(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
2021年5月6日(06.05.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/085470 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 265/06 (2006.01)　*C08L 51/08* (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)　*C08F 2/22* (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)　*C08F 2/44* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/040421

(22) 国際出願日：　2020年10月28日(28.10.2020)

(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 2019-196139　2019年10月29日(29.10.2019) JP

(71) 出願人：ＡＧＣ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：▲樋▼口　信弥 (**HIGUCHI Shinya**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼澤 政博(**TAKAZAWA Masahiro**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). ライ インウェイ(**LAI Yingwei**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 江畑 志郎(**EBATA Shiro**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 巨勢 丈裕(**KOSE Takehiro**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：特許業務法人Ｔ．Ｓ．パートナーズ，外(**T.S. PARTNERS** et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番地１　ＰＭＯ神田司町３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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYTETRAFLUOROETHYLENE AQUEOUS DISPERSION

(54) 発明の名称： ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method which is for producing a polytetrafluoroethylene aqueous dispersion, and by which the amount of a fluorine-based oligomer produced as a by-product is reduced and the CFT of a film to be formed is great. A method for producing a polytetrafluoroethylene aqueous dispersion includes: step A1 for polymerizing a non-fluorine-based monomer in an aqueous medium to obtain a solution 1 containing a polymer containing a unit based on a non-fluorine-based monomer; step A2 for polymerizing tetrafluoroethylene in the solution 1 without substantially adding a surfactant to the solution 1 to obtain an aqueous emulsion containing polytetrafluoroethylene particles, and step A3 for adding a nonionic surfactant to the aqueous emulsion and then concentrating the aqueous emulsion to obtain a polytetrafluoroethylene aqueous dispersion, wherein the amount of the non-fluorine-based monomer used is at most 200 mass ppm with respect to the amount of tetrafluoroethylene supplied to a polymerization system.

(57) 要約：副生成物であるフッ素系オリゴマーの生成が少なく、形成される塗膜のＣＦＴが大きい、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法の提供。 水性媒体中で非フッ素系単量体を重合させて、非フッ素系単量体に基づく単位を含む重合体を含む溶液１を得る工程Ａ１と、溶液１に界面活性剤を実質的に添加することなく、溶液１中にて、テトラフルオロエチレンの重合を行い、ポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性乳化液を得る工程Ａ２と、水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、水性乳化液を濃縮して、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得る工程Ａ３と、を有し、テトラフルオロエチレンの重合系への供給量に対する、非フッ素系単量体の使用量が２００質量ｐｐｍ以下である、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

[続葉有]

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　ポリテトラフルオロエチレンは、その優れた性質のため種々の用途に用いられている。

従来、ポリテトラフルオロエチレンの製造の際には、パーフルオロオクタン酸塩等のフッ素系界面活性剤が用いられていた。しかしながら、環境面の点から、フッ素系界面活性剤の使用を控えることが望まれていた。

そこで、ポリテトラフルオロエチレンの新たな製造方法の一つとして、テトラフルオロエチレンを重合する際に、炭化水素含有界面活性剤を用いる方法が提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表２０１６－５３７４９９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　一方で、炭化水素含有界面活性剤を用いると、テトラフルオロエチレンを重合する際に、炭化水素含有界面活性剤に対して連鎖移動反応が起こる。そのため、この炭化水素含有界面活性剤を用いる方法においては、フッ素系界面活性剤を用いた従来の方法では確認されたことがない、様々な鎖長分布を有するフッ素系オリゴマー（特に、親水性官能基を有するフッ素系オリゴマー）の存在が生成物中に確認された。このようなフッ素系オリゴマーは、上述したように、炭化水素含有界面活性剤が連鎖移動の起点となり生成された副生成物である。このような副生成物の存在は、環境面から望ましくない。

[0005]　また、ポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性分散液に関しては、形

成される塗膜のクラック限界膜厚（Ｃｒｉｔｉｃａｌ　Ｆｉｌｍ　Ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ。以下、ＣＦＴともいう。）が大きいことが望まれている。上記ＣＦＴとは、ポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性分散液を塗布して、一定以上の膜厚の塗膜を形成して、焼成した際に、クラックが発生し始める厚みに該当する。

[0006]　本発明は、副生成物であるフッ素系オリゴマーの生成が少なく、形成される塗膜のＣＦＴが大きい、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0007]　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を解決できることを見出した。

[0008]（１）　水性媒体中で非フッ素系単量体を重合させて、非フッ素系単量体に基づく単位を含む重合体を含む溶液１を得る工程Ａ１と、

溶液１に界面活性剤を実質的に添加することなく、溶液１中にて、テトラフルオロエチレンの重合を行い、ポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性乳化液を得る工程Ａ２と、

水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、水性乳化液を濃縮して、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得る工程Ａ３と、を有し、

テトラフルオロエチレンの重合系への供給量に対する、非フッ素系単量体の使用量が２００質量ｐｐｍ以下である、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

（２）　非フッ素系単量体が、後述する式（１）で表される単量体である、（１）に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

（３）　ポリテトラフルオロエチレン水性分散液中のポリテトラフルオロエチレン粒子の含有量が、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液全量に対して、５０～７０質量％である、（１）または（２）に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

（４）　前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液中の前記非イオン性界面活性剤の含有量が、ポリテトラフルオロエチレン質量に対して１～２０質量％である、（１）～（３）のいずれかのポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

（５）　水性媒体中で、ポリアルキレンオキシド化合物および炭化水素含有界面活性剤からなる群から選択される少なくとも１種の核形成添加剤と酸化剤とを混合して、溶液２を得る工程Ｂ１と、

溶液２に界面活性剤を実質的に添加することなく、溶液２中にて、テトラフルオロエチレンの重合を行い、ポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性乳化液を得る工程Ｂ２と、

水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、水性乳化液を濃縮して、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得る工程Ｂ３と、を有し、

テトラフルオロエチレンの重合系への供給量に対する、核形成添加剤の使用量が１００質量ｐｐｍ以下である、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

（６）　ポリテトラフルオロエチレン水性分散液中のポリテトラフルオロエチレン粒子の含有量が、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液全量に対して、５０～７０質量％である、（５）に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

（７）　前記核形成添加剤がポリアルキレンオキシド化合物である、（５）または（６）のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

（８）　前記酸化剤の使用量が、前記水性媒体全質量に対して、０．５～１００質量ｐｐｍである、（５）～（７）のいずれかのポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

（９）　前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液中の前記非イオン性界面活性剤の含有量が、ポリテトラフルオロエチレン質量に対して１～２０質量％である、（５）～（８）のいずれかのポリテトラフルオロエチレン水性

分散液の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、副生成物であるフッ素系オリゴマーの生成が少なく、形成される塗膜のＣＦＴが大きい、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明における用語の意味は以下の通りである。

「単位」とは、単量体が重合して直接形成された、単量体１分子に由来する原子団の総称である。

「～」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および上限値として含む範囲を意味する。

[0011] 本発明のポリテトラフルオロエチレン（以下、「ＰＴＦＥ」ともいう。）水性分散液の製造方法の特徴点としては、非フッ素系単量体に基づく単位を含む重合体（以下、「特定重合体」ともいう。）および水性媒体を含む溶液１を用いる、または、水性媒体中で、ポリアルキレンオキシド化合物および炭化水素含有界面活性剤からなる群から選択される少なくとも１種の核形成添加剤と酸化剤とを混合して得られる溶液２を用いる点、テトラフルオロエチレン（以下、「ＴＦＥ」ともいう。）の重合を行う際に界面活性剤を実質的に使用しない点、および、非フッ素系単量体および核形成添加剤の使用量を調整している点が挙げられる。

溶液１および溶液２がＴＦＥの重合が良好に進行し得る疎水性環境の場を提供でき、さらに、界面活性剤を実質的に使用しないことにより、連鎖移動の発生を抑制しつつＴＦＥの重合を安定的に進行できる。結果として、副生成物であるフッ素系オリゴマーの生成を抑制できる。また、非フッ素系単量体および核形成添加剤の使用量を調整することにより、形成される塗膜のＣＦＴが大きくなることを知見している。

なお、フッ素系オリゴマーには、主に、炭素数６～３４程度のCF_2が連結してなるオリゴマーが含まれる。

[0012] ＜＜第１実施態様＞＞

ＰＴＦＥ水性分散液の製造方法の第１実施態様としては、以下の３つの工程を有する態様が挙げられる。

工程Ａ１：水性媒体中で非フッ素系単量体を重合させて、特定重合体を含む溶液１を得る工程

工程Ａ２：溶液１に界面活性剤を実質的に添加することなく、溶液１中にて、ＴＦＥの重合を行い、ＰＴＦＥ粒子を含む水性乳化液を得る工程

工程Ａ３：水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、水性乳化液を濃縮して、ＰＴＦＥ水性分散液を得る工程

なお、第１実施態様においては、ＴＦＥの重合系への供給量に対する、非フッ素系単量体の使用量が２００質量ｐｐｍ以下である。

以下、上記好適態様を例として本発明を詳述する。

[0013] ＜工程Ａ１＞

工程Ａ１は、水性媒体中で非フッ素系単量体を重合させて、特定重合体を含む溶液１を得る工程である。

以下では、まず、工程Ａ１で使用される材料について詳述し、その後、工程Ａ１の手順について詳述する。

[0014] （非フッ素系単量体）

非フッ素系単量体とは、フッ素原子を含まない単量体である。

非フッ素系単量体は、通常、重合性基を有し、重合性基の数は、１～３個が好ましく、１個がより好ましい。

重合性基としては、エチレン性不飽和基が好ましい。より具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、ビニル基、アリル基が挙げられ、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエステル基、ビニルエーテル基が好ましい。

[0015] 非フッ素系単量体としては、式（１）で表される単量体が好ましい。

式（１） $CH_2=CR^{11}-L^1-R^{12}$

R^{11}は、水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、１～３

が好ましく、１がより好ましい。

Ｌ[1]は、単結合、－ＣＯ－Ｏ－＊、－Ｏ－ＣＯ－＊または－Ｏ－を表す。＊はＲ[12]との結合位置を表す。例えば、Ｌ[1]が－ＣＯ－Ｏ－＊である場合、式（１）はCH_2＝ＣＲ[11]－ＣＯ－Ｏ－Ｒ[12]を表す。

