乳化剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤が挙げられる。

アニオン性含フッ素界面活性剤としては、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、及び、アニオン性部分の分子量が800以下のフッ素を含む界面活性剤が挙げられる。なお、上記「アニオン性部分」は、含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。

[0023] 高分子乳化剤としては、水溶性であり、親水性基を側鎖に有する重合体が

挙げられる。このような高分子乳化剤は、例えば、重合で反応可能な部位と親水性基とを有する化合物に基づく単位を含む重合体が挙げられる。また、最初から親水性基を有していなくても、親水性基となり得る基を有する化合物に基づく単位を含む重合体を加水分解等の後処理をした重合体も挙げられる。

[0024] 第1水性分散液は、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。第1水性分散液に含まれる第1含フッ素重合体の製造時に乳化剤を使用しない場合には、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される化合物の発生量を抑制できるので、これらの化合物の含有量の調整が容易になる。

[0025] $H - (CF_2)_{n_1} - COOM$ (S1)

$F - (CF_2)_{n_1} - COOM$ (S2)

$H - (CF_2)_{n_2} - SO_3M$ (S3)

$F - (CF_2)_{n_2} - SO_3M$ (S4)

式(S1)～式(S4)中、

n_1 は3～19の整数であり、

n_2 は4～20の整数であり、

Mは、それぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、 NH_4 である。

[0026] (第1含フッ素重合体)

第1含フッ素重合体は、テトラフルオロエチレン(以下、「TFE」ともいう。)に基づく単位と、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(以下、「PAVE」ともいう。)に基づく単位と、を含む。

第1含フッ素重合体は、特定単量体の重合時に、疎水部で特定単量体を吸着し、取り込むことにより、乳化剤を含まない場合であっても特定単量体を可溶化し、特定単量体を重合しやすいと推測される。また、第1含フッ素重合体は水性分散液中における、後述する粒子等の分散安定化に寄与すると推測される。

[0027] PAVEは、第1含フッ素重合体を製造する際の重合反応性に優れる点、

及び、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、式(1)で表される単体が好ましい。
$$CF_2=CF-O-R^{f1} \quad (1)$$

式(1)中、 R^{f1} は、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基を示す。 R^{f1} の炭素数は、重合反応性がより優れる点から、1~8が好ましく、1~6がより好ましく、1~5が更に好ましく、1~3が特に好ましい。

パーフルオロアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0028] PAVEの具体例としては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(以下、「PMVE」ともいう。)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(以下、「PEVE」ともいう。)、及び、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(以下、「PPVE」ともいう。)が挙げられ、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、PMVE、PPVEが好ましく、PMVEがより好ましい。

[0029] 第1含フッ素重合体中における、TFE単位及びPAVE単位の合計に対してPAVE単位の含有量は、20~95モル%であり、20~60モル%が好ましく、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、25~60モル%がより好ましく、25~55モル%が更に好ましい。

第1含フッ素重合体中における、TFE単位及びPAVE単位の合計含有量は、第1含フッ素重合体の全単位に対して、99.0~100.0モル%が好ましく、99.5~100.0モル%がより好ましく、99.9~100.0モル%が更に好ましい。

[0030] 第1含フッ素重合体は、TFE及びPAVE以外の他の単体に基づく単位を含んでいてもよく、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、他の単体に基づく単位を実質的に含まなくてもよい。

他の単体に基づく単位を実質的に含まないとは、他の単体に基づく単位の含有量が、第1含フッ素重合体の全単位に対して、0.01モル%以下であることを意味し、0モル%が好ましい。

[0031] 第2含フッ素重合体の重合に用いる単体の重合を開始する前において、第1含フッ素重合体の含有量は、第1水性分散液の全質量に対して、0.0

1～4. 0質量%であり、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、0.01～0.6質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

[0032] 本明細書において「第2含フッ素重合体の重合に用いる単量体の重合を開始する前」とは、重合開始時点の直前を意味する。ここで、「重合開始時点」とは、反応器内を重合温度以上にした後単量体及び重合開始剤を反応器内に共存させた時点、及び、単量体と重合開始剤を反応器内に共存させた後に反応器内を重合温度以上にした時点等が挙げられる。

なお、第2含フッ素重合体の重合に用いる単量体の重合を開始する前における第1水性分散液には、第2含フッ素重合体の重合に用いる単量体及び重合開始剤は含まれない。

[0033] 第1含フッ素重合体の含有量（固形分濃度）は、例えば、以下の方法で測定できる。

第1水性分散液中の第1含フッ素重合体の含有量（固形分濃度）は、第1水性分散液2.0gを170℃で20分間加熱した後、残渣の質量を秤量して、次の式によって求めて固形分濃度を算出する。

「固形分濃度（質量%）＝100×第1水性分散液の加熱残渣（g）／第1水性分散液の質量（2.0g）」

[0034] 第1含フッ素重合体の製造方法は、重合開始剤の存在下に、水性媒体中でTFE及びPAVEを含む単量体を重合する方法が好ましい。これにより、水性媒体中で粒子状に分散した第1含フッ素重合体を得られる。

このようにして得られた第1含フッ素重合体の粒子が分散した水性媒体を、そのまま上記第1水性分散液として用いてよく、あるいは、更に別の水性媒体を加えて、これを上記第1水性分散液として用いてもよい。また、溶媒置換して別の水性媒体に第1含フッ素重合体を分散させて、これを上記第1水性分散液として用いてもよい。

[0035] 第1含フッ素重合体の製造に用いる重合開始剤としては、水溶性重合開始剤が好ましく、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等

の過硫酸類、ジコハク酸過酸化物、又は、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等の有機系重合開始剤類がより好ましく、過硫酸類が更に好ましく、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

第1含フッ素重合体の製造に用いる水性媒体としては、水、及び、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。水溶性有機溶媒の具体例としては、*tert*-ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、及び、トリプロピレングリコールが挙げられる。

[0036] 第1含フッ素重合体の製造の際に、乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。

乳化剤（乳化剤の種類、及び、「実質的に含まない」の定義等）は、上述した通りである。

[0037] 第1含フッ素重合体を含む粒子を含む水性分散液から、重合開始剤及びその分解物を減らす又は失活させる精製処理を実施した後に、第2含フッ素重合体を得るための重合に用いることが好ましい。

精製処理では、第1含フッ素重合体を含む分散液に含まれ得る重合開始剤及びその分解物を除去することで、所望の物性値の第2フッ素重合体を得やすい。

精製方法としては、加熱処理、及び、イオン交換樹脂（好ましくはアニオン交換樹脂）を用いて除去する方法が挙げられる。

精製処理は、複数回実施してもよい。

[0038] （水性媒体）

本製造方法に用いる水性分散液は、水性媒体を含む。第1水性分散液に含まれる水性媒体は、上述した通り、第1含フッ素重合体の製造時に使用した重合溶媒であってもよい。第1水性分散液に含まれる水性媒体の具体例は、上述の第1含フッ素重合体の製造に用いる水性媒体の具体例と同様である。

第2含フッ素重合体の重合に用いる単量体の重合を開始する前において、

水性媒体の含有量は、第1水性分散液の全質量に対して、60～99.9質量%が好ましく、96～99.9質量%がより好ましく、98～99.9質量%が更に好ましい。

[0039] (他の成分)

第1水性分散液は、第1含フッ素重合体及び水性媒体以外の他の成分を含んでいてもよい。

第1水性分散液が含み得る他の成分の具体例としては、連鎖移動剤、還元剤、及び、pH調整剤が挙げられる。

連鎖移動剤の具体例としては、酢酸エチル、メタノール、エタノール、*t*-ブチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、*n*-ペンタン、シクロヘキサン、メタン、及び、プロパンが挙げられる。また、連鎖移動剤としては、後述する式(1)で表される化合物も挙げられる。

還元剤の具体例としては、亜硫酸又はその塩、亜硫酸水素又はその塩、チオ硫酸又はその塩、スルフィン酸又はその塩、有機酸、無機塩等が挙げられる。具体的には、Sodium Formaldehyde Sulfoxylate Dihydrate、2-hydroxy-2-sulfinate acetic acid disodiumが挙げられる。

pH調整剤の具体例としては、無機塩類やアンモニアが挙げられる。無機塩類の具体例としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム等のリン酸塩、炭酸水素ナトリウム、及び、炭酸ナトリウム等の炭酸塩が挙げられる。リン酸塩のより好ましい具体例としては、リン酸水素二ナトリウム2水和物、及び、リン酸水素二ナトリウム12水和物が挙げられる。

第1水性分散液が連鎖移動剤を含む場合、連鎖移動剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.1～5質量部が好ましい。また、連鎖移動剤の使用量は、後述の特定単量体の使用量100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.1～15質量部がより好ましく、0.1～10質量部が更に好ましい。

第1水性分散液が還元剤を含む場合、還元剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して0.01～3.0質量部が好ましい。

第1水性分散液がpH調整剤を含む場合、pH調整剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.01～3.0質量部が好ましい。

[0040] <特定単量体>

特定単量体は、TFEと、PAVEとを含む単量体である。

TFE及びPAVEの使用量は、特定単量体の使用量に対して、80～100モル%が好ましく、90～100モル%がより好ましく、95～100モル%が更に好ましい。

[0041] 特定単量体は、TFE及びPAVE以外の単量体（以下、「他の単量体」ともいう。）を含んでいてもよい。

他の単量体の具体例としては、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体（以下、「DV」ともいう。）、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子を1個以上有する単量体、ニトリル基を有する単量体（以下、「RCN」ともいう。）、及び、後述する化合物（6）に基づく単位（以下、「POAVE単位」ともいう。）が挙げられる。

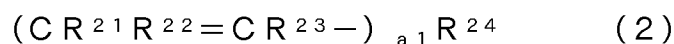
[0042] DVは、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体である。

