

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162623 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 55/02 (2006.01) *C08F 14/26* (2006.01)
C08F 8/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004956
- (22) 国際出願日: 2020年2月7日(07.02.2020)
- (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 2019-020734 2019年2月7日(07.02.2019) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 平 良 隆 博 (TAIRA, Takahiro); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 奥井 千亜紀 (OKUI, Chiaki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 吉田 裕俊 (YOSHIDA, Hirotoshi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 田中 勇次 (TANAKA, Yuuji); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山中 拓 (YAMANAKA, Taku); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 加藤 丈人 (KATO, Taketo); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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).

(54) Title: COMPOSITION, STRETCHED BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THEREOF

(54) 発明の名称: 組成物、延伸体及びその製造方法

(57) Abstract: This composition is characterized by: having a rupture strength of not less than 10.0N; including a polytetrafluoroethylene; and being substantially free of a chemical compound shown in the general formula (3). General formula (3): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$ (In the formula, M^2 is an H, a metal atom, an NR^5_4 (R^5 can be the same or different, and is an H or an organic group having a carbon number of 1 through 10), an imidazolium that can have a substituent group, a pyridinium that can have a substituent group, or a phosphonium that can have a substituent group. q is either 1 or 2.)

(57) 要約: 破断強度が10.0N以上であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする組成物。一般式(3): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$ (式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1~10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 q は1又は2である。)

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：組成物、延伸体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、延伸体及びそ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、成形し未焼成状態で高度に延伸すると多孔質ポリテトラフルオロエチレンフィルムが得られる。この多孔質フィルムは、水蒸気などの気体を通すが、ポリテトラフルオロエチレンの強い撥水性のため水滴は通さない。このユニークな性質を利用して、衣類や分離膜などに応用されている。

[0003] 特許文献 1 には、重合反応器において、フルオロモノマーを重合して、水性媒体中のフルオロポリマー粒子の分散体を形成するための方法であって、前記方法が、初期期間、および前記初期期間の後の安定化期間を含み、前記初期期間が：前記重合反応器において前記水性媒体中のフルオロポリマー粒子の初期分散体を調製する工程を含み、前記安定化期間が：前記重合反応器においてフルオロモノマーを重合する工程と、炭化水素含有界面活性剤を前記重合反応器に加える工程とを含み、前記安定化期間中、フッ素系界面活性剤が加えられない方法が記載されている。

[0004] 特許文献 2 には、重合反応器において、フルオロモノマーを重合して、水性媒体中のフルオロポリマー粒子の分散体を形成するための方法であって、前記方法が、前記重合反応器に：（a）水性媒体、（b）水溶性炭化水素含有化合物、（c）分解剤、（d）フルオロモノマー、および（e）重合開始剤を加える工程を含む初期期間を含み、前記初期期間中、フッ素系界面活性剤は加えられず、前記分解剤が、前記重合開始剤の前に加えられる方法が記載されている。

[0005] 特許文献 3 には、重合反応器において、フルオロモノマーを重合して、水性媒体中のフルオロポリマー粒子の分散体を形成するための方法であって、前

記重合反応器に：水性媒体、重合開始剤、フルオロモノマー、および炭化水素含有界面活性剤を加える工程と、前記炭化水素含有界面活性剤を不活性化する工程とを含む方法が記載されている。

[0006] 特許文献4には、フッ素化ポリマー樹脂の熱誘起変色を低減させる方法であって、前記フッ素化ポリマー樹脂は、水性分散媒体中のフルオロモノマーを重合して水性フッ素化ポリマー分散体を形成するステップ、前記水性媒体から湿潤形態のフッ素化ポリマー樹脂を分離することにより前記水性媒体から前記フッ素化ポリマーを単離するステップ、および、乾燥させて乾燥形態のフッ素化ポリマー樹脂を生成するステップにより生成され、前記方法は、湿潤もしくは乾燥形態の前記フッ素化ポリマー樹脂を酸化剤に曝露させるステップを含む方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特表2013-542308号公報
特許文献2：特表2013-542309号公報
特許文献3：特表2013-542310号公報
特許文献4：国際公開第2013/169581号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本開示は、一般式(3)で示される化合物を実質的に含まず、延伸性に優れた組成物を提供する。本開示は、一般式(3)で示される化合物を実質的に含まず、破断強度に優れた延伸体を提供する。本開示は、一般式(3)で示される化合物を実質的に含まず、応力緩和時間に優れた（応力緩和時間が長い）延伸体を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示は、破断強度が10.0N以上であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴

とする組成物に関する。

一般式 (3) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_8 - \text{SO}_3)_q \text{M}^2$

(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。)

[0010] 本開示はまた、応力緩和時間が50秒以上であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする組成物に関する。

一般式 (3) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_8 - \text{SO}_3)_q \text{M}^2$

(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。)

[0011] 本開示はまた、標準比重が2.175以下であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする組成物に関する。

一般式 (3) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_8 - \text{SO}_3)_q \text{M}^2$

(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。)

[0012] 本開示の組成物において、上記一般式(3)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して、150ppb以下であってよく、25ppb以下であることが好ましい。

[0013] 本開示の一態様は、下記一般式(4)で示される化合物及び下記一般式(4')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、下記一般式(4)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150pp

b以下であり、下記一般式（4'）で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下である組成物である。

一般式（4）： $(H-(CF_2)_7-COO)_p M^1$

（式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。）

一般式（4'）： $(H-(CF_2)_8-COO)_p M^1$

（式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。）

[0014] 本開示の一態様は、下記一般式（5）で示される化合物及び下記一般式（5'）で示される化合物の少なくともいずれかを含み、下記一般式（5）で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下であり、下記一般式（5'）で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下である組成物である。

一般式（5）： $(H-(CF_2)_{13}-COO)_p M^1$

（式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。）

一般式（5'）： $(H-(CF_2)_{14}-COO)_p M^1$

（式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。）

[0015] 本開示の一態様は、上記一般式（4）で示される化合物及び上記一般式（4

') で示される化合物の少なくともいずれかを含み、上記一般式 (4) で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して 25 p p b 以下であり、上記一般式 (4') で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して 25 p p b 以下である組成物である。

本開示の一態様は、上記一般式 (5) で示される化合物及び上記一般式 (5') で示される化合物の少なくともいずれかを含み、上記一般式 (5) で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して 25 p p b 以下であり、上記一般式 (5') で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して 25 p p b 以下である組成物である。

上記組成物は、更に、下記一般式 (7) で示される化合物を、ポリテトラフルオロエチレンに対して 1000 p p b 以下含むものであってよい。

一般式 (7) : $(F - (CF_2)_7 - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数 1 ~ 10 の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。p は 1 又は 2 である。)

上記組成物は、熱不安定指数 (TII) が 10 以上であってよく、20 以上であることが好ましい。

上記組成物は、押出圧力が 30.0 MPa 以下であることが好ましい。

本開示の一態様は、粉末である組成物である。

[0016] 上記組成物は、炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られるものであることが好ましい。

上記組成物を得るための乳化重合において、炭化水素系界面活性剤を連続的に添加することが好ましい。

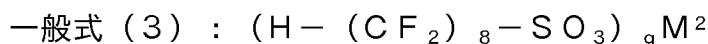
上記組成物を得るための乳化重合において用いる炭化水素系界面活性剤が、カルボニル基 (但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く) を 1 つ以上

有する炭化水素系界面活性剤、および、一般式： $R-L-M$ （式中、 R が、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。 L が、 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 又は $-COO^-$ であり、 M が、 H 、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、 H 又は有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。）で示される炭化水素系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

上記組成物を得るための乳化重合において用いる炭化水素系界面活性剤が、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸およびアルキル硫酸塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

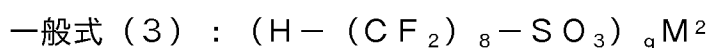
[0017] 本開示はまた、上記組成物からなる延伸体に関する。

[0018] 本開示はまた、破断強度が10.0N以上であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式（3）で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする延伸体に関する。