Ｒ[12]は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはニトリル基を表す。ただし、Ｌ[1]が単結合の場合、Ｒ[12]はニトリル基である。

アルキル基およびアルケニル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましい。

アルキル基は、鎖状であっても、環状であってもよい。アルキル基が環状である場合、シクロアルキル基に該当する。

アルケニル基は、鎖状であっても、環状であってもよい。

[0016] 式（１）で表される単量体としては、式（１－１）で表される単量体、式（１－２）で表される単量体、式（１－３）で表される単量体、および、式（１－４）で表される単量体からなる群から選択される単量体が好ましい。

式（１－１）　CH_2＝ＣＲ[11]－ＣＯ－Ｏ－Ｒ[13]

式（１－２）　CH_2＝ＣＲ[11]－Ｏ－ＣＯ－Ｒ[14]

式（１－３）　CH_2＝ＣＲ[11]－Ｏ－Ｒ[15]

式（１－４）　CH_2＝ＣＲ[11]－Ｒ[16]

Ｒ[11]の定義は、上述した通りである。

Ｒ[13]は、水素原子、アルキル基またはアルケニル基を表し、炭素数１～６のアルキル基または炭素数１～６のアルケニル基が好ましい。

Ｒ[14]は、アルキル基を表し、炭素数１～３のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

Ｒ[15]は、アルキル基を表し、直鎖状アルキル基または環状アルキル基が好ましい。

Ｒ[16]は、ニトリル基を表す。

[0017] 非フッ素系単量体としては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレ

ート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ビニルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルが挙げられる。

非フッ素系単量体は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

非フッ素系単量体としては、式（１－１）で表される単量体または式（１－２）で表される単量体が好ましく、R^{13}がアルキル基である式（１－１）で表される単量体がより好ましい。式（１－１）で表される単量体および式（１－２）で表される単量体は水親和性の基であるエステル基やカルボキシ基を有することより、該単量体やその重合体は水親和性を有する。従って、特に低濃度では、該単量体やその重合体は、界面活性剤を必要とすることなく水性媒体中に安定に分散すると考えられる。

[0018]（特定重合体）

特定重合体は、非フッ素系単量体に基づく単位を含む重合体である。

特定重合体は、通常、非フッ素系単量体に基づく単位のみを含むが、本発明の効果を損なわない範囲でフッ素系単量体に基づく単位を含んでいてもよい。つまり、非フッ素系単量体以外に、フッ素系単量体を工程Ａ１で用いてもよい。フッ素系単量体とは、フッ素原子を有する単量体であり、例えば、ＴＦＥが挙げられる。

特定重合体中における非フッ素系単量体に基づく単位の含有量は、特定重合体の全単位に対して、９０質量％以上が好ましく、９５質量％以上がより好ましい。上限としては、１００質量％が挙げられる。

[0019]（水性媒体）

水性媒体としては、例えば、水、水と水溶性有機溶媒との混合物が挙げられる。

水溶性有機溶媒としては、例えば、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が挙げられる。水と水溶性有機溶媒との混合物の場合、水溶性有機溶媒濃度は、１０質量％以下が好ましい。

水性媒体としては、水のみであることが好ましい。

[0020]（重合開始剤）

工程Ａ１では、重合開始剤を用いてもよい。つまり、非フッ素系単量体の重合の際に、重合開始剤を用いてもよい。

重合開始剤としては、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。

水溶性ラジカル開始剤としては、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－ブチルヒドロパーオキシド等の水溶性有機過酸化物が好ましい。

水溶性酸化還元系触媒としては、臭素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過硫酸またはその塩、過マンガン酸またはその塩、過酸化水素等の酸化剤と、亜硫酸またはその塩、亜硫酸水素またはその塩、チオ硫酸またはその塩、有機酸等の還元剤と、の組み合わせが好ましい。なかでも、臭素酸またはその塩と、亜硫酸またはその塩（例：亜硫酸アンモニウム）との組み合わせ、過マンガン酸またはその塩（例：過マンガン酸カリウム）と、シュウ酸との組み合わせがより好ましい。

重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム単独、または、過硫酸塩とジコハク酸過酸化物との混合系が好ましく、過硫酸アンモニウム単独、または、過硫酸アンモニウムとジコハク酸過酸化物との混合系がより好ましい。

重合開始剤は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、重合開始剤の仕込み方法としては、重合反応を開始する前にその全量を重合系に仕込んでおいてもよく、連続的または断続的に重合系に添加してもよい。

[0021]（工程Ａ１の手順）

工程Ａ１では、水性媒体中にて非フッ素系単量体の重合を行う。具体的に

は、非フッ素系単量体と水性媒体とを混合して、得られた混合液中にて非フッ素系単量体の重合を行うのが好ましい。

なお、上述したように、必要に応じて、フッ素系単量体を併用してもよい。

[0022] 非フッ素系単量体の使用量は、後述する工程Ａ２で用いられるＴＦＥの重合系への供給量（ＴＦＥの使用量）に対して、２００質量ｐｐｍ以下であり、１～１５０質量ｐｐｍ以下が好ましく、５～１００質量ｐｐｍがより好ましく、５～５０質量ｐｐｍがさらに好ましい。

なお、非フッ素系単量体の仕込み方法としては、重合反応を開始する前に、その全量を重合系に仕込んでおく、初期一括添加が好ましい。

[0023] 非フッ素系単量体と水性媒体とを混合して得られる分散液中における非フッ素系単量体の含有量は、分散液全質量に対して、０．０００００１５～０．００３０質量％が好ましく、０．０００００７５～０．００２３質量％がより好ましい。

非フッ素系単量体は通常その全量が重合して特定重合体となることより、得られた溶液１中における特定重合体濃度は、上記数値範囲となる。

上記非フッ素系単量体濃度および特定重合体濃度は、得られた溶液１を水性媒体で希釈することなく工程Ａ２に使用する場合の濃度である。得られた溶液１を水性媒体で希釈して上記特定重合体濃度とし、その希釈液を工程Ａ２に使用する場合は、工程Ａ１で希釈倍率に応じた高濃度の溶液を製造する。希釈倍率は特に限定されるものではないが、１０倍以下が好ましい。

[0024] 重合開始剤の使用量は、非フッ素系単量体全量に対して、０．２～１０００質量％が好ましく、０．２～５００質量％がより好ましい。

[0025] 重合開始剤の使用量は、非フッ素系単量体全量に対して、０．１～１０００ｍｏｌ％が好ましく、０．１～３００ｍｏｌ％がより好ましい。

[0026] 非フッ素系単量体の重合温度は、１０～９５℃が好ましく、５０～９０℃がより好ましい。重合時間は、５～４００分が好ましく、５～３００分がより好ましく、５～２００分がさらに好ましい。

重合時の圧力条件は、減圧条件または常圧条件が好ましい。中でも、０～２．０ＭＰａが好ましく、０～１．０ＭＰａがより好ましく、０～０．５ＭＰａがさらに好ましい。

また、重合時の雰囲気をＴＦＥ雰囲気として、重合を行ってもよい。なお、通常、水性媒体中での非フッ素系単量体の重合が、ＴＦＥの重合よりも優先して進行する。

[0027] 上記工程Ａ１により、特定重合体を含む溶液１が得られる。

特定重合体は、溶液１中に溶解していてもよいし、粒子状で水性媒体中に分散していてもよい。後述する工程Ａ２のＴＦＥの重合の際に、特定重合体は乳化剤ではないが、水性媒体およびＰＴＦＥ粒子双方に対する界面張力のバランスにより特定重合体が双方の境界に存在して、ＰＴＦＥ粒子の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。

特定重合体の粒子の粒子径は、０．１～１００ｎｍが好ましく、０．１～５０ｎｍがより好ましい。

[0028] なお、工程Ａ１で得られる溶液１中には、未反応の非フッ素系単量体が含まれていてもよい。また、工程Ａ１の重合系中の雰囲気を、工程Ａ２を考慮してＴＦＥ含有雰囲気下で行うこともある。このような場合、工程Ａ２における特定重合体の一部はＴＦＥ単位を含む重合体となる場合があると考えられる。

また、別の見方からすれば、工程Ａ２で得られるＰＴＦＥ粒子は、特定重合体とＰＴＦＥとの物理的混合物からなる粒子に限られず、非フッ素系単量体に基づく単位を有するＴＦＥ共重合体を含む粒子であるとも考えられる。

[0029] ＜工程Ａ２＞

工程Ａ２は、溶液１に界面活性剤を実質的に添加することなく、工程Ａ１で得られた溶液１中、ＴＦＥの重合を行い、ＰＴＦＥ粒子を含む水性乳化液を得る工程である。

以下では、まず、工程Ａ２で使用される材料について詳述し、その後、工程Ａ２の手順について詳述する。

[0030] （ＴＦＥ）

工程Ａ２では、ＴＦＥが用いられる。

[0031] （他のモノマー）

工程Ａ２では、本発明の効果を損なわない範囲において、ＴＦＥ以外の他のモノマーをさらに用いてもよい。

他のモノマーとしては、極性基を有する単量体（以下、単に「特定単量体」ともいう。）が挙げられる。特定単量体中の極性基は水性媒体に対して相互作用を示すため、ＴＦＥの重合の際にＴＦＥと水性媒体との間に位置して、界面活性剤的な機能を示すと推測される。結果として、ＴＦＥの重合が良好に進行すると共に、連鎖移動の発生も抑制される。

[0032] 特定単量体に含まれる極性基としては、例えば、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基が挙げられる。なかでも、フッ素系オリゴマーの生成がより抑制される点で、式（Ａ）で表される基または式（Ｂ）で表される基が好ましく、式（Ａ）で表される基がより好ましい。

式（Ａ）　　$-SO_3M$

式（Ｂ）　　$-COOM$

式（Ａ）および式（Ｂ）中、Ｍは、水素原子、NH_4、または、アルカリ金属原子を表す。アルカリ金属原子としては、例えば、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子が挙げられる。

[0033] 特定単量体は、通常、重合性基を有し、重合性基の数は、１～３個が好ましく、１個がより好ましい。

重合性基としては、エチレン性不飽和基が好ましい。より具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、ビニル基、アリル基が挙げられ、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエステル基、ビニルエーテル基が好ましい。

[0034] フッ素系オリゴマーの生成がより抑制される点で、特定単量体としては、式（３）で表される単量体が好ましい。

式（３）　　$CR^{31}R^{32}=CR^{33}-L^{3}-R^{34}$

式（３）中、R^{31}およびR^{32}は、それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子を表す。

