

(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1月18日(18.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/014400 A1

(51) 国際特許分類:  
C08F 14/22 (2006.01) C08F 2/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/025196

(22) 国際出願日: 2023年7月6日(06.07.2023)

(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 2022-112715 2022年7月13日(13.07.2022) 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: 折戸 優樹 (ORITO, Yuki); 〒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). 渡貫 俊 (WATANUKI, Shun); 〒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: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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.

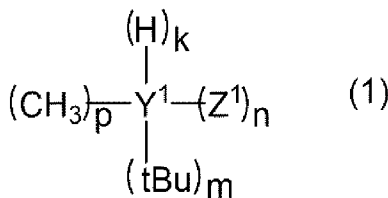
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

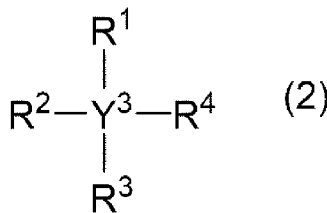
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a fluorine-containing polymer, the method including conducting polymerization using a monomer that contains vinylidene fluoride in a polymerization medium that contains at least one polymerization solvent A selected from the group consisting of compounds represented by formula (1) and formula (2). The description of formula (1) and formula (2) is omitted.



(57) 要約: 下記式(1)及び式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合溶媒Aを含む重合媒体中で、フッ化ビニリデンを含むモノマーを用いて重合を行う、含フッ素重合体の製造方法。式(1)~式(2)中の説明は省略する。



WO 2024/014400 A1

## 明 細 書

発明の名称：含フッ素共重合体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素共重合体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、フッ素系重合体は耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに優れた高分子材料であることから、その特徴を生かして種々の用途に利用されている。

[0003] フッ素系重合体の製造方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の重合法が知られている。

[0004] 例えば、特許文献1及び特許文献2には、フッ化ビニリデンを用いた重合反応が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許出願公開第2015/0057419号明細書

特許文献2：国際公開第2015/047749号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載の方法では、重合速度が遅く、より効率的に含フッ素共重合体を得る方法が望まれている。

[0007] 本発明の一実施形態における課題は、従来と比較して重合速度の速い含フッ素共重合体の製造方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本開示には、以下の態様が含まれる。

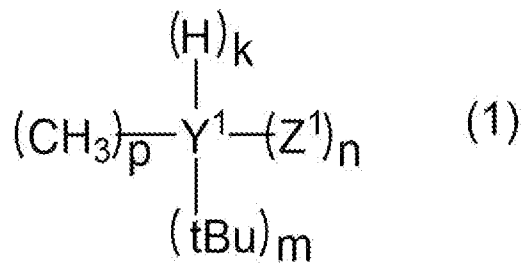
<1>

下記式(1)及び式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合溶媒Aを含む重合媒体中で、

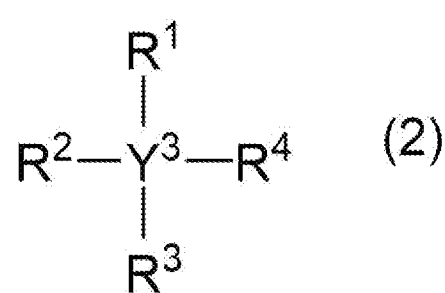
フッ化ビニリデンを含むモノマーを用いて重合を行う、含フッ素重合体の

製造方法。

[化1]



[化2]



式(1)中、Y<sup>1</sup>は酸素原子を表し、

p、m、n、及びkはそれぞれ独立に、p+mは1以上、かつ、p+m+n+k=2を満たす整数であり、

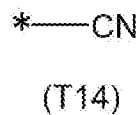
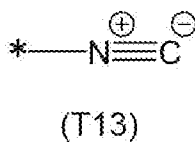
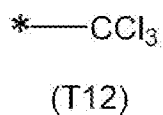
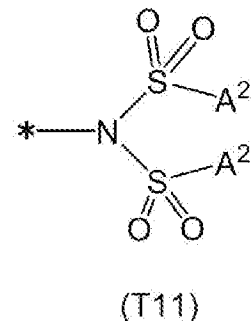
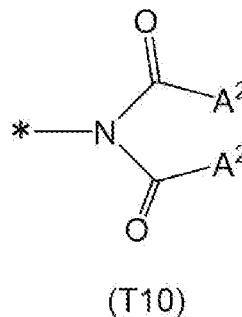
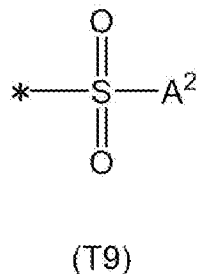
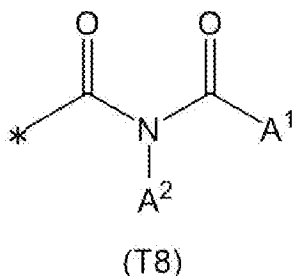
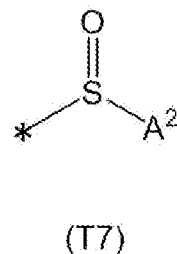
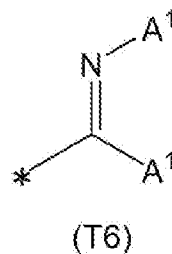
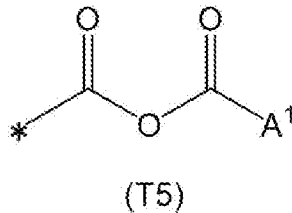
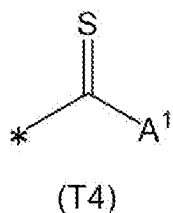
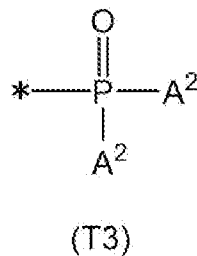
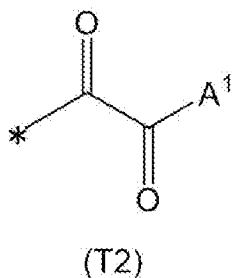
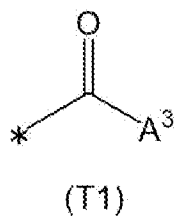
pが1以上であるとき、nは1以上であり、

Z<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、下記式(T1)～(T14)のいずれか1つで表される基であり、

式(2)中、Y<sup>3</sup>は炭素原子又はケイ素原子を表し、

R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、又はtert-ブトキシ基を表す。

[化3]

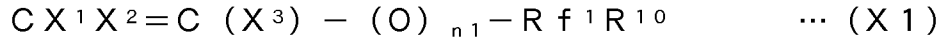


式 (T1) ~ (T14) 中、A<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、A<sup>3</sup>は水素原子、塩素原子、tert-ブチル基、tert-ブトキシ基、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、Rはそれぞれ独立に、メチル基又はtert-ブチル基を表し、\*は結合部位を表す。

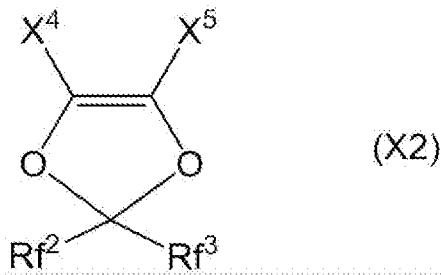
&lt;2&gt;

上記モノマーは、上記フッ化ビニリデン以外の、フッ素原子を有する含フッ素モノマーをさらに含み、

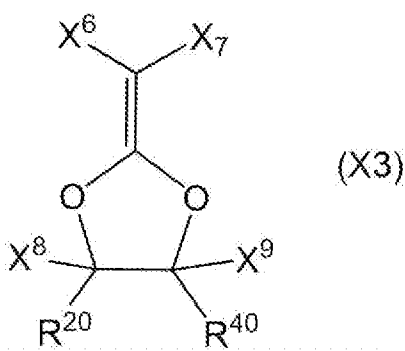
上記含フッ素モノマーは、下記式 (X1)、式 (X2)、及び式 (X3) で表される含フッ素モノマーからなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>に記載の含フッ素重合体の製造方法。



[化4]



[化5]



式 (X1) 中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、及び $X^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表し、

$R f^1$ は、炭素数1~5のペルフルオロアルキレン基を表し、ペルフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、

$R^{10}$ は、水素原子、フッ素原子、 $-SO_2 R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、又はシアノ基を表し、

$R^{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、又はアルコキシ基を表し、

$n_1$  は、0又は1であり、

式(X2)中、 $X^4$ 及び $X^5$ はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表し、

$R^{f2}$ 及び $R^{f3}$ はそれぞれ独立に、炭素数1~5のペルフルオロアルキル基又はフッ素原子を表し、ペルフルオロアルキル基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、

式(X3)中、 $X^6$ 、 $X^8$ 、及び $X^9$ はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表し、

$X^7$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基を表し、

$R^{20}$ はそれぞれ独立に、フッ素原子、又は、 $-R^{f4}-R^{30}$ を表し、

$R^{40}$ はそれぞれ独立に、フッ素原子、又は、 $-R^{f5}-R^{50}$ を表し、

$R^{f4}$ 及び $R^{f5}$ はそれぞれ独立に、炭素数1~5のペルフルオロアルキレン基を表し、ペルフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、

$R^{30}$ 及び $R^{50}$ はそれぞれ独立に、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、又はシアノ基を表す。

### <3>

上記モノマーは、ヘキサフルオロプロピレン及びテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種の含フッ素モノマーをさらに含む、<1>又は<2>に記載の含フッ素重合体の製造方法。

### <4>

上記モノマーは、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有する非フッ素モノマーをさらに含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

### <5>

上記モノマーは、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有し、かつ、反応性シリル基、アミノ基、イソシアナト基、水酸基、エポキシ基、酸無

水物残基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、及びカルボン酸アシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応性基を有する非フッ素モノマーをさらに含む、〈1〉～〈4〉のいずれか1つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

〈6〉

上記モノマーは、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有し、かつ、水酸基、酸無水物残基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、及びカルボン酸アシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応性基を有する非フッ素モノマーをさらに含む、〈1〉～〈5〉のいずれか1つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

〈7〉

上記重合媒体に占める水の割合は、10体積%未満であり、

上記重合媒体中で、上記モノマーを用いて溶液重合を行う、〈1〉～〈6〉のいずれか1つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

〈8〉

上記式(1)及び上記式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種であり、水と相溶しない重合溶媒A、及び水を含む重合媒体中で、上記モノマーを用いて懸濁重合を行い、

