

(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
2024年10月17日(17.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/214644 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/24 (2006.01) *C08F 259/08* (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
C08F 216/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/014064
- (22) 国際出願日: 2024年4月5日(05.04.2024)
- (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 2023-063511 2023年4月10日(10.04.2023) 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: 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). 大継聡 (OTSUGU Satoshi); 〒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). 田口大輔 (TAGUCHI Daisuke); 〒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, 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,

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING POLYMER PRODUCTION METHOD, AQUEOUS DISPERSION, AND SOLID COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体の製造方法、水性分散液及び固体組成物

(57) Abstract: Provided are: a fluorine-containing polymer production method by which a fluorine-containing polymer can be efficiently produced without requiring an emulsifier, while using an aqueous medium which is environmentally friendly; an aqueous dispersion; and a solid composition. The fluorine-containing polymer production method according to the present invention includes polymerizing a monomer that contains tetrafluoroethylene in an aqueous dispersion containing an aqueous medium and a first fluorine-containing polymer having a glass transition temperature of 10 °C or lower, to produce a second fluorine-containing polymer different from the first fluorine-containing polymer. The content of the first fluorine-containing polymer is 0.01-4.0 mass% relative to the total mass of the aqueous dispersion before starting the polymerization of the monomer, and the concentration of the fluorine-based emulsifier is 100 mass ppm or less relative to the total mass of the first fluorine-containing polymer in the aqueous dispersion before starting the polymerization of the monomer.

(57) 要約: 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含フッ素重合体を効率よく製造できる、含フッ素重合体の製造方法、水性分散液及び固体組成物の提供。本発明の含フッ素重合体の製造方法は、ガラス転移温度が10°C以下の第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を含む単量体を重合して、第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体を製造する、含フッ素重合体の製造方法であって、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%であり、単量体の重合を開始する前においてフッ素系乳化剤の濃度が水性分散液中の第1含フッ素重合体の全質量に対して100質量ppm以下である。

WO 2024/214644 A1

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：

含フッ素重合体の製造方法、水性分散液及び固体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素重合体の製造方法、水性分散液及び固体組成物に関する。

背景技術

[0002] テトラフルオロエチレン系共重合体等の含フッ素重合体は、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。

含フッ素重合体の製造方法として、含フッ素乳化剤を使用し、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2007/046377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の含フッ素重合体の製造方法では、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。

[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含フッ素重合体を効率よく製造できる、含フッ素重合体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] ガラス転移温度が10℃以下の第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を含む単量体を重合して、上記第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体を製造する、含フッ素重合体の製造方法であって、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%であり、

上記単量体の重合を開始する前において、フッ素系乳化剤の濃度が、上記水性分散液中の上記第1含フッ素重合体の全質量に対して、100質量ppm以下である、含フッ素重合体の製造方法。

[2] 上記第1含フッ素重合体が、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、を含む、[1]に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[3] 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と上記パーフルオロ（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20～60モル%である、[2]に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[4] 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、1～50質量部である、[1]～[3]のいずれかに記載の含フッ素重合体の製造方法。

[5] 重合開始剤の存在下で上記単量体を重合する、[1]～[4]のいずれかに記載の含フッ素重合体の製造方法。

[6] 水性媒体と、ガラス転移温度が10℃以下の第1含フッ素重合体と、テトラフルオロエチレンに基づく単位を含み上記第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体と、を含む水性分散液であって、以下の方法で測定された、上記水性分散液を凝集して得られる固体組成物の10～35℃の範囲における最大吸熱量を示す温度Tが19℃以下である、水性分散液。

温度 T の測定方法：

300℃以上の温度に加熱した履歴がない固体組成物を、昇温速度 10℃/分にて示差走査熱量計により測定を行う。

[7] ガラス転移温度が 10℃以下の第 1 含フッ素重合体と、テトラフルオロエチレンに基づく単位を含み上記第 1 含フッ素重合体とは異なる第 2 含フッ素重合体と、を含む固体組成物であって、以下の方法で測定された、上記固体組成物の 10～35℃の範囲における最大吸熱量を示す温度 T が 19℃以下である、固体組成物。

温度 T の測定方法：

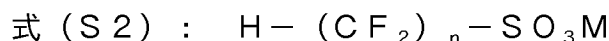
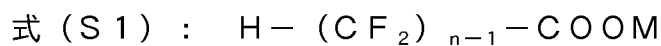
300℃以上 8 の温度に加熱した履歴がない固体組成物を、昇温速度 10℃/分にて示差走査熱量計により測定を行う。

[8] [6] に記載の水性分散液を凝集して得られ、10～35℃の範囲における最大吸熱量を示す温度 T が 19℃以下である、固体組成物。

温度 T の測定方法：

300℃以上の温度に加熱した履歴がない固体組成物を、昇温速度 10℃/分にて示差走査熱量計により測定を行う。

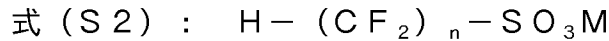
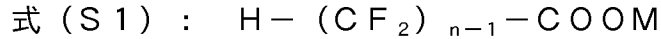
[9] 上記第 1 含フッ素重合体と上記第 2 含フッ素重合体の全単位の合計に対する、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の含有量が 0.1～5.0 モル%であり、式 (S1) で表される化合物の含有量、及び、式 (S2) で表される化合物の含有量のそれぞれが、上記第 1 含フッ素重合体及び上記第 2 含フッ素重合体の合計質量に対して、100 質量 p p b 以下である、[6] に記載の水性分散液。



式 (S1) 及び式 (S2) において、M はそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、NH₄ を表し、n はそれぞれ独立に 8 又は 10 を表す。

[10] 上記第 1 含フッ素重合体と上記第 2 含フッ素重合体の全単位の合計に対する、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0.1～5.0モル%であり、式(S1)で表される化合物の含有量、及び、式(S2)で表される化合物の含有量のそれぞれが、上記第1含フッ素重合体及び上記第2含フッ素重合体の合計質量に対して、100質量ppb以下である、[7]に記載の固体組成物。



式(S1)及び式(S2)において、Mはそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、NH₄を表し、nはそれぞれ独立に8又は10を表す。

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含フッ素重合体を効率よく製造できる、含フッ素重合体の製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、水性分散液及び固体組成物も提供できる。

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、特段の断りが無い限り、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。

[0009] [含フッ素重合体の製造方法]

本発明の含フッ素重合体の製造方法（以下、「本製造方法」ともいう。）は、ガラス転移温度が10℃以下の第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を含む単量体（以下、「特定単量体」ともいう。）を重合して、上記第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体を製造する方法である。

本製造方法において、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。

また、本製造方法において、上記単量体の重合を開始する前において、フッ素系乳化剤の濃度が、上記水性分散液中の上記第1含フッ素重合体の全質量に対して、100質量ppm以下である。

[0010] 本製造方法によって乳化剤を必須にせずとも第2含フッ素重合体が効率よく製造された理由としては、ガラス転移温度が10℃以下である第1含フッ素重合体を所定量含む水性分散液を用いたことで、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と推測される。