[0035] R^{33}は、水素原子、フッ素原子、または、フッ素原子が置換していてもよいアルキル基を表す。なかでも、ＴＦＥとの共重合性がより良好である点で、水素原子またはフッ素原子が好ましい。

なお、「フッ素原子が置換していてもよいアルキル基」とは、アルキル基中の少なくとも一個の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基を意味する。

フッ素原子が置換していてもよいアルキル基の炭素数は、１～３が好ましく、１がより好ましい。

[0036] L^{3}は、単結合または２価の連結基を表す。なかでも、ＴＦＥとの共重合性がより良好である点で、単結合が好ましい。

２価の連結基としては、例えば、２価の炭化水素基（２価の飽和炭化水素基、２価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基であってもよい。２価の飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、例えば、アルキレン基が挙げられる。炭素数は１～２０が好ましい。また、２価の芳香族炭化水素基は、炭素数５～２０が好ましく、例えば、フェニレン基が挙げられる。それ以外にも、炭素数２～２０のアルケニレン基、炭素数２～２０のアルキニレン基であってもよい。）、２価の複素環基、－Ｏ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、－Ｃ（Ｏ）－、$-Si(R^a)_2-$、－Ｎ（R^b）－、および、これらを２種以上組み合わせた基が挙げられる。ここで、R^aは、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）またはフェニル基を表す。R^bは、水素原子またはアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）を表す。

上記これらを２種以上組み合わせた基としては、例えば、－ＯＣ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^b）－、アルキレン基－Ｏ－アルキレン基、アルキレン基－ＯＣ（Ｏ）－アルキレン基、アルキレン基－$Si(R^a)_2$－フェニレン基－$Si(R^a)_2$が挙げられる。

なお、上記２価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子）が挙げられる。つまり、上記２価の炭化水素基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0037] R^{34}は、上記式（Ａ）で表される基または上記式（Ｂ）で表される基を表す。

[0038] 式（３）で表される単量体としては、式（３－１）で表される単量体、式（３－２）で表される単量体、式（３－３）で表される単量体、式（３－４）で表される単量体、式（３－５）で表される単量体、および、式（３－６）で表される単量体からなる群から選択される単量体が好ましく、式（３－１）で表される単量体がより好ましい。

式（３－１） $CR^{31}R^{32}=CR^{33}-R^{34}$

式（３－２） $CR^{31}R^{32}=CR^{33}-(CF_2)_{m1}-R^{34}$

式（３－３） $CR^{31}R^{32}=CR^{33}-(CF_2C(CF_3)F)_{m2}-R^{34}$

式（３－４） $CR^{31}R^{32}=CR^{33}-O-(CFR^{35})_{m3}-R^{34}$

式（３－５） $CR^{31}R^{32}=CR^{33}-O-(CF_2CFR^{35}O)_{m4}-CF_2CF_2-R^{34}$

式（３－６） $CR^{31}R^{32}=CR^{33}-CF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{m5}-CF(CF_3)-R^{34}$

[0039] 式（３－１）～式（３－６）中、R^{31}～R^{34}の定義は、上述した通りである。

式（３－２）中、ｍ１は１～１０の整数を表す。

式（３－３）中、ｍ２は１～５の整数を表す。

式（３－４）中、ｍ３は１～１０の整数を表す。R^{35}は、フッ素原子またはCF_3を表す。

式（３－５）中、ｍ４は１～１０の整数を表す。R^{35}の定義は、上述した通りである。

式（３－６）中、ｍ５は０または１～１０の整数を表す。

[0040] 特定単量体の具体例としては、ビニルスルホン酸アンモニウムが挙げられる。

特定単量体は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0041] （重合開始剤）

工程Ａ２では、重合開始剤を用いてもよい。つまり、ＴＦＥの重合の際に、重合開始剤を用いてもよい。

使用される重合開始剤としては、工程Ａ１で説明した重合開始剤が挙げられる。

重合開始剤としては、過硫酸塩とジコハク酸過酸化物との混合系が好ましく、過硫酸アンモニウムとジコハク酸過酸化物との混合系がより好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合系に供給するＴＦＥの全量に対して、０．１０質量％以上が好ましく、０．１０～１．５質量％がより好ましく、０．２０～１．０質量％がさらに好ましい。

[0042] （安定化助剤）

工程Ａ２では、安定化助剤を用いてもよい。

安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系溶媒、シリコーンオイルが好ましく、パラフィンワックスがより好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で、液体でも、半固体でも、固体であってもよい。なかでも、炭素数１２以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、４０～６５℃が好ましく、５０～６５℃がより好ましい。

安定化助剤は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0043] （その他）

また、工程Ａ２では、本発明の効果を損なわない範囲で、ＴＦＥおよび特定単量体以外の単量体を使用してもよいが、ＰＴＦＥの各種特性がより優れる点で、ＴＦＥの使用量が、工程Ａ２で使用される単量体の合計使用量に対して、９９．５質量％以上が好ましく、９９．８質量％以上がより好ましい

。

[0044] （工程Ａ２の手順）

工程Ａ２の際、溶液１には界面活性剤を実質的に添加されない。つまり、工程Ａ２においては、溶液１に新たに界面活性剤を実質的に添加することなく、溶液１中にて、ＴＦＥの重合を行う。

界面活性剤とは、親水性基（例えば、極性基）および疎水性基（例えば、炭化水素基）を有する化合物である。極性基の定義は、特定単量体に含まれる極性基の定義と同じである。

界面活性剤としては、公知の界面活性剤が挙げられ、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤が挙げられ、より具体的には、炭化水素含有界面活性剤およびフッ素系界面活性剤が挙げられる。炭化水素含有界面活性剤の定義は、後述する通りである。

工程Ａ２において、溶液１には炭化水素含有界面活性剤およびフッ素系界面活性剤からなる群から選択される少なくとも１種を実質的に添加しないことが好ましい。

上記「実質的に添加しない」とは、界面活性剤を添加しないか、または、添加する場合であっても、界面活性剤の添加量が、溶液１全質量に対して２００質量ｐｐｍ以下であることを意味する。下限は特に制限されないが、０質量ｐｐｍが好ましい。つまり、工程Ａ２において、溶液１に界面活性剤を添加しないことが好ましい。

[0045] ＴＦＥは、常法により、重合系（つまり、重合反応容器）に投入される。例えば、ＴＦＥは、重合圧力が所定の圧力となるように、連続的または断続的に重合系に投入される。

重合開始剤を用いる場合、重合開始剤は重合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。

[0046] 特定単量体を使用する場合、ＴＦＥ全量に対する特定単量体の使用量は、０．１５０質量％以下が好ましい。つまり、ＴＦＥ全仕込み量に対する特定単量体の仕込み量は、０．１５０質量％以下が好ましい。

重合中の乳液の安定性の点から、ＴＦＥ全量に対する特定単量体の使用量は、０．１００質量％以下が好ましく、０．０９０質量％以下がより好ましい。また、分子量向上の点から、ＴＦＥ全量に対する特定単量体の使用量は、０．００５質量％以上が好ましく、０．０１０質量％以上がより好ましい。

なお、２種以上の特定単量体を用いる場合、特定単量体の合計使用量が上記範囲であればよい。

[0047] 特定単量体を使用する場合、ＴＦＥ全量に対する特定単量体の使用量は、０．１５０ｍｏｌ％以下が好ましい。つまり、ＴＦＥ全仕込み量に対する特定単量体の仕込み量は、０．１５０ｍｏｌ％以下が好ましい。

重合中の乳液の安定性の点から、ＴＦＥ全量に対する特定単量体の使用量は、０．１００ｍｏｌ％以下が好ましく、０．０９０ｍｏｌ％以下がより好ましい。また、分子量向上の点から、ＴＦＥ全量に対する特定単量体の使用量は、０．００１ｍｏｌ％以上が好ましく、０．００５ｍｏｌ％以上がより好ましい。

なお、２種以上の特定単量体を用いる場合、特定単量体の合計使用量が上記範囲であればよい。

[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、０．５～４．０ＭＰａが好ましく、０．６～３．５ＭＰａがより好ましい。重合時間は、５０～５２０分が好ましく、５０～４５０分がより好ましく、５０～３００分がさらに好ましい。

[0049] なお、工程Ａ１および工程Ａ２は、同一の重合反応容器内で連続的に行ってもよい。

また、本発明の製造方法においては、工程Ａ１において特定重合体が形成されればよく、工程Ａ１において完全に非フッ素系単量体が消費される前に、工程Ａ２を実施してもよい。

[0050] 上記手順によって、ＰＴＦＥが粒子状に分散した水性乳化液（ＰＴＦＥ粒子を含む水性乳化液）が得られる。水性乳化液中でのＰＴＦＥ粒子の濃度は

、水性乳化液全量に対して、１０～４５質量％が好ましく、１０～３０質量％がより好ましく、１０～２５質量％がさらに好ましい。上記範囲内であれば、水性乳化液中のＰＴＦＥ粒子をより容易に凝析でき、かつ、凝析液の白濁を抑制できる。

ＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径は、１００～５００ｎｍが好ましく、１５０～３００ｎｍがより好ましい。

ＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径は、レーザー散乱法粒子径分布分析計により測定されるＤ５０に該当する。

[0051] 上記手順によって得られるＰＴＦＥ粒子中のＰＴＦＥは、通常、ＴＦＥ単位を主成分として含む。主成分とは、ＰＴＦＥの全単位に対して、ＴＦＥ単位の含有量が９９．７００質量％以上を意図し、９９．９００質量％以上が好ましい。上限としては、１００質量％が挙げられる。

ＰＴＦＥが特定単量体に基づく単位を含む場合、特定単量体に基づく単位の含有量は、ＰＴＦＥの全単位に対して、０．００５～０．１５０質量％が好ましく、０．０１０～０．１００質量％がより好ましい。

なお、２種以上の特定単量体を用いる場合、それぞれの特定単量体に基づく単位の合計含有量が上記範囲であればよい。

ＰＴＦＥが非フッ素系単量体に基づく単位を含む場合、非フッ素系単量体に基づく単位の含有量は、ＰＴＦＥの全単位に対して、２００質量ｐｐｍ以下が好ましく、１～１５０質量ｐｐｍがより好ましく、５～１００質量ｐｐｍがさらに好ましく、５～５０質量ｐｐｍが特に好ましい。