重合性不飽和結合の具体例としては、炭素原子-炭素原子の二重結合（C=C）、及び、炭素原子-炭素原子の三重結合（C≡C）が挙げられる。

DVにおける重合性不飽和結合の数としては、重合反応性がより優れる点から、2～6個が好ましく、2又は3個がより好ましく、2個が更に好ましい。

DVは、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、更にフッ素原子を有するのが好ましい。

[0043] DVは、架橋ゴム物品の離型性がより優れる点から、式（2）で表される単量体であることが好ましい。



式（2）中、R²¹、R²²およびR²³はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、a1は2～6の整数を

示し、 R^{24} は、 a 1 価の炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロ炭化水素基、または該パーフルオロ炭化水素基の末端もしくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。複数の R^{21} 、複数の R^{22} および複数の R^{23} はそれぞれ、互いに同一であっても異なってもよく、互いに同一であるのが特に好ましい。

a 1 は 2 または 3 が好ましく、2 が特に好ましい。

DV の重合反応性がより優れる点から、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} がフッ素原子または水素原子であるのが好ましく、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} の全てがフッ素原子であるかまたはそれら全てが水素原子であるのがより好ましく、架橋ゴムの物品の離型性がより優れる点から、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} の全てがフッ素原子であるのが特に好ましい。

R^{24} は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましく、直鎖状が特に好ましい。 R^{24} の炭素数は、2 ~ 8 が好ましく、3 ~ 7 がより好ましく、3 ~ 6 がさらに好ましく、3 ~ 5 が特に好ましい。

R^{24} は、エーテル性酸素原子を有していても、有していなくてもよいが、架橋反応性やゴムの物性がより優れる点から、エーテル性酸素原子を有しているのが好ましい。

R^{24} におけるエーテル性酸素原子の数は 1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、1 または 2 が特に好ましい。 R^{24} におけるエーテル性酸素原子は、 R^{24} の末端に存在していることが好ましい。

[0044] 式 (2) で表される単量体のうち、好適な単量体の具体例としては、式 (3) で表される単量体および式 (4) で表される単量体が挙げられる。



式 (3) 中、 R^{31} は、2 価の炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロ炭化水素基、または該パーフルオロ炭化水素基の末端もしくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。



$2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、ブromotriフルオロエチレン、4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1 (BTFB)、臭化ビニル、1-ブromo-2,2-ジフルオロエチレン、パーフルオロアリルブロミド、4-ブromo-1,1,2-トリフルオロブテン-1、4-ブromo-1,1,3,3,4,4-ヘキサフルオロブテン、4-ブromo-3-クロロ-1,1,3,4,4-ペンタフルオロブテン、6-ブromo-5,5,6,6-テトラフルオロヘキセン、4-ブromoパーフルオロブテン-1、3,3-ジフルオロアリルブロミドが挙げられる。また、2-ブromoパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2\text{Br}-\text{R}_f-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (R_f は、パーフルオロアルキレン基である)等のフッ素化合物、例えば、 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{ROCF}=\text{CFBr}$ 、 $\text{ROCB r}=\text{CF}_2$ (ここで、Rは、低級アルキル基またはフルオロアルキル基である)等のフルオロビニルエーテル、具体的には、 $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ または $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$ が挙げられる。

ヨウ素原子を有する単量体の具体例としては、式： $\text{CHR}=\text{CH}-\text{Z}-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{I}$ (式中、複数のRはそれぞれ独立して-Hまたは- CH_3 であり；Zは、1個以上のエーテル酸素原子を場合によって含有する、直鎖もしくは分岐の $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ (パー)フルオロアルキレン基、または米国特許第5674959号明細書に開示されている (パー)フルオロポリオキシアルキレン基である)のヨウ素化オレフィンが挙げられる。また、米国特許第5717036号明細書に開示されている、式： $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ および $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ など (式中、 $n=1\sim 3$ である)の不飽和エーテルが挙げられる。また、米国特許第4694045号明細書に開示されている、ヨードエチレン、4-ヨード-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1 (ITFB)、3-クロロ-4-ヨード-3,4,4-トリフルオロブテン、2-ヨード-1,1,2,2-テトラフルオロ-1-(ビニルオキシ)エタン、2-ヨード-1-(パーフルオロビニルオキシ)-1,1,-2,2-テトラフルオロエチレン、1

, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヨード-1-(パーフルオロビニルオキシ)プロパン、2-ヨードエチルビニルエーテル、3, 3, 4, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-4-ヨードペンテン、及び、ヨードトリフルオロエチレンが挙げられる。また、ヨウ化アリル、2-ヨード-パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテルが挙げられる。

塩素原子を有する単量体の具体例としては上述のいずれかの単量体の臭素原子又はヨウ素原子を塩素原子に置き換えたものが挙げられる。クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、塩化ビニル、及び塩化ビニリデンが追加的な例である。

[0049] R_{CN} は、重合反応性の点から、重合性不飽和結合を有するのが好ましく、重合性不飽和結合を1個有するのが特に好ましい。重合性不飽和結合の具体例としては、炭素原子-炭素原子の二重結合 ($C=C$)、炭素原子-炭素原子の三重結合 ($C\equiv C$) が挙げられる。

[0050] R_{CN} は、離型性および耐熱性がより優れる点から、下式(5)で表される単量体であるのが好ましい。

[0051] $CR^{51}R^{52}=CR^{53}-R^{54}-CN$ (5)

式(5)中、 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはメチル基を示し、 R^{54} は、2価の炭素数1~10のパーフルオロ炭化水素基、または該パーフルオロ炭化水素基の末端もしくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。

R_{CN} の重合反応性が優れる点から、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} がフッ素原子または水素原子であるのが好ましく、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} の全てがフッ素原子であるかまたはそれら全てが水素原子であるのがより好ましく、架橋ゴム物品の離型性および耐熱性がより優れる点から、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} の全てがフッ素原子であるのが特に好ましい。

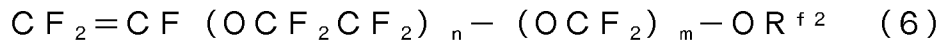
R^{54} は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。 R^{54} の炭素数は、2~8が好ましく、3~7がより好ましく、3~6がさらに好ましく、3~5が特に好ましい。

R⁵⁴は、エーテル性酸素原子を有していても、有していなくてもよいが、ゴム物性がより優れる点から、エーテル性酸素原子を有しているのが好ましい。

R⁵⁴におけるエーテル性酸素原子の数は1～3が好ましく、1または2が特に好ましい。

式(5)で表される単体の具体例としては、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN(以下、「8CNVE」ともいう。)、CF₂=CFO(CF₂)₅CN(以下、「MV5CN」ともいう。)、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF(CF₃)CN、CF₂=CFO(CF₂)₃CN、が挙げられ、離型性および耐熱性がより優れる点から、8CNVE、MV5CNが好ましい。

[0052] POAVE単位は、化合物(6)に基づく単位である。



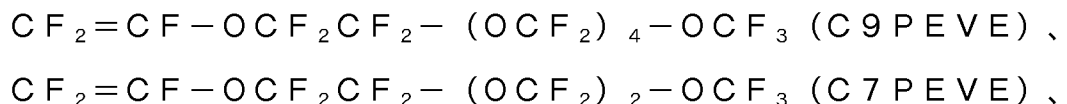
ただし、R^{f2}は、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基であり、nは、0～3の整数であり、mは、0～4の整数であり、n+mは、1～7の整数である。

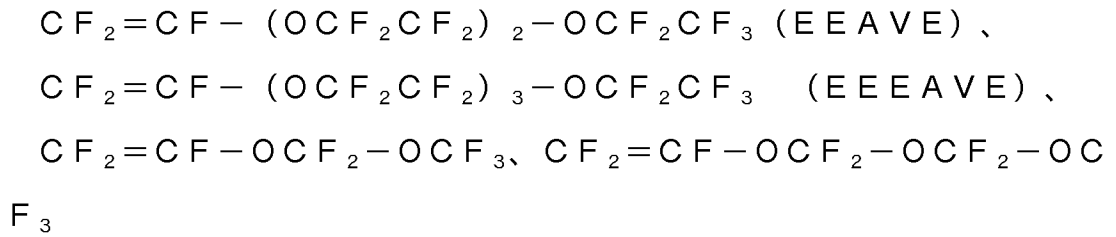
[0053] R^{f2}において、ペルフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。R^{f2}の炭素数は、1～3が好ましい。

nが0のとき、mは3又は4が好ましい。nが1のとき、mは2～4の整数が好ましい。nが2又は3のとき、mは0が好ましい。nは、1～3の整数が好ましい。

R^{f2}の炭素数、n及びmが上記範囲内の場合、含フッ素エラストマーを架橋ゴム物品としたときの低温特性が更に優れ、また、含フッ素エラストマーの生産性が向上する。

[0054] 化合物(6)の具体例としては、下記のもの挙げられる。なお、式の後のカッコ内の記載は、その化合物の略称である。





化合物(6)としては、含フッ素エラストマーを架橋ゴム物品としたときの低温特性がさらに優れ、また、含フッ素エラストマーの生産性が向上する点から、C9PEVE、C7PEVE、EEAVE、又はEEEEAVEが好ましい。

なお、これらの化合物は、対応するアルコールを原料として、国際公開第00/56694号に記載の方法によって製造できる。

[0055] 他の単量体の使用量は、特定単量体の使用量に対して、0～90モル%が好ましく、0～80モル%がより好ましく、0～70モル%が更に好ましい。

[0056] 特定単量体は、TFE及びPAVEのみからなるか、又は、TFE及びPAVEを含み、かつ、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子を1個以上有する単量体、及び、ニトリル基を有する単量体からなる群から選択される少なくとも1種の単量体を含むことが好ましい。

[0057] 特定単量体の使用量は、上記第1水性分散液に含まれる水性媒体の使用量100質量部に対して、1～80質量部が好ましく、1～70質量部がより好ましく、1～65質量部が更に好ましい。