[0011] <水性分散液>

本製造方法では、第1含フッ素重合体及び水性媒体を含む水性分散液を用いる。

[0012] (第1含フッ素重合体)

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特定単量体を可溶化し、ここに重合開始剤を加え

ることで特定単量体は第1含フッ素重合体の粒子内で重合すると推測される。また、第1含フッ素重合体は水性媒体中における分散安定化に寄与すると推測される。

[0013] 第1含フッ素重合体のガラス転移温度（以下、「T_g」ともいう。）は、10℃以下である。

第1含フッ素重合体のT_gは、特定単量体を効率的に吸着する点から、5℃以下が好ましく、3℃以下がより好ましく、0℃以下が更に好ましい。

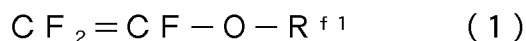
第1含フッ素重合体のT_gは、成型加工後の熱安定性の点から、-50℃以上が好ましく、-45℃以上がより好ましく、-40℃以上が更に好ましい。

第1含フッ素重合体のT_gは、示差走査熱量測定（DSC）法で測定され、詳細な測定条件は後述の実施例欄に記載の通りである。

第1含フッ素重合体のT_gを上記範囲にする方法としては、例えば、第1含フッ素重合体の製造に使用するモノマーの種類及び使用量を調整する方法が挙げられる。

[0014] 第1含フッ素重合体は、T_gを上記範囲に調整しやすい点、及び、本発明の効果がより優れる点から、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）に基づく単位（以下、「TFE単位」ともいう。）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（以下、「PAVE単位」ともいう。）と、を含むことが好ましい。

[0015] 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）で表される単量体が好ましい。



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。

- [0016] 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。）、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、これらの中でも、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。
- [0017] 第1含フッ素重合体がTFE単位及びPAVE単位を含む場合、第1含フッ素重合体中において、TFE単位とPAVE単位の合計に対してPAVE単位は、Tgを上記範囲に調整しやすい点、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、20～60モル%が好ましく、25～60モル%がより好ましく、30～55モル%が更に好ましい。
- [0018] 第1含フッ素重合体は、TFE及びPAVE以外の他の単量体に基づく単位を含んでいてもよいが、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、他の単量体に基づく単位を実質的に含まないことが好ましい。
- 他の単量体に基づく単位を実質的に含まないとは、他の単量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%がより好ましい。
- 他の単量体に基づく単位を含む場合、他の単量体としてはヘキサフルオロプロピレンが好ましい。
- [0019] 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、第1含フッ素重合体の含有量は、水性分散液中の水性媒体の全質量に対して、0.01～4.0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。
- [0020] 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。

[0021] 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、硫酸イオンの濃度は、水性分散液中の水性媒体の全質量に対して、第2含フッ素重合体の着色が抑制される点から、10質量ppm以下が好ましく、5質量ppm以下がより好ましい。下限としては、0質量ppmが挙げられる。

硫酸イオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第1含フッ素重合体の製造時にアニオン交換樹脂を用いて硫酸イオンを除去する方法が挙げられる。

ここで、硫酸イオンは、例えば、第1含フッ素重合体の製造時に使用する重合開始剤（特に、過硫酸アンモニウム）を由来としており、第1含フッ素重合体を含む水性分散液中に含まれる場合がある。硫酸イオンの含有量が10質量ppm以下（特に5質量ppm以下）であることで、耐熱性の低い末端基が第2含フッ素重合体に形成されることを抑制できる結果、第2含フッ素重合体の着色が抑制されたと推測される。

[0022] 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、アンモニウムイオンの濃度は、水性分散液中の水性媒体の全質量に対して、第2含フッ素重合体の凝集が抑制される点から、20質量ppm以下が好ましく、10質量ppm以下がより好ましい。下限としては、0質量ppmが挙げられる。

アンモニウムイオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第1含フッ素重合体の製造時にカチオン交換樹脂を用いてアンモニウムイオンを除去する方法が挙げられる。

ここで、アンモニウムイオンは、例えば、第1含フッ素重合体の製造時に使用する開始剤（特に、過硫酸アンモニウム）を由来としており、第1含フッ素重合体を含む水性分散液中に含まれる場合がある。アンモニウムイオンの含有量が20質量ppm以下であることで、水性媒体中のイオン強度が減少した結果、第2含フッ素重合体の製造効率が向上したと推測される。

[0023] 第1含フッ素重合体は、粒子の形態で水性媒体中に分散していることが好ましい。

この場合、第1含フッ素重合体の平均粒子径は、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、1~150nmが好ましく、10~120nmがより好ましく、50~120nmが更に好ましい。

第1含フッ素重合体の平均粒子径は、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(D50)であり、詳細な測定条件は実施例欄に記載の通りである。

[0024] 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、水性媒体中で単量体（好ましくは、TFE及びPAVEを含む単量体混合物）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、これを上記水性分散液として用いてもよい。

[0025] 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、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。

[0026] 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、又は、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、トリプロピレングリコールが挙げられる。

[0027] 第1含フッ素重合体の製造方法は、第1含フッ素重合体が分散した水性媒体を得た後に、これを加熱する加熱工程を有することが好ましい。これにより、系内に存在する重合開始剤が失活するので、第2含フッ素重合体の重合時において、第1含フッ素重合体の製造時に使用した重合開始剤の影響を受けにくくなる。その結果、分子量の高い第2含フッ素重合体が得られやすい。

加熱工程における加熱温度は、水性媒体中の重合開始剤の失活をより促進できる点から、70～100℃が好ましく、80～98℃がより好ましく、85～95℃が更に好ましい。

[0028] (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。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。

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、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。

[0029] (他の成分)

本製造方法に用いる水性分散液は、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。

水性分散液が含む得る他の成分の具体例としては、連鎖移動剤、フッ素系乳化剤以外の乳化剤、pH調整剤、ワックスが挙げられる。

[0030] 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、プロパンが挙げられる。

[0031] フッ素系乳化剤以外の乳化剤の具体例としては、ラウリル硫酸ナトリウム

、花王ケミカル株式会社製ペレックスSS-H、日本乳化剤株式会社製ニューコール1305-SN等が挙げられる。

[0032] pH調整剤の具体例としては、無機塩類が挙げられる。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などのリン酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩などが挙げられる。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、リン酸水素二ナトリウム12水和物等が挙げられる。

[0033] ワックスの具体例としては、Paraffin Wax-155、Paraffin Wax-150（いずれも日本精蠟製）が挙げられる。

[0034] 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。

水性分散液がフッ素系乳化剤以外の乳化剤を含む場合、フッ素系乳化剤以外の乳化剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましい。

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。

水性分散液がワックスを含む場合、ワックスの含有量は、水性媒体の100質量部に対して、1～10質量部が好ましい。

[0035] 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、フッ素系乳化剤の濃度は、水性分散液中の第1含フッ素重合体の全質量に対して、100質量ppm以下であり、本発明の効果がより優れる点から、50質量ppm以下が好ましく、25質量ppmがより好ましく、5質量ppm以下が更に好ましい。下限としては、0質量ppmが挙げられる。