なお、２種以上の非フッ素系単量体を用いる場合、それぞれの非フッ素系単量体に基づく単位の合計含有量が上記範囲であればよい。

[0052] ＜工程Ａ３＞

工程Ａ３は、工程Ａ２で得られた水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、水性乳化液を濃縮して、ＰＴＦＥ水性分散液を得る工程である。つまり、工程Ａ２で得られたＰＴＦＥ低濃度水性分散液（上記水性乳化液に該当）に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、ＰＴＦＥ低濃度

水性分散液を濃縮して、ＰＴＦＥ高濃度水性分散液（上記ＰＴＦＥ水性分散液に該当）を得る工程である。工程Ａ３を実施することにより、水性分散液のＰＴＦＥ粒子濃度よりも高いＰＴＦＥ粒子濃度を示すＰＴＦＥ水性分散液が得られる。

以下では、まず、工程Ａ３で使用される材料について詳述し、その後、工程Ａ３の手順について詳述する。

[0053] （非イオン性界面活性剤）

非イオン性界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤が挙げられる。

また、非イオン性界面活性剤としては、式（４）で表される非イオン性界面活性剤、式（５）で表される非イオン性界面活性剤が好ましい。

式（４）：$R^{41}-O-A-H$

式（５）：$R^{51}-C_6H_4-O-B-H$

式中、R^{41}は、炭素数８～１８のアルキル基を表す。Ａは、オキシエチレン基数５～２０およびオキシプロピレン基数０～２より構成されるポリオキシアルキレン鎖を表す。

式中、R^{51}は、炭素数４～１２のアルキル基を表す。Ｂは、オキシエチレン基数５～２０より構成されるポリオキシエチレン鎖を表す。

また、非イオン性界面活性剤としては、式（６）で表される非イオン性界面活性剤も好ましい。

式（６）：$R^{61}-O-D-H$

式中、R^{61}は、炭素数８～１８のアルキル基を表す。Ｄは、オキシエチレン基数５～２０およびオキシブチレン基数０．１～３より構成されるポリオキシアルキレン鎖を表す。

[0054] 式（４）において、R^{41}で表されるアルキル基の炭素数は８～１８であり、１０～１６が好ましく、１２～１６がより好ましい。炭素数が１８以下の場合、ＰＴＦＥ水性分散液を長期間放置した場合でもＰＴＦＥ粒子が沈降しにくく、保存安定性に優れる。また、炭素数が８以上の場合、ＰＴＦＥ水性分散液の表面張力が低くなり、浸透性やぬれ性が優れる。

式（４）において、親水基であるＡとしては、オキシエチレン基数７～１２およびオキシプロピレン基数０～２より構成されるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。なかでも、Ａ中のオキシプロピレン基数が０．５～１．５である場合、泡消え性が良好であり好ましい。

[0055] 式（５）において、R^{51}で表されるアルキル基の炭素数は４～１２であり、６～１０が好ましく、８～９がより好ましい。アルキル基の炭素数が４以上の場合、ＰＴＦＥ水性分散液の表面張力が低くなり、浸透性やぬれ性が優れる。炭素数が１２以下の場合、ＰＴＦＥ水性分散液を長期間放置しても、ＰＴＦＥ粒子が沈降しづらく、保存安定性に優れる。

式（５）において、親水基であるＢ中のオキシエチレン基数は、６～１６が好ましく、７～１２がより好ましい。

[0056] 式（６）において、R^{61}で表されるアルキル基の炭素数は８～１８であり、１０～１６が好ましく、１２～１６がより好ましい。炭素数が１８以下の場合、ＰＴＦＥ水性分散液を長期間放置した場合でもＰＴＦＥ粒子が沈降しにくく、保存安定性に優れる。また、炭素数が８以上の場合、ＰＴＦＥ水性分散液の表面張力が低くなり、浸透性やぬれ性が優れる。

式（６）において、親水基であるＤとしては、オキシエチレン基数７～１２およびオキシブチレン基数０．１～３のポリオキシアルキレン鎖が好ましい。なかでも、Ｄ中のオキシブチレン基数が０．５～２である場合、泡消え性が良好であり、好ましい。さらに、オキシブチレン基数は、０．７～１．７がより好ましく、０．９～１．５がさらに好ましい。オキシエチレン基数は、６～１５が好ましく、７～１２がより好ましい。

[0057] 式（４）で表される非イオン性界面活性剤の平均分子量、式（５）で表される非イオン性界面活性剤の平均分子量、および、式（６）で表される非イオン性界面活性剤の平均分子量は、それぞれ、４５０～８００が好ましく、５００～７５０がより好ましく、５５０～７００がさらに好ましい。

[0058] 式（４）で表される非イオン性界面活性剤としては、例えば、$C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_{10}-OH$、$C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_{10}-OH$、$C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH$

$_2$－（OC_2H_4）$_9$－ＯＨ、$C_{13}H_{27}$－（OC_2H_4）$_9$－ＯＣＨ（CH_3）CH_2－ＯＨ、$C_{16}H_{33}$－（OC_2H_4）$_{10}$－ＯＨ、ＨＣ（C_5H_{11}）（C_7H_{15}）－（OC_2H_4）$_9$－ＯＨが挙げられる。市販品としては、ダウ社製タージトール（登録商標）１５Ｓシリーズ、ライオン社製ライオノール（登録商標）ＴＤシリーズが挙げられる。

式（５）で表される非イオン性界面活性剤としては、例えば、C_8H_{17}－C_6H_4－（OC_2H_4）$_{10}$－ＯＨ、C_9H_{19}－C_6H_4－（OC_2H_4）$_{10}$－ＯＨが挙げられる。市販品としては、ダウ社製トライトン（登録商標）Ｘシリーズ、日光ケミカル社製ニッコール（登録商標）ＯＰシリーズまたはＮＰシリーズが挙げられる。

式（６）で表される非イオン性界面活性剤としては、例えば、$C_{13}H_{27}OCH_2CH(C_2H_5)O(C_2H_4O)_8H$、$C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2OCH_2CH(C_2H_5)O(C_2H_4O)_8H$、$C_{12}H_{25}OCH_2CH(C_2H_5)O(C_2H_4O)_8H$、$C_8H_{17}OCH_2CH(C_2H_5)O(C_2H_4O)_{10}H$、$C_{13}H_{27}OCH_2CH_2OCH_2CH(C_2H_5)O(C_2H_4O)_8H$、$C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2O(C_2H_4O)_9CH_2CH(C_2H_5)OH$、$C_{16}H_{33}OC_2H_4OCH(C_2H_5)CH_2O(C_2H_4O)_9H$、$C_{12}H_{25}OCH_2CH(C_2H_5)O(C_2H_4O)_8CH_2CH(C_2H_5)OH$、$C_{13}H_{27}OCH(CH_3)CH(CH_3)O(C_2H_4O)_8H$、$C_{12}H_{25}OCH(CH_3)CH(CH_3)O(C_2H_4O)_8H$、$C_{13}H_{27}O(CH_2)_4O(C_2H_4O)_8H$、$C_{12}H_{25}O(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_2H_4O)_8H$が挙げられる。

[0059] 式（４）で表される非イオン性界面活性剤および／または式（５）で表される非イオン性界面活性剤は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、式（６）で表される非イオン性界面活性剤は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

さらに、式（６）で表される非イオン性界面活性剤と、式（４）で表される非イオン性界面活性剤や式（５）で表される非イオン性界面活性剤とを混合して使用できる。

なお、非イオン性界面活性剤は分子構造の異なる複数物質の混合物であり、非イオン性界面活性剤中のアルキル基の炭素数、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基の数を平均値で扱うものとする。各数値は整数に限らない。

[0060] （工程Ａ３の手順）

水性乳化液の濃縮方法は特に制限されず、従来公知の方法が採用できる。濃縮方法としては、例えば、ふっ素樹脂ハンドブックの３２頁（里川孝臣編、日刊工業新聞社発行）に記載されるように、遠心沈降法、電気泳動法、相分離法が挙げられる。

[0061] 電気泳動法とは、ＰＴＦＥ粒子が負に帯電していることを利用する方法である。具体的には、水性乳化液に、ＰＴＦＥ質量に対して１～１０質量％（好ましくは、２～８質量％）の非イオン性界面活性剤を溶解させる。次に、得られた水性乳化液をセルロース膜等の半透膜を有する容器中で５０～５００Ｖ／ｍ（好ましくは、１００～３００Ｖ／ｍ）の電圧を印加し、ＰＴＦＥ粒子を電気泳動させ、半透膜表面に溜まったのちに比重差により底部に沈降するＰＴＦＥ水性分散液を回収する方法である。濃縮前の水性乳化液のｐＨは、２～１０が好ましく、３～９がより好ましい。

[0062] 相分離法とは、加熱して一定時間放置してＰＴＦＥ粒子を沈降させる方法である。具体的には、水性乳化液に、ＰＴＦＥ質量に対して８～２０質量％（好ましくは、１２～１８質量％）の非イオン性界面活性剤を溶解させる。次に、得られた水性乳化液を、５０～１００℃（好ましくは、６０～９０℃）で加熱し、１～１００時間（好ましくは、５～２０時間）放置し、比重差により底部に溜まったＰＴＦＥ水性分散液を回収する方法である。

[0063] なお、濃縮の際には、アニオン性界面剤（例えば、ラウリン酸アンモニウム、ラウリン酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等）をＰＴＦＥ質量に対して０．２０質量％以下でＰＴＦＥ水性乳化液に添加して、濃縮を速めてもよい。また、これらの添加剤はＰＴＦＥ水性乳化液の濃縮を速めるだけ

でなく、粘度や分散安定性を改良する効果も有する。

[0064] なお、工程Ａ２で得られた水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加した後、水性乳化液を濃縮する前に、重合開始剤残渣等をイオン交換樹脂等に吸着・除去させてもよい。これにより、余剰の水溶性イオン化合物が除去され、ＰＴＦＥ水性分散液の塗膜性能が向上し、絶縁素材への適用が容易になる。

[0065] 上記手順によって得られるＰＴＦＥ水性分散液中のＰＴＦＥ粒子の濃度は、ＰＴＦＥ水性分散液全質量に対して、１５～７０質量％が好ましく、２０～７０質量％がより好ましい。ＰＴＦＥ粒子の濃度が１５～７０質量％のＰＴＦＥ水性分散液は、ＰＴＦＥ水性分散液をガラス繊維等の繊維を織った布や紐に含浸させる用途、無機粉末やプラスチック粉末と混合する用途、塗料に少量添加する用途に好ましく使用できる。