[0058] <重合開始剤>

本製造方法において、特定単量体は、重合開始剤の存在下で重合されることが好ましい。

重合開始剤としては、油溶性ラジカル開始剤、水溶性ラジカル開始剤、又は、水溶性酸化還元系触媒が好ましい。

油溶性ラジカル開始剤の具体例としては、tert-ブチルパーオキシピバレート(以下、「PBPV」ともいう。)、ジイソプロピルペルオキシジ

カーボネート（以下、「IPP」ともいう。）等の油溶性有機過酸化物が挙げられる。

水溶性ラジカル開始剤の具体例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ジコハク酸過酸化物、ビスグルタル酸過酸化物、tert-ブチルヒドロペルオキシド（以下、「TBHP」ともいう。）等の水溶性有機過酸化物が挙げられる。

水溶性酸化還元系触媒としては、臭素酸又はその塩、塩素酸又はその塩、過硫酸又はその塩、過マンガン酸又はその塩、過酸化水素等の酸化剤と、亜硫酸又はその塩、亜硫酸水素又はその塩、チオ硫酸又はその塩、有機酸、無機塩等の還元剤と、の組み合わせが好ましい。過硫酸塩としては、過硫酸カリウム、又は、過硫酸アンモニウムが好ましい。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウムが好ましい。無機塩としては、硫酸アニオン、亜硫酸アニオン又は塩化物アニオンと、金属イオンとの組み合わせが挙げられる。金属イオンとしては、遷移金属が好ましく、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セリウム及び銀イオンが挙げられ、鉄イオンが好ましい。無機塩としては、硫酸鉄（II）が好ましい。

重合開始剤は、油溶性ラジカル開始剤、又は、水溶性ラジカル開始剤が好ましく、含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、油溶性ラジカル開始剤がより好ましく、油溶性有機過酸化物が更に好ましい。

重合開始剤は、2種以上を併用してもよい。

[0059] 重合開始剤の使用量は、特定単量体の使用量100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.01～3質量部がより好ましく、0.01～2質量部が更に好ましい。

[0060] <工程>

本製造方法では、上記第1水性分散液中において上記特定単量体を重合して、第2含フッ素重合体を製造する。

[0061] 本製造方法によって得られる第2含フッ素重合体は、上記特定単量体に基づく単位（以下、「特定単位」ともいう。）を含む。

[0062] 第2含フッ素重合体中における、TFE単位及びPAVE単位の合計に対してPAVE単位は、20～95モル%であり、20～60モル%が好ましく、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、25～60モル%がより好ましく、30～55モル%が更に好ましい。

第2含フッ素重合体中における、TFE単位及びPAVE単位の合計含有量は、第2含フッ素重合体の全単位に対して、80～100モル%が好ましく、90～100モル%がより好ましく、95～100モル%が更に好ましい。

[0063] 特定単量体は、常法により、反応系（つまり、重合反応容器）に投入される。例えば、重合圧力が所定の圧力となるように、特定単量体を連続的又は断続的に反応系に投入してもよい。また、特定単量体を水性媒体に溶解させて、得られた溶液を連続的又は断続的に反応系に投入してもよい。

重合開始剤を用いる場合、重合開始剤は反応系に一括して添加されてもよいし、分割して添加されてもよい。

[0064] 重合温度は、10～95℃が好ましく、15～90℃がより好ましい。

重合圧力は、0.5～4.0MPaGが好ましく、0.6～3.5MPaGがより好ましい。

重合時間は、バッチ処理の場合、90～1000分が好ましく、90～700分がより好ましい。

[0065] 特定単量体の重合は、乳化剤が実質的に存在しない下で実施することが好ましい。

乳化剤としては、上述した乳化剤が挙げられる。

乳化剤を実質的に存在しない下とは、乳化剤の含有量が、上記水性分散液に含まれる水性媒体の全質量に対して0.03質量ppm以下である環境を意味し、0.02質量ppm以下が好ましく、0質量ppmがより好ましい。

[0066] 本製造方法では、第2含フッ素重合体を含む粒子が生成する。具体的には、本製造方法によって、第2含フッ素重合体を含む粒子が上記水性媒体中に分

散した第2水性分散液が得られる。

第2含フッ素重合体を含む粒子は、第1含フッ素重合体を含んでいてもよく、第1含フッ素重合体を含んでいなくてもよい。

[0067] [第2水性分散液]

第2水性分散液は、本製造方法によって得られる水性分散液である。

具体的には、第2水性分散液は、水性媒体と、含フッ素重合体を含む粒子（以下、「特定粒子」ともいう。）とを含む、水性分散液であって、

粒子の平均粒子径が、1 μm 以下であり、

粒子が、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含み、

含フッ素重合体の末端及び側鎖の少なくとも1つに、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びニトリル基の少なくとも1つを有し、

乳化剤の合計含有量が、水性分散液の全質量に対して、100質量ppm以下である。

[0068] <特定粒子>

第2水性分散液は、上述の本製造方法によって容易に得られる。したがって、第2水性分散液に含まれる特定粒子は、上述の第2含フッ素重合体を含む粒子であることが好ましい。

特定粒子が第2含フッ素重合体を含む場合、特定粒子は、第1含フッ素重合体を含んでいてもよく、第1含フッ素重合体を含んでいなくてもよい。

第2水性分散液は、特定粒子の他に、上述の第1含フッ素重合体の粒子を更に含んでいてもよい。

[0069] 特定粒子は、TFE単位及びPAVE単位を含む。

TFE単位の詳細は、上述の第1含フッ素重合体に含まれるTFE単位と同様であり、好適態様も同様である。

PAVE単位の詳細は、上述の第1含フッ素重合体に含まれるPAVE単位と同様であり、好適態様も同様である。

また、含フッ素重合体の全単位に対するTFE単位及びPAVE単位の含

有量についても、上述の第2フッ素重合体中の各単位の含有量と同様であり、好適態様も同じである。

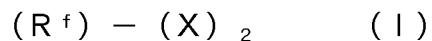
[0070] 本明細書において、特定粒子に含まれる含フッ素重合体が1種類のみである場合には、「含フッ素重合体の全単位」とはその1種の含フッ素重合体に含まれる全ての単位を意味する。また、特定粒子に含まれる含フッ素重合体が2種以上である場合には、「含フッ素重合体の全単位」とは、2種以上の含フッ素重合体に含まれる全ての単位を意味する。

[0071] 特定粒子は、特定単位以外の他の単量体に基づく単位を含んでいてもよい。例えば、第2含フッ素重合体における他の単量体が挙げられる。

[0072] 特定粒子が含む含フッ素重合体は、含フッ素重合体の末端及び側鎖の少なくとも1つに塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びニトリル基の少なくとも1つを有する。

特定粒子が含む含フッ素重合体の製造時に上述の他の単量体を用いることで、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びニトリル基を導入できる。

[0073] 特定粒子が含む含フッ素重合体がヨウ素原子を有する場合、上記含フッ素重合体が式(1)で表される化合物を用いて重合されることも好ましい。式(1)で表される化合物(ヨウ素原子を有する連鎖移動剤)を用いた場合、含フッ素重合体(高分子鎖)の末端にヨウ素原子を導入できる。



式(1)中、

R^f は、炭素数1~16のフルオロアルキレン基、又は、芳香環基であり、 X は、ヨウ素原子又は臭素原子であり、少なくとも1つはヨウ素原子である。

R^f のフルオロアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 R^f としては、パーフルオロアルキレン基が好ましい。

X としては、全てヨウ素原子が好ましい。

[0074] 式(1)で表される化合物としては、1, 2-ジヨードペルフルオロエタン、1, 3-ジヨードペルフルオロプロパン、1, 4-ジヨードペルフルオ

ロブタン（以下、「C4D1」ともいう。）、1, 5-ジヨードペフルオロペンタン、1, 6-ジヨードペフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードペフルオロクタン、1, 3-ジヨード-2-クロロペフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロペフルオロペンタン、1, 12-ジヨードペフルオロドデカン、1, 16-ジヨードペ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、ベンゼンの（2-ヨードエチル）置換体、1-ヨード-4-ブロモペフルオロブタン、1-ヨード-6-ブロモペフルオロヘキサン、1-ヨード-8-ブロモペフルオロクタン、1-ブロモ-2-ヨードペフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードペフルオロプロパン、2-ブロモ-3-ヨードペフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードペフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードペフルオロブテン-1、ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、及び、ジヨードモノブロモ置換体が挙げられる。

式（1）で表される化合物としては、C4D1が好ましい。

[0075] 特定粒子が含む含フッ素重合体がヨウ素原子を有する場合、ヨウ素原子の割合は、含フッ素重合体の全質量に対して、0.01~5.00質量%が好ましく、0.01~2.00質量%がより好ましく、0.01~1.00質量%が更に好ましい。

[0076] 特定粒子の含有量は、本水性分散液の全質量に対して、特定粒子の分散安定性の点で、1~50質量%が好ましく、1~40質量%がより好ましく、1~30質量%が更に好ましい。

[0077] 特定粒子の平均粒子径は、1 μm 以下であり、特定粒子の分散安定性の点から、500 nm以下が好ましく、400 nm以下がより好ましい。

特定粒子の平均粒子径は、凝集性の点から、50 nm以上が好ましく、70 nm以上がより好ましく、100 nm以上が更に好ましい。

特定粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径である。

[0078] <水性媒体>

本水性分散液に含まれる水性媒体の具体例は、上述の第1含フッ素重合体の製造に用いる水性媒体の具体例と同様である。

水性媒体の含有量は、本水性分散液の全質量に対して、特定粒子の分散安定性の点で、50～99質量%が好ましく、60～99質量%がより好ましく、70～99質量%が更に好ましい。

[0079] <乳化剤>

第2水性分散液中において、乳化剤の含有量が、第2水性分散液の全質量に対して、100質量ppm以下であり、75質量ppm以下が好ましく、50質量ppm以下がより好ましく、1質量ppm以下が更に好ましい。また、実施例における測定方法の定量限界以下も好ましい。下限としては、1質量ppbが挙げられる。