上記重合媒体に占める水の割合は10体積%～80体積%であり、

上記式(1)中、 $Y^1$ は酸素原子を表し、

$k$ は0であり、 $p$ 、 $m$ 、 $n$ 、及び $k$ はそれぞれ独立に、 $p+m$ は1以上、かつ、 $p+m+n=2$ を満たす整数であり、

$p$ が1以上であるとき、 $n$ は1以上であり、

$Z^1$ はそれぞれ独立に、上記式(T1)～式(T3)、式(T7)、式(T8)、及び式(T10)のいずれか1つで表される基であり、

上記式(2)中、 $Y^3$ は炭素原子又はケイ素原子を表し、

$R^1$ ～ $R^4$ はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、又はtert-ブトキシ基を表し、

上記式 (T 1) ~ 式 (T 3)、式 (T 7)、式 (T 8)、及び式 (T 10) 中、 $A^1$  はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、又は $-NR_2$ を表し、 $A^2$  はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、-OR、又は $-NR_2$ を表し、 $A^3$  は水素原子、tert-ブチル基、tert-ブトキシ基、又は $-NR_2$ を表し、R はそれぞれ独立に、メチル基又はtert-ブチル基を表し、\* は結合部位を表す、<1>~<7>のいずれか1つに記載の含フッ素重合体の製造方法。

<9>

上記式 (1) 中、 $Z^1$  はそれぞれ独立に、式 (T 1) ~ (T 3) のいずれか1つで表される基である、<1>~<8>のいずれか1つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

<10>

上記式 (1) 中、 $Z^1$  はそれぞれ独立に、式 (T 1) で表される基である、<1>~<9>のいずれか1つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

<11>

上記式 (2) 中、 $Y^3$  は炭素原子を表す、<1>~<10>のいずれか1つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

## 発明の効果

[0009] 本開示によれば、従来と比較して重合速度の速い含フッ素共重合体の製造方法が提供される。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本開示において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本開示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、本開示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。

本開示において、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。

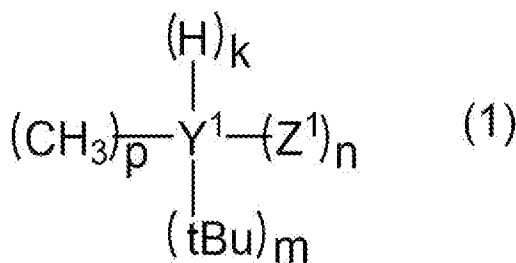
本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

本開示において、「tBu」は「tert-ブチル基」を意味する。

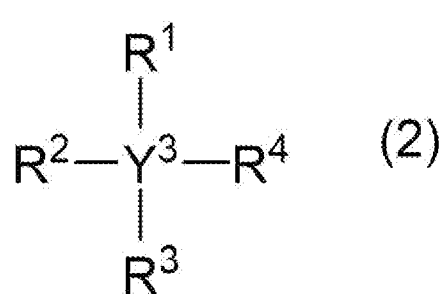
[0011] [含フッ素共重合体の製造方法]

本開示の含フッ素共重合体の製造方法は、下記式(1)及び式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合溶媒Aを含む重合媒体中で、フッ化ビニリデンを含むモノマーを用いて重合を行う方法である。

[0012] [化6]



[0013] [化7]



[0014] 式(1)中、Y<sup>1</sup>は酸素原子を表し、

p、m、n、及びkはそれぞれ独立に、p+mは1以上、かつ、p+m+n+k=2を満たす整数であり、

pが1以上であるとき、nは1以上であり、

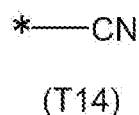
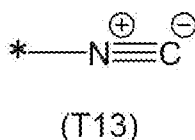
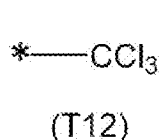
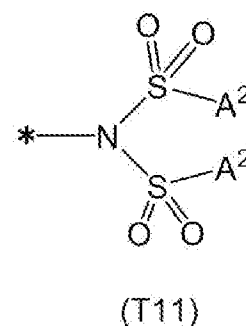
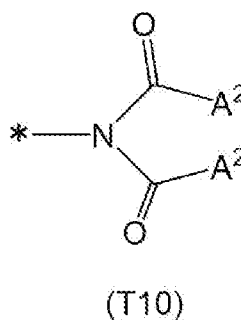
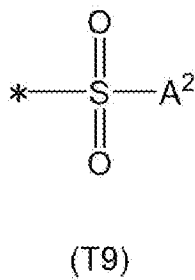
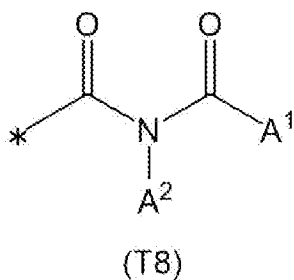
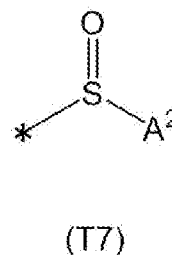
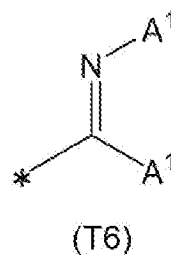
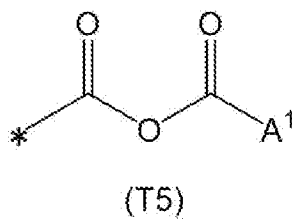
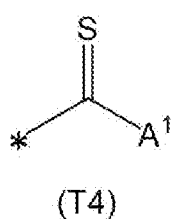
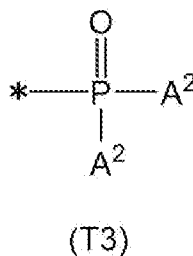
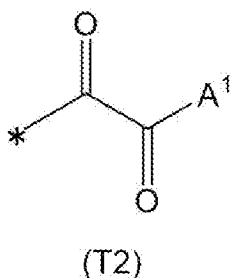
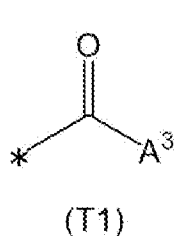
Z<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、下記式(T1)～(T14)のいずれか1つで表さ

れる基であり、

式(2)中、 $Y^3$ は炭素原子又はケイ素原子を表し、

$R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、又はtert-ブトキシ基を表す。

[0015] [化8]



[0016] 式(T1)～(T14)中、 $A^1$ はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、tert-ブチル基、 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、又は $-SR$ を表し、 $A^2$ はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、tert-ブチル基、 $-OR$ 、 $-$

$\text{NR}_2$ 、又は $-\text{SR}$ を表し、 $\text{A}^3$ は水素原子、塩素原子、*tert*-ブチル基、*tert*-ブトキシ基、 $-\text{NR}_2$ 、又は $-\text{SR}$ を表し、 $\text{R}$ はそれぞれ独立に、メチル基又は*tert*-ブチル基を表し、\*は結合部位を表す。

[0017] 1つの基中に $\text{A}^1$ が複数ある場合、複数の $\text{A}^1$ は、同じであってもよく、互いに異なってもよい。1つの基中に $\text{A}^2$ が複数ある場合、複数の $\text{A}^2$ は、同じであってもよく、互いに異なってもよい。

[0018] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法を用いると、従来と比較して速い重合速度で重合が進行し、含フッ素共重合体を得ることができる。このような効果を奏し得る理由について、本発明者らは、以下のように推測している。

[0019] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、式(1)及び式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合溶媒Aを含む重合媒体中で重合が行われる。重合溶媒Aはいずれも連鎖移動性が低い。そのため、フッ化ビニリデンを含むモノマーの重合がスムーズに進行するものと推測される。

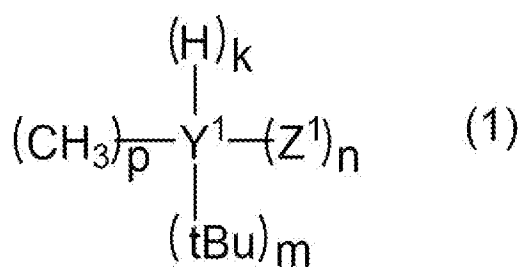
[0020] 以下、本開示の含フッ素共重合体の製造方法について詳細に説明する。

[0021] (重合媒体)

重合媒体は、式(1)及び式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合溶媒Aを含む。

[0022] <式(1)で表される化合物>

[化9]



[0023] 式(1)中、 $\text{Y}^1$ は酸素原子を表す。

$p$ 、 $m$ 、 $n$ 、及び $k$ はそれぞれ独立に、 $p+m$ は1以上、かつ、 $p+m+n+k=2$ を満たす整数である。

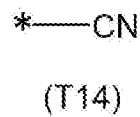
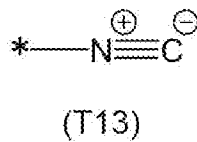
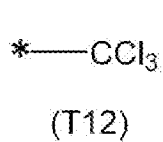
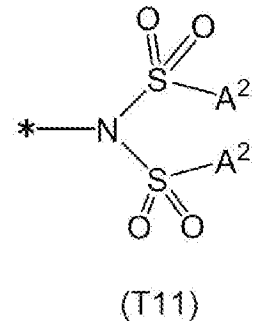
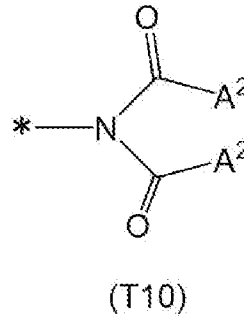
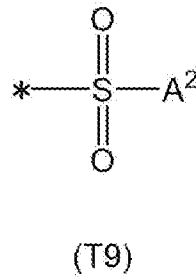
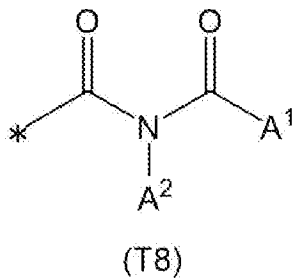
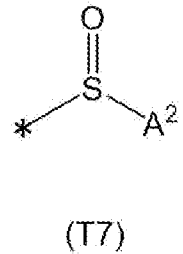
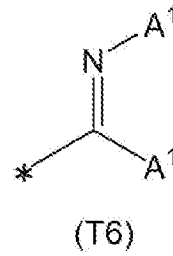
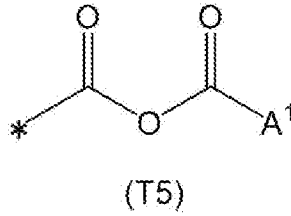
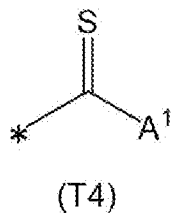
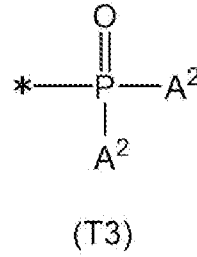
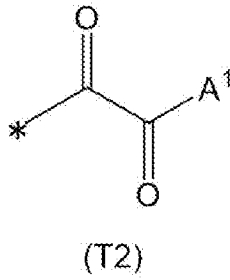
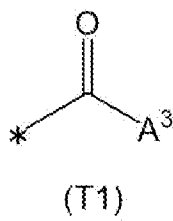
pが1以上であるとき、nは1以上である。