フッ素系乳化剤とは、乳化剤が有する親水性部位及び疎水性部位において、疎水性部位がフッ素原子を含む乳化剤を意味する。フッ素系乳化剤の具体

例としては、含フッ素アルカン酸塩、含フッ素エーテルカルボン酸化合物が挙げられる。

フッ素系乳化剤の濃度を上述の範囲にする方法の一例としては、フッ素系乳化剤を使用しないで水性分散液を製造する方法が挙げられる。

[0036] 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、フッ化物イオンの濃度は、水性分散液の全質量に対して、重合安定性の点から、100質量ppm以下が好ましく、50質量ppm以下がより好ましい。下限としては、0質量ppmが挙げられる。

フッ化物イオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第1含フッ素重合体の製造時にアニオン交換樹脂を用いて硫酸イオンを除去する方法が挙げられる。

ここで、フッ化物イオンは、重合開始剤（例えば、過硫酸アンモニウム）と、第1含フッ素重合体の製造に使用する単量体と、の反応によって生じて、水性分散液中に含まれる場合がある。

[0037] <特定単量体>

特定単量体は、TFEを含む。

TFEの使用量は、特定単量体の使用量に対して、97~100質量%が好ましく、98~100質量%がより好ましく、99~100質量%が更に好ましい。

[0038] 特定単量体は、TFE以外の含フッ素単量体を含んでいてもよいが、TFE以外の含フッ素単量体を実質的に含まなくても構わない。

TFE以外の含フッ素単量体を実質的に含まないとは、TFE以外の含フッ素単量体の使用量が、特定単量体の使用量に対して、0.0001質量%以下であることを意味し、0質量%であってもよい。

TFE以外の含フッ素単量体としては、クロロトリフルオロエチレン（以下、「CTFE」ともいう。）、フッ化ビニリデン（以下、「VdF」ともいう。）、フルオロアルキルエチレン、PAVE、及び、ヘキサフルオロプロピレンが挙げられる。TFE以外の含フッ素単量体は、2種以上を併用し

てもよい。

[0039] 特定単量体は、含フッ素単量体以外の単量体（以下、「他の単量体」ともいう。）を含んでいてもよいが、他の単量体を含まないことが好ましい。

他の単量体を実質的に含まないとは、他の単量体の使用量が、特定単量体の使用量に対して、0.0001質量%以下であることを意味し、0質量%がより好ましい。

他の単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンが挙げられる。他の単量体は、2種以上を併用してもよい。

[0040] 特定単量体の使用量は、上記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、1～50質量部が好ましく、1～40質量部がより好ましく、1～30質量部が更に好ましい。

[0041] <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、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-ブチルパーオキシビバレート（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、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、亜硫酸アニオン及び塩化物アニオンと、金属イオン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、セリウム及び銀のイオンが挙げられ、中でも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、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。

[0042] 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1～1000ppmが好ましく、5～750ppmがより好ましく、10～500ppmが更に好ましい。

[0043] <他の成分>

特定単量体の重合の際に、上記以外の成分（以下、「他の成分」ともいう。）を更に用いてもよい。他の成分の具体例としては、還元剤が挙げられる。

他の成分の使用量は、特定単量体の使用量100質量部に対して、1～2000ppmが好ましい。

[0044] <工程>

本製造方法では、上記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。

[0045] 本製造方法によって得られる第2含フッ素重合体は、TFEに基づく単位（以下、「TFE単位」ともいう。）を含み、TFEの単独重合体（以下、「PTFE」ともいう）であることが好ましい。

なお、第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体は、共重合していてもよい。

[0046] 第2含フッ素重合体に含まれるTFE単位の含有量は、第2含フッ素重合

体を構成する全単位に対して、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。

[0047] 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。あるいは、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。

[0048] 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、0.5～4.0 MPa Gが好ましく、0.6～3.5 MPa G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。

[0049] 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、公知の乳化剤が挙げられ、一般的な界面活性剤が挙げられる。

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。

[0050] 上述したように、特定単量体の重合時に第1含フッ素重合体の粒子内で特定単量体が重合すると推測されるので、本製造方法では、第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体とを含む粒子が生成すると考えられる。すなわち、本製造方法によれば、第2含フッ素重合体は、第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体を含む粒子の形態で得られると推定される。この場合、本製造方法によって、第1含フッ素重合体及び第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水性分散液が得られる。

[0051] [水性分散液]

本発明の水性分散液（以下、「本水性分散液」ともいう。）は、水性媒体と、 T_g が 10°C 以下の第1含フッ素重合体と、TFE単位を含み上記第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体と、を含む水性分散液である。

本水性分散液において、上記第1含フッ素重合体と上記第2含フッ素重合体の全単位の合計に対する、PAVE単位の含有量は、 $0.1\sim 5.0$ モル％である。

また、本水性分散液において、後述の式(S1)で表される化合物の含有量、及び、後述の式(S2)で表される化合物の含有量のそれぞれが、上記第1含フッ素重合体及び上記第2含フッ素重合体の合計質量に対して、 100 質量ppb以下である。

[0052] 本水性分散液は、例えば、上述の本製造方法によって得ることができる。

[0053] <第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体>

第1含フッ素重合体は、上述の本製造方法における第1含フッ素重合体と同様であり、好適態様も同様である。

本水性分散液に含まれる第1含フッ素重合体の好適態様は、TFE単位とPAVE単位と含む態様である。

第1含フッ素重合体がTFE単位及びPAVE単位を含む場合、第1含フッ素重合体中において、TFE単位とPAVE単位の合計に対してPAVE単位は、 $20\sim 60$ モル％が好ましく、 $25\sim 60$ モル％がより好ましく、 $30\sim 55$ モル％が更に好ましい。

[0054] 第1含フッ素重合体の含有量は、本水性分散液の全質量に対して、 $0.10\sim 1.0$ 質量％が好ましく、 $0.15\sim 0.80$ 質量％がより好ましく、 $0.20\sim 0.60$ 質量％が更に好ましい。

[0055] 第2含フッ素重合体は、上述の本製造方法における第2含フッ素重合体と同様であり、好適態様も同様である。

本水性分散液に含まれる第2含フッ素重合体は、TFE単位を含む。

第2含フッ素重合体に含まれるTFE単位の含有量は、第2含フッ素重合体を構成する全単位に対して、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。

[0056] 第2含フッ素重合体の含有量は、本水性分散液の全質量に対して、10~40質量%が好ましく、12~35質量%がより好ましく、15~30質量%が更に好ましい。

[0057] 本水性分散液において、第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体の全単位の合計に対する、PAVE単位の含有量は、0.1~5.0モル%であり、0.2~3.0モル%が好ましく、0.3~2.0モル%がより好ましい。

PAVE単位は、第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体の少なくとも一方に含まれていればよいが、第1含フッ素重合体に含まれることが好ましい。