（式中、 M^2 は H 、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、 H 又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 q は1又は2である。）

[0019] 本開示はまた、応力緩和時間が50秒以上であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式（3）で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする延伸体に関する。



（式中、 M^2 は H 、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、 H 又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリ

ウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。)

[0020] 上記一般式(3)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して、150ppb以下であればよく、25ppb以下であることが好ましい。

[0021] 本開示の一態様は、上記一般式(4)で示される化合物及び上記一般式(4')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、上記一般式(4)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下であり、上記一般式(4')で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下である延伸体である。

[0022] 本開示の一態様は、上記一般式(5)で示される化合物及び上記一般式(5')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、上記一般式(5)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下であり、上記一般式(5')で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下である延伸体である。

[0023] 本開示の一態様は、上記一般式(4)で示される化合物及び下記一般式(4')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、上記一般式(4)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下であり、上記一般式(4')で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下である延伸体である。

本開示の一態様はまた、上記一般式(5)で示される化合物及び上記一般式(5')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、上記一般式(5)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下であり、上記一般式(5')で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下である延伸体である。

上記延伸体は、更に、上記一般式(7)で示される化合物を、ポリテトラフルオロエチレンに対して1000ppb以下含むものであってよい。

上記延伸体は、熱不安定指数(TII)が10以上であってよい。

[0024] 上記延伸体に含まれるポリテトラフルオロエチレンが、炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られるものであることが好ましい。上記延伸体に含まれるポリテトラフルオロエチレンを得るための乳化重合において、炭化水素系界面活性剤を連続的に添加することが好ましい。

上記延伸体に含まれるポリテトラフルオロエチレンを得るための乳化重合において用いる炭化水素系界面活性剤が、カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を1つ以上有する炭化水素系界面活性剤、および、一般式： $R-L-M$ （式中、 R が、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。 L が、 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 又は $-COO^-$ であり、 M が、 H 、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、 H 又は有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。）で示される炭化水素系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

上記延伸体に含まれるポリテトラフルオロエチレンを得るための乳化重合において用いる炭化水素系界面活性剤が、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸およびアルキル硫酸塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0025] 本開示はまた、上記延伸体の製造方法であって、炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンと上記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーとの乳化重合を水性媒体中に行って水性分散液を得る工程、上記水性分散液から粉体を得る工程、上記粉体をフッ素化処理する工程、及び、上記フッ素化処理した

粉体を延伸して延伸体を得る工程を含む延伸体の製造方法に関する。

[0026] 本開示は、また、ポリテトラフルオロエチレンを含む組成物であって、前記組成物を 385℃で 10 分間加熱した後に測定される明度 L*（焼成後）が 50.0 以上である組成物に関する。

本開示の組成物は、明度 L*（未焼成）が 80.0 以上であることが好ましい。

本開示の組成物は、熱不安定指数（TII）が 10 以上であることが好ましい。

本開示の組成物は、破断強度が 10.0 N 以上であることが好ましい。

本開示の組成物は、応力緩和時間が 50 秒以上であることが好ましい。

本開示の組成物は、炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られるものであることが好ましい。

本開示の組成物は、粉末であることが好ましい。

本開示は、また、上記の組成物からなる延伸体に関する。

発明の効果

[0027] 本開示の組成物は、上記構成を有することから、一般式（3）で示される化合物を実質的に含まず、延伸性に優れる。本開示の延伸体は、上記構成を有することから、一般式（3）で示される化合物を実質的に含まず、破断強度に優れる。本開示の延伸体は、上記構成を有することから、一般式（3）で示される化合物を実質的に含まず、応力緩和時間に優れる（応力緩和時間が長い）。

発明を実施するための形態

[0028] 本明細書中、特に断りのない限り、「有機基」は、1 個以上の炭素原子を含有する基、又は有機化合物から 1 個の水素原子を除去して形成される基を意味する。