Z<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、下記式 (T 1) ~ (T 1 4) のいずれか1つで表される基である。

[0024] 式 (T 1) ~ (T 1 4) 中、A<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、A<sup>3</sup>は水素原子、塩素原子、tert-ブチル基、tert-ブトキシ基、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、Rはそれぞれ独立に、メチル基又はtert-ブチル基を表し、\*は結合部位を表す。

[0025]

[化10]



[0026] 式(1)中、p、m、n、及びkの組み合わせとしては、以下の態様が挙げられる。

(p、m、n、k) = (0、1、0、1)、(0、1、1、0)、(1、0、1、0)、(0、2、0、0)

[0027] 重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式(1)中、p、m、n、及びkの組み合わせとしては、(p、m、n、k)が(0、1、0、1)、(0、1、1、0)、又は(1、0、1、0)であることが好ましい。

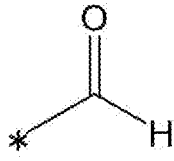
[0028]  $n$ が1以上である場合に、重合速度を高める観点から、 $Z^1$ はそれぞれ独立に、式(T1)～(T14)のいずれか1つで表される基であり、式(T1)～(T7)のいずれか1つで表される基であることが好ましく、式(T1)～(T3)のいずれか1つで表される基であることがより好ましく、式(T1)で表される基であることがさらに好ましい。

[0029] 式(T1)～(T14)中、 $A^1$ はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、*tert*-ブチル基、 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、又は $-SR$ を表し、 $A^2$ はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、*tert*-ブチル基、 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、又は $-SR$ を表し、 $A^3$ は水素原子、塩素原子、*tert*-ブチル基、*tert*-ブトキシ基、 $-NR_2$ 、又は $-SR$ を表し、 $R$ はそれぞれ独立に、メチル基又は*tert*-ブチル基を表し、\*は結合部位を表す。中でも、 $A^1$ はそれぞれ独立に、メチル基、*tert*-ブチル基、 $-OR$ 、又は $-NR_2$ を表し、 $A^2$ はそれぞれ独立に、メチル基、*tert*-ブチル基、 $-OR$ 、又は $-NR_2$ を表し、 $R$ はそれぞれ独立に、メチル基又は*tert*-ブチル基を表すことが好ましい。 $A^3$ は*tert*-ブチル基又は*tert*-ブトキシ基を表すことが好ましい。

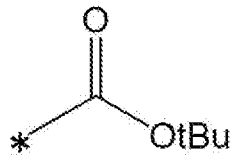
[0030] 式(1)で表される化合物において、 $Z^1$ としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[0031]

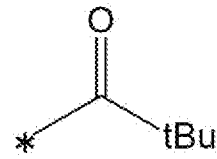
[化11]



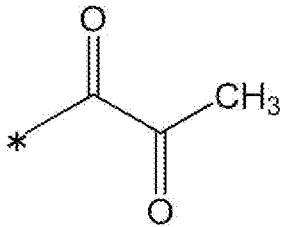
(T1-1)



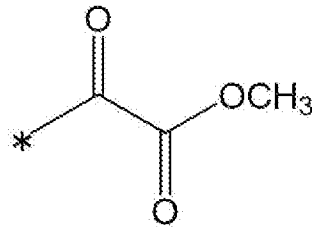
(T1-2)



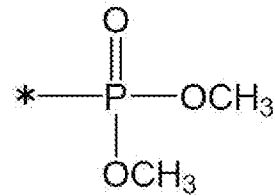
(T1-3)



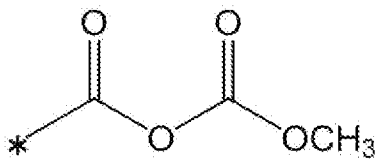
(T2-1)



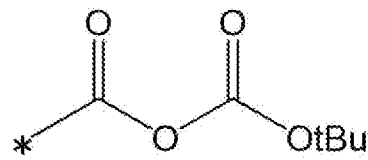
(T2-2)



(T3-1)



(T5-1)

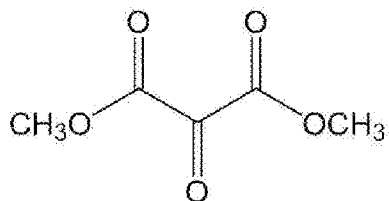
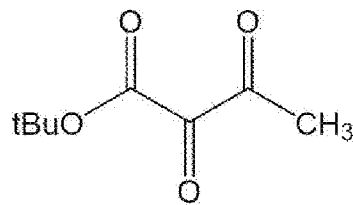
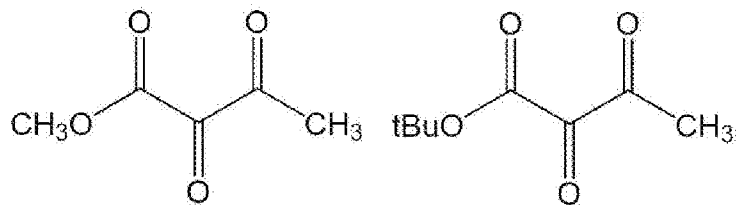
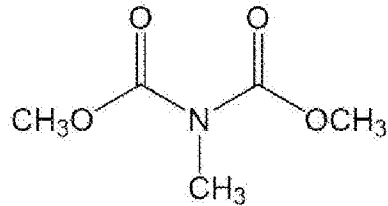
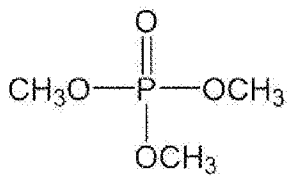
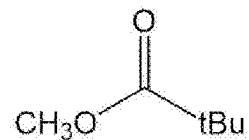
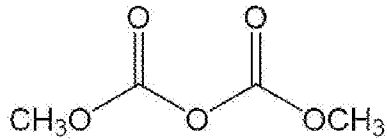
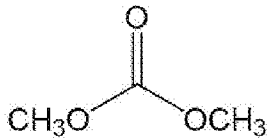
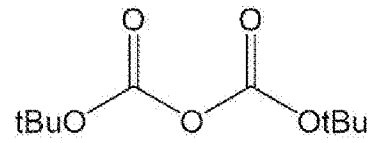
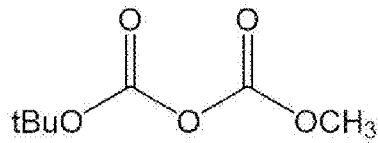
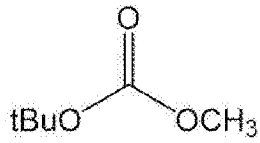
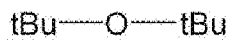


(T5-2)

[0032] 以下、式（1）で表される化合物の具体例を挙げるが、式（1）で表される化合物はこれらに限定されない。

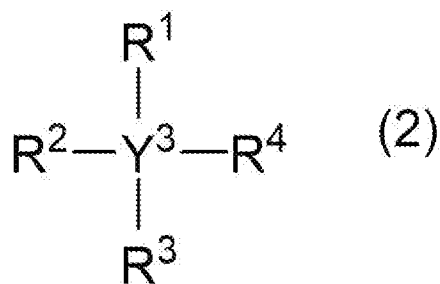
[0033]

[化12]



[0034] &lt;式(2)で表される化合物&gt;

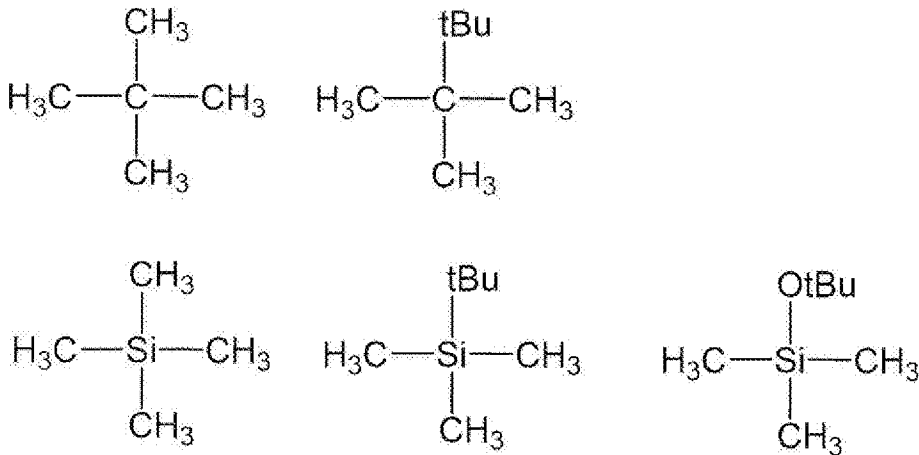
[化13]

[0035] 式(2)中、 $\text{Y}^3$ は炭素原子又はケイ素原子を表す。

R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、又はtert-ブトキシ基を表す。

[0036] 以下、式(2)で表される化合物の具体例を挙げるが、式(2)で表される化合物はこれらに限定されない。

[0037] [化14]



[0038] 重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式(2)中、Y<sup>3</sup>は炭素原子であることが好ましい。

[0039] また、重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式(2)中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はメチル基であることが好ましい。

[0040] なお、重合溶媒Aにおいて、式(1)で表される化合物に該当し、かつ、式(2)で表される化合物に該当する化合物は、式(1)で表される化合物であるとする。すなわち、式(2)で表される化合物には、式(1)で表される化合物は含まれないものとする。

[0041] 例えば、ジ-tert-ブチルエーテルは、式(1)で表される化合物に該当し、かつ、式(2)で表される化合物に該当するが、式(1)で表される化合物とする。すなわち、式(2)で表される化合物には、ジ-tert-ブチルエーテルは含まれないものとする。

[0042] 重合媒体中、重合溶媒Aの割合は、70モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。

[0043] <他の重合溶媒>

本開示の含フッ素共重合体の製造方法において、重合媒体は、重合溶媒A

以外の他の重合溶媒を含んでいてもよい。

[0044] 他の重合溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルスルホキシド（DMSO）等のスルホキシド系溶媒；アセトン、2-ブタノン（メチルエチルケトン）等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；ヘキサフルオロイソプロパノール、クロロホルム、1H-ペルフルオロヘキサン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクタン、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ベンゾトリフルオリド、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、及び水が挙げられる。

[0045] <重合方法>

本開示の含フッ素共重合体の製造方法における重合は、溶液重合であってもよく、懸濁重合であってもよい。溶液重合とは、モノマーを重合媒体中に溶解させた状態で重合を行う方法である。懸濁重合とは、モノマーを、水を含む重合媒体中に懸濁させた状態で重合を行う方法である。