[0058] 本水性分散液において、第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体の全単位の合計に対する、TFE単位の含有量は、90~99.8モル%が好ましく、93~99.5モル%がより好ましく、95~99.0モル%が更に好ましい。

TFE単位は、少なくとも第2含フッ素重合体に含まれていればよいが、第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体の両方に含まれていることが好ましい。

[0059] 本水性分散液において、第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体の合計含有量は、本水性分散液の全質量に対して、10~40質量%が好ましく、12~35質量%がより好ましく、15~35質量%が更に好ましい。

[0060] 第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体は、本水性分散液中で別々に存在していてもよいが、第1含フッ素重合体と上述の第2含フッ素重合体とを含む粒子の形態で存在していることが好ましい。

この場合、粒子の平均粒子径は、分散安定性の点から、 $500\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $450\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $400\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

また、粒子の平均粒子径は、凝集性の点から、 $50\ \text{nm}$ 以上が好ましく、 $80\ \text{nm}$ 以上がより好ましく、 $100\ \text{nm}$ 以上が更に好ましい。

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。

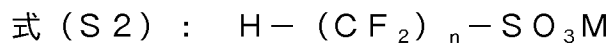
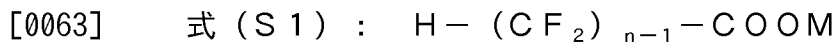
[0061] <水性媒体>

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、第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体の分散安定性の点で、 $50\sim 99$ 質量%が好ましく、 $60\sim 99$ 質量%がより好ましく、 $70\sim 99$ 質量%が更に好ましい。

[0062] <式(S1)で表される化合物、及び、式(S2)で表される化合物>

式(S1)で表される化合物及び式(S2)で表される化合物は、重合開始剤、連鎖移動剤及び乳化剤(特に、炭化水素系乳化剤)の存在下で、TFEを重合する際に生じ得る成分である。したがって、本水性分散液に含まれる第2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)で表される化合物及び式(S2)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を後述の範囲内にすることが容易になる。



式(S1)及び式(S2)において、Mはそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、 NH_4 を表し、nはそれぞれ独立に8又は10を表す。

[0064] 本水性分散液において、式(S1)で表される化合物の含有量及び式(S2)で表される化合物の含有量はそれぞれ、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に対して、 100 質量ppb以下であり、 50 質量

ppb以下が好ましく、25質量ppb以下がより好ましく、0質量ppb（すなわち、式（S1）で表される化合物及び式（S2）で表される化合物を含まないこと）が更に好ましい。

[0065] <その他>

本水性分散液は、乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。乳化剤としては、上述のフッ素系乳化剤、及び、フッ素系乳化剤以外の乳化剤が挙げられる。

本水性分散液中において乳化剤を実質的に含まないとは、乳化剤の含有量が、本水性分散液の全質量に対して、0.03質量ppm以下であることを意味し、0.02質量ppm以下が好ましく、0質量ppmがより好ましい。

[0066] <用途>

本水性分散液は、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、本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。

[0067] 本水性分散液は、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。

[0068] また、本水性分散液から第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体（好ましくは、第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体を含む粒子）を凝集させることにより、第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体の粉末を得ることができる。

[0069] 凝集方法としては、凍結凝集、酸凝集、塩基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-20~0℃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、酸を含む溶液を本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、塩酸が好ましい。酸を含む溶液中の酸の濃度は0.1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、1～10質量%が更に好ましい。

塩基凝集としては、塩基を含む溶液を本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0.1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、1～10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。

[0070] [固体組成物]

本発明の固体組成物（以下、「本固体組成物」ともいう。）は、ガラス転移温度が10℃以下の第1含フッ素重合体と、TFE単位を含み上記第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体と、を含む固体組成物である。

本固体組成物において、上記第1含フッ素重合体と上記第2含フッ素重合体の全単位の合計に対する、PAVE単位の含有量が0.1～5.0モル%である。

また、本固体組成物において、上述の式(S1)で表される化合物の含有量、及び、上述の式(S2)で表される化合物の含有量のそれぞれが、上記第1含フッ素重合体及び上記第2含フッ素重合体の合計質量に対して、100質量ppb以下である。

[0071] 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 2.0 g 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。

$$\text{固形分質量 (質量\%)} = 100 \times (\text{残渣の質量}) / (\text{固体組成物の質量})$$

[0072] 本固体組成物は、上述の本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。本固体組成物の好適態様は、上述の本水性分散液に含まれる第 1 含フッ素重合体及び第 2 含フッ素重合体の好適態様と同様であるので、その説明を省略する。

第 1 含フッ素重合体及び第 2 含フッ素重合体は、本固体組成物中で別々に存在していてもよいが、第 1 含フッ素重合体と上述の第 2 含フッ素重合体とを含む粒子の形態で存在していることが好ましい。

[0073] 第 1 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、0.1～5 質量%が好ましく、0.2～4 質量%がより好ましく、0.3～3 質量%が更に好ましい。

第 2 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、95～99.9 質量%が好ましく、96～99.8 質量%がより好ましく、97～99.7 質量%が更に好ましい。

第 1 含フッ素重合体及び第 2 含フッ素重合体の合計含有量は、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。

[0074] <温度 T>

本発明の水性分散液を凝集して得られる固体組成物、または本発明の固体組成物は、以下に示す方法で測定された、10～35℃の範囲における最大吸熱量を示す温度 T が、19℃以下であることが好ましい。温度 T は、18℃以下であることがより好ましく、17.5℃以下であることがさらに好ましい。

温度Tの下限は、10℃である。水性分散液中に第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体（好ましくは、第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体を含む粒子）が含まれることによって、温度Tを上記範囲内に調節することができる。

実施例

[0075] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1、2、5、及び6は実施例であり、例3、4、及び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。なお、後述する表中における各成分の配合量は、質量基準を示す。

[0076] [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。

[0077] <ガラス転移温度 (T_g) >

T_gは、日立ハイテック社製のNEXTA DSC600を用いて測定した。具体的には、アルミニウム製のサンプルパンに測定用のサンプルを5mg量り取り、窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で100℃までサンプルを昇温した。その後、10℃/分の速度で-60℃まで冷却した。所定の温度に到達したら100℃まで10℃/分で再度昇温した。この2回目の昇温操作で確認された変曲点からT_gを見積もった。

[0078] <液中の粒子の平均粒子径>

原料液を室温（25℃）で5分間脱気し、窒素を0.2MPaGまで加圧した後、パーズし、大気圧として、測定用のサンプルを得た。得られたサンプルの粒径をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（大塚電子株式会社、ELS Z）を用いて積算回数100回に設定し、測定を開始した。1～300nmの範囲で測定された粒子径からD50を算出し、これを原料液中の粒子の平均粒子径とした。

なお、原料液に対応する水性分散液中の粒子の平均粒子径を原料液と同様の方法で測定すると、原料液中の粒子の平均粒子径と同一であった。ここで、原料液に対応する水性分散液とは、後述の例1の場合、原料液Bに対応す