当該「有機基」の例は、

1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、
1 個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、
シアノ基、
ホルミル基、
R a O −、
R a C O −、
R a S O₂ −、
R a C O O −、
R a N R a C O −、
R a C O N R a −、
R a O C O −、及び
R a O S O₂ −

(これらの式中、R a は、独立して、

1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基、

1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、又は
1 個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基である）
を包含する。

上記有機基としては、1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

また、上記有機基としては、上記下記置換基の例として挙げたものも含まれる。

本明細書中、特に断りのない限り、「置換基」は、置換可能な基を意味する。当該「置換基」の例は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、芳香族スルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、芳香族オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、芳香族スルフィニル基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オシミアミノ基、芳香族オシミアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、又は、ジ芳香族オキシホスフィニル基を包含する。

[0029] 上記脂肪族基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記脂肪族基としては、総炭素原子数 1 ～ 8、好

ましくは1～4のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、シクロヘキシル基、カルバモイルメチル基等が挙げられる。

[0030] 上記芳香族基は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記芳香族基としては、炭素数6～12、好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基、例えば、フェニル基、4-ニトロフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-メタンスルホニルフェニル基等が挙げられる。

[0031] 上記ヘテロ環基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記ヘテロ環基としては、総炭素原子数2～12、好ましくは2～10の5～6員ヘテロ環、例えば2-テトラヒドロフリル基、2-ピリミジル基等が挙げられる。

[0032] 上記アシル基は、脂肪族カルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、芳香族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記アシル基としては、総炭素原子数2～8、好ましくは2～4のアシル基、例えばアセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、3-ピリジンカルボニル基等が挙げられる。

[0033] 上記アシルアミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基等を有していてもよく、例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基等を有していてもよい。上記アシルアミノ基としては、総炭素原子数2～12、好ましくは2～8のアシルアミノ基、総炭素原子数2～8のアルキルカルボニルアミノ基、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基等が挙げられる。

- [0034] 上記脂肪族オキシカルボニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記脂肪族オキシカルボニル基としては、総炭素原子数2～8、好ましくは2～4のアルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、(t)ーブトキシカルボニル基等が挙げられる。
- [0035] 上記カルバモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基等を有していてもよい。上記カルバモイル基としては、無置換のカルバモイル基、総炭素数2～9のアルキルカルバモイル基、好ましくは無置換のカルバモイル基、総炭素原子数2～5のアルキルカルバモイル基、例えばNーメチルカルバモイル基、N，Nージメチルカルバモイル基、Nーフェニルカルバモイル基等が挙げられる。
- [0036] 上記脂肪族スルホニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、芳香族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記脂肪族スルホニル基としては、総炭素原子数1～6、好ましくは総炭素原子数1～4のアルキルスルホニル基、例えばメタンスルホニル基等が挙げられる。
- [0037] 上記芳香族スルホニル基は、ヒドロキシ基、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記芳香族スルホニル基としては、総炭素原子数6～10のアリールスルホニル基、例えばベンゼンスルホニル基等が挙げられる。
- [0038] 上記アミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基等を有していてもよい。
- [0039] 上記脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基は、例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、2ーピリジンスルホンアミド基等であってもよい。

- [0040] 上記スルファモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基等を有していてもよい。上記スルファモイル基としては、スルファモイル基、総炭素原子数1～9のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数2～10のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数7～13のアリールスルファモイル基、総炭素原子数2～12のヘテロ環スルファモイル基、より好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数1～7のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数3～6のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数6～11のアリールスルファモイル基、総炭素原子数2～10のヘテロ環スルファモイル基、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、N，N-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、4-ピリジンスルファモイル基等が挙げられる。
- [0041] 上記脂肪族オキシ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、メトキシ基、エトキシ基、i-プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基等を有していてもよい。上記脂肪族オキシ基としては、総炭素原子数1～8、好ましくは1～6のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、i-プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基等が挙げられる。
- [0042] 上記芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基は、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、該アリール基と縮環したヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、好ましくは総炭素原子数1～4の脂肪族基、総炭素原子数1～4の脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、総炭素原子数1～4のカルバモイル基、ニトロ基、総炭素原子数2～4の脂肪族オキシカルボニル基を有していてもよい。
- [0043] 上記脂肪族チオ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、総炭素原子数1～8、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、カルバモイルメチルチオ基、t-ブチルチオ基等が挙げられる。
- [0044] 上記カルバモイルアミノ基は、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等を有し