[0046] -溶液重合-

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、重合媒体中で、上記モノマーを用いて溶液重合を行うことが好ましい。溶液重合では、重合媒体に占める水の割合は、10体積%未満であることが好ましい。

[0047] 溶液重合において、重合媒体は、上記式（1）及び式（2）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合溶媒Aを含む重合媒体であれば特に限定されない。式（1）及び式（2）で表される化合物における好ましい態様は、上記のとおりである。

[0048] nが1以上である場合に、重合速度を高める観点から、Z<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、式（T1）～（T7）のいずれか1つで表される基であることが好ましく、式（T1）～（T3）のいずれか1つで表される基であることがより好ましく、式（T1）で表される基であることがさらに好ましい。

[0049] 重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式（2）中、Y<sup>3</sup>は炭素原

子であることが好ましい。

[0050] また、重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ はメチル基であることが好ましい。

[0051] 溶液重合において、重合速度を高める観点から、重合媒体は、他の重合溶媒を含まないことが好ましく、重合溶媒Aのみからなることが好ましい。

[0052] ー懸濁重合ー

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、式(1)及び式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種であり、水と相溶しない重合溶媒A、及び水を含む重合媒体中で、上記モノマーを用いて懸濁重合を行うことが好ましい。懸濁重合では、重合媒体に占める水の割合は10体積%~80体積%であることが好ましい。

[0053] 式(1)中、 $Y^1$ は酸素原子を表し、

$k$ は0であり、 $p$ 、 $m$ 、 $n$ 、及び $k$ はそれぞれ独立に、 $p+m$ は1以上、かつ、 $p+m+n=2$ を満たす整数であり、

$p$ が1以上であるとき、 $n$ は1以上であり、

$Z^1$ はそれぞれ独立に、式(T1)~式(T3)、式(T7)、式(T8)、及び式(T10)のいずれか1つで表される基であり、

式(2)中、 $Y^3$ は炭素原子又はケイ素原子を表し、

$R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、又はtert-ブトキシ基を表し、

式(T1)~式(T3)、式(T7)、式(T8)、及び式(T10)中、 $A^1$ はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、又は-NR<sub>2</sub>を表し、 $A^2$ はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、-OR、又は-NR<sub>2</sub>を表し、 $A^3$ は水素原子、tert-ブチル基、tert-ブトキシ基、又は-NR<sub>2</sub>を表し、 $R$ はそれぞれ独立に、メチル基又はtert-ブチル基を表し、\*は結合部位を表す。

[0054]  $n$ が1以上である場合に、重合速度を高める観点から、 $Z^1$ はそれぞれ独立に、式(T1)~(T3)のいずれか1つで表される基であることが好まし

く、式 (T1) で表される基であることがより好ましい。

[0055] 重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式 (2) 中、 $Y^3$  は炭素原子であることが好ましい。

[0056] また、重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式 (2) 中、 $R^1 \sim R^4$  はメチル基であることが好ましい。

[0057] 懸濁重合では、重合速度を高める観点から、重合媒体は、他の重合溶媒を含まないことが好ましい。重合媒体中、重合溶媒 A 及び水の占める割合は、90 モル%以上であることが好ましく、重合溶媒 A 及び水のみからなることがより好ましい。

[0058] (フッ化ビニリデンを含むモノマー)

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、フッ化ビニリデン (以下、「VDF」と記す。) を含むモノマーを重合する。すなわち、本開示の含フッ素共重合体の製造方法によって得られる含フッ素共重合体は、VDF に由来する構造単位を含む。なお、含フッ素共重合体は、VDF のみからなる単体重合体であってもよく、すなわち、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) であってもよい。

[0059] 本開示において、「モノマー」とは、重合に用いられる化合物であり、重合性基を有する重合性化合物を意味する。また、本開示において、「モノマー」とは、数平均分子量が1000以下の化合物を意味し、オリゴマー及びポリマーとは区別される。

[0060] 重合に用いられるモノマーには、VDF以外の他のモノマーが含まれていてもよい。すなわち、含フッ素共重合体は、VDFに由来する構造体単位以外の他の構造単位を含んでいてもよい。また、VDF以外の他のモノマーは1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0061] VDF以外の他のモノマーは、重合性基を有していれば特に限定されない。

[0062] 重合性基は、ラジカル重合性基であることが好ましく、エチレン性不飽和基であることがより好ましい。エチレン性不飽和基としては、例えば、ビニ

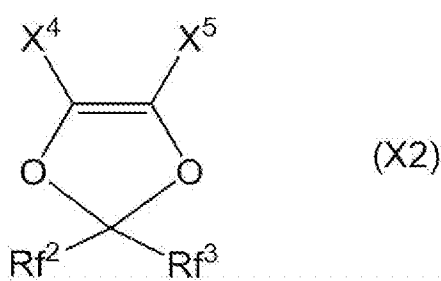
ル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、及び（メタ）アクリロイル基が挙げられる。

[0063] VDF以外の他のモノマーとしては、例えば、オレフィン、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルアミド、スチレン類、マレイミド類、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリロニトリルが挙げられる。

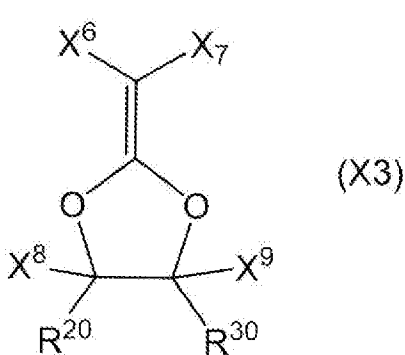
[0064] 重合に用いられるモノマーは、VDF以外の、フッ素原子を有する含フッ素モノマーをさらに含むことが好ましく、含フッ素モノマーは、下記式（X1）、式（X2）、及び式（X3）で表される含フッ素モノマーからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0065]  $CX^1X^2=C(X^3)-(O)_{n1}-Rf^1R^{10} \quad \dots (X1)$

[0066] [化15]



[0067] [化16]



[0068] 式（X1）中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、及び $X^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表し、

$Rf^1$ は、炭素数1～5のペルフルオロアルキレン基を表し、ペルフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていても

よく、

$R^{10}$ は、水素原子、フッ素原子、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、又はシアノ基を表し、

$R^{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、又はアルコキシ基を表し、

$n_1$ は、0又は1である。

[0069] 式(X2)中、 $X^4$ 及び $X^5$ はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表し、

$R^{f2}$ 及び $R^{f3}$ はそれぞれ独立に、炭素数1～5のペルフルオロアルキル基又はフッ素原子を表し、ペルフルオロアルキル基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていてもよい。

[0070] 式(X3)中、 $X^6$ 、 $X^8$ 、及び $X^9$ はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表し、

$X^7$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基を表し、

$R^{20}$ はそれぞれ独立に、フッ素原子、又は、 $-R^{f4}-R^{30}$ を表し、

$R^{40}$ はそれぞれ独立に、フッ素原子、又は、 $-R^{f5}-R^{50}$ を表し、

$R^{f4}$ 及び $R^{f5}$ はそれぞれ独立に、炭素数1～5のペルフルオロアルキレン基を表し、ペルフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、

$R^{30}$ 及び $R^{50}$ はそれぞれ独立に、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、又はシアノ基を表す。

[0071] <式(X1)で表される含フッ素モノマー>

式(X1)中、 $R^{f1}$ で表されるペルフルオロアルキレン基の炭素数は1～3であることが好ましい。

$R^{10}$ は、モノマー及び重合体の化学的安定性の観点から、水素原子又はフッ素原子であることが好ましい。

[0072] 式(X1)において、 $n_1$ が1である化合物として、例えば、ペルフルオ

ロ（アルキルビニルエーテル）（以下、「PAVE」とも記す。）が挙げられる。

[0073] PAVEとしては、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ （以下、「PMVE」とも記す。）、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （以下、「PPVE」とも記す。）、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、及び $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_8\text{F}$ が挙げられる。

[0074] 中でも、PAVEは、PMVE又はPPVEが好ましい。

[0075] 式（X1）において、 $n_1$ が0である化合物として、例えば、ヘキサフルオロプロピレン（以下、「HFP」とも記す。）、及びフルオロアルキルエチレン（以下、「FAE」とも記す。）が挙げられる。

[0076] FAEとしては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ （以下、「PFEE」とも記す。）、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ （以下、「PFBE」とも記す。）、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ が挙げられる。

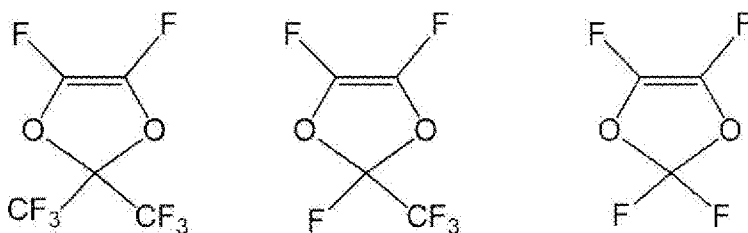
[0077] 中でも、FAEは、PFEE又はPFBEが好ましい。

[0078] <式（X2）で表される含フッ素モノマー>

式（X2）中、 $\text{Rf}^2$ 及び $\text{Rf}^3$ で表されるペルフルオロアルキル基の炭素数はそれぞれ独立に、1～3であることが好ましい。

[0079] 式（2）で表される含フッ素モノマーとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[0080] [化17]

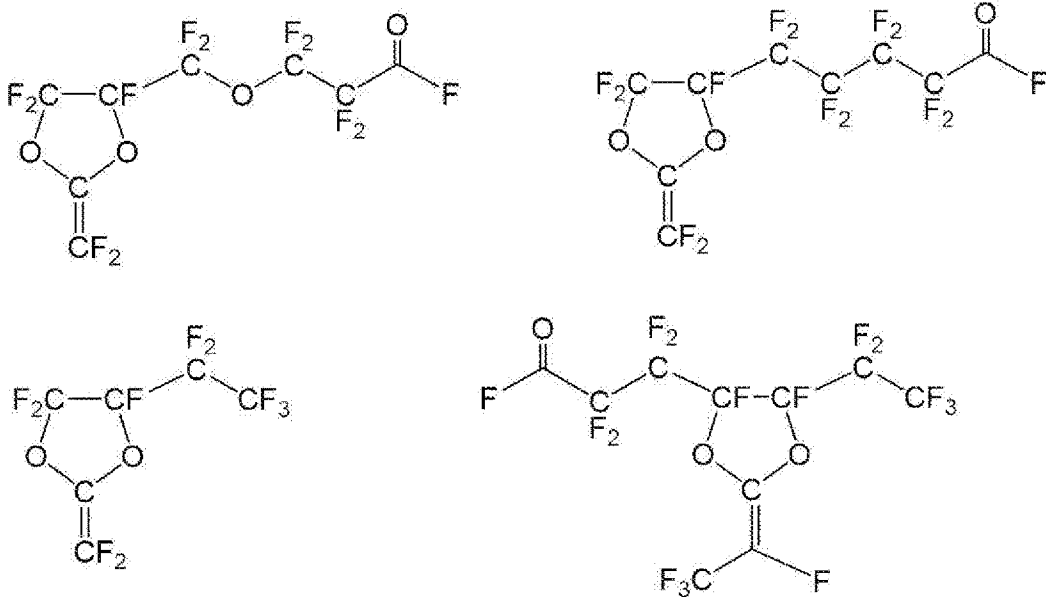


[0081] <式（X3）で表される含フッ素モノマー>

式（X3）中、 $\text{Rf}^4$ 及び $\text{Rf}^5$ で表されるペルフルオロアルキレン基の炭素数はそれぞれ独立に、1～3であることが好ましい。