また、特に、ＰＴＦＥ水性分散液をコーティングする用途や、ＰＴＦＥ繊維に加工する用途においては、ＰＴＦＥ粒子の濃度は５０～７０質量％が好ましく、５２～６８質量％がより好ましい。

ＰＴＦＥ水性分散液のｐＨは、２～１３が好ましく、３～１１がより好ましい。

[0066] ＰＴＦＥ水性分散液中のＰＴＦＥ粒子を構成するＰＴＦＥとしては、ＴＦＥの単独重合物のみでなく、実質的に溶融加工のできない程度の微量のクロロトリフルオロエチレン等のハロゲン化エチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のハロゲン化プロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）等のフルオロビニルエーテル等の、ＴＦＥと共重合しうる共重合成分に基づく重合単位を含むいわゆる変性ＰＴＦＥも含まれる。

[0067] ＰＴＦＥ水性分散液中の、非イオン性界面活性剤の含有量は、ＰＴＦＥ質量に対して１～２０質量％が好ましく、１．５～１５質量％がより好ましく、２～１０質量％がさらに好ましい。

上記含有量が１質量％以上の場合、ＰＴＦＥ水性分散液の機械的安定性が優れ、ぬれ性にも優れる。また、上記含有量が２０質量％以下の場合、コー

ティングされた塗膜にクラックが生じにくく、ＰＴＦＥ製品の耐久性が優れる。

特に、コーティング時のぬれ性を向上させ、クラックを発生しにくくするために、ＰＴＦＥ水性分散液中の、非イオン性界面活性剤の含有量は、３～１０質量％が特に好ましい。

[0068] ＰＴＦＥ水性分散液の表面張力は、２４～３５ｍＮ／ｍが好ましく、２５～３２ｍＮ／ｍがより好ましい。表面張力が２４ｍＮ／ｍ以上の場合、消泡性に優れ、３５ｍＮ／ｍ以下の場合、はじきを生じにくい。

[0069] ＰＴＦＥ水性分散液は、非含フッ素乳化剤、各種レベリング剤、防腐剤、着色剤、フィラー、有機溶剤、アンモニア水、その他公知の他の成分を１種以上含んでいてもよい。

また、ＰＴＦＥ水性分散液がポリエチレンオキシドやポリウレタン系の粘性調整剤を含む場合、ＰＴＦＥ水性分散液の機械的安定性が優れる。

[0070] ＰＴＦＥ水性分散液の粘度は、塗布しやすさの点から、２３℃で３００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、３～１００ｍＰａ・ｓがより好ましく、５～５０ｍＰａ・ｓがさらに好ましい。

ＰＴＦＥ水性分散液の増粘温度は３０～６０℃が好ましく、３５～５５℃がより好ましく、４０～５０℃がさらに好ましい。増粘温度が上記範囲内である場合、塗布温度の変動による粘度変化が生じにくく、かつ、はじきを生じにくい。

[0071] ＜＜第２実施態様＞＞

ＰＴＦＥ水性分散液の製造方法の第２実施態様としては、以下の３つの工程を有する態様が挙げられる。

工程Ｂ１：水性媒体中で、ポリアルキレンオキシド化合物および炭化水素含有界面活性剤からなる群から選択される少なくとも１種の核形成添加剤と酸化剤とを混合して、溶液２を得る工程

工程Ｂ２：溶液２に界面活性剤を実質的に添加することなく、工程Ｂ１で得られた溶液２中にて、ＴＦＥの重合を行い、ＰＴＦＥ粒子を含む水性乳化液

を得る工程

工程Ｂ３：水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、水性乳化液を濃縮して、ＰＴＦＥ水性分散液を得る工程

なお、第２実施態様においては、ＴＦＥの重合系への供給量に対する、核形成添加剤の使用量が１００質量ｐｐｍ以下である。

以下、上記好適態様を例として本発明を詳述する。

[0072] ＜工程Ｂ１＞

工程Ｂ１は、水性媒体中で、ポリアルキレンオキシド化合物および炭化水素含有界面活性剤からなる群から選択される少なくとも１種の核形成添加剤と酸化剤とを混合して、溶液２を得る工程である。

以下では、まず、工程Ｂ１で使用される材料について詳述し、その後、工程Ｂ１の手順について詳述する。

[0073] （ポリアルキレンオキシド化合物）

ポリアルキレンオキシド化合物は、ＴＦＥの重合の際の核（シード）を形成するための化合物である。つまり、核形成添加剤に該当する。

ポリアルキレンオキシド化合物とは、ポリアルキレンオキシド鎖を含む化合物であり、ポリアルキレンオキシド鎖としては、例えば、ポリメチレンオキシド鎖、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリテトラメチレンオキシド鎖が挙げられる。

[0074] ポリアルキレンオキシド化合物は、１０００ｐｐｍの濃度で約４０ダイン／ｃｍを超える水中における表面張力を有するのが好ましい。上記表面張力は、約４２ダイン／ｃｍ超がより好ましく、約４５ダイン／ｃｍ超がさらに好ましい。上記表面張力は、約７３ダイン／ｃｍ以下が好ましい。

[0075] ポリアルキレンオキシド化合物の数平均分子量は、５０～２０００が好ましく、１００～１５００がより好ましく、１５０～１３００がさらに好ましい。

[0076] フッ素系オリゴマーの生成がより抑制される点で、ポリアルキレンオキシド化合物としては、式（２）で表される化合物が好ましい。

式（２）　　$R^{21}-(O-L^{2})_{n}-O-R^{22}$

式（２）中、R^{21}およびR^{22}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アクリロイル基、または、メタクリロイル基を表す。

L^{2}は、炭素数１～４のアルキレン基を表し、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

ｎは、１～５０を表す。

[0077] ポリアルキレンオキシド化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールブチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールブチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

[0078] ポリアルキレンオキシド化合物は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0079] （炭化水素含有界面活性剤）

炭化水素含有界面活性剤とは、炭化水素を含む界面活性剤である。より具体的には、炭素原子における１価置換基の少なくとも幾つかが水素原子であり、フッ素原子および塩素原子等のハロゲン原子による置換も可能である。好ましい炭化水素含有界面活性剤においては、炭素原子に置換する１価置換基の少なくとも７５％、好ましくは少なくとも８５％、より好ましくは少なくとも９５％が水素原子である。

[0080] 炭化水素含有界面活性剤としては、例えば、炭化水素界面活性剤およびシロキサン界面活性剤が挙げられる。

炭化水素界面活性剤とは、ケイ素原子を含まず、炭素原子に置換する１価

置換基の１００％が水素原子であるので、塩素原子およびフッ素原子等のハロゲン原子を含まない界面活性剤を意味する。

シロキサン界面活性剤とは、多数のシロキサン単位を含むシロキサン骨格を含む疎水性基を有する炭化水素含有界面活性剤を意味する。

[0081] 炭化水素界面活性剤としては、アニオン性炭化水素界面活性剤が好ましい。アニオン性炭化水素界面活性剤とは、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基、ホスホン酸基、および、リン酸基等の負に帯電している親水性部分と、疎水性部分としてアルキル基等の炭化水素部分とを有する炭化水素界面活性剤を意味する。

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

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

[0082] アニオン性炭化水素界面活性剤としては、式（７）で表されるアニオン性炭化水素界面活性剤も好ましい。

式（７） $R^{71}-L^{7}-M$

R^{71}は、アルキル基を表す。アルキル基は直鎖状でも、分岐鎖状でも、環状でもよく、直鎖状が好ましい。アルキル基の炭素数は、例えば、６～２０が挙げられる。

L^{7}は、$-ArSO_3^-$、$-SO_3^-$、$-SO_4^-$、$-PO_3^-$、$-PO_4^-$、または、$-COO^-$を表す。なお、Ａｒは、アリーレン基を表す。

Ｍは、１価のカチオンを表す。１価のカチオンとしては、例えば、H^+、Na^+、K^+、NH_4^+が挙げられる。

式（７）で表されるアニオン性炭化水素界面活性剤としては、例えば、ドデシル硫酸ナトリウムが挙げられる。

[0083] アニオン性炭化水素界面活性剤の別の例としては、Ａｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ＬＬＣ．から入手可能なスルホサクシネート界面活性剤Ｌａｎｋｒｏｐｏｌ（登録商標）Ｋ８３００が挙げられる。

[0084] 炭化水素界面活性剤としては、非イオン性炭化水素界面活性剤も好ましい。非イオン性炭化水素界面活性剤は、荷電基を有さないが、長鎖炭化水素であることが多い疎水性部分を有する。非イオン性炭化水素界面活性剤の親水性部分としては、エチレンオキシドの重合から得られるポリエチレンオキシド鎖等の水溶性官能基が挙げられる。

非イオン性炭化水素界面活性剤としては、様々な種類のポリアルキレンオキシドブロック、例えば、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドを有するブロックコポリマーが挙げられる。

[0085] 好適な非イオン性炭化水素界面活性剤としては、特表２０１６－５３７４９９号公報の段落００４３～００５２に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0086] 好適なシロキサン界面活性剤としては、米国特許第６，８４１，６１６号（Ｗｉｌｌｅら）および同第７，９７７，４３８号（Ｂｒｏｔｈｅｒｓら）に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0087] （酸化剤）

酸化剤としては、例えば、過酸化水素および重合開始剤が挙げられる。

重合開始剤としては、上述した工程Ａ１で説明した重合開始剤で例示された化合物が挙げられる。重合開始剤としては、過硫酸塩が好ましく、過硫酸アンモニウムまたは過硫酸カリウムがより好ましい。

[0088] 水性媒体としては、工程Ａ１で使用される水性媒体が挙げられる。

[0089] （工程Ｂ１の手順）

工程Ｂ１では、水性媒体中にて、核形成添加剤と酸化剤とを混合して、溶液２を得る。言い換えれば、本工程では、水性媒体中にて、核形成添加剤を酸化剤に曝露している。

水性媒体中にて、核形成添加剤と酸化剤とを混合すると、親油性核形成部

位が水性媒体中に分散された溶液が得られる。より具体的には、ポリアルキレンオキシド化合物および炭化水素含有界面活性剤等の核形成添加剤と酸化剤とを混合すると、核形成添加剤の親水性部分が分解され、核形成添加剤の疎水性部分が親油性核形成部位になる。親油性核形成部位は、水性媒体中に分散され、これらの部位において、フルオロポリマーを微細に分散させることが可能となる。