乳化剤の含有量は、上述の含フッ素エラストマーの製造方法における乳化剤の含有量の測定方法で測定できる。

なお、乳化剤の具体例は上述の通りである。また、第2水性分散液における乳化剤は、水溶性であっても、水溶性でなくてもよい。

[0080] <用途>

第2水性分散液は、上述したように、乳化剤を必須としないため、溶媒置換により例えばN-メチルピロリドン、アセトン等の有機溶媒の分散液とすることも容易である。

例えば、第2水性分散液を有機溶媒と混合し、蒸発又は無水硫酸ナトリウム等を用いて脱水することにより、有機溶媒の分散液とすることができる。

[0081] 第2水性分散液は、乳化剤を含まなくても含フッ素重合体が安定して分散する。そのため、コーティング用途、バインダー等に好適に使用できる。

[0082] また、第2水性分散液から特定粒子を凝集させることにより、特定粒子の固体を得ることができる。更に、凝集により得られた特定粒子の固体を、公知の方法により適宜成形することができる。成形方法としては、射出成形、押出成形、共押出成形、ブロー成形、圧縮成形、インフレーション成形、ト

ランスファー成形又はカレンダー成形等が挙げられる。

[0083] 凝集方法としては、凍結凝集、酸凝集、塩基凝集、機械凝集及び凝析剤を用いた凝集が挙げられるがこれに限られない。

凍結凝集の場合、凝集温度は $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ が好ましい。凝集時間は1時間以上が好ましく、2時間以上がより好ましい。

酸凝集の場合、酸を含む溶液を第2水性分散液に添加する方法が好ましい。添加する酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、シュウ酸、フッ化水素酸等が挙げられ、硝酸が好ましい。酸を含む溶液中の酸の濃度は $0.1\sim 50$ 質量%が好ましく、 $1\sim 30$ 質量%がより好ましく、 $1\sim 10$ 質量%が更に好ましい。

塩基凝集としては、塩基を含む溶液を第2水性分散液に添加する方法が好ましい。添加する塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム等が挙げられ、水酸化ナトリウムが好ましい。塩基を含む溶液中の塩基の濃度は $0.1\sim 50$ 質量%が好ましく、 $1\sim 30$ 質量%がより好ましく、 $1\sim 10$ 質量%が更に好ましい。

凝析剤による凝集としては、公知の凝析剤が使用できる。公知の凝析剤としては、アルミニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。具体的には、硫酸アルミニウム、一般式 $M'Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 〔式中、 M' はリチウム以外の一価カチオンである。〕で表されるミョウバン、硝酸カルシウム、硫酸マグネシウムが挙げられ、ミョウバンが好ましく、 M がカリウムであるカリミョウバンがより好ましい。

凝集方法としては、凝集が特に進みやすいことから塩基凝集が好ましい。

第2含フッ素重合体を含む第2水性分散液は、そのまま、または適宜濃度を調整して異なる含フッ素ポリマーを含む水性分散液との共凝集に用いることができる。共凝集は公知の方法で実施することができ、水性分散液を混合した混合液を凝析液中に滴下する方法、または水性分散液の混合液中に凝析液を滴下する方法などが採用できる。具体的な共凝集方法としては、凍結凝集、酸凝集、塩基凝集、機械凝集及び凝析剤を用いた凝集が挙げられるがこ

れに限られない。

異なる含フッ素ポリマーとしては、含フッ素エラストマーや含フッ素樹脂が挙げられる。含フッ素エラストマーとしては、ヘキサフルオロプロペン（以下、「HFP」ともいう。）及びフッ化ビニリデン（以下、「VdF」ともいう。）を用いた重合体であるHFP/VdF系エラストマー、TFE、HFP及びVdFを用いた重合体であるTFE/HFP/VdF系エラストマー、TFE及びプロピレンを用いた重合体であるTFE/プロピレン系エラストマー、TFE、HFP及びPAVEを用いた重合体であるTFE/HFP/PAVE系エラストマーが挙げられるが、これに限られるものではない。含フッ素樹脂としては、VdFや、TFEを含む重合体が挙げられる。TFEを含む重合体としては、TFE単独重合体や、TFEとTFE以外のオレフィンとの含フッ素共重合体があげられる。具体的にはTFE/エチレン系共重合体、TFE/HFP系共重合体、TFE/PAVE系共重合体があげられるが、これに限られるものではない。異なる含フッ素ポリマーの水性分散液中には、乳化剤が含まれていても、含まれていなくても良い。

共凝集して得られる組成物は必要に応じて洗浄、乾燥することにより成型用の基礎材料として使用でき、成型物に優れた耐熱性、機械的強度、耐摩耗性、透明性、成型加工性などを与えることができる。

[0084] [固体組成物]

本発明の固体組成物は、含フッ素重合体を含む固体組成物であって、
固体組成物が、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含み、
固体組成物が乳化剤を実質的に含まない。

固体組成物が乳化剤を実質的に含まないとは、本発明の固体組成物中において、水溶性の乳化剤の含有量が、固体組成物の全質量に対して、500質量ppb以下であることを意味し、300質量ppb以下が好ましく、250質量ppb以下がより好ましい。また、実施例における測定方法の定量限界以下も好ましい。下限としては、1質量ppbが挙げられる。

なお、乳化剤の具体例は上述の通りである。

[0085] 本明細書において、固体組成物とは、固形分質量が99質量%以上である組成物を意味する。

ここで、固形分質量は、加熱前後の質量に基づいて以下の方法によって算出される。

固体組成物2.0gを170℃で20分間加熱した後、残渣の質量を秤量して、下記式によって固形分質量を算出する。

固形分質量（質量%）= 100 × （残渣の質量） / （固体組成物の質量）

[0086] 本固体組成物は、上述の第2水性分散液を用いた凝集方法によって得られることが好ましい。本固体組成物に含まれる含フッ素重合体の好適態様は、上述の第2水性分散液に含まれる特定粒子中の含フッ素重合体の好適態様と同様である。

すなわち、本固体組成物に含まれる含フッ素重合体は、上述の第2含フッ素重合体であることが好ましい。第2含フッ素重合体は、第1含フッ素重合体を含んでいてよい。

含フッ素重合体の含有量は、本固体組成物の全質量に対して、99.0～100質量%が好ましく、99.5～100質量%がより好ましく、99.8～100質量%が更に好ましい。

[0087] 固体組成物中における乳化剤の合計含有量が、含フッ素重合体の全質量に対して、500質量ppb以下であり、300質量ppb以下が好ましく、250質量ppb以下がより好ましい。また、実施例における測定方法の定量限界以下も好ましい。下限は、0質量ppb超が挙げられる。

固体組成物を含む乳化剤の種類数は、乳化剤の含有量が定量限界超である、乳化剤の種類数であり、定量限界以下の乳化剤は計数しない。具体的には、固体組成物中の乳化剤X、乳化剤Y、及び、乳化剤Zの含有量について測定した際に、乳化剤X及び乳化剤Yの含有量がいずれも定量限界超であり、乳化剤Zの含有量が定量限界以下である場合、その固体組成物は、乳化剤X及び乳化剤Yの2種の乳化剤を含むことを意味する。

乳化剤を実質的に含まない固体組成物を得るには、含フッ素重合体の重合の際に、すなわち、前記第1含フッ素重合体及び前記第2含フッ素重合体の重合の際に、炭化系水素含有界面活性剤、含フッ素乳化剤、及び、高分子乳化剤を使用しない方法が挙げられる。

乳化剤の含有量は、上述の含フッ素エラストマーの製造方法における乳化剤の含有量の測定方法で測定できる。

[0088] <物性>

固体組成物が乳化剤を実質的に含まず、かつ貯蔵弾性率 G' が特定の範囲内であることで優れた加工性が得られる。加工性はロール巻き付き性とロール表面温度で評価される。ロール巻き付き性が良いほど、金属ロール表面と固体組成物間の密着力があがり、成型加工が容易になる。ロール表面温度が高いほど、成型加工に必要な加温工程が不要となる。乳化剤はロールの金属表面と固体組成物間の密着を阻害するため、含有する乳化剤量が少ないほどロール巻き付き性は良好となる。貯蔵弾性率 G' はロール巻き付き性とロール表面温度に影響する。

固体組成物の貯蔵弾性率 G' は、 $200\sim 1200\text{ kPa}$ が好ましい。この範囲よりも低いとロール表面温度が低下し、この範囲よりも高いとロール巻き付き性が低下し、加工性が悪化する。

固体組成物の貯蔵弾性率 G' は、加工性に優れる点から、 400 kPa 以上が好ましく、 1100 kPa 以下が好ましく、 $500\sim 1100\text{ kPa}$ がより好ましく、 $500\sim 1100\text{ kPa}$ が特に好ましい。

貯蔵弾性率 G' が $200\sim 1200\text{ kPa}$ であり、かつ乳化剤を使用せずに得られる含フッ素重合体を含む固体組成物の製造方法の一例としては、含フッ素共重合体の製造時において、各単量体の添加順序や添加回数等を調節する方法が挙げられる。

本発明における固体組成物の貯蔵弾性率 G' は、ASTM D6204に準拠して測定される値であり、詳細な測定条件は実施例に示す通りである。

本発明における固体組成物のロール巻き付き性及びロール表面温度の詳細

な測定条件、加工性評価方法は実施例に示す通りである。

実施例

[0089] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1～例5は実施例であり、例6、例7は比較例である。ただし、本発明はこれらの例に限定されない。

[0090] [測定及び評価方法]

各種測定方法及び評価方法は下記のとおりである。

[0091] <第2水性分散液中の粒子の平均粒子径>

後述の各例の第2水性分散液を試料とし、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（大塚電子株式会社、ELS Z）を用いて測定した。

なお、第1水性分散液中の粒子の平均粒子径を第2水性分散液と同様の方法で測定すると、第1水性分散液中の粒子の平均粒子径は、第2水性分散液中の粒子の平均粒子径と同一であった。

[0092] <重合体における各単位の割合>

重合体における各単位の割合は、 ^{19}F -NMR分析、及び、赤外吸収スペクトル分析から求めた。

[0093] <乳化剤の含有量>

（測定サンプルの準備）

後述の各例で得られた固形物を凍結粉砕機フリーザーミル6775（SPEX社製）を用いて下記条件で凍結粉砕した。凍結粉砕に供する際に、予め固形物の全質量に対して10質量%のジブチルヒドロキシルエン（BHT）を添加して、粉砕パウダーを得た。凍結粉砕の条件は、固形物：3g、BHT：0.3g、Run time：5 mins、Rate：15 cps、Cycle：3とした。