[0082] 式 (X3) で表される含フッ素モノマーとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[0083] [化18]



[0084] <その他の含フッ素モノマー>

重合に用いられるモノマーは、上記 (X1)、式 (X2)、及び式 (X3) で表される含フッ素モノマー以外のその他の含フッ素モノマーを含んでいてもよい。

[0085] その他の含フッ素モノマーとしては、例えば、

テトラフルオロエチレン (TFE)、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン等のフルオロオレフィン；

$CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_2CF=CF_2$  等のエチレン性不飽和基を2個有する含フッ素モノマーが挙げられる。

[0086] 中でも、重合に用いられるモノマーは、HFP及びTFEからなる群より選択される少なくとも1種の含フッ素モノマーをさらに含むことが好ましい。

[0087] すなわち、本開示の含フッ素共重合体の製造方法によって得られる含フッ素共重合体は、VDFに由来する構造単位と、HFPに由来する構造単位及びTFEに由来する構造単位からなる群より選択される少なくとも1種と、

を含む共重合体であることが好ましい。

[0088] 好ましい態様としては、VDFに由来する構造単位と、HFPに由来する構造単位と、を含む共重合体が挙げられる。この共重合体は、「FKM」と呼ばれる。

[0089] <非フッ素モノマー>

重合に用いられるモノマーは、フッ素原子を有しないモノマー（以下、「非フッ素モノマー」と記す。）を含んでいてもよい。

[0090] 非フッ素モノマーは、フッ素原子を有さず、かつ、重合性基を有していれば特に限定されない。

[0091] 重合性基は、ラジカル重合性基であることが好ましく、エチレン性不飽和基であることがより好ましい。エチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、及び（メタ）アクリロイル基が挙げられる。

[0092] 非フッ素モノマーとしては、例えば、オレフィン、ビニルエーテル、ビニルエステル、  
ビニルアミド、スチレン類、マレイミド類、（メタ）アクリル酸エステル、  
（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリロニトリルの中で、フッ素原子を有しない化合物が挙げられる。

[0093] 中でも、重合に用いられるモノマーは、重合速度及び含フッ素モノマーとの共重合性の観点から、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有する非フッ素モノマーをさらに含むことが好ましい。

[0094] また、重合に用いられるモノマーは、溶解性の観点から、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有し、かつ、反応性基を有する非フッ素モノマーをさらに含むことが好ましい。

[0095] 反応性基は、反応性シリル基、アミノ基、イソシアナト基、水酸基、エポキシ基、酸無水物残基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、及びカルボン酸アシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、水酸基、酸無水物残基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、及

びカルボン酸アシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0096] 重合に用いられるモノマーが、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有し、かつ、反応性基を有する非フッ素モノマーを含む場合には、重合媒体に水が含まれないことが好ましい。

[0097] 反応性シリル基とは、ケイ素原子（Si原子）に反応性基が結合した基を意味する。反応性基としては、加水分解性基又は水酸基が好ましい。

[0098] 加水分解性基とは、加水分解反応により水酸基となる基である。すなわち、Si-Lで表される加水分解性を有するシリル基は、加水分解反応によりSi-OHで表されるシラノール基となる。加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、及びイソシアナト基（-NCO）が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。ただし、アリーロキシ基のアリール基は、ヘテロアリール基を含む。ハロゲン原子は、塩素原子であることが好ましい。アシル基は、炭素数1～6のアシル基であることが好ましい。アシルオキシ基は、炭素数1～6のアシルオキシ基であることが好ましい。

[0099] 反応性シリル基としては、下記式（A）で表される基が好ましい。

[0100]  $-Si(R^A)_wL_{3-w} \dots$  (A)

R<sup>A</sup>はそれぞれ独立に、炭化水素基であり、Lはそれぞれ独立に、加水分解性基又は水酸基であり、nは0～2の整数である。

[0101] 反応性シリル基が1分子中に複数ある場合、複数の反応性シリル基は、同じであってもよく、互いに異なっていてもよい。原料の入手容易性、及び、化合物の製造容易性の観点からは、複数の反応性シリル基は、同じであることが好ましい。

[0102] R<sup>A</sup>はそれぞれ独立に、炭化水素基であり、飽和炭化水素基が好ましい。R<sup>A</sup>の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2がさらに好ましい。

[0103] 加水分解性基としては、上述したものが好ましい。

[0104] 中でも、Lは、化合物の製造容易性の観点から、炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子であることが好ましい。Lは、化合物の保存安定性がより優れる点から、炭素数1～4のアルコキシ基であることが好ましく、エトキシ基又はメトキシ基がより好ましい。

[0105] wは、0～2の整数であり、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

wが1以下である場合、1分子中に存在する複数のLは、同じであってもよく、互いに異なってもよい。原料の入手容易性、及び、化合物の製造容易性の観点から、複数のLは同じであることが好ましい。wが2である場合、1分子中に存在する複数のR<sup>A</sup>は同じであってもよく、互いに異なってもよい。原料の入手容易性、及び、化合物の製造容易性の観点から、複数のR<sup>A</sup>は同じであることが好ましい。

[0106] 反応性シリル基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、4-メタクリロキシブチルトリメトキシシラン、4-メタクリロキシブチルトリエトキシシラン、2-アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、4-アクリロキシブチルトリメトキシシラン、及び4-アクリロキシブチルトリエトキシシランが挙げられる。

[0107] アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、

N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、1-(N, N-ジメチルアミノ)-1, 1-ジメチルメチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノヘキ

シル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジイソプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジ-n-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジ-i-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、ピペリジノエチル（メタ）アクリレート、1-ピロリジノエチル（メタ）アクリレート、N，N-メチル-2-ピロリジルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-メチルフェニルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有する（メタ）アクリレート；

2-（N，N-ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、2-（N，N-ジエチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、3-（N，N-ジエチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、3-（N，N-ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、1-（N，N-ジメチルアミノ）-1，1-ジメチルメチル（メタ）アクリルアミド、6-（N，N-ジエチルアミノ）ヘキシル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基を有する（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

[0108] イソシアナト基を有するモノマーとしては、例えば、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、4-イソシアナトブチル（メタ）アクリレート、及び2-（2-メタクリロイルオキシエチルオキシ）エチルイソシアナートが挙げられる。

[0109] 上記イソシアナト基を有するモノマーは、ブロック剤でブロックされていてもよい。ブロック剤としては、例えば、3，5-ジメチルピラゾール等のピラゾール；2-ブタノンオキシム等のオキシム； $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクタムが挙げられる。

[0110] 水酸基を有するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブ

チル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類；  
ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒ  
ドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；及び、  
ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒ  
ドロキシブチルアリルエーテル等のアリルエーテル類が挙げられる。

[0111] エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アク  
リレートが挙げられる。

[0112] 酸無水物残基を有するモノマーとしては、例えば、無水イタコン酸、無水  
シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、及び無水  
マレイン酸が挙げられる。

[0113] アルコキシカルボニル基を有するモノマーとしては、例えば、（メタ）ア  
クリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及び3-ブテン酸メチルが挙げられる  
。

[0114] カルボキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリ  
ル酸、イタコン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、及び  
2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサヒドロフタル酸が挙げられる。

[0115] カルボン酸アシル基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルメチルケ  
トン、アリルメチルケトン、及び酢酸ビニルが挙げられる。

[0116] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法において、VDFに由来する構造単  
位の含有量は、得られた含フッ素共重合体の全構造単位に対して、VDFに  
由来する構造単位が30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上  
であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましい。

[0117] VDF以外の他のモノマーに由来する構造単位の含有量は、得られた含フ  
ッ素共重合体の全構造単位に対して、70モル%以下であることが好ましく  
、60モル%以下がより好ましく、50モル%以下であることがさらに好ま  
しい。

[0118] 好ましい一態様として、重合に用いられるモノマーは、HFP及びTFE  
からなる群より選択される少なくとも1種の含フッ素モノマー、並びに、フ

ッ素原子を有さず、(メタ)アクリロイル基を有する非フッ素モノマーをさらに含む。

[0119] 上記態様において、VDFに由来する構造単位の含有量は、得られた含フッ素共重合体の全構造単位に対して、30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましい。

[0120] 上記態様において、HFP及びTFEからなる群より選択される少なくとも1種の含フッ素モノマーに由来する構造単位の含有量は、得られた含フッ素共重合体の全構造単位に対して、60モル%以下であることが好ましく、50モル%以下であることがより好ましく、40モル%以下であることがさらに好ましい。

[0121] 上記態様において、フッ素原子を有さず、(メタ)アクリロイル基を有する非フッ素モノマーに由来する構造単位の含有量は、得られた含フッ素共重合体の全構造単位に対して、1~20モル%であることが好ましく、1モル%~15モル%がより好ましく、1モル%~10モル%であることがさらに好ましい。

[0122] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法において、VDFの含有量は、重合に用いられるモノマー全量に対して、10モル%以上であることが好ましく、15モル%以上であることがより好ましい。

[0123] VDF以外の他のモノマーの含有量は、重合に用いられるモノマー全量に対して、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下がより好ましい。

[0124] 好ましい一態様として、重合に用いられるモノマーは、HFP及びTFEからなる群より選択される少なくとも1種の含フッ素モノマー、並びに、フッ素原子を有さず、(メタ)アクリロイル基を有する非フッ素モノマーをさらに含む。

[0125] 上記態様において、VDFの含有量は、重合に用いられるモノマー全量に対して、10モル%以上であることが好ましく、15モル%以上であること

がより好ましい。

[0126] 上記態様において、H F P及びT F Eからなる群より選択される少なくとも1種の含フッ素モノマーの含有量は、重合に用いられるモノマー全量に対して、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下がより好ましい。