る水性分散液Bを意味する。

また、原料液に対応する水性分散液を用いて得られる各例の水性分散液中の粒子の平均粒子径（D50）については、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、E L S Z）を用いて測定した。ただし、測定対象とする粒子径の範囲については、原料液中の粒子の平均粒子径の測定方法とは異なり、限定しなかった。ここで、原料液に対応する水性分散液を用いて得られる各例の水性分散液とは、後述の例1の場合、水性分散液Bを用いて得られる水性分散液1を意味する。

[0079] <乾燥後の粒子の平均粒子径>

各例において得られた粒子を乾燥して凝集させた後、走査電子顕微鏡（例えば、日本電子社製、J S M - I T 7 0 0 H R I n T o u c h S c o p e）によって撮影した。得られたSEM像から測定される異なる5個の粒子の粒子径を求めて、これを算術平均した。

[0080] <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、赤外吸収スペクトル分析から求めた。

[0081] <式（S1）で表される化合物の含有量>

後述の各例で得られた水性分散液中の粒子の全質量に対する、上記式（S1）で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0710]～[0720]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出した。なお、装置はAgilent 1260シリーズHPLC/6460Sを使用し、カラムはImtakt製cadenza CD-C18を使用した。

[0082] <式（S2）で表される化合物の含有量>

後述の各例で得られた水性分散液中の粒子の全質量に対する、上記式（S2）で表される化合物の含有量は、国際公開第2018/181904号の[0721]～[0732]段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出した。な

お、装置はAgilent 1260シリーズHPLC/6460Sを使用し、カラムはImtakt製cadenza CD-C18を使用した。

[0083] <原料液中のフッ素系乳化剤の濃度>

原料液中における、含フッ素重合体の全質量に対するフッ素系乳化剤の濃度は、仕込み量から算出した。

[0084] <結晶化エネルギー>

融点および結晶化エネルギーは、Perkin Elmer社製のDSC 8500を用いて測定した。

具体的には、アルミニウム製のサンプルパンに測定用のサンプルを5mg量り取り、Air雰囲気下、10℃/分の昇温速度で200℃まで昇温し、1分間保持した。その後、10℃/分の昇温速度で380℃までサンプルを昇温した。380℃で1分間保持し、10℃/分で200℃まで冷却した。

200℃から380℃までの昇温操作で確認されたサンプルの熱融解に由来するピークトップ温度を融点とし、380℃から200℃までの冷却操作で確認されたピーク面積から結晶化エネルギーを算出した。なお、結晶化エネルギーの絶対値が小さい方が、高分子量であるといえる。

[0085] <温度T>

温度Tは、示差走査熱量計としてPerkin Elmer社製のDSC 8500を用いて測定した。

具体的には、アルミニウム製のサンプルパンに測定用のサンプルを10mg量り取り、Air雰囲気下、10℃/分の昇温速度で-20℃から370℃まで昇温した。このうち、10～35℃の範囲において最大の吸熱量を示した温度を温度Tとした。

[0086] [原料液Aの製造]

1. 3Lのステンレス製耐圧反応器に超純水(717g)、PMVE(50g)、TFE(8g)仕込み、500rpm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(3.6質量%、5cc)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2g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、TFE単位/PMVE単位=52/48（モル比）であり、Tgは-5.9℃であった。

[0087] [原料液Bの製造]

上記原料液A（490g）にDowex Monosphere 650C（DuPont社製、カチオン交換樹脂、20g）を加えた。攪拌を開始してから60分後、ろ過することで原料液とイオン交換樹脂を濾別した。濾別した原料液に対して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、ろ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Bを得た。

原料液Bは、含フッ素重合体1Aの粒子（平均粒子径87nm）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。

[0088] [原料液Cの製造]

1. 3 Lのステンレス製耐圧反応器に超純水（717g）、PMVE（55g）、TFE（9g）、アンモニア水溶液（30質量%、1滴）仕込み、500rpm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（3.6質量%、5cc）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2g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1CをNMRで分析した結果、TFE単位/PMVE単位=52.4/47.6（モル比）であり、Tgは-5.3℃であった。

[0089] [原料液Dの製造]

上記原料液C (490g) にDowex Monosphere 650 C (DuPont社製、カチオン交換樹脂、20g) 加えた。攪拌を開始してから60分後、ろ過することで原料液とイオン交換樹脂を濾別した。濾別した原料液に対して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、ろ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Dを得た。

原料液Dは、含フッ素重合体1Cの粒子 (平均粒子径23nm) が水性媒体中に分散しており、含フッ素重合体1Cの含有量は、原料液Dの全質量に対して0.7質量%であった。

[0090] [原料液Eの製造]

1. 3Lのステンレス製耐圧反応器に超純水 (717g)、TFE (43g) を仕込み、500rpm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 (3.6質量%、5cc) 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2g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Eとした。

原料液Eを凍結凝集した後、濾別し、含フッ素重合体1Eを得た。含フッ素重合体1EのT_gは110℃であった。

[0091] [原料液Fの製造]

上記原料液E (490g) にDowex Monosphere 650 C (DuPont社製、カチオン交換樹脂、20g) 加えた。攪拌を開始してから60分後、ろ過することで原料液とイオン交換樹脂を濾別した。濾別した原料液に対して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、ろ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Fを得た。原料液Fは、含フッ素重合体1Eの粒子 (平均粒子径80nm) が水性媒体中に分

散しており、含フッ素重合体 1 E の含有量は、原料液 F の全質量に対して 0.48 質量%であった。

[0092] [原料液 G の製造]

1. 2 L のステンレス製耐圧反応器に超純水 (740 g)、亜硫酸ナトリウム (88 mg)、n-BMA (メタクリル酸 n-ブチル、330 mg)、硫酸鉄 (II)・7水和物 (11 mg)、キレスト HC (17 mg) 仕込み、500 rpm で攪拌しながら 60°C に昇温した。次に、過硫酸カリウム水溶液 (5.0 質量%、3.8 cc) を添加し、60 分間重合した。重合反応終了後、液を抜き出した。この液を原料液 G とした。

原料液 G 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 1 G (ポリ (n-BMA)) を得た。炭化水素重合体 1 G の T_g は 20°C であった。

[0093] [原料液 H の製造]

上記原料液 G に (490 g) に Dowex Monosphere 650C (DuPont 社製、カチオン交換樹脂、20 g) を加えた。攪拌を開始してから 60 分後、ろ過することで原料液とイオン交換樹脂を濾別した。濾別した原料液に対して Purolite A300 (Purolite 社製、アニオン交換樹脂、20 g) を加えた。攪拌を開始してから 60 分後、ろ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 H を得た。

原料液 H は、炭化水素重合体 1 G の粒子 (平均粒子径 89 nm) が水性媒体中に分散しており、n-BMA の仕込み量から、炭化水素重合体 1 G の含有量は、原料液 H の全質量に対して 0.044 質量%であった。

[0094] [原料液 I の製造]

1. 3 L のステンレス製耐圧反応器に超純水 (717 g)、PMVE (55 g)、TFE (9 g)、アンモニア水溶液 (30 質量%、1 滴) 仕込み、500 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 (3.6 質量%、5 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