ていてもよい。上記カルバモイルアミノ基としては、カルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～9のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～10のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数7～13のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～12のヘテロ環カルバモイルアミノ基、好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～7のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～6のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数7～11のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～10のヘテロ環カルバモイルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、メチルカルバモイルアミノ基、N，N-ジメチルカルバモイルアミノ基、フェニルカルバモイルアミノ基、4-ピリジンカルバモイルアミノ基等が挙げられる。

[0045] 本明細書中、特に断りのない限り、「ppm」および「ppb」は質量基準である。

[0046] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0047] 本開示の組成物は、破断強度が10.0N以上であり、ポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」と表記することがある）を含み、下記一般式（3）で示される化合物を実質的に含まない。（以下、本開示の第1の組成物ということがある。）

本開示の第1の組成物は、応力緩和時間が50秒以上であることが好ましい。本開示の第1の組成物は、標準比重（SSG）が2.175以下であることが好ましい。

一般式（3）： $(H-(CF_2)_8-SO_3)_qM^2$

（式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なっていてもよく、H又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。）

[0048] 本開示の組成物はまた、応力緩和時間が50秒以上であり、PTFEを含み

、一般式（３）で示される化合物を実質的に含まない。（以下、本開示の第２の組成物ということがある。）

本開示の第２の組成物は、破断強度が１０．０Ｎ以上であることが好ましい。本開示の第２の組成物は、標準比重（ＳＳＧ）が２．１７５以下であることが好ましい。

[0049] 本開示の組成物はまた、標準比重が２．１７５以下であり、ＰＴＦＥを含み、一般式（３）で示される化合物を実質的に含まない。（以下、本開示の第３の組成物ということがある。）

本開示の第３の組成物は、破断強度が１０．０Ｎ以上であることが好ましい。本開示の第３の組成物は、応力緩和時間が５０秒以上であることが好ましい。

[0050] 本明細書中、特に断りのない限り、「本開示の組成物」は、本開示の第１～３の組成物、および、本開示の第４の組成物を意味する。

[0051] 本開示の組成物は、押出圧力が５０．０ＭＰａ以下であることが好ましく、４０．０ＭＰａ以下であることがより好ましく、３０．０ＭＰａ以下であることがさらに好ましく、２５．０ＭＰａ以下であることが特に好ましく、５．０ＭＰａ以上であることが好ましく、１０．０ＭＰａ以上であることがより好ましい。上記押出圧力は、特開２００２－２０１２１７号公報記載の方法に従い、下記方法で求めた値である。

本開示の組成物の粉末１００ｇに、潤滑剤（商品名：アイソパーＨ（登録商標）、エクソン社製）２１．７ｇを添加し、室温にてガラスビン中で３分間混合する。次いで、ガラスビンを、押出前少なくとも１時間、室温（２５℃）に放置し、潤滑化樹脂を得る。潤滑化樹脂をオリフィス（直径２．５ｍｍ、ランド長１１ｍｍ、導入角３０°）を通して、室温で１００：１の減速比でペースト押出し、均一なビード（beading；押出成形体）を得る。押出スピード、すなわち、ラムスピードは、２０インチ／分（５１ｃｍ／分）とする。押出圧力は、ペースト押出において押出負荷が平衡状態になった時の負荷を測定し、ペースト押出に用いたシリンダーの断面積で除した値で