[0127] 上記態様において、フッ素原子を有さず、(メタ)アクリロイル基を有する非フッ素モノマーの含有量は、重合に用いられるモノマー全量に対して、1~20モル%であることが好ましく、1~15モル%がより好ましく、1~10モル%であることがさらに好ましい。

[0128] (重合開始剤)

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、重合反応を開始させるために重合開始剤を用いることが好ましい。

[0129] 重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であることが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート；*t e r t*-ブチルペルオキシピバレート、*t e r t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t e r t*-ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル；ジイソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の非フッ素系ジアシルペルオキシド； $(Z(CF_2)_pCOO)_2$  (Zは、水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、pは1~10の整数である。)等の含フッ素ジアシルペルオキシド；ペルフルオロ-*t e r t*-ブチルペルオキシド；及び、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物が挙げられる。

[0130] (連鎖移動剤)

本開示の含フッ素共重合体の製造方法は、重合反応が連鎖移動剤の存在下で行われてもよい。連鎖移動剤を存在させることにより、製造される含フッ素重合体の分子量を調整しやすくなる。

[0131] 連鎖移動剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール等のアルコール；n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の hidrocarbon； $CF_2H_2$ 等の hidrofluorocarbon；アセトン等のケトン；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；及び、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテルが挙げられる。

[0132] (重合の形態)

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、例えば、重合媒体中に、VDFを含むモノマーを連続的又は断続的に添加することにより重合反応を進行させる。本開示の含フッ素共重合体の製造方法において、反応工程は1つのみであることが好ましい。

[0133] 例えば、ブロック共重合体を得る場合には、重合に用いるモノマーのうち第1モノマーのみを用いて重合反応を行い（第1工程）、第1工程の反応終了後に、第2モノマーを添加して重合反応を行うことにより（第2工程）、第1モノマーに由来する第1ブロックと、第2モノマーに由来する第2ブロックとが連結した構造となる。

[0134] 一方、ランダム共重合体を得る場合には、重合に用いる全てのモノマーを用いて1回の重合反応を行うことにより、重合に用いるモノマーに由来する構造単位がランダムに配列した構造となる。なお、重合に用いるモノマーは、重合反応の終了前に、重合媒体中に全てを添加できればよく、一度に全てを添加しなくてもよい。

[0135] (重合条件)

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、重合中のいずれかの段階において、重合溶媒Aの物質質量 ( $m_{o1}$ ) を  $M_{s_{o1}}$ 、重合溶媒Aに対するVDFの溶解度 ( $m_{o1}/m_{o1}$ ) を  $S$ 、重合媒体に溶解しているVDFの物質質量 ( $m_{on}$ ) を  $M_{m_{on}}$  としたとき、 $0.5 \leq M_{s_{o1}} \times S / M_{m_{on}} \leq 1.0$  を満たす

ことが好ましい。

[0136] 本開示において、「重合中」とは、VDFを含む含フッ素共重合体が生成している間をいう。

[0137] 重合媒体が重合溶媒Aのみからなり、重合溶媒A以外の重合媒体を含まない場合には、 $M_{s.o.l} \times S / M_{m.o.n}$ は1.0となる。重合媒体が重合溶媒A以外の重合媒体を含む場合には、 $M_{s.o.l} \times S / M_{m.o.n}$ は1.0未満となる。

[0138]  $M_{s.o.l} \times S / M_{m.o.n}$ が0.5~1.0であると、重合媒体による連鎖移動が抑制され、重合速度が向上する。重合速度をより向上させる観点から、 $M_{s.o.l} \times S / M_{m.o.n}$ は、0.7~1.0であることがより好ましく、0.85~1.0であることがさらに好ましい。

[0139] <重合溶媒Aの物質質量 $M_{s.o.l}$ >

重合溶媒Aの物質質量を表す $M_{s.o.l}$ は、下記式を用いて算出される。

$$M_{s.o.l} \text{ (mol)} = \text{重合溶媒Aの重量 (g)} / \text{重合溶媒Aの分子量}$$

重合溶媒Aの重量は、大気圧下で測定して得られた値を採用する。

[0140] <重合溶媒Aに対するVDFの溶解度S>

重合溶媒Aに対するVDFの溶解度Sは、以下の方法で算出される。

まず、重合溶媒Aの蒸気圧 $P_{s.o.l}$ を測定する。 $P_{s.o.l}$ は、重合媒体を攪拌機付きステンレス製オートクレーブに入れて、凍結脱気を2回行った後に、反応器の内温を所定温度Tで保持したときに示す圧力とする。Tは液相温度を意味する。気相部の温度は、液相温度と等しいものとする。

攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、秤量した重合溶媒Aを入れる。秤量した重合溶媒Aの重量(g)に基づいて、重合溶媒Aの物質質量 $M'$  (mol)を算出する。

次に、攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、秤量したVDFの仕込み量 $M_{a.l.l}$  (mol)は、秤量したガスの重量W (g)を用いて、下記式より算出される。ガスを入れる。

$$M_{a.l.l} = W / 64$$

十分に時間が経過して圧力が一定となったとき、その圧力を全圧 $P_{a.l.l}$ とす

る。

VDFのガスの分圧 $P_{m.o.n}$ は、下記式より算出される。

$$P_{m.o.n} = P_{a.l.l} - P_{s.o.l}$$

攪拌機付きステンレス製オートクレーブの気相部の体積 $V$ は、下記式より算出される。

$V$  = 攪拌機付きステンレス製オートクレーブの体積 - 重合溶媒Aの体積

攪拌機付きステンレス製オートクレーブの気相部に存在するVDFガスの物質質量 $M_g$  (mol) は、下記式より算出される。なお、 $R$ は気体定数を意味する。

$$M_g = P_{m.o.n} V / R T$$

重合溶媒Aに溶解しているVDFガスの物質質量 $M'_{m.o.n}$  (mol) は、下記式より算出される。

$$M'_{m.o.n} = M_{a.l.l} - M_g$$

重合溶媒Aに対するVDF溶解度 $S$ は、下記式より算出される。

$$S = M'_{m.o.n} / M'$$

[0141] <重合媒体に溶解しているVDFの物質質量 $M_{m.o.n}$ >

重合媒体に溶解しているVDFの物質質量 $M_{m.o.n}$ は、以下の方法で算出される。

まず、重合媒体の蒸気圧 $P'_{s.o.l}$ を測定する。 $P'_{s.o.l}$ は、重合媒体を攪拌機付きステンレス製オートクレーブに入れて、凍結脱気を2回行った後に、反応器の内温を所定温度 $T$ で保持したときに示す圧力とする。 $T$ は液相温度を意味する。気相部の温度は、液相温度と等しいものとする。

次に、攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、秤量したVDFガスを入れる。VDFのガスの仕込み量 $M'_{a.l.l}$  (mol) は、秤量したガスの重量 $W'$  (g) を用いて、下記式より算出される。

$$M'_{a.l.l} = W' / 64$$

十分に時間が経過して圧力が一定となったとき、その圧力を全圧 $P'_{a.l.l}$ とする。

VDFのガスの分圧 $P'_{mon}$ は、下記式より算出される。

$$P'_{mon} = P'_{all} - P'_{sol}$$

攪拌機付きステンレス製オートクレーブの気相部の体積 $V'$ は、下記式より算出される。

$V'$  = 攪拌機付きステンレス製オートクレーブの体積 - 重合媒体の体積  
攪拌機付きステンレス製オートクレーブの気相部に存在するVDFガスの物質量 $M'_g$  (mol) は、下記式より算出される。なお、 $R$ は気体定数を意味する。

$$M'_g = P'_{mon} \times V' / RT$$

重合媒体に溶解しているVDFガスの物質量 $M_{mon}$  (mol) は、下記式より算出される。

$$M_{mon} = M'_{all} - M'_g$$

[0142] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、重合温度は、 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $20^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。重合圧力は、 $0.1 \text{ MPa G} \sim 10 \text{ MPa G}$ が好ましく、 $0.5 \text{ MPa G} \sim 5 \text{ MPa G}$ がより好ましい。重合時間は、1時間 $\sim$ 30時間が好ましく、2時間 $\sim$ 20時間がより好ましい。

[0143] [含フッ素重合体]

本開示の含フッ素共重合体は、VDFに由来する構造単位を含む。

[0144] 本開示の含フッ素共重合体は、VDFに由来する構造単位以外の他の構造単位を含んでもよい。

## 実施例

[0145] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0146] [例1]

内容積が600 mLの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを氷水浴につけて10分間保持した後、重合媒体として、360 mL (1.88 mol) のジ-tert-ブチルカーボネート (表中、「 $\text{Boc}_2\text{O}$ 」) を仕込み、

凍結脱気を2回行った。

反応器の内温を45℃まで昇温させながら攪拌し、モノマーとして、VDFを、反応器の内圧が2.0MPaGになるように圧入した。さらに、重合開始剤として、13mg(0.064mmol)のジイソプロピルペルオキシジカーボネート(製品名「パーロイルIPP」、日油株式会社製、表中「IPP」)を圧入し、内温を45℃に保持したまま、200rpm(毎分200回転)で5時間攪拌した。これにより、VDFの単独重合体を含む重合体溶液を得た。

反応器を室温下で放冷した後、未反応のVDFを排出した。

得られた重合体溶液をメタノールに投入した後、析出物を濾別した。析出物を40℃の真空オーブンで12時間乾燥させた。VDFの単独重合体を1.3g得た。

なお、ジ-tert-ブチルカーボネートは、式(1)で表される化合物に該当し、式(1)中、Y<sup>1</sup>は酸素原子であり、pは0、mは1、nは1、kは0であり、Z<sup>1</sup>は式(T1)で表される基であり、式(T1)中、A<sup>1</sup>は-ORであり、Rはtert-ブチル基である。

[0147] [例2]

重合媒体を、ピバル酸メチル(表中、「MePiv」)に変更し、重合開始剤をジイソブチリルペルオキシド(製品名「パーロイルIB」、日油株式会社製、表中「IBPO」)に変更し、重合温度を30℃に変更したこと以外は、例1と同様の方法で、VDFの単独重合体を2.96g得た。

なお、ピバル酸メチルは、式(1)で表される化合物に該当し、式(1)中、Y<sup>1</sup>は酸素原子であり、pは1、mは0、nは1、kは0であり、Z<sup>1</sup>は式(T1)で表される基であり、式(T1)中、A<sup>3</sup>はtert-ブチル基である。

[0148] [例3]

重合媒体をテトラメチルシラン(表中、「TMS」)に変更したこと以外は、例2と同様の方法でVDFの単独重合体を4.4g得た。

なお、テトラメチルシランは、式(2)で表される化合物に該当し、式(2)中、 $Y^3$ はケイ素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ はメチル基である。

[0149] [例4]