親油性核形成部位はＴＦＥとの親和性に優れるため、親油性核形成部位が含まれる溶液２中においては、ＴＦＥの重合が進行しやすい。つまり、親油性核形成部位は、ＴＦＥが重合するための疎水性環境の場となりえる。

[0090] 核形成添加剤の使用量は、後述する工程Ｂ２で用いられるＴＦＥの重合系への供給量（ＴＦＥの使用量）に対して、１００質量ｐｐｍ以下であり、１～５０質量ｐｐｍ以下が好ましく、１～２５質量ｐｐｍがより好ましい。

酸化剤の使用量は、水性媒体全質量に対して、０．５～１００質量ｐｐｍが好ましく、０．５～５０質量ｐｐｍがより好ましい。

核形成添加剤と酸化剤とを混合する際の温度は、２０～１２０℃が好ましく、４０～１２０℃がより好ましい。

核形成添加剤と酸化剤とを混合する際の混合時間は、０．０５～１．０時間が好ましい。

[0091] 核形成添加剤と酸化剤とを混合する前、または、混合している間に、水溶性無機塩を水性媒体に添加するのが好ましい。水溶性無機塩の添加は、核形成中に形成されるフルオロポリマー粒子の数を増加させるのに有用である。

水溶性無機塩の使用量は、水性媒体全質量に対して、０．０１～８０質量ｐｐｍが好ましく、１～５０質量ｐｐｍがより好ましい。

水溶性無機塩としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、塩化ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、炭酸カリウム、シュウ酸アンモニウム、テトラホウ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二アンモニウムが挙げられ、亜硫酸塩が好ましく、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムがより好

ましい。

[0092] ＜工程Ｂ２＞

工程Ｂ２は、溶液２に界面活性剤を実質的に添加することなく、工程Ｂ１で得られた溶液２中にて、ＴＦＥの重合を行い、ＰＴＦＥ粒子を含む水性乳化液を得る工程である。

本工程は、溶液１のかわりに溶液２を用いた以外は、上述した工程Ａ２と同様の手順を実施するため、その説明を省略する。

工程Ｂ２によって得られるＰＴＦＥの各種特性は、工程Ａ２によって得られるＰＴＦＥの各種特性で説明した通りである。

なお、上記「実質的に添加しない」とは、界面活性剤を添加しないか、または、添加する場合であっても、界面活性剤の添加量が、溶液２全質量に対して２００質量ｐｐｍ以下であることを意味する。下限は特に制限されないが、０質量ｐｐｍが好ましい。つまり、工程Ｂ２において、溶液２に界面活性剤を添加しないことが好ましい。

[0093] ＜工程Ｂ３＞

工程３は、工程Ｂ２で得られた水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、水性乳化液を濃縮して、ＰＴＦＥ水性分散液を得る工程である。つまり、工程Ｂ２で得られたＰＴＦＥ低濃度水性分散液（上記水性乳化液に該当）に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、ＰＴＦＥ低濃度水性分散液を濃縮して、ＰＴＦＥ高濃度水性分散液（上記ＰＴＦＥ水性分散液に該当）を得る工程である。工程Ｂ３を実施することにより、水性分散液のＰＴＦＥ粒子濃度よりも高いＰＴＦＥ粒子濃度を示すＰＴＦＥ水性分散液が得られる。

本工程は、工程Ａ２で得られた水性乳化液のかわりに工程Ｂ２で得られた水性乳化液を用いた以外は、上述した工程Ａ３と同様の手順を実施するため、その説明を省略する。

工程Ｂ３によって得られるＰＴＦＥ水性分散液の各種特性は、工程Ａ３によって得られるＰＴＦＥ水性分散液の各種特性で説明した通りである。

[0094] なお、工程Ｂ２で得られた水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加した後、水性乳化液を濃縮する前に、重合開始剤残渣等をイオン交換樹脂等に吸着・除去させてもよい。これにより、余剰の水溶性イオン化合物が除去され、ＰＴＦＥ水性分散液の塗膜性能が向上し、絶縁素材への適用が容易になる。

[0095] ＜＜ＰＴＦＥ製品＞＞

ＰＴＦＥ製品とは、ＰＴＦＥ水性分散液を用いて得られる、ＰＴＦＥを主成分とするフィルムやシートや繊維、ＰＴＦＥ塗膜を有する耐熱物品、ＰＴＦＥを副成分として含む物品を意味する。

[0096] ＰＴＦＥ製品としては、例えば、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、その他各種合成繊維または天然繊維を織った布や編組した紐からなる基材に、ＰＴＦＥ水性分散液を含浸させ乾燥させたパッキン；ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維等の耐熱繊維を織った布や編組した紐からなる基材に、ＰＴＦＥ水性分散液を含浸させＰＴＦＥの融点以上の温度で焼成した搬送用耐熱ベルト、建築用膜構造シート、パッキン、プリント基板用材料；顔料や耐熱樹脂を配合したＰＴＦＥ水性分散液を、アルミニウム、ステンレス等の金属板にコーティング後、焼成したフライパンや電気釜等の厨房機器；炭素、二酸化マンガン、水酸化ニッケル等の電池用活物質粉末とＰＴＦＥ水性分散液を混練した結着体；ポリカーボネート、ＡＢＳ樹脂等のプラスチック成形体の燃焼時のたれ落ち防止のためにＰＴＦＥ水性分散液を混合した成形用原料および成形体（アンチドリッピング剤）；化学肥料、石灰、焼却灰等にＰＴＦＥ水性分散液を混合して発塵性を低下させた粉体；鉛、亜鉛、カーボン粉末等のフィラーとＰＴＦＥ水性分散液とを混合してペースト化した混合物を多孔質材料にコーティングした無給油軸受け材等の摺動材；ＰＴＦＥ水性分散液にビスコース等の増粘剤を加えて凝固浴中に加圧紡出したのち焼成したＰＴＦＥ繊維；ＰＴＦＥ水性分散液をアルミ板やステンレス板等の耐熱シート基材にコーティングし焼成したのちにＰＴＦＥ層を剥離して得られるＰＴＦＥ極薄シート；ＰＴＦＥ水性分散液からのキャスト製膜等で得

られ、耐熱性・高絶縁性・低誘電正接能力を有する薄膜であり、モーター、変圧器、リレー、スイッチなどに使用するコイル絶縁、層間絶縁膜、及び電気絶縁材料；ＰＴＦＥ水性分散液を添加して潤滑性や防汚性を改良した塗料や樹脂やゴム材料等が挙げられる。

[0097] ＰＴＦＥ製品は、ＰＴＦＥ水性分散液をコーティングまたは混合したのちに、室温～４２０℃の温度で乾燥または熱処理して得られる。上記乾燥または熱処理の温度は、５０～４００℃が好ましく、１００～３９５℃がより好ましい。

ＰＴＦＥ製品中のＰＴＦＥ含有量は、用途により異なるが、０．０１～１００質量％が好ましく、０．１～１００質量％がより好ましく、１～１００質量％がさらに好ましい。

実施例

[0098] 以下に、実施例および比較例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、後述する例１～６は実施例に、例７は比較例に該当する。

[0099] 各種測定方法および評価方法は下記のとおりである。

（Ａ）ＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径（以下、「ＰＰＳ」ともいう。）

ＰＴＦＥ水性分散液を試料とし、レーザー散乱法粒子径分布分析計（堀場製作所製、商品名「ＬＡ－９２０」）を用いて測定した。

（Ｂ）標準比重（以下、「ＳＳＧ」ともいう。）

ＡＳＴＭ　Ｄ４８９５－０４に準拠して測定した。

１２．０ｇの試料（ＰＴＦＥ粉末）を計量し、内径２８．６ｍｍの円筒金型で３４．５ＭＰａで２分間保持した。これを２９０℃のオーブンへ入れて１２０℃／ｈｒで昇温した。さらに、３８０℃で３０分間保持した後、６０℃／ｈｒで降温して２９４℃で２４分間保持した。試料を２３℃のデシケーター中で１２時間保持した後、２３℃での試料の水に対する比重値を測定し、これを標準比重とした。ＳＳＧの値が小さいほど、分子量が大きいことを示す。

（Ｃ）ＰＴＦＥ濃度および界面活性剤濃度

アルミ皿（質量Ｗ０）にＰＴＦＥ水性分散液を約７ｇ入れて秤量し（質量Ｗ１）、１２０℃１時間乾燥後の質量（質量Ｗ２）、および、３８０℃３５分間乾燥後の質量（質量Ｗ３）から、ＰＴＦＥ濃度および界面活性剤濃度（ＰＴＦＥ質量に対する界面活性剤の割合）を次式によって求めた。

ＰＴＦＥ濃度（質量％）＝［（Ｗ３－Ｗ０）／（Ｗ１－Ｗ０）］×１００

界面活性剤濃度（質量％／ＰＴＦＥ）＝［（Ｗ２－Ｗ３）／（Ｗ３－Ｗ０）］×１００

（Ｄ）粘度

ブルックフィールド型粘度計で＃１スピンドルを用い、液温２３℃、６０ｒｐｍでＰＴＦＥ水性分散液の粘度を測定した。

（Ｅ）ｐＨ

ガラス電極法によって、ＰＴＦＥ水性分散液のｐＨを測定した。

（Ｆ）表面張力

白金線リングを用い、輪環法によりＰＴＦＥ水性分散液の表面張力を測定した。

（Ｇ）ＣＦＴ（クラック限界膜厚）

厚み２００μｍまで連続的に塗布厚みが変化するアプリケーターを用い、厚み０．５ｍｍのアルミ板上にＰＴＦＥ水性分散液を塗布し、１２０℃で１０分間乾燥後、３８０℃１０分間焼成した。

ＰＴＦＥ塗膜を観察し、発生したクラックの先端部の厚みをパーマスコープで５点測定し平均値（μｍ）を求め、ＣＦＴ（クラック限界膜厚）とした。

（Ｈ）フッ素系オリゴマーの測定

試料（ＰＴＦＥ粉末）に対して、エタノールによるソックスレー抽出を５時間行い、エタノールによる抽出物に対してＬＣ／ＭＳ分析を行い、パーフルオロオクチルスルホン酸、パーフルオロオクタン酸を標品として、主に、炭素数６～３４のCF_2連鎖のオリゴマー群を定量した。オリゴマーの存在が