得られた粉砕パウダー2.5gにメタノール5mLを加えて、50℃で2時間の超音波処理を行い、遠心分離（5000rpm、5分）を行って各含フッ素重合体を沈降させ、上澄み液を抽出液とした。

各抽出液に含まれる式（S1）で表される化合物の含有量について、式（S1）中の $n=3\sim 13$ 、15及び17である各化合物は、炭素数が同一の

パーフルオロカルボン酸に換算することにより求めた。また、得られた水相に含まれる式 (S 3) で表される化合物の含有量について、式 (S 3) 中の $n = 4 \sim 10$ 及び 12 である各化合物は、炭素数が同一のパーフルオロスルホン酸に換算することにより求めた。

具体的には、まず、 $1 \sim 180 \text{ ng/g}$ の濃度既知のパーフルオロカルボン酸とパーフルオロスルホン酸および、界面活性剤 A のメタノール標準溶液をそれぞれ 5 水準調製し、それぞれのサンプル濃度とピークの積分値から一次近似を用い、式 (A 1) と式 (A 1') および式 (A 1'') により、 a と a' とを求めた。

$$A = a \times X \quad (\text{A } 1)$$

A : パーフルオロカルボン酸のピーク面積、 X : パーフルオロカルボン酸の濃度 (ng/g)

$$A' = a' \times X' \quad (\text{A } 1')$$

A' : パーフルオロスルホン酸のピーク面積、 X' : パーフルオロスルホン酸の濃度 (ng/g)

$$A'' = a'' \times X'' \quad (\text{A } 1'')$$

A'' : 界面活性剤 A のピーク面積、 X'' : 界面活性剤 A の濃度 (ng/g)

測定機器及び測定条件を下記表 1 に示す。

[0094]

[表1]

LC部	
装置	島津製作所製, CTO-40C
カラム名	Shim-pack Velox SP-C18 2.7 μ m, 150mm \times 2.1mm
移動相	A 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O B CH ₃ OH
	0→0.5min A:B=80:20 → A:B=75:25 Linear gradient
	0.5→3.5min A:B=75:25 → A:B=70:30 Linear gradient
	3.5→5.0min A:B=70:30 → A:B=40:60 Linear gradient
	5.0→9.5min A:B=40:60 → A:B=20:80 Linear gradient
	9.5→10.0min A:B=20:80 → A:B=2:98 Linear gradient
	10.0→20.0min A:B=2:98
	20.0→20.1min A:B=2.0:98.0 → A:B=80:20 Linear gradient
	20.1→25.0min A:B=80:20
流量	0.25mL/min
カラム温度	40℃
試料注入量	2 μ L
MS部	
装置	島津製作所製, LCMS-8060NX
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring) ESI(Electrospray ionization)
イオン化法	ネガティブモード

MRM測定パラメータを表2、表3及び表4に示す。

[0095] [表2]

化合物	炭素数	n =	プリカーサー	プロダクト
パーフルオロブタン酸	4	3	213	169
パーフルオロペンタン酸	5	4	263	219
パーフルオロヘキサン酸	6	5	313	269
パーフルオロヘプタン酸	7	6	363	319
パーフルオロオクタン酸	8	7	413	369
パーフルオロノナン酸	9	8	463	419
パーフルオロデカン酸	10	9	513	469
パーフルオロウンデカン酸	11	10	563	519
パーフルオロドデカン酸	12	11	613	569
パーフルオロトリデカン酸	13	12	663	619
パーフルオロテトラデカン酸	14	13	713	669
パーフルオロヘキサデカン酸	16	15	813	769
パーフルオロオクタデカン酸	18	17	913	869

[0096] [表3]

化合物	炭素数	n =	プリカーサー	プロダクト
パーフルオロブタンズルホン酸	4	4	299	99
パーフルオロペンタンズルホン酸	5	5	349	99
パーフルオロヘキサンズルホン酸	6	6	399	99
パーフルオロペンタンズルホン酸	7	7	449	99
パーフルオロオクタンズルホン酸	8	8	499	99
パーフルオロノナンズルホン酸	9	9	549	99
パーフルオロデカンズルホン酸	10	10	599	99
パーフルオロドデカンズルホン酸	12	12	699	99

[0097] [表4]

化合物	プリカーサー	プロダクト
界面活性剤A	251	135

[0098] 具体的には、まず、上記液体クロマトグラフ質量分析装置を用いて、上記各抽出液に含まれる式 (S 1) 及び式 (S 3) のいずれかで表される化合物および界面活性剤Aを測定した。MRM法を用いて各炭素数の式 (S 1) 及び式 (S 3) で表される化合物および界面活性剤Aのピーク面積を求めた。

[0099] 続いて、式 (S 1) で表される化合物及び式 (S 3) で表される化合物および界面活性剤Aの含有量は、式 (A 2) と式 (A 2') および式 (A 2'') とを用いてそれぞれ算出した。なお、式 (A 2) の a は、上記式 (A 1) により求めた a を意味し、式 (A 2') の a' は、上記式 (A 1') により求めた a' を意味し、式 (A 2'') の a'' は、上記式 (A 1'') により求めた a'' を意味する。

$$XC_m = AC_m / a \quad (A 2)$$

XC_m : 各抽出液中の炭素数 (n + 1) の式 (S 1) で表される化合物の含有量 (ng / g)

AC_m : 各抽出液中の炭素数 (n + 1) の式 (S 1) で表される化合物のピーク面積

$$XC_{m'} = AC_{m'} / a' \quad (A 2')$$

$XC_{m'}$: 各抽出液中の炭素数 n の式 (S 3) で表される化合物の含有量

(ng/g)

AC_m' : 各抽出液中の炭素数 n の式 (S3) で表される化合物のピーク面積

なお、この測定における定量限界は 1 ng/g である。

$$XC_m'' = AC_m'' / a'' \quad (A2'')$$

XC_m'' : 各抽出液中の界面活性剤 A の含有量 (ng/g)

AC_m'' : 各抽出液中の界面活性剤 A のピーク面積

なお、この測定における定量限界は 1 ng/g である。

[0100] 固形物中、固形物の全質量に対する式 (S1) の含有量 (ZC_m) は、下式 (A3) によって求めた。

$$ZC_m = XC_m \times \rho_1 \times L_a / W_1 \quad (A3)$$

ZC_m : 固形物中に含まれる炭素数 ($n+1$) の式 (S1) で表される化合物の含有量

ρ_1 : 抽出溶媒 (各例ではメタノール) の密度

L_a : 抽出溶媒の体積 (各例では 5 mL)

W_1 : 抽出に使用したサンプル質量 (各例では固形物 2.5 g)

[0101] 固形物中、固形物の全質量に対する式 (S3) の含有量 (ZC_m') は、下式 (A4) によって求めた。

$$ZC_m' = XC_m' \times \rho_1 \times L_a / W_1 \quad (A4)$$

ZC_m' : 固形物中に含まれる炭素数 n の式 (S3) で表される化合物の含有量

ρ_1 : 抽出溶媒 (各例ではメタノール) の密度

L_a : 抽出溶媒の体積 (各例では 5 mL)

W_1 : 抽出に使用したサンプル質量 (各例では固形物 2.5 g)

固形物中、固形物の全質量に対する界面活性剤 A の含有量 (ZC_m'') は、下式 (A5) によって求めた。

$$ZC_m'' = XC_m'' \times \rho_1 \times L_a / W_1 \quad (A5)$$

ZC_m'' : 固形物中に含まれる界面活性剤 A の含有量

$\rho 1$: 抽出溶媒（各例ではメタノール）の密度

$L a$: 抽出溶媒の体積（各例では5 mL）

$W 1$: 抽出に使用したサンプル質量（各例では固形物2.5 g）

[0102] <ヨウ素含有量測定方法>

固体組成物を加熱プレスして100 μ mのシート状に成形した。得られたシート状組成物をZSX Primus II（RIGAKU製）で蛍光X線分析し、ファンダメンタルパラメータ法により固体組成物（第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体の合計質量）中のヨウ素含有量を算出した。

[0103] <貯蔵弾性率 G' 測定方法>

測定装置としてゴム加工性解析装置「PREMIER RPA（アルファテクノロジー社製、ダイ形状：D0380）」を用いた。

[0104] <シート作製>

各例で得られた固体組成物を、2本ロールにより室温下にて10分間混練し、厚み3mmのシートを作製した。シートの厚みは2本ロールのギャップを調節することで調整した。

得られたシートを、重量が約10gとなるように断裁して断裁シートを得た。断裁シートを2枚のポリエステルフィルム（ALFA Technologies PART#F0311-S、130mm \times 130mm \times 24 μ m）で挟み、測定用サンプルを得た。上記測定装置のダイ上にサンプルを載せた。ダイの温度は予め100 $^{\circ}$ Cに設定した。

次に、サンプルを100 $^{\circ}$ C、周波数30cpm、振幅角0.2degの条件で2分間保持した後、振幅角を0.5degにし、周波数を10cpm、20cpm、50cpm、100cpm、200cpm、500cpm、1000cpm、2000cpmと上げて貯蔵弾性率を測定した。このときの周波数2000cpm、100 $^{\circ}$ Cでの貯蔵弾性率を、サンプルの貯蔵弾性率 G' （単位：kPa）とした。

次に、サンプルを100 $^{\circ}$ C、周波数30cpm、振幅角0.2degの条件で2分間保持した後、振幅角を0.5degにし、周波数を10cpm、

20 c p m、50 c p m、100 c p m、200 c p m、500 c p m、1000 c p m、2000 c p mと上げて貯蔵弾性率を測定した。このときの周波数2000 c p m、100℃での貯蔵弾性率を、サンプルの貯蔵弾性率 G' （単位：k P a）とした。