重合媒体を、リン酸トリメチル(表中、「TMP」)に変更したこと以外は、例2と同様の方法で、VDFの単独重合体を7.9g得た。

なお、リン酸トリメチルは、式(1)で表される化合物に該当し、式(1)中、 $Y^1$ は酸素原子であり、 $p$ は1、 $m$ は0、 $n$ は1、 $k$ は0であり、 $Z^1$ は式(T3)で表される基であり、式(T3)中、 $A^2$ は $-OR$ であり、 $R$ はメチル基である。

[0150] [例5～例6]

モノマーとして、VDFとヘキサフルオロプロピレン(HFP)との混合ガス(VDF:HFP(モル比)=15:85)を用いたこと以外は、例1～例2と同様の方法で、VDFとHFPとの共重合体を得た。

例5では、0.67gの共重合体(VDF単位:HFP単位=71:29(モル比))を得た。

例6では、1.1gの共重合体(VDF単位:HFP単位=72:28(モル比))を得た。

[0151] [例7]

モノマーとして、VDFとHFPとテトラフルオロエチレン(TFE)の混合ガス(VDF:HFP:TFE(モル比)=28:61:11)を用いたこと以外は、例3と同様の方法で、VDFとHFPとTFEとの共重合体を3.5g得た。VDF単位:HFP単位:TFE単位=63:16:21(モル比)であった。

[0152] [例8]

モノマーとして、VDFと無水マレイン酸(VDF:無水マレイン酸(モル比)=99:1)を用いたこと以外は、例2と同様の方法で、VDFと無水マレイン酸との共重合体を2.3g得た。VDF単位:無水マレイン酸単位=97:3(モル比)であった。

## [0153] [例9]

モノマーとして、VDFとHFPと無水マレイン酸（VDF：HFP：無水マレイン酸（モル比）＝14：85：1）を用いたこと以外は、例2と同様の方法で、VDFとHFPと無水マレイン酸との共重合体を0.74g得た。VDF単位：HFP単位：無水マレイン酸単位＝71：27：2（モル比）であった。

## [0154] [例10]

重合媒体を、ピバル酸メチル（MePiv）とメチルエチルケトン（MEK）との混合物（モル比）＝85：15）（表中、「MePiv/MEK＝85/15」）に変更したこと以外は、例2と同様の方法で、VDFの単体重合体を1.8g得た。

## [0155] [例11]

重合媒体を、MePivとMEKとの混合物（MePiv：MEK（モル比）＝70：30）（表中、「MePiv/MEK＝70/30」）に変更したこと以外は、例2と同様の方法で、VDFの単体重合体を0.72g得た。

## [0156] [例12]

重合媒体を、MePivとリン酸トリメチルとの混合物（MePiv：リン酸トリメチル（モル比）＝50：50）（表中、「MePiv/TMP＝50/50」）に変更したこと以外は、例2と同様の方法で、VDFの単体重合体を4.5g得た。

## [0157] [例13]

重合媒体を、tert-ブチルメチルエーテル（表中、「TBME」）に変更したこと以外は、例2と同様の方法でVDFの単体重合体を得ることを試みた。しかし、共重合体は得られなかった。tert-ブチルメチルエーテルは、重合溶媒Aに該当しない。

## [0158] [例14]

モノマーとして、VDFとノルボルネン酸無水物（VDF：ノルボルネン

酸無水物（モル比）＝99：1）を用い、重合媒体を、1H-ペルフルオロヘキサン（表中、「C6H」）に変更したこと以外は、例2と同様の方法でVDFとノルボルネン酸無水物との共重合体を得ることを試みた。共重合体は得られたが、IR測定により酸無水物基の導入は確認できなかった。1H-ペルフルオロヘキサンは、重合溶媒Aに該当しない。

[0159] [例15]

モノマーとして、VDFとHFPとノルボルネン酸無水物（VDF：HFP：ノルボルネン酸無水物（モル比）＝14：85：1）を用い、重合媒体を、1H-ペルフルオロヘキサン（表中、「C6H」）に変更したこと以外は、例2と同様の方法でVDFとHFPとノルボルネン酸無水物との共重合体を得ることを試みた。共重合体は得られたが、IR測定により酸無水物基の導入は確認できなかった。1H-ペルフルオロヘキサンは、重合溶媒Aに該当しない。

[0160] [例16]

重合媒体を、ピバル酸メチルと水との混合物（水の含有量：20体積%）（表中、「MePiv/水」）に変更したこと以外は、例2と同様の方法で、VDFの単独重合体を1.2g得た。

[0161] [例17]

重合媒体を、ピバル酸メチルと水との混合物（水の含有量：20体積%）（表中、「MePiv/水」）に変更し、モノマーとして、VDFとHFPとの混合ガス（VDF：HFP（モル比）＝15：85）を用いたこと以外は、例2と同様の方法で、TFEとHFPとの共重合体を0.34g得た。VDF単位：HFP単位＝73：27（モル比）であった。

[0162] 例1～例17の製造方法における重合速度と、例1～例17で得られた共重合体のメルトフローレート値（MFR値）と、を測定した。例4～6、例8、例16では、MFR値の代わりに、貯蔵弾性率を測定した。また、重合中において、重合溶媒Aの物質質量（mol）を $M_{s,0}$ 、重合溶媒Aに対するVDFの溶解度（mol/mol）を $S$ 、重合媒体に溶解しているVDFの物

質量 (mol) を  $M_{mon}$  としたときの、 $M_{sol} \times S / M_{mon}$  を算出した。測定方法及び算出方法は以下のとおりである。なお、測定できなかったものに関しては、表中、「-」とした。

[0163] <重合速度>

重合速度は、下記式より算出した。

重合速度 (g/h・L) = 得られた共重合体の収量 (g) / {重合時間 (h) ・重合溶媒の体積 (L) }

なお、ここでいう重合溶媒には、重合開始剤は含まれない。

[0164] <MFR値>

熱流動評価装置 (製品名「フローテスターCFT-100EX」、島津製作所製) を用い、ASTM D3159 に準拠し、温度: 230°C、荷重: 49.0N の条件下で直径: 2.095mm、長さ: 8.000mm のオリフィスから10分間に流出する共重合体の質量 (g) を測定し、MFR (g/10分) とした。

[0165] <ムーニー粘度>

ムーニー粘度計 (ALPHA TECHNOLOGIES社製 MV2000E型) を用い、ASTM-D1646 及び JIS K6300-1:2013 に準拠し、測定温度100°Cで、粘度を測定した。

[0166] <各単量体の割合>

重合体における各構造単位の割合は、 $^{19}\text{F}$ -NMR分析、フッ素含有量分析、又は赤外吸収スペクトル分析から求めた。

[0167] < $M_{sol} \times S / M_{mon}$ >

まず、上記のとおり、重合溶媒Aの物質量 (mol) である  $M_{sol}$ 、重合溶媒Aに対するVDFの溶解度 (mol/mol) S、及び、重合媒体に溶解しているVDFの物質量 (mol)  $M_{mon}$  を算出した。その後、 $M_{sol}$ 、S、及び  $M_{mon}$  を用いて、 $M_{sol} \times S / M_{mon}$  を算出した。

[0168] 表1に、モノマー、重合媒体、及び重合開始剤の種類、並びに、重合速度、MFR (例7では、貯蔵弾性率)、及び、 $M_{sol} \times S / M_{mon}$  を記載した。

[0169] [表1]

	モノマー	重合媒体	重合開始剤	重合速度 [g/(l・h)]	MFR [g/10分]	ムーニー粘度 (MI, 1+10・100℃)	重合温度 [℃]	$M_{w,0.5} \times 5 / M_{w,0.1}$
例1	VDF	Boc <sub>2</sub> O	IPP	0.74	6.0	—	45	0.99
例2	VDF	MePiv	IBPO	1.6	42	—	30	0.99
例3	VDF	TMS	IBPO	2.4	21	—	30	0.99
例4	VDF	TMP	IBPO	4.4	14	—	30	0.99
例5	VDF,HFP	Boc <sub>2</sub> O	IPP	0.37	—	32	45	0.99
例6	VDF,HFP	MePiv	IBPO	0.63	—	46	30	0.99
例7	VDF,HFP,TFE	TMP	IBPO	1.9	—	71	30	0.99
例8	VDF,無水マレイン酸	MePiv	IBPO	1.3	33	—	30	0.99
例9	VDF,HFP,無水マレイン酸	MePiv	IBPO	0.41	—	31	30	0.99
例10	VDF	MePiv/MEK=85/15	IBPO	1.0	—	—	30	0.84
例11	VDF	MePiv/MEK=70/30	IBPO	0.40	—	—	30	0.69
例12	VDF	MePiv/TMP=50/50	IBPO	2.5	26	—	30	0.99
例13	VDF	TSME	IBPO	—	—	—	30	0.99
例14	VDF,フルボリン酸無水物	CGH	IBPO	1.1	測定不能	—	30	0.99
例15	VDF,HFP,フルボリン酸無水物	CGH	IBPO	1.5	測定不能	—	30	0.99
例16	VDF	MePiv/水	IBPO	0.66	—	—	30	0.99
例17	VDF,HFP	MePiv/水	IBPO	0.19	—	—	30	0.99

[0170] 表1に示すように、例1～例12、例16～例17では、式(1)及び式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合溶媒Aを含む重合媒体中で、VDFを含むモノマーを用いて重合を行ったため、重合速度が従来よりも速いことが分かった。

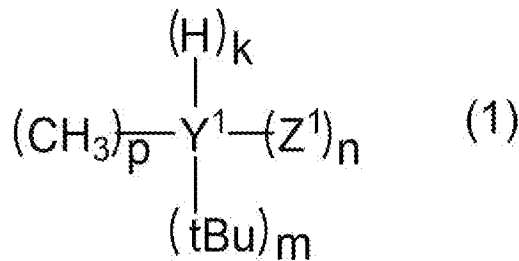
[0171] なお、2022年7月13日に出願された日本国特許出願2022-112715号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

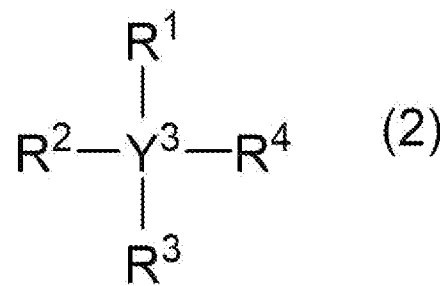
[請求項1] 下記式（1）及び式（2）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合溶媒Aを含む重合媒体中で、

フッ化ビニリデンを含むモノマーを用いて重合を行う、含フッ素重合体の製造方法。

[化1]



[化2]