確認される場合を「有り」、確認されない場合を「無し」とした。

なお、ＬＣ／ＭＳ分析においては、Ａｇｉｌｅｎｔ １２６０シリーズＨＰＬＣ／６４６０ＭＳを用いて、カラムとしてはＩｍｔａｋｔ製ｃａｄｅｎｚａ ＣＤ－Ｃ１８ ２ｍｍφ×１００ｍｍ ３μｍ粒径を用いた。また、測定に際しては、酢酸アンモニウム水溶液とメタノールのグラジェントをかけた。

[0100] （例１）

［工程Ａ１］

１００Ｌのステンレス鋼製オートクレーブに、パラフィンワックス（１５００ｇ）、脱イオン水（６０Ｌ）を仕込んだ。オートクレーブを窒素置換した後、減圧にして、ｉ－ブチルメタクリレート（ｉ－ＢＭＡ）（０．１ｇ）と脱イオン水（０．５Ｌ）とを、オートクレーブ内に注ぎながら仕込んだ。

次に、オートクレーブ内を大気圧以下の状態として、オートクレーブ内の溶液を撹拌しながら７５℃に昇温した。その後、重合開始剤である過硫酸アンモニウム（０．０５５ｇ）を脱イオン水（１Ｌ）に溶解させた溶液を、オートクレーブ内に注入し、ｉ－ブチルメタクリレートを重合させた。

[0101] ［工程Ａ２］

２０分後に、ＴＦＥで１．９６ＭＰａまで加圧し、過硫酸アンモニウム（０．５４ｇ）およびジコハク酸過酸化物（濃度８０質量%、残り水）（５３ｇ）を約７０℃の温水（１Ｌ）に溶解させた溶液を、オートクレーブ内に注入した。

オートクレーブ内の内圧が１．８９ＭＰａまで降下した後、１．９６ＭＰａに保つようにＴＦＥを添加し、ＴＦＥの重合を進行させた。

ＴＦＥの添加量が９ｋｇになったところで反応を終了させ、オートクレーブ内のＴＦＥを大気放出した。重合時間は９４分だった。

水性乳化液の固形分濃度（ＰＴＦＥ粒子の濃度）は約１１質量%であった。また、水性乳化液中のＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径は０．２４μｍ（２４０ｎｍ）だった。

得られた水性乳化液の一部を、２０℃に調整して撹拌し、ＰＴＦＥ粒子を

凝集させ、ＰＴＦＥ粉末を取得した。次に、このＰＴＦＥ粉末を、炭酸アンモニウム水溶液と共に２７５℃で乾燥した。得られたＰＴＦＥ粉末のＳＳＧは２．２０１だった。

また、得られたＰＴＦＥ粉末中には、副生フッ素系オリゴマーは確認されなかった。

[0102] ［工程Ａ３］

工程Ａ２で得られた水性乳化液に、非イオン性界面活性剤（ａ）（日本乳化剤社製ニューコール１３０８ＦＡ、$C_{13}H_{27}$－（OC_2H_4）$_8$－ＯＣＨ（CH_3）CH_2－ＯＨ）をＰＴＦＥ質量に対して２．７質量％の割合で、ラウリン酸アンモニウムをＰＴＦＥ質量に対して０．０６質量％、ラウリル硫酸トリエタノールアミンをＰＴＦＥ質量に対して０．０２質量％溶解させて、電気泳動法により濃縮を行った。上澄みを除去し、ＰＴＦＥ濃度が６５．８質量％であり、非イオン性界面活性剤（ａ）濃度がＰＴＦＥ質量に対して２．１質量％であるＰＴＦＥ水性分散液を得た。

このＰＴＦＥ水性分散液に、非イオン性界面活性剤（ｂ）（日本乳化剤社製ニューコールＧ１３０１Ｈ、$C_{13}H_{27}$－ＯＣH_2ＣＨ（C_2H_5）－（OC_2H_4）$_8$－ＯＨ）をＰＴＦＥ質量に対して１．２質量％、非イオン性界面活性剤（ｃ）（日本乳化剤社製ニューコールＦＡＡ０９８０１、$C_{13}H_{27}$－ＯＣH_2ＣＨ（C_2H_5）－（OC_2H_4）$_{11}$－ＯＨ）をＰＴＦＥ質量に対して１．２質量％、ＰＥＯをＰＴＦＥ質量に対して０．１質量％、水およびアンモニア水を加え、非イオン性界面活性剤（ａ）のＰＴＦＥ質量に対する含有量が２．４質量％となるように非イオン性界面活性剤（ａ）を添加し、ＰＴＦＥ濃度が６０．５質量％、ｐＨ１０．２であるＰＴＦＥ水性分散液を得た。得られたＰＴＦＥ水性分散液の２３℃での粘度は２５．８ｍＰａ・ｓ、ｐＨ＝１０．２、表面張力は３０（ｍＮ／ｍ）であった。なお、ＰＴＦＥ水性分散液中のＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径は、上記水性乳化液中で測定したＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径と同じであった。

[0103] このＰＴＦＥ水性分散液を用い、クラック限界膜厚を行った。得られたＰ

ＴＦＥ水性分散液の評価結果を表１に示す。

[0104] （例２）

［工程Ｂ１］

１００Ｌのステンレス鋼製オートクレーブに、パラフィンワックス（１５００ｇ）、脱イオン（６０Ｌ）を仕込んだ。オートクレーブを窒素置換した後、減圧にして、ＰＥＧ１０００（数平均分子量：１０００、ポリエチレングリコール）（０．０５ｇ）と脱イオン水（１Ｌ）とを、オートクレーブ内に注ぎながら仕込んだ。

次に、オートクレーブ内を大気圧以下の状態として、オートクレーブ内の溶液を撹拌しながら７５℃に昇温した。その後、酸化剤である過硫酸アンモニウム（０．１１ｇ）を脱イオン水（１Ｌ）に溶解させた溶液を、オートクレーブ内に注入した。

[0105] ［工程Ｂ２］

１０分後に、ＴＦＥで１．９６ＭＰａまで加圧し、過硫酸アンモニウム（０．５４ｇ）およびジコハク酸過酸化物（濃度８０質量%、残り水）（５３ｇ）を約７０℃の温水（１Ｌ）に溶解させた溶液を、オートクレーブ内に注入した。

オートクレーブ内の内圧が１．８９ＭＰａまで降下した後、１．９６ＭＰａに保つようにＴＦＥを添加し、ＴＦＥの重合を進行させた。

ＴＦＥの添加量が９ｋｇになったところで反応を終了させ、オートクレーブ内のＴＦＥを大気放出した。重合時間は８８分だった。

水性乳化液の固形分濃度（ＰＴＦＥ粒子の濃度）は約１１質量%であった。また、水性乳化液中のＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径は０．２４μｍ（２４０ｎｍ）だった。

得られた水性乳化液の一部を、２０℃に調整して撹拌し、ＰＴＦＥ粒子を凝集させ、ＰＴＦＥ粉末を取得した。次に、このＰＴＦＥ粉末を、炭酸アンモニウム水溶液と共に２７５℃で乾燥した。得られたＰＴＦＥ粉末のＳＳＧは２．２０４だった。

また、得られたＰＴＦＥ粉末中には、副生フッ素系オリゴマーは確認されなかった。

[0106] ［工程Ｂ３］

工程Ｂ２で得られた水性乳化液を例１と同様に濃縮して、ＰＴＦＥ水性分散液を得た。なお、ＰＴＦＥ水性分散液中のＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径は、上記水性乳化液中で測定したＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径と同じであった。評価結果を表１に示す。

[0107] （例３）

非イオン性界面活性剤（ａ）の代わりに、非イオン性界面活性剤（ｄ）（ＤＯＷ社製Ｔｅｒｇｉｔｏｌ　ＴＭＮ１００Ｘ、$C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_{10}-OH$）を用いた以外は、例１と同様の手順に従って、ＰＴＦＥ水性分散液を得た。評価結果を表１に示す。

[0108] （例４）

非イオン性界面活性剤（ａ）の代わりに、非イオン性界面活性剤（ｄ）を用いた以外は、例２と同様の手順に従って、ＰＴＦＥ水性分散液を得た。評価結果を表１に示す。

[0109] （例５）

［工程Ａ１］

１００Ｌのステンレス鋼製オートクレーブに、パラフィンワックス（１５００ｇ）、脱イオン（６０Ｌ）を仕込んだ。オートクレーブを窒素置換した後、減圧にして、ｉ－ブチルメタクリレート（ｉ－ＢＭＡ）（０．１ｇ）と脱イオン水（０．５Ｌ）とを、オートクレーブ内に注ぎながら仕込んだ。

次に、オートクレーブ内を大気圧以下の状態として、オートクレーブ内の溶液を撹拌しながら７５℃に昇温した。その後、重合開始剤である過硫酸アンモニウム（０．０５５ｇ）を脱イオン水（１Ｌ）に溶解させた溶液を、オートクレーブ内に注入し、ｉ－ブチルメタクリレートを重合させた。

[0110] ［工程Ａ２］

２０分後に、ＴＦＥで１．９６ＭＰａまで加圧し、過硫酸アンモニウム（

０．５４ｇ）およびジコハク酸過酸化物（濃度８０質量％、残り水）（５３ｇ）を約７０℃の温水（１Ｌ）に溶解させた溶液を、オートクレーブ内に注入した。次に、オートクレーブ内の内圧を１．９６ＭＰａに保つようにＴＦＥを添加し、ＴＦＥの重合を進行させた。ＴＦＥを１ｋｇ添加した後、ビニルスルホン酸アンモニウム（５．０ｇ）を脱イオン水（１．５Ｌ）に溶解させた溶液を、供給されるＴＦＥ１ｋｇに対して、ビニルスルホン酸アンモニウムが０．１５ｇとなるように、供給されるＴＦＥ量を流量計で確認しながら、ビニルスルホン酸アンモニウムの供給を行った。

ＴＦＥの添加量が９ｋｇになったところで反応を終了させ、オートクレーブ内のＴＦＥを大気放出した。重合時間は９７分だった。

水性乳化液の固形分濃度（変性ＰＴＦＥの濃度）は約１２質量％であった。また、水性乳化液中の変性ＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径は０．２１μｍだった。