Eを1g圧入したところで反応器を20℃に冷却し、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、0.2MPaGまで窒素を圧入し、90℃に昇温した。3h反応器を加熱した後、冷却し、液を抜き出した。この液を原料液Iとした。

原料液Iを凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体1IをNMRで分析した結果、TFE単位/PMVE単位=52/48（モル比）であり、Tgは-5.5℃であった。

[0095] [原料液Jの製造]

上記原料液I（490g）にDowex Monosphere 650C（DuPont社製、カチオン交換樹脂、20g）を加えた。攪拌を開始してから60分後、ろ過することで原料液とイオン交換樹脂を濾別した。濾別した原料液に対して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、ろ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Jを得た。原料液Jは、含フッ素重合体1Iの粒子（平均粒子径28nm）が水性媒体中に分散しており、含フッ素重合体1Iの含有量は、原料液Jの全質量に対して0.36質量%である。

[0096] [原料液Kの製造]

邪魔板、攪拌機を備えた60.5Lステンレス製耐圧反応器に超純水（45.4kg）、PMVE（1.1kg）を仕込み、170rpmで攪拌しながら90℃に昇温した。次に、TFE（72g）、過硫酸アンモニウム水溶液（7.7質量%、150g）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165g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。この液を原料液Kとした。原料液Kは、含フッ素重合体1Kを含む。

原料液Kを凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体1KをNMRで分析した結果、TFE単位/PMVE単位=43/57（モル比）であり、Tgは-5℃であった。

[0097] [原料液Lの製造]

Dowex Monosphere 650C (DuPont社製、カチオン交換樹脂、843mL) 及びPurolite A300 (Purolite社製、アニオン交換樹脂、843mL) で満たされたイオン交換樹脂充填塔を2塔用意し、原料液Kを通液し、原料液Lを得た。

原料液Lは、含フッ素重合体1Kの粒子(平均粒子径50nm)が水性媒体中に分散しており、含フッ素重合体1Kの含有量は、原料液Lの全質量に対して0.77質量%である。

[0098] [例1]

1. 0Lのステンレス製耐圧反応器に超純水(121g)、原料液B(475g)、WAX(28g)を仕込み、水性分散液Bを得た。水性分散液Bを260rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。反応器の圧力が1.4MPaGになるまでTFEを圧入し、APS(過硫酸アンモニウム)水溶液(0.2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TFEを添加し、圧力を一定に保った。TFEを110g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220分だった。

なお、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0.48質量%であった。

水性分散液B中の含フッ素重合体1Aの含有量(固形分濃度)は、水性分散液Bの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た。固形分濃度を算出した。後述の各例についても、水性分散液の種類を各例で使用したものに変更した以外は、同様の方法で算出した。

「固形分濃度(質量%) = $100 \times \text{水性分散液Bの加熱残渣(g)} / \text{水性分散液Bの質量(2g)}$ 」

また、フッ素系乳化剤の濃度は、水性分散液B中の含フッ素重合体1Aの全質量に対して、0質量ppm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(TFE)の使用量は18.5質量部であった。

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1とした。水性分散液1は、含フッ素重合体1A及び含フッ素重合体2Aを含む粒子(平均粒子径228nm)が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が16.0質量%であった。

得られた水性分散液1中の粒子を凝集し、濾別することでPTFEを得た。150℃で乾燥させたPTFEの融点は338℃、結晶化エネルギーは-35J/gであった。温度Tは15℃であった。乾燥後、NMRを用いて組成を算出した結果、TFE単位/PMVE単位=99.1/0.9(モル比)であった。

また、水性分散液1において、水性分散液1中の上記粒子の全質量に対する、上記式(S1)で表される化合物及び上記式(S2)で表される化合物の含有量は、いずれも100質量ppb以下であった。

[0099] [例2]

1.0Lのステンレス製耐圧反応器に超純水(121g)、原料液D(475g)、WAX(28g)を仕込み、水性分散液Dを得た。水性分散液Dを260rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。反応器の圧力が1.4MPaGになるまでTFEを圧入し、APS水溶液(0.2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TFEを添加し、圧力を一定に保った。TFEを170g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282分だった。

なお、含フッ素重合体1Cの含有量は、水性分散液Dの全質量に対して0.56質量%であった。

また、フッ素系乳化剤の濃度は、水性分散液D中の含フッ素重合体1Cの全質量に対して、0質量ppm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（TFE）の使用量は28.5質量部であった。

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2とした。水性分散液2は、含フッ素重合体1C及び含フッ素重合体2Cを含む粒子（平均粒子径258nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が22.3質量%であった。

得られた水性分散液2中の粒子を凝集し、濾別することでPTFEを得た。150℃で乾燥させたPTFEの融点は338℃、結晶化エネルギーは-33J/gであった。温度Tは17℃であった。乾燥後、NMRを用いて組成を算出した結果、TFE単位/PMVE単位=99.3/0.7（モル比）であった。

また、水性分散液2において、水性分散液2中の上記粒子の全質量に対する、上記式（S1）で表される化合物及び上記式（S2）で表される化合物の含有量は、いずれも100質量ppb以下であった。

[0100] [例3]

1. 0Lのステンレス製耐圧反応器に超純水（121g）、原料液F（475g）、WAX（28g）を仕込み、水性分散液Fを得た。水性分散液Fを260rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。反応器の圧力が1.4MPaGになるまでTFEを圧入し、APS水溶液（0.2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TFEを添加し、圧力を一定に保った。TFEを70g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185分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出したが全量凝集しており、含フッ素重合体の粒子が水性媒体に分散した水性分散液を得ることができなかった。

[0101] [例4]

1. 0Lのステンレス製耐圧反応器に原料液H（596g）、WAX（28g）を仕込み、260rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。反応器の

圧力が1.4 MPa GになるまでTFEを圧入し、APS水溶液（0.2質量%、5 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を添加し、圧力を一定に保った。TFEを70 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470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4とした。水性分散液4は、炭化水素重合体1 G及び含フッ素重合体2 Gを含む粒子（平均粒子径278 nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が10.2質量%であった。

水性分散液4は、固形分濃度が低いので、含フッ素重合体を効率よく製造できていないといえる。

得られた水性分散液4中の粒子を凝集し、濾別することでPTFEを得た。150°Cで乾燥させたPTFEの融点は338°C、結晶化エネルギーは-27 J/gであった。温度Tは20°Cであった。

また、水性分散液4において、水性分散液4中の上記粒子の全質量に対する、上記式（S1）で表される化合物及び上記式（S2）で表される化合物の含有量は、いずれも100質量ppb以下であった。

[0102] [例5]

1. 0 Lのステンレス製耐圧反応器に超純水（121 g）、原料液J（475 g）、WAX（28 g）を仕込み、水性分散液Jを得た。水性分散液Jを260 rpmで攪拌しながら70°Cに昇温した。反応器の圧力が1.4 MPa GになるまでTFEを圧入し、DSAP（ジコハク酸過酸化物）水溶液（0.45質量%、3 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を添加し、圧力を一定に保った。TFEを170 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426分だった。