式（1）中、Y<sup>1</sup>は酸素原子を表し、

p、m、n、及びkはそれぞれ独立に、p+mは1以上、かつ、p+m+n+k=2を満たす整数であり、

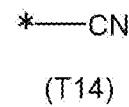
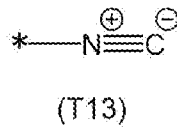
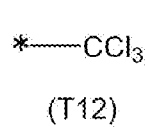
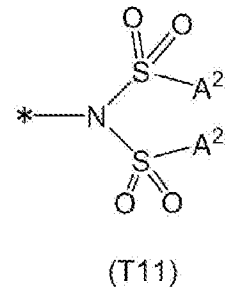
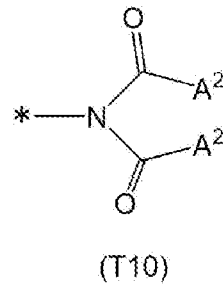
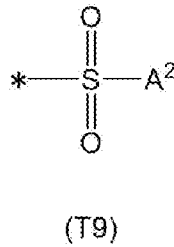
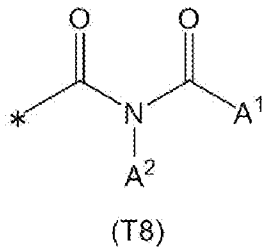
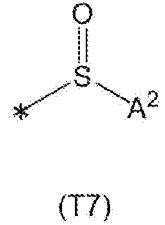
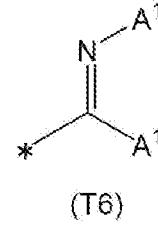
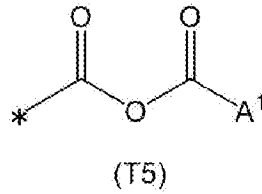
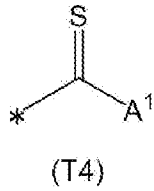
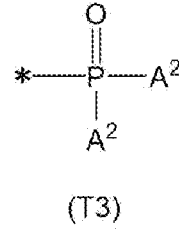
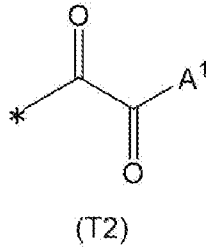
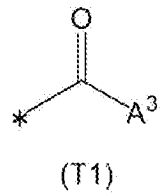
pが1以上であるとき、nは1以上であり、

Z<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、下記式（T1）～（T14）のいずれか1つで表される基であり、

式（2）中、Y<sup>3</sup>は炭素原子又はケイ素原子を表し、

R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、又はtert-ブトキシ基を表す。

[化3]

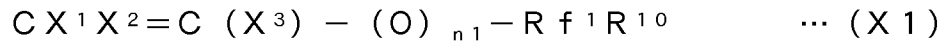


式 (T1) ~ (T14) 中、A<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、A<sup>3</sup>は水素原子、塩素原子、tert-ブチル基、tert-ブトキシ基、-NR<sub>2</sub>、又は-SRを表し、Rはそれぞれ独立に、メチル基又はtert-ブチル基を表し、\*は結合部位を表す。

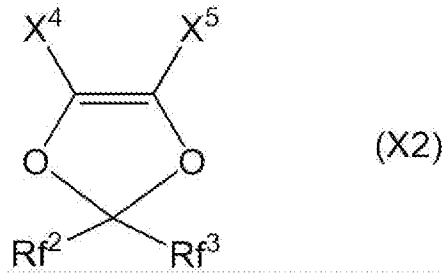
[請求項2]

前記モノマーは、前記フッ化ビニリデン以外の、フッ素原子を有する含フッ素モノマーをさらに含み、

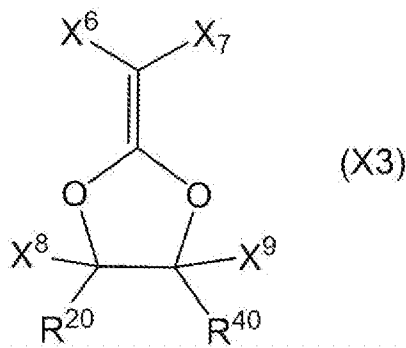
前記含フッ素モノマーは、下記式 (X1)、式 (X2)、及び式 (X3) で表される含フッ素モノマーからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の含フッ素重合体の製造方法。



[化4]



[化5]



式 (X1) 中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、及び $X^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表し、

$R f^1$ は、炭素数1～5のペルフルオロアルキレン基を表し、ペルフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、

$R^{10}$ は、水素原子、フッ素原子、 $-SO_2 R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、又はシアノ基を表し、

$R^{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、又はアルコキシ基を表し、

$n1$ は、0又は1であり、

式 (X2) 中、 $X^4$ 及び $X^5$ はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ

素原子を表し、

$Rf^2$  及び  $Rf^3$  はそれぞれ独立に、炭素数 1～5 のペルフルオロアルキル基又はフッ素原子を表し、ペルフルオロアルキル基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、

式 (X3) 中、 $X^6$ 、 $X^8$ 、及び  $X^9$  はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を表し、

$X^7$  はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基を表し、

$R^{20}$  はそれぞれ独立に、フッ素原子、又は、 $-Rf^4-R^{30}$  を表し、

$R^{40}$  はそれぞれ独立に、フッ素原子、又は、 $-Rf^5-R^{50}$  を表し、

$Rf^4$  及び  $Rf^5$  はそれぞれ独立に、炭素数 1～5 のペルフルオロアルキレン基を表し、ペルフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、

$R^{30}$  及び  $R^{50}$  はそれぞれ独立に、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、又はシアノ基を表す。

[請求項3] 前記モノマーは、ヘキサフルオロプロピレン及びテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも 1 種の含フッ素モノマーをさらに含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項4] 前記モノマーは、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有する非フッ素モノマーをさらに含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項5] 前記モノマーは、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有し、かつ、反応性シリル基、アミノ基、イソシアナト基、水酸基、エポキシ基、酸無水物残基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、及びカルボン酸アシル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の反応

性基を有する非フッ素モノマーをさらに含む、請求項1又は請求項2に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記モノマーは、フッ素原子を有さず、エチレン性不飽和基を有し、かつ、水酸基、酸無水物残基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、及びカルボン酸アシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応性基を有する非フッ素モノマーをさらに含む、請求項1又は請求項2に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項7] 前記重合媒体に占める水の割合は、10体積%未満であり、前記重合媒体中で、前記モノマーを用いて溶液重合を行う、請求項1又は請求項2に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項8] 前記式(1)及び前記式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種であり、水と相溶しない重合溶媒A、及び水を含む重合媒体中で、前記モノマーを用いて懸濁重合を行い、前記重合媒体に占める水の割合は10体積%~80体積%であり、前記式(1)中、 $Y^1$ は酸素原子を表し、 $k$ は0であり、 $p$ 、 $m$ 、 $n$ 、及び $k$ はそれぞれ独立に、 $p+m$ は1以上、かつ、 $p+m+n=2$ を満たす整数であり、 $p$ が1以上であるとき、 $n$ は1以上であり、 $Z^1$ はそれぞれ独立に、前記式(T1)~式(T3)、式(T7)、式(T8)、及び式(T10)のいずれか1つで表される基であり、前記式(2)中、 $Y^3$ は炭素原子又はケイ素原子を表し、 $R^1$ ~ $R^4$ はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、又はtert-ブトキシ基を表し、前記式(T1)~式(T3)、式(T7)、式(T8)、及び式(T10)中、 $A^1$ はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、tert-ブチル基、-OR、又は-NR<sub>2</sub>を表し、 $A^2$ はそれぞれ独立に、メチル基、tert-ブチル基、-OR、又は-NR<sub>2</sub>を表し、 $A^3$

は水素原子、tert-ブチル基、tert-ブトキシ基、又は-NR<sub>2</sub>を表し、Rはそれぞれ独立に、メチル基又はtert-ブチル基を表し、\*は結合部位を表す、請求項1又は請求項2に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項9] 前記式(1)中、Z<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、式(T1)~(T3)のいずれか1つで表される基である、請求項1又は請求項2に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項10] 前記式(1)中、Z<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、式(T1)で表される基である、請求項1又は請求項2に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項11] 前記式(2)中、Y<sup>3</sup>は炭素原子を表す、請求項1又は請求項2に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/025196

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08F 14/22</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/06</i> (2006.01)i FI: C08F14/22; C08F2/06  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F14/22; C08F2/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-006628 B1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 27 February 1973 (1973-02-27) claim 1, p. 3, left column, lines 9-12, p. 6, left column, line 23 to p. 15, left column, line 21, examples 1, 3, 6, 7, 9, 10, 11, 16, 17, 19, 21, 26	1, 3-7, 9-11
A		2, 8
X	JP 2001-302732 A (KANTO DENKA KOGYO CO LTD) 31 October 2001 (2001-10-31) claims 1, 4, paragraphs [0009]-[0010], [0029], [0042]-[0070], examples 3, 5	1-7, 9-11
A		8
A	JP 2020-184521 A (TIANJING UNIV) 12 November 2020 (2020-11-12) paragraph [0044]	1-11
A	JP 50-094093 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 26 July 1975 (1975-07-26) control example 4	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>15 September 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>03 October 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No. <b>PCT/JP2023/025196</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 48-006628 B1	27 February 1973	(Family: none)	
JP 2001-302732 A	31 October 2001	(Family: none)	
JP 2020-184521 A	12 November 2020	US 2020/0343569 A1 paragraph [0078] CN 110128686 A KR 10-2020-0126905 A	
JP 50-094093 A	26 July 1975	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 14/22(2006.01)i; C08F 2/06(2006.01)i FI: C08F14/22; C08F2/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F14/22; C08F2/06 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 48-006628 B1（イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・コンパニー） 27.02.1973（1973 - 02 - 27） 請求項1, 第3頁左欄第9-12行, 第6頁左欄第23行-第15頁左欄第21行実施例1, 3, 6, 7, 9, 10, 11, 16, 17, 19, 21, 26	1, 3-7, 9-11
A		2, 8
X	JP 2001-302732 A（関東電化工業株式会社）31.10.2001（2001 - 10 - 31） 請求項1, 4, [0009]-[0010], [0029], [0042]-[0070]実施例3, 5	1-7, 9-11
A		8
A	JP 2020-184521 A（天津大学）12.11.2020（2020 - 11 - 12） [0044]	1-11
A	JP 50-094093 A（呉羽化学工業株式会社）26.07.1975（1975 - 07 - 26） 対照例4	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.09.2023	国際調査報告の発送日 03.10.2023	
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） 中村 英司 4J 4772 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/JP2023/025196

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 48-006628 B1	27.02.1973	(ファミリーなし)	
JP 2001-302732 A	31.10.2001	(ファミリーなし)	
JP 2020-184521 A	12.11.2020	US 2020/0343569 A1 [0078] CN 110128686 A KR 10-2020-0126905 A	
JP 50-094093 A	26.07.1975	(ファミリーなし)	