得られた水性乳化液の一部を、２０℃に調整して撹拌し、変性ＰＴＦＥ粒子を凝集させ、変性ＰＴＦＥ粉末を取得した。次に、この変性ＰＴＦＥ粉末を、炭酸アンモニウム水溶液と共に２７５℃で乾燥した。得られた変性ＰＴＦＥ粉末のＳＳＧは２．１９３だった。

また、得られた変性ＰＴＦＥ粉末中には、副生フッ素系オリゴマーは確認されなかった。

[0111] ［工程Ａ３］

工程Ａ２で得られた水性乳化液を例１と同様に濃縮して、ＰＴＦＥ水性分散液を得た。なお、ＰＴＦＥ水性分散液中のＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径は、上記水性乳化液中で測定したＰＴＦＥ粒子の平均一次粒子径と同じであった。評価結果を表１に示す。評価結果を表１に示す。

[0112] （例６）

非イオン性界面活性剤（ａ）の代わりに、非イオン性界面活性剤（ｄ）を用いた以外は、例５と同様の手順に従って、ＰＴＦＥ水性分散液を得た。評価結果を表１に示す。

[0113] （例７）

（例２）の［工程Ｂ１］において、ＰＥＧ１０００の使用量を０．０５ｇから０．３９ｇに変更し、（例２）の［工程Ｂ２］において、オートクレーブ内の内圧を１．９６ＭＰａに保つようにＴＦＥを添加し、ＴＦＥの重合を進行させる際に、ＴＦＥを１ｋｇ添加した後、ラウリル硫酸ナトリウム（ＳＬＳ）を脱イオン水に溶解させた溶液を、供給されるＴＦＥ１ｋｇに対して、ＳＬＳが１．４８ｇとなるように、供給されるＴＦＥ量を流量計で確認しながら、ＳＬＳの供給を行い、乾燥温度を２７５℃から２２０℃に変更した以外は、上記（例２）と同様の手順に従って、ＰＴＦＥ粉末を得た。得られたＰＴＦＥ粉末中には、フッ素系オリゴマー群（$H(CF_2CF_2)_nSO_3H$（ｎ＝３～１６））として、ｎ＝９、１０付近をピークとした分布があり、合計で２３０質量ｐｐｍ検出された。フッ素系オリゴマー群が検出され、イオン交換樹脂等で完全に除去する事は不可能なので、濃縮は行わなかった。

[0114] 表１中、「非フッ素系単量体使用量」欄は、ＴＦＥの重合系への供給量に対する、非フッ素系単量体の使用量を表す。

「核形成添加剤使用量」欄は、ＴＦＥの重合系への供給量に対する、核形成添加剤の使用量を表す。

[0115] [表1]

表１		例１	例２	例３	例４	例５	例６
非フッ素系単量体使用量（質量ppm）		11	－	11	－	11	11
核形成添加剤使用量（質量ppm）		－	6	－	6	－	－
水性分散液	平均粒子径（μm）	0.24	0.24	0.24	0.22	0.21	0.21
	SSG	2.201	2.204	2.199	2.200	2.193	2.193
	粘度（mPa・s）	25.8	25.5	24.2	24.2	25.5	31.5
	ｐＨ	10.2	10.2	10.5	10.5	10.0	10.2
	表面張力（mN/m）	30	31	30	30	31	29
クラック限界膜厚（CFT）（μｍ）		12	10	20	24	11	13
含フッ素オリゴマーの有無		無し	無し	無し	無し	無し	無し

[0116] 表１に示すように、本発明の製造方法によれば、所望の効果を示すＰＴＦＥ水性分散液を製造できる。

なお、２０１９年１０月２９日に出願された日本特許出願２０１９－１９

６１３９号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 水性媒体中で非フッ素系単量体を重合させて、前記非フッ素系単量体に基づく単位を含む重合体を含む溶液１を得る工程Ａ１と、

前記溶液１に界面活性剤を実質的に添加することなく、前記溶液１中にて、テトラフルオロエチレンの重合を行い、ポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性乳化液を得る工程Ａ２と、

前記水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、前記水性乳化液を濃縮して、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得る工程Ａ３と、を有し、

前記テトラフルオロエチレンの重合系への供給量に対する、前記非フッ素系単量体の使用量が２００質量ｐｐｍ以下である、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

[請求項2] 前記非フッ素系単量体が、式（１）で表される単量体である、請求項１に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

式（１） $CH_2=CR^{11}-L^1-R^{12}$

式（１）中、R^{11}は、水素原子またはアルキル基を表す。L^1は、単結合、－ＣＯ－Ｏ－＊、－Ｏ－ＣＯ－＊または－Ｏ－を表す。＊はR^{12}との結合位置を表す。R^{12}は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはニトリル基を表す。ただし、L^1が単結合の場合、R^{12}はニトリル基である。

[請求項3] 前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液中の前記ポリテトラフルオロエチレン粒子の含有量が、前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液全量に対して、５０～７０質量％である、請求項１または２に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

[請求項4] 前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液中の前記非イオン性界面活性剤の含有量が、ポリテトラフルオロエチレン質量に対して１～２０質量％である、請求項１～３のいずれか１項に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

[請求項5] 水性媒体中で、ポリアルキレンオキシド化合物および炭化水素含有界面活性剤からなる群から選択される少なくとも１種の核形成添加剤と酸化剤とを混合して、溶液２を得る工程Ｂ１と、

前記溶液２に界面活性剤を実質的に添加することなく、前記溶液２中にて、テトラフルオロエチレンの重合を行い、ポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性乳化液を得る工程Ｂ２と、

前記水性乳化液に非イオン性界面活性剤を添加して、その後、前記水性乳化液を濃縮して、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得る工程Ｂ３と、を有し、

前記テトラフルオロエチレンの重合系への供給量に対する、前記核形成添加剤の使用量が１００質量ｐｐｍ以下である、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

[請求項6] 前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液中の前記ポリテトラフルオロエチレン粒子の含有量が、前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液全量に対して、５０～７０質量％である、請求項５に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

[請求項7] 前記核形成添加剤がポリアルキレンオキシド化合物である、請求項５または６に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

[請求項8] 前記酸化剤の使用量が、前記水性媒体全質量に対して、０．５～１００質量ｐｐｍである、請求項５～７のいずれか１項に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

[請求項9] 前記ポリテトラフルオロエチレン水性分散液中の前記非イオン性界面活性剤の含有量が、ポリテトラフルオロエチレン質量に対して１～２０質量％である、請求項５～８のいずれか１項に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/040421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F265/06(2006.01)i; C08F283/06(2006.01)i; C08L51/00(2006.01)i; C08L51/08(2006.01)i; C08F2/ 22(2006.01)i; C08F2/44(2006.01)i
FI: C08L51/00; C08F265/06; C08F2/22; C08L51/08; C08F2/44 C; C08F283/06
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)
C08F265/06; C08F283/06; C08L51/00; C08L51/08; C08F2/22; C08F2/44

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
Y A	WO 2019/065640 A1 (AGC INC.) 04 April 2019 (2019-04-04) claims, examples	1-4 5-9
Y A	JP 2007-511657 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 10 May 2007 (2007-05-10) paragraph [0008]	1-4 5-9
Y A	JP 2005-501956 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 20 January 2005 (2005-01-20) paragraph [0006]	1-4 5-9
X Y A	JP 2009-029723 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 12 February 2009 (2009-02-12) claims, paragraphs [0083]-[0084]	5-6, 8-9 1-4 7

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 December 2020 (17.12.2020)	28 December 2020 (28.12.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/040421

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-542309 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 November 2013 (2013-11-21) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/040421

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/065640 A1	04 Apr. 2019	CN 111148773 A pp. 2, 13-14	
JP 2007-511657 A	10 May 2007	US 2005/0107518 A1 paragraph [0009] EP 1533325 A1 paragraph [0008] CN 1882617 A pp. 7-8 WO 2005/052013 A1 pp. 2-3	
JP 2005-501956 A	20 Jan. 2005	US 2004/0186219 A1 paragraph [0006] CN 1551909 A p. 5 WO 2003/020836 A1 p. 2	
JP 2009-029723 A	12 Feb. 2009	(Family: none)	
JP 2013-542309 A	21 Nov. 2013	US 2012/0116017 A1 EP 3533811 A1 CN 103201301 A WO 2012/064846 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/040421

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 265/06(2006.01)i; C08F 283/06(2006.01)i; C08L 51/00(2006.01)i; C08L 51/08(2006.01)i; C08F 2/22(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i
FI: C08L51/00; C08F265/06; C08F2/22; C08L51/08; C08F2/44 C; C08F283/06

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））

C08F265/06; C08F283/06; C08L51/00; C08L51/08; C08F2/22; C08F2/44

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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
Y	WO 2019/065640 A1 (ＡＧＣ株式会社) 04.04.2019 (2019-04-04) 請求の範囲,実施例	1-4
A		5-9
Y	JP 2007-511657 A (スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー) 10.05.2007 (2007-05-10) 段落0008	1-4
A		5-9
Y	JP 2005-501956 A (スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー) 20.01.2005 (2005-01-20) 段落0006	1-4
A		5-9
X	JP 2009-029723 A (ダイキン工業株式会社) 12.02.2009 (2009-02-12) 特許請求の範囲,段落0083-0084	5-6,8-9
Y		1-4
A		7

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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	国際調査報告の発送日
17.12.2020	28.12.2020

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）
岸　智之　4J　4427
電話番号 03-3581-1101　内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/040421

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
A	JP 2013-542309 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 21.11.2013 (2013-11-21) 全文	1-9

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/JP2020/040421

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/065640 A1	04.04.2019	CN 111148773 A pp.2,13-14	
JP 2007-511657 A	10.05.2007	US 2005/0107518 A1 [0009] EP 1533325 A1 [0008] CN 1882617 A pp.7-8 WO 2005/052013 A1 pp.2-3	
JP 2005-501956 A	20.01.2005	US 2004/0186219 A1 [0006] CN 1551909 A p.5 WO 2003/020836 A1 p.2	
JP 2009-029723 A	12.02.2009	（ファミリーなし）	
JP 2013-542309 A	21.11.2013	US 2012/0116017 A1 EP 3533811 A1 CN 103201301 A WO 2012/064846 A1	