なお、含フッ素重合体1 Iの含有量は、水性分散液Jの全質量に対して0.29質量%であった。

また、フッ素系乳化剤の濃度は、水性分散液 J 中の含フッ素重合体 1 I の全質量に対して、0 質量 ppm であった。

また、重合に使用した水性分散液 J 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 (TFE) の使用量は 28.5 質量部であった。

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 5 とした。水性分散液 5 は、含フッ素重合体 1 I 及び含フッ素重合体 2 I を含む粒子 (平均粒子径 262 nm) が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が 21.3 質量% であった。

得られた水性分散液 5 中の粒子を凝集し、濾別することで PTFE を得た。150°C で乾燥させた PTFE の融点は 345°C、結晶化エネルギーは -17.5 J/g であった。温度 T は 17°C であった。乾燥後、NMR を用いて組成を算出した結果、TFE 単位 / PMVE 単位 = 99.6 / 0.4 (モル比) であった。

また、水性分散液 5 において、水性分散液 5 中の上記粒子の全質量に対する、上記式 (S1) で表される化合物及び上記式 (S2) で表される化合物の含有量は、いずれも 100 質量 ppb 以下であった。

[0103] [例 6]

100 L のステンレス製耐圧反応器に超純水 (9.64 kg)、原料液 L (42.0 kg)、WAX (1324 g) を仕込み、水性分散液 L を得た。水性分散液 L を 70°C に昇温し、攪拌を開始した。反応器の圧力が 1.76 MPa G になるまで TFE を圧入し、DSAP 水溶液 (0.2 質量%、1 L) 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 14.0 kg 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 154 分だった。

なお、含フッ素重合体 1 K の含有量は、水性分散液 L の全質量に対して 0.62 質量% であった。

また、フッ素系乳化剤の濃度は、水性分散液 L 中の含フッ素重合体 1 K の

全質量に対して、0質量ppmであった。

また、重合に使用した水性分散液L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(TFE)の使用量は27.1質量部であった。

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1K及び含フッ素重合体2Kを含む粒子(平均粒子径200nm)が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が21質量%であった。

得られた水性分散液6中の粒子を凝集し、濾別することでPTFEを得た。150℃で乾燥させたPTFEの融点は344℃、結晶化エネルギーは-16J/gであった。温度Tは17℃であった。乾燥後、NMRを用いて組成を算出した結果、TFE単位/PMVE単位=99.1/0.9(モル比)であった。

また、水性分散液7において、水性分散液2中の上記粒子の全質量に対する、上記式(S1)で表される化合物及び上記式(S2)で表される化合物の含有量は、いずれも100質量ppb以下であった。

[0104] [例7]

原料液Bを凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体1B(0.2g)と、PTFE粉末(AGC社製、Fluon(登録商標)PTFEC D145E、9.8g)を混合し、固体組成物7を得た。温度Tは22.1℃であった。

[0105] [評価]

<着色性>

各例で得られた乾燥後の粒子を12g測り取り、0.78MPaGの圧力で2分間プレスし、直径26mm、高さ8mmの円柱状に成形した。得られた成型体(ペレット)を大気下380℃で30分加熱し、室温(25℃)まで冷却した。その後、ペレット表面の黒色異物の個数を目視にて数えて、以下の基準によって着色性を評価した。

結果を表1に示す。なお、表中、「－」は、着色性の評価を実施していないことを示す。 A：黒色異物が0～4個

B：黒色異物が5個以上

[0106] [表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
着色性	A	A	－	B	A	A

[0107] 本発明の含フッ素重合体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含フッ素重合体を効率よく製造できることが示された（例1、2、5、6）。

また、例1、2及び5の対比から、第1含フッ素重合体を得た後に、第1含フッ素重合体が分散した水性媒体を加熱する加熱工程を有していれば、高分子量のPTFEが得られることが示された（例5）。

これに対して、例3及び例4では、含フッ素重合体を効率よく製造できなかった。

[0108] なお、2023年4月10日に出願された日本特許出願2023-063511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、本発明の開示として取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス転移温度が10℃以下の第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を含む単量体を重合して、前記第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体を製造する、含フッ素重合体の製造方法であって、
- 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%であり、
- 前記単量体の重合を開始する前において、フッ素系乳化剤の濃度が、前記水性分散液中の前記第1含フッ素重合体の全質量に対して、100質量ppm以下である、含フッ素重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記第1含フッ素重合体が、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、を含む、請求項1に記載の含フッ素重合体の製造方法。
- [請求項3] 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と前記パーフルオロ（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）に基づく単位が20～60モル%である、請求項2に記載の含フッ素重合体の製造方法。
- [請求項4] 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、1～50質量部である、請求項1又は2に記載の含フッ素重合体の製造方法。
- [請求項5] 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に記載の含フッ素重合体の製造方法。
- [請求項6] 水性媒体と、ガラス転移温度が10℃以下の第1含フッ素重合体と、テトラフルオロエチレンに基づく単位を含み上記第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体と、を含む水性分散液であって、以下の方法で測定された、上記水性分散液を凝集して得られる固体組成

物の 10～35℃の範囲における最大吸熱量を示す温度 T が 19℃以下である、水性分散液。

温度 T の測定方法：

300℃以上の温度に加熱した履歴がない固体組成物を、昇温速度 10℃/分にて示差走査熱量計により測定を行う。

[請求項7]

ガラス転移温度が 10℃以下の第 1 含フッ素重合体と、テトラフルオロエチレンに基づく単位を含み上記第 1 含フッ素重合体とは異なる第 2 含フッ素重合体と、を含む固体組成物であって、以下の方法で測定された、上記固体組成物の 10～35℃の範囲における最大吸熱量を示す温度 T が 19℃以下である、固体組成物。

温度 T の測定方法：

300℃以上の温度に加熱した履歴がない固体組成物を、昇温速度 10℃/分にて示差走査熱量計により測定を行う。

[請求項8]

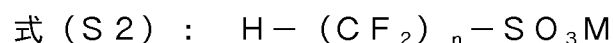
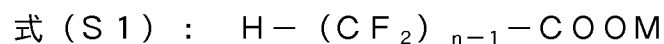
請求項 6 に記載の水性分散液を凝集して得られ、10～35℃の範囲における最大吸熱量を示す温度 T が 19℃以下である、固体組成物。

温度 T の測定方法：

300℃以上の温度に加熱した履歴がない固体組成物を、昇温速度 10℃/分にて示差走査熱量計により測定を行う。

[請求項9]

前記第 1 含フッ素重合体と前記第 2 含フッ素重合体の全単位の合計に対する、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 0.1～5.0 モル%であり、式 (S1) で表される化合物の含有量、及び、式 (S2) で表される化合物の含有量のそれぞれが、前記第 1 含フッ素重合体及び前記第 2 含フッ素重合体の合計質量に対して、100 質量 p p b 以下である、請求項 6 に記載の水性分散液。