[0105] <ロール巻き付き性の評価方法>

各例で得られた固体組成物を、ロール混練機（株式会社山鐵製テストロール機）を用いて混練し、シートを作製することにより、ロール巻き付き性を確認した。

上記ロール混練機は、2本のロール（ロール径8インチ、ロール長さ18インチ）と、ロール間のギャップ上かつロールの両端部付近にそれぞれ配置されている2つのガイド部材とを備えていた。ガイド部材により、ロール通過後にロール軸方向に広がる被加工材の幅が所定の幅に保持される。

常温(23℃)の固体組成物を200g量り取り、以下の条件に設定した上記ロール混練機のガイド部材間に含フッ素重合体を投入した。固体組成物を投入してから、ガイド部材間のロールギャップ上に溜まっていた含フッ素重合体（バンク（bank））が無くなり、含フッ素重合体が全てロールに巻き付いた状態になるまでの時間（「巻き付き時間」ともいう。）を測定した。

- ・ロール温度：25℃
- ・ロールギャップ：2.5mm
- ・前ロール回転数：12rpm
- ・後ロール回転数：10rpm
- ・ガイド部材間の幅：150mm

ロール温度は温水機（WTC40、中村科学工業株式会社製）を用いて調節した。

測定時間から、下記評価基準に基づいて固体組成物のロール巻き付き性を評価した。

（ロール巻き付き性評価基準）

○：巻き付き時間が2分間以内であった。

△：巻き付き時間が2分間超3分間以内であった。

×：全ての含フッ素重合体がロールに巻き付かなかったか、或いは、巻き付き時間が3分間超であった。

[0106] <ロール表面温度>

上述の条件で得られたシートについて、接触式温度計（ホーザン社製；商品名「DT-510」）を用いて、シート表面温度25℃を確認したのち、ロール温度25℃のロールに再度投入した。試験時、温水機の温調は切にした。それ以外の条件はロール巻き付き性試験と同様の条件とした。投入5分経過後、すぐに巻き付いたシートを取り除き、同接触式温度計でロールの表面温度を測定した。このときの温度をロール表面温度とした。

（ロール表面温度評価基準）

A：45℃超

B：35～45℃

C：35℃未満

（加工性）

ロール巻き付き性及びロール表面温度の評価A：いずれも3点

ロール巻き付き性及びロール表面温度の評価B：いずれも2点

ロール巻き付き性及びロール表面温度の評価C：いずれも1点

◎：ロール巻き付き性及びロール表面温度の評価値合計：6点

○：ロール巻き付き性及びロール表面温度の評価値合計：5点

△：ロール巻き付き性及びロール表面温度の評価値合計：4点

×：ロール巻き付き性及びロール表面温度の評価値合計：2点、3点

[0107] [原料液Aの製造]

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に超純水（1130g）、30質量%アンモニア水溶液（30mg）、PMVE（72g）、TFE（14g）仕込み、600rpmで攪拌しながら90℃に昇温した。次に、過硫酸アンモニウム水溶液（5.0質量%、30cc）添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFEを

添加し、圧力を一定に保った。TFEを4g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を原料液Aとした。

原料液Aを凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体1AをNMRで分析した結果、PMVE単位/TFE単位=34/66（モル比）であった。

[0108] [原料液Bの製造]

上記原料液Aに対してHPR4002Cl（DuPont社製、アニオン交換樹脂、200g）を加えた。攪拌を開始してから150分後、濾過することで原料液とイオン交換樹脂とを濾別した。次に濾液に対してAmberlite（登録商標）HPR650H（DuPont社製、カチオン交換樹脂、50g）を加えた。攪拌を開始してから60分後、濾過することで原料液とイオン交換樹脂とを濾別し、原料液Bを得た。原料液Bは、含フッ素重合体1Aの粒子が水性媒体中に分散しており、含フッ素重合体1Aの含有量は、原料液Bの全質量に対して0.6質量%であった。

[0109] [例1]

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に原料液B（1000g）、超純水（175g）を仕込み、水性分散液B（第1水性分散液）を得た。そこに、PMVE（72g）、TFE（14g）を仕込み、600rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。反応器の圧力が1.2MPa [gauge] になるまでTFEとPMVEを圧入し、過硫酸アンモニウム水溶液（2.5質量%、7ml）を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFEとPMVEを交互に添加し、圧力を一定に保った。TFEを80g、PMVEを63g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は138分だった。

[0110] なお、水性分散液B中、含フッ素重合体1Aの含有量は、水性分散液Bの全質量に対して0.5質量%であった。

また、重合に使用した水性分散液B中の水性媒体の使用量を100質量部

とした場合、重合に用いた単量体の使用量は12.2質量部であった。

水性分散液Bには、実質的に水溶性の乳化剤が含まれていなかった。具体的には、界面活性剤A ($C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$) 及び式(S1)～式(S4)で表される各化合物の含有量を以下の方法で測定した。なお、水性分散液Bの製造にあたって、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される化合物以外の乳化剤は、水性分散液Bの製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液Bには含まれない。

水性分散液Bの固形分含有量を測定し、固形分0.05gに相当する量の水性分散液Bを100mLスクリー管に秤量した。その後、秤量した水性分散液Bにおいて、40gの水/メタノール=50/50体積%となるように水とメタノールを加えた。その後、凝析するまでよく振とうした。固形分を取り除き、液相を4000rpmで1時間遠心分離を行い、上澄み液を抽出した。試料の調整方法以外は、上述の乳化剤の含有量の測定方法と同様の方法で測定した結果、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される化合物の含有量も、水性分散液Bに対して、定量限界以下であった。

[0111] 反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液1(第2水性分散液)とした。水性分散液1は、含フッ素重合体2Aを含む粒子(平均粒子径144.1nm)が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が11.5質量%であった。

水性分散液1中の乳化剤の含有量は、100質量ppm以下であった。具体的には、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される各化合物の含有量を水性分散液Bと同様の方法で測定した。なお、水性分散液1の製造にあたって、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される化合物以外の乳化剤は、水性分散液1の製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液1には含まれない。

[0112] 上記水性分散液1に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝固を行った。得られた凝固物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を含む固体組

成物 1 を得た。

得られた固体組成物 1 を NMR で分析した結果、PMVE 単位 / TFE 単位 = 66 / 34 (モル比) であった。

[0113] [原料液 C]

アンカー翼を備えた内容積 2.2 L のステンレス製耐圧反応器に超純水 (180 g)、PMVE (72 g)、TFE (14 g) 仕込み、600 rpm で攪拌しながら 90°C に昇温した。次に、過硫酸アンモニウム水溶液 (5.0 質量%、30 cc) を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するため TFE を添加し、圧力を一定に保った。TFE を 4 g 圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を原料液 C とした。

原料液 C を凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体 1 C を NMR で分析した結果、PMVE 単位 / TFE 単位 = 30 / 70 (モル比) であった。

[0114] [原料液 D]

原料液 A の代わりに原料液 C を用いる以外は、原料液 B と同様の手順で、原料液 D を製造した。

[0115] [例 2]

アンカー翼を備えた内容積 2.2 L のステンレス製耐圧反応器に原料液 D (1000 g)、超純水 (175 g) を仕込み、水性分散液 D (第 1 水性分散液) を得た。そこに、PMVE (43 g)、TFE (32 g) を仕込み、600 rpm で攪拌しながら 80°C に昇温した。反応器の圧力が 1.2 MPa [gauge] になるまで TFE と PMVE を圧入し、過硫酸アンモニウム水溶液 (2.5 質量%、7 ml) を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するため TFE と PMVE を交互に添加し、圧力を一定に保った。TFE を 80 g、PMVE を 63 g 圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は 173 分だった。

[0116] なお、水性分散液 D 中、含フッ素重合体 1 C の含有量は、水性分散液 D の

全質量に対して0.4質量%であった。

また、重合に使用した水性分散液D中の水性媒体の使用量を100質量部とした場合、重合に用いた単量体の使用量は25.1質量部であった。

水性分散液Dには、実質的に乳化剤が含まれていなかった。具体的には、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される各化合物の含有量を水性分散液Bと同様の方法で測定した。なお、水性分散液Dの製造にあたって、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される各化合物以外の乳化剤は、水性分散液Dの製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液Dには含まれない。

[0117] 反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液3(第2水性分散液)とした。水性分散液2は、含フッ素重合体2Cを含む粒子(平均粒子径174.1nm)が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が11.5質量%であった。

水性分散液2中の乳化剤の含有量は、100質量ppm以下であった。具体的には、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される各化合物の含有量を水性分散液Bと同様の方法で測定した。なお、水性分散液2の製造にあたって、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される化合物以外の乳化剤は、水性分散液2の製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液2には含まれない。

[0118] 上記水性分散液2に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝固を行った。得られた凝固物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を含む固体組成物2を得た。

得られた固体組成物2をNMRで分析した結果、PMVE単位/TFE単位=34/66(モル比)であった。

[0119] [原料液E]

各成分の使用量を適宜変更した以外は、原料液Aの製造と同様の手順で含フッ素重合体1Eを重合し、この液を原料液Eとした。原料液Eを凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体1EをNMRで分析した結果、P

MVE単位／TFE単位＝32／68（モル比）であった。

[0120] [原料液F]

原料液Aの代わりに原料液Eを用いる以外は、原料液Bと同様の手順で、原料液Fを製造した。

[0121] [例3]

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に原料液F（1000g）、超純水（182g）を仕込み、水性分散液F（第1水性分散液）を得た。そこに、PMVE（90g）、TFE（18g）を仕込み、600rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。反応器の圧力が1.5MPa [gauge] になるまでTFEとPMVEを圧入し、過硫酸アンモニウム水溶液（0.5質量%、16ml）を添加し、重合を開始した。重合の開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFEとPMVEを交互に添加し、圧力を一定に保った。TFE6.0g添加時点で、C4DI（2.0g）と超純水（10cc）を圧入した。TFEを154g、PMVEを133g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は300分だった。