ある。

[0052] 本開示の組成物は、延伸可能なものであることが好ましい。本明細書において「延伸可能」とは、下記の基準で判断する。

上記のペースト押出により得られたビードを230℃で30分加熱することにより、潤滑剤をビードから除去する。次に、ビード（押出成形体）を適当な長さに切断し、クランプ間隔が1.5インチ（38mm）の間隔となるよう、各末端をクランプに固定し、空気循環炉中で300℃に加熱する。次いでクランプを所望のストレッチ（総ストレッチ）に相当する分離距離となるまで所望の速度（ストレッチ速度）で離し、ストレッチ試験を実施する。このストレッチ方法は、押出スピード（84cm/分でなく51cm/分）が異なることを除いて、本質的に米国特許第4,576,869号明細書に開示された方法に従う。『ストレッチ』とは、延伸による長さの増加であり、通常元の長さに対する比率として表される。上記作製方法において、上記ストレッチ速度は、1000%/秒であり、上記総ストレッチは2400%である。この延伸試験で切断せずに、均一な外観を持つ延伸ビードが得られることを意味する。

[0053] 本開示の組成物は、破断強度が13.0N以上であることがより好ましく、16.0N以上であることが更に好ましく、19.0N以上であることが更に好ましい。破断強度は高ければ高いほどよいが、破断強度の上限は、例えば、50.0Nである。上記破断強度は、下記方法で求めた値である。まず、下記方法で押出ビードの延伸試験を行い、破断強度測定用のサンプルを作製する。上記のペースト押出により得られたビードを230℃で30分加熱することにより、潤滑剤をビードから除去する。次に、ビード（押出成形体）を適当な長さに切断し、クランプ間隔が1.5インチ（38mm）の間隔となるよう、各末端をクランプに固定し、空気循環炉中で300℃に加熱する。次いでクランプを所望のストレッチ（総ストレッチ）に相当する分離距離となるまで所望の速度（ストレッチ速度）で離し、ストレッチ試験を実施する。このストレッチ方法は、押出スピード（84cm/分でなく51

c m／分)が異なることを除いて、本質的に米国特許第4, 576, 869号明細書に開示された方法に従う。『ストレッチ』とは、延伸による長さの増加であり、通常元の長さに対する比率として表される。上記作製方法において、上記ストレッチ速度は、1000％／秒であり、上記総ストレッチは2400％である。

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

[0054] 本開示の組成物は、応力緩和時間が50秒以上であることが好ましく、80秒以上であることがより好ましく、100秒以上であることが更に好ましく、150秒以上であってもよい。上記応力緩和時間は、下記方法にて測定した値である。

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

[0055] 本開示の組成物は、標準比重（SSG）が2.170以下であることが好ましく、2.165以下であることがより好ましい。上記SSGは、ASTM D 4895-89に準拠して成形されたサンプルを用い、ASTM D 792に準拠した水置換法により測定する。

[0056] 本開示の組成物は、熱不安定指数（TII）が10以上であってもよい。上記TIIが10以上である組成物は、炭化水素系界面活性剤を用いることにより得られる。TIIは、15以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましい。上記TIIは、ASTM D 4895-89に準拠して測定する。

[0057] 上記PTFEは、通常、延伸性、フィブリル化特性および非溶融二次加工性

を有する。

上記非溶融二次加工性とは、ASTM D 1238及びD 2116に準拠して、結晶化融点より高い温度でメルトフローレートを測定できない性質、すなわち溶融温度領域でも容易に流動しない性質を意味する。

[0058] 上記PTFEは、テトラフルオロエチレン（TFE）単独重合体であってもよいし、TFEと変性モノマーを共重合することにより得られた変性PTFEであってもよい。

[0059] 上記変性モノマーとしては、TFEとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、フルオロモノマーおよび非フルオロモノマーが挙げられる。

[0060] 非フルオロモノマーとしては、特に限定されず、一般式：



（式中、 R^{Q1} は、水素原子またはアルキル基を表す。Lは、単結合、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-*$ または $-\text{O}-$ を表す。*は R^{Q2} との結合位置を表す。 R^{Q2} は、水素原子、アルキル基またはニトリル基を表す。）で表されるモノマーが挙げられる。