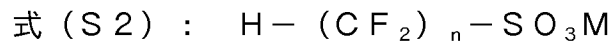
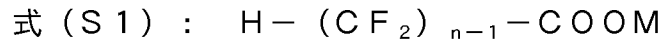


式 (S 1) 及び式 (S 2) において、Mはそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、NH₄を表し、nはそれぞれ独立に8又は10を表す。

[請求項10]

ガラス転移温度が10°C以下の第1含フッ素重合体と、テトラフルオロエチレンに基づく単位を含み前記第1含フッ素重合体とは異なる第2含フッ素重合体と、を含む固体組成物であって、

前記第1含フッ素重合体と前記第2含フッ素重合体の全単位の合計に対する、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0.1~5.0モル%であり、式(S1)で表される化合物の含有量、及び、式(S2)で表される化合物の含有量のそれぞれが、前記第1含フッ素重合体及び前記第2含フッ素重合体の合計質量に対して、100質量ppb以下である、請求項7に記載の固体組成物。



式 (S 1) 及び式 (S 2) において、Mはそれぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、NH₄を表し、nはそれぞれ独立に8又は10を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/014064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 2/24</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/14</i> (2006.01)i; <i>C08F 259/08</i> (2006.01)i; <i>C08L 27/18</i> (2006.01)i FI: C08F2/24; C08F259/08; C08F214/26; C08F216/14; C08L27/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F2/00-2/60; 6/00-283/00; 283/02-289/00; 291/00-297/08; 301/00; C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08		
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 50-084650 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 08 July 1975 (1975-07-08) claim 2, page 3, lower left column, line 12 to lower right column, line 6, page 4, upper left column, lines 7-9, page 6, upper left column, line 14 to upper right column, line 5, page 9, lower left column, line 10 to page 10, upper left column, line 9, table 4, example 3	6-10
A		1-5
A	WO 2014/084400 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 June 2014 (2014-06-05) entire text	1-10
A	CN 107778412 A (ZHONGHAO CHENGUANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 09 March 2018 (2018-03-09) entire text	1-10
A	JP 2012-513530 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 14 June 2012 (2012-06-14) entire text	1-10
<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 07 June 2024		Date of mailing of the international search report 18 June 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/JP2024/014064

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	50-084650	A	08 July 1975	US 3929934 A claim 1, page 1, column 2, lines 32-39, page 1, column 2, lines 58-61, page 2, column 4, lines 59-66, page 4, column 7, line 54 to column 8, line 9, table IV, example 3	
				GB 1491043 A	
				DE 2454851 A1	
				FR 2251581 A1	
				BE 822306 A	
				NL 7415057 A	
				AU 7546874 A	
				CA 1037197 A	
				LU 71299 A1	
				IT 1025797 B	
WO	2014/084400	A1	05 June 2014	US 2015/0299342 A1 entire text	
				EP 2927248 A1	
				CN 104812781 A	
CN	107778412	A	09 March 2018	(Family: none)	
JP	2012-513530	A	14 June 2012	US 2010/0160490 A1 entire text	
				WO 2010/075359 A1	
				EP 2367858 A1	
				EP 3091039 A1	
				CN 102264777 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/24(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i; C08F 259/08(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i FI: C08F2/24; C08F259/08; C08F214/26; C08F216/14; C08L27/18</p>																																		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F2/00-2/60; 6/00-283/00; 283/02-289/00; 291/00-297/08; 301/00; C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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																								
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																																	
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 50-084650 A (イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 08.07.1975 (1975 - 07 - 08) [請求項 2]、第 3 頁左下欄第 1 2 行目～同頁右下欄第 6 行目、第 4 頁左上欄第 7 ～ 9 行目、第 6 頁左上欄第 1 4 行目～同頁右上欄第 5 行目、第 9 頁左下欄第 1 0 行目～第 1 0 頁左上欄第 9 行目、[表 4]、実施例 3</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014/084400 A1 (ダイキン工業株式会社) 05.06.2014 (2014 - 06 - 05) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107778412 A (ZHONGHAO CHENGUANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 09.03.2018 (2018 - 03 - 09) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-513530 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 14.06.2012 (2012 - 06 - 14) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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 50-084650 A (イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 08.07.1975 (1975 - 07 - 08) [請求項 2]、第 3 頁左下欄第 1 2 行目～同頁右下欄第 6 行目、第 4 頁左上欄第 7 ～ 9 行目、第 6 頁左上欄第 1 4 行目～同頁右上欄第 5 行目、第 9 頁左下欄第 1 0 行目～第 1 0 頁左上欄第 9 行目、[表 4]、実施例 3	6-10	A		1-5	A	WO 2014/084400 A1 (ダイキン工業株式会社) 05.06.2014 (2014 - 06 - 05) 全文	1-10	A	CN 107778412 A (ZHONGHAO CHENGUANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 09.03.2018 (2018 - 03 - 09) 全文	1-10	A	JP 2012-513530 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 14.06.2012 (2012 - 06 - 14) 全文	1-10	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 50-084650 A (イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 08.07.1975 (1975 - 07 - 08) [請求項 2]、第 3 頁左下欄第 1 2 行目～同頁右下欄第 6 行目、第 4 頁左上欄第 7 ～ 9 行目、第 6 頁左上欄第 1 4 行目～同頁右上欄第 5 行目、第 9 頁左下欄第 1 0 行目～第 1 0 頁左上欄第 9 行目、[表 4]、実施例 3	6-10																																
A		1-5																																
A	WO 2014/084400 A1 (ダイキン工業株式会社) 05.06.2014 (2014 - 06 - 05) 全文	1-10																																
A	CN 107778412 A (ZHONGHAO CHENGUANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 09.03.2018 (2018 - 03 - 09) 全文	1-10																																
A	JP 2012-513530 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 14.06.2012 (2012 - 06 - 14) 全文	1-10																																
* 引用文献のカテゴリー	“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																																	
“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	“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																																	
“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	“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																																	
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																																	
“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																																		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																																	
07.06.2024	18.06.2024																																	
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																																	
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	藤井 明子 4J 5813																																	
	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/JP2024/014064

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 50-084650 A	08.07.1975	US 3929934 A [請求項1]、第1頁第2欄 第32～39行目、第1頁 第2欄第58～61行目、 第2頁第4欄第59～6 6行目、第4頁第7欄第5 4行目～同頁第8欄第9行 目、[表IV]、実施例3	
		GB 1491043 A	
		DE 2454851 A1	
		FR 2251581 A1	
		BE 822306 A	
		NL 7415057 A	
		AU 7546874 A	
		CA 1037197 A	
		LU 71299 A1	
		IT 1025797 B	
WO 2014/084400 A1	05.06.2014	US 2015/0299342 A1 全文	
		EP 2927248 A1	
		CN 104812781 A	
CN 107778412 A	09.03.2018	(ファミリーなし)	
JP 2012-513530 A	14.06.2012	US 2010/0160490 A1 全文	
		WO 2010/075359 A1	
		EP 2367858 A1	
		EP 3091039 A1	
		CN 102264777 A	