[0122] なお、水性分散液F中、含フッ素重合体1Eの含有量は、水性分散液Fの全質量に対して0.4質量%であった。

また、重合に使用した水性分散液F中の水性媒体の使用量を100質量部とした場合、重合に用いた単量体の使用量は40.6質量部であった。

水性分散液Fには、実質的に乳化剤が含まれていなかった。具体的には、界面活性剤A及び式（S1）～式（S4）で表される各化合物の含有量を水性分散液Bと同様の方法で測定した。なお、水性分散液Fの製造にあたって、界面活性剤A及び式（S1）～式（S4）で表される各化合物以外の乳化剤は、水性分散液Fの製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液Fには含まれない。

[0123] 反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液3とした。水性分散液3は、含フッ素重合体2Eを含む粒子（平均粒子

径89.9nm)が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が19.3質量%であった。

水性分散液3中の乳化剤の含有量は、100質量ppm以下であった。具体的には、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される各化合物の含有量を水性分散液Bと同様の方法で測定した。なお、水性分散液3の製造にあたって、界面活性剤A及び式(S1)～式(S4)で表される化合物以外の乳化剤は、水性分散液3の製造に使用した成分からは生成されず、使用していないので、水性分散液3には含まれない。

[0124] 上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝固を行った。得られた凝固物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を含む固体組成物3を得た。

得られた固体組成物3をNMRで分析した結果、PMVE単位/TFE単位=35/65(モル比)であった。含フッ素重合体1Eと含フッ素重合体2Eの質量の合計に対するヨウ素含有量は、0.04質量%であった。

[0125] [原料液G]

各成分の使用量を適宜変更した以外は、原料液Aの製造と同様の手順で含フッ素重合体1Gを重合し、この液を原料液Gとした。原料液Gを凍結凝集した後、濾別し、得られたフッ素重合体1GをNMRで分析した結果、PMVE単位/TFE単位=32/68(モル比)であった。

[0126] [原料液H]

原料液Aの代わりに原料液Gを用いる以外は、原料液Bと同様の手順で、原料液Hを製造した。

[0127] [例4]

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に原料液H(1000g)、超純水(182g)を仕込み、水性分散液H(第1水性分散液)を得た。そこに、PMVE(90g)、TFE(18g)を仕込み、600rpmで攪拌しながら75℃に昇温した。反応器の圧力が1.5MPa[gauge]になるまでTFEとPMVEを圧入し、過硫酸アンモニウ

ム水溶液（0.5質量%、16ml）を添加し、重合を開始した。重合の開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFEとPMVEを交互に添加し、圧力を一定に保った。TFE6.0g添加時点で、C4DI（2.0g）と超純水（10cc）を圧入した。TFEを160g、PMVEを133g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は440分だった。

[0128] なお、含フッ素重合体1Gの含有量は、水性分散液Hの全質量に対して0.4質量%であった。

また、重合に使用した水性分散液H中の水性媒体の使用量を100質量部とした場合、重合に用いた単量体の使用量は40.6質量部であった。

水性分散液Hには、実質的に乳化剤が含まれていなかった。具体的には、界面活性剤A及び式（S1）～式（S4）で表される各化合物の含有量を水性分散液Bと同様の方法で測定した。なお、水性分散液Hの製造にあたって、界面活性剤A及び式（S1）～式（S4）で表される各化合物以外の乳化剤は、水性分散液Hの製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液Hには含まれない。

[0129] 反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液4（第2水性分散液）とした。水性分散液4は、含フッ素重合体2Gを含む粒子（平均粒子径90.5nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が20.1質量%であった。

水性分散液4中の乳化剤の含有量は、100質量ppm以下であった。具体的には、界面活性剤A及び式（S1）～式（S4）で表される各化合物の含有量を水性分散液Bと同様の方法で測定した。なお、水性分散液4の製造にあたって、界面活性剤A及び式（S1）～式（S4）で表される化合物以外の乳化剤は、水性分散液4の製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液4には含まれない。

[0130] 上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝固を行った。得られた凝固物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を含む固体組成

物4を得た。

得られた固体組成物4をNMRで分析した結果、PMVE単位/TFE単位=34/66(モル比)であった。含フッ素重合体1Hと含フッ素重合体2Hの質量の合計に対するヨウ素含有量は0.04質量%であった。

[0131] [原料液P]

各成分の使用量を適宜変更した以外は、原料液Aの製造と同様の手順で含フッ素重合体1Pを重合し、この液を原料液Pとした。原料液Pを凍結凝集した後、濾別し、得られたフッ素重合体1NをNMRで分析した結果、PMVE単位/TFE単位=34/66(モル比)であった。

[0132] [原料液Q]

原料液Aの代わりに原料液Pを用いる以外は、原料液Bと同様の手順で、原料液Qを製造した。

[0133] [例5]

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に原料液Q(850g)、超純水(332g)、リン酸水素二ナトリウム12水和物(0.11g)を仕込み、水性分散液Q(第1水性分散液)を得た。そこに、PMVE(90g)、TFE(18g)、8CNVE(1.1g)を仕込み、600rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。反応器の圧力が1.5MPa[gauge]になるまでTFEとPMVEを圧入し、過硫酸アンモニウム水溶液(3質量%、18ml)を添加し、重合を開始した。重合の開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFEとPMVEを交互に添加し、圧力を一定に保った。TFE16g添加ごとに、PMVEを12g、8CNVEを1.26g添加した。重合速度を一定に保つため、過硫酸アンモニウム水溶液を適宜加えた。TFEを160g、PMVEを108g、8CNVEを12.6g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は130分だった。3質量%過硫酸アンモニウム水溶液の総添加量は24mlであった。

なお、含フッ素重合体1Pの含有量は、水性分散液Qの全質量に対して0

． 6 質量％であった。

また、重合に使用した水性分散液 Q 中の水性媒体の使用量を 100 質量部とした場合、重合に用いた単量体の使用量は 23 質量部であった。

水性分散液 Q には、実質的に乳化剤が含まれていなかった。具体的には、界面活性剤 A 及び式 (S 1) ～式 (S 4) で表される各化合物の含有量を水性分散液 B と同様の方法で測定した。なお、水性分散液 Q の製造にあたって、界面活性剤 A 及び式 (S 1) ～式 (S 4) で表される各化合物以外の乳化剤は、水性分散液 Q の製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液 Q には含まれない。

[0134] 反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液 5 (第 2 水性分散液) とした。水性分散液 5 は、含フッ素重合体 2 P 含む粒子 (平均粒子径 45.5 nm) が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が 19.1 質量％であった。

水性分散液 5 中の乳化剤の含有量は、100 質量 ppm 以下であった。具体的には、界面活性剤 A 及び式 (S 1) ～式 (S 4) で表される各化合物の含有量を水性分散液 B と同様の方法で測定した。なお、水性分散液 5 の製造にあたって、界面活性剤 A 及び式 (S 1) ～式 (S 4) で表される化合物以外の乳化剤は、水性分散液 5 の製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液 5 には含まれない。

上記水性分散液に 3 質量％硝酸水溶液を添加して凝固を行った。得られた凝固物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を含む固体組成物 5 を得た。

得られた固体組成物 5 を NMR で分析した結果、PMVE 単位 / TFE 単位 / 8CNVE 単位 = 68.3 / 31.2 / 0.5 (モル比) であった。

[0135] [原料液 K]

1. 0 L のガラス製反応器に超純水 (593 g)、及び、MMA (メタクリル酸メチル、2.8 g) を仕込み、500 rpm で攪拌しながら 60℃ に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム水溶液 (10 質量％、6.0 cc)

添加し、60分間重合した。重合反応終了後、液を抜き出し、この液を原料液Kとした。

原料液Kを加熱し、水を除去した後、残渣を加熱乾燥させ、炭化水素重合体（ポリMMA）を得た。

[0136] [原料液L]

上記原料液K（490g）に対して、Purolite A300（（Purolite社製）、アニオン交換樹脂、20g）を加えた。攪拌を開始してから60分後、濾過することで原料液とイオン交換樹脂とを濾別して、原料液Lを得た。

原料液Lは、炭化水素重合体（ポリMMA）の粒子（平均粒子径116nm）が水性媒体中に分散しており、MMAの仕込み量から、炭化水素重合体の含有量は、原料液Lの全質量に対して0.47質量%であった。

[0137] [例6]

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に原料液L（3.91g）、超純水（1162g）を仕込み、水性分散液Lを得た。水性分散液Lを600rpmで攪拌しながら80℃に昇温して、そこに、PMVE（72g）、及び、TFE（14g）を仕込んだ。次いで、過硫酸アンモニウム水溶液（20質量%、5mL）を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するために、TFEとPMVEとを更に添加し、圧力を1.2MPa [gauge] 一定に保った。TFEを160g、PMVEを133g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は411分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液6とした。水性分散液6は、含フッ素重合体2Lを含む粒子（平均粒子径195.2nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が20.7質量%であった。上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝固を行った。得られた凝固物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素重合体2Lを含む固体組成物6を得た。

[0138] [例7]

アンカー翼を備えた内容積2.1Lのステンレス製耐圧反応器を脱気した後、気相を窒素置換して、アンカー翼を用いて600rpmの速度で攪拌しながら、超純水(1004g)、乳化剤として $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ (界面活性剤A)の30質量%溶液(80.1g)、及び、リン酸水素二ナトリウム・12水和物の5質量%水溶液(10.49g)を仕込み、水性分散液Mを得た。そこで、PMVE(72g)、TFE(14g)を容器内に圧入した後、内温を80℃まで昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム水溶液(1.0質量%、20mL)を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するために、TFEとPMVEとを更に添加し、圧力を1.2MPa[gauge]一定に保った。TFEを160g、PMVEを133g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は262分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液7とした。水性分散液7は、含フッ素重合体2Mを含む粒子(平均粒子径80.0nm)が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が20.0質量%であった。上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝固を行った。得られた凝固物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素重合体2Mを含む固体組成物7を得た。

[0139] [評価]

<2質量%減少温度>

固体組成物(サンプル)10mgをアルミパンに秤量し、空気雰囲気下、10℃/分で30℃から550℃まで昇温した。昇温前のサンプル質量を100%としたとき、質量が98%になる温度を2質量%減少温度とした。2質量%減少温度が高いほど、耐熱性に優れるといえる。

なお、装置は日立ハイテク社製NEXTASTAシリーズSTA200を使用した。

[0140] <水分散安定性>

径60mmのディスクタービンを用いて、水性分散液1～7の各水性分散液30gを2000rpm×180minの高速攪拌した際に生じる下記に示す沈殿率を測定し、水分散安定性を評価した。沈殿率の値が低いほど、水分散安定性に優れる。

沈殿率 (%) = $100 \times \text{沈殿した凝集物 (g)} / (30 \text{ (g)} \times \text{含フッ素重合体の濃度 (質量\%)}) / 100$

[0141]

[表5]

	原料液	第1水性分散液		第2水性分散液				固体組成物
		種類	製造時における 界面活性剤Aの使用	乳化剤の含有	種類	固形分濃度 [質量%]	粒子径 [nm]	
例1	A、B	B	不使用	無し	1	11.5	144.1	357
例2	C、D	D	不使用	無し	3	20.4	70.3	---
例3	E、F	F	不使用	無し	4	27.6	96.0	---
例4	G、H	H	不使用	無し	5	28.4	97.2	---
例5	P、Q	Q	不使用	無し	8	19.1	45.5	---
例6	K、L	L	不使用	無し	6	20.7	195.2	---
例7	---	M	使用	有り	7	20.0	80.0	---

[0142] 表5中、式(S2)の含有量とは、固体組成物の全質量に対する、式(S2)中の n_1 が3~19の整数である各化合物の含有量の合計を意味し、式(S3)の含有量とは、固体組成物の全質量に対する、式(S3)中の n_2 が4~20の整数である各化合物の含有量の合計を意味し、式(S4)の含有量とは、固体組成物の全質量に対する、式(S4)中の n_2 が4~20の整数である各化合物の含有量の合計を意味する。

なお、固体組成物1~5の製造にあたって、式(S1)~式(S4)で表される化合物及び界面活性剤A以外の乳化剤は、固体組成物1~5の製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、固体組成物1~5には含まれない。

[0143]

[表6]

固体組成物の種類	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
	1	3	4	5	0	6	7
n=3	11	0	0	0	0	12	14
n=4	0	0	0	0	5	0	0
n=5	0	0	0	0	4	0	0
n=6	0	0	0	0	4	0	0
n=7	0	0	0	0	2	15	0
n=8	0	0	0	0	2	0	0
n=9	0	0	2	0	2	3	0
n=10	0	0	1	0	10	0	0
n=11	1	4	12	0	1	180	0
n=12	0	0	0	0	3	0	0
n=13	0	6	0	5	0	300	0
n=14	0	0	0	0	0	0	0
n=15	1	0	0	3	10	240	0
n=16	0	0	0	0	0	0	0
n=17	0	0	0	0	0	9	0
n=18	0	0	0	0	0	0	0
n=19	0	0	0	0	0	0	0
式(S2)の含有量(質量ppb)	0	0	0	0	13	0	0
式(S3)の含有量(質量ppb)	0	0	0	0	0	0	0
式(S4)の含有量(質量ppb)	0	0	0	0	0	0	0
界面活性剤Aの含有量(質量ppb)	0	0	0	0	0	0	>250
合計 (ppb)	14	10	15	8	56	759	>250

式(S1)の含有量(質量ppb)

<加工性評価結果>

[0144] [表7]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
乳化剤	含まない	含まない	含まない	含まない	含まない	含む	含む
G'	1100	927	673	558	589	367	1000
ロール巻き付き性	A	A	A	A	A	C	C
ロール表面温度	A	A	A	B	B	B	A
加工性	◎	◎	◎	○	○	×	△

[0145] 本発明の含フッ素エラストマーの製造方法によれば、環境負荷の小さい水性媒体を用いつつも、乳化剤を必須とせずに水分散安定性に優れる含フッ素エラストマーを効率よく製造できることが示された（例1～例5）。

これに対して、例6は得られる含フッ素エラストマーの水分散安定性が劣っていた。また、例7は乳化剤を用いる含フッ素エラストマーの製造方法であり、例1～例5はいずれも乳化剤を実質的に用いなかった場合でも、乳化剤を用いた場合と同様の効率及び水分散安定性であることが確認された。

[0146] なお、2023年7月19日に出願された日本特許出願2023-117444号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 水溶性の乳化剤を実質的に含まず、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含む第1含フッ素重合体、及び、水性媒体を含む、水性分散液中において、

テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）とを含む単量体を重合して、第2含フッ素重合体を製造する、含フッ素エラストマーの製造方法であって、

前記第1含フッ素重合体における、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の含有量が20～95モル%であり、

前記第2含フッ素重合体における、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の含有量が20～95モル%であり、

前記単量体の重合を開始する前において、前記第1含フッ素重合体の含有量が、前記水性分散液の全質量に対して0.01～4.0質量%である、含フッ素エラストマーの製造方法。

[請求項2] 前記単量体が、テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）のみからなるか、又は、

テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含み、かつ、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子を1個以上有する単量体、並びに、ニトリル基を有する単量体からなる群から選択される少なくとも1種の単量体を含む、請求項1に記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

[請求項3] 前記単量体の使用量が、前記水性媒体の使用量100質量部に対し

て、1～80質量部である、請求項1又は2に記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

[請求項4] 重合開始剤の存在下で前記単量体を重合する、請求項1又は2に記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

[請求項5] 水性媒体と、含フッ素重合体を含む粒子とを含む、水性分散液であって、

前記粒子の平均粒子径が、1 μ m以下であり、

前記粒子が、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含み、

前記含フッ素重合体の末端及び側鎖の少なくとも1つに、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びニトリル基の少なくとも1つを有し、

乳化剤の含有量が、前記水性分散液の全質量に対して、100質量ppm以下である、水性分散液。

[請求項6] 前記粒子が、単位としてテトラフルオロエチレンに基づく単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位のみからなるか、又は、

テトラフルオロエチレンに基づく単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含み、かつ、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体に基づく単位、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子を1個以上有する単量体に基づく単位、並びに、ニトリル基を有する単量体に基づく単位からなる群から選択される少なくとも1種の単位を含む、請求項5に記載の水性分散液。

[請求項7] 含フッ素重合体を含む固体組成物であって、

前記固体組成物が、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含み、

前記固体組成物が乳化剤を実質的に含まず、貯蔵弾性率G'が200～1200kPaである、固体組成物。

[請求項8] 前記含フッ素重合体の末端及び側鎖の少なくとも1つに、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びニトリル基の少なくとも1つを有する、請求項7に記載の固体組成物。

[請求項9] 請求項8に記載の固体組成物を架橋させてなる、架橋ゴム物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/025755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 2/16</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/14</i> (2006.01)i FI: C08F2/16; C08F214/26; C08F216/14; C08F2/44 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F2/16; C08F2/44; C08F214/26; C08F216/14		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	JP 2016-500390 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 12 January 2016 (2016-01-12) claims, paragraphs [0002]-[0003], [0017]-[0023], [0025]-[0027], examples	1-9
X	WO 2020/196779 A1 (AGC INC.) 01 October 2020 (2020-10-01) claims, paragraphs [0004]-[0005], [0033], examples	1-9
A	JP 2000-239470 A (AUSIMONT SPA) 05 September 2000 (2000-09-05) entire text	1-9
A	JP 08-073689 A (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 19 March 1996 (1996-03-19) entire text	1-9
P, A	WO 2024/128265 A1 (AGC INC.) 20 June 2024 (2024-06-20) entire text	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 26 September 2024		Date of mailing of the international search report 08 October 2024
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/JP2024/025755

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-500390	A	12 January 2016	US 2015/0210787 A1 claims, paragraphs [0002]- [0004], [0023]-[0034], [0036]- [0040], examples WO 2014/099453 A1 EP 2935370 A1	

WO	2020/196779	A1	01 October 2020	US 2021/0403623 A1 claims, paragraphs [0005]- [0006], [0075]-[0076], examples EP 3950748 A1 CN 113631599 A	

JP	2000-239470	A	05 September 2000	US 6395834 B1 entire text EP 1031607 A1	

JP	08-073689	A	19 March 1996	(Family: none)	

WO	2024/128265	A1	20 June 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/16(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i FI: C08F2/16; C08F214/26; C08F216/14; C08F2/44 C		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F2/16; C08F2/44; C08F214/26; C08F216/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-500390 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 12.01.2016 (2016-01-12) 特許請求の範囲、段落0002-0003、0017-0023、0025-0027、実施例	1-9
X	WO 2020/196779 A1 (AGC株式会社) 01.10.2020 (2020-10-01) 特許請求の範囲、段落0004-0005、0033、実施例	1-9
A	JP 2000-239470 A (オーシモント エス. ピー. エー.) 05.09.2000 (2000-09-05) 全文	1-9
A	JP 08-073689 A (旭硝子株式会社) 19.03.1996 (1996-03-19) 全文	1-9
P, A	WO 2024/128265 A1 (AGC株式会社) 20.06.2024 (2024-06-20) 全文	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 26.09.2024	国際調査報告の発送日 08.10.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 古妻 泰一 4J 3408 電話番号 03-3581-1101 内線 3495	

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/JP2024/025755

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-500390	A	12.01.2016	US	2015/0210787	A1	
				特許請求の範囲、段落 0002-0004、0023-0034、0036-0040、 実施例			
				WO	2014/099453	A1	
				EP	2935370	A1	
WO	2020/196779	A1	01.10.2020	US	2021/0403623	A1	
				特許請求の範囲、段落 0005-0006、0075-0076、実 施例			
				EP	3950748	A1	
				CN	113631599	A	
JP	2000-239470	A	05.09.2000	US	6395834	B1	
				全文			
				EP	1031607	A1	
JP	08-073689	A	19.03.1996	(ファミリーなし)			
WO	2024/128265	A1	20.06.2024	(ファミリーなし)			