[0061] 非フルオロモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ビニルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどが挙げられる。非フルオロモノマーとしては、なかでも、ブチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸が好ましい。

[0062] フルオロモノマーとして、例えば、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕等のパーフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン〔VDF〕等の水素含有フルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン等のパーハロオレフィン；フルオロビニルエーテル；（パーフルオロアルキル）エチレン；パーフルオロアリルエーテル等が挙げられる。また、用いる変性

モノマーは1種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0063] フルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式 (A) : $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}$ (A)

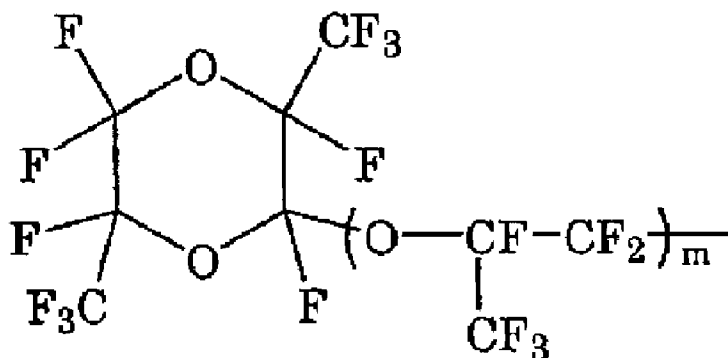
(式中、Rfは、パーフルオロ有機基を表す。) で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0064] フルオロビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式 (A) において、Rfが炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル) [PAVE] が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。

[0065] 上記PAVEにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

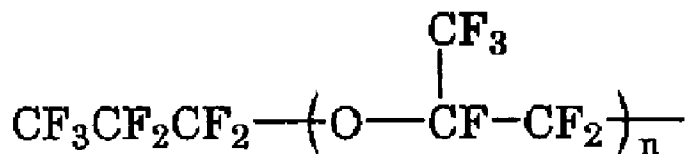
[0066] フルオロビニルエーテルとしては、更に、上記一般式 (A) において、Rfが炭素数4～9のパーフルオロ(アルコキシアルキル) 基であるもの、Rfが下記式：

[0067] [化1]



[0068] (式中、mは、0又は1～4の整数を表す。) で表される基であるもの、Rfが下記式：

[0069] [化2]



[0070] (式中、 n は、1～4の整数を表す。)で表される基であるもの等が挙げられる。

[0071] 水素含有フルオロオレフィンとしては、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (E体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (Z体) などが挙げられる。

[0072] フルオロビニルエーテルとしては、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル) (PEVE) 及びパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、PMVEがより好ましい。

[0073] (パーフルオロアルキル) エチレン (PFAE) としては特に限定されず、例えば、(パーフルオロブチル) エチレン (PFBE)、(パーフルオロヘキシル) エチレン等が挙げられる。

[0074] パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、



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

[0075] 上記一般式のRfは、一般式(A)のRfと同じである。Rfとしては、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。パーフルオロアリルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_9$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、C

$F_2 = CF - CF_2 - O - CF_2CF_2CF_3$ がさらに好ましい。

[0076] 上記変性モノマーとしては、高強度の延伸体得られることから、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フルオロ（アルキルビニルエーテル）、（パーフルオロアルキル）エチレン、及び、エチレンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、（パーフルオロブチル）エチレン、（パーフルオロヘキシル）エチレン、及び、（パーフルオロオクチル）エチレンからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）が更に好ましい。

[0077] 上記変性PTFEは、変性モノマーに基づく重合単位（以下「変性モノマー単位」とも記載する）が0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。変性モノマー単位の下限としては、0.0001質量%が好ましく、0.001質量%がより好ましく、0.005質量%が更に好ましい。変性モノマー単位の含有量の上限としては、好ましい順に、0.90質量%、0.50質量%、0.40質量%、0.30質量%、0.20質量%、0.15質量%、0.10質量%、0.05質量%である。

本明細書において、上記変性モノマー単位とは、変性PTFEの分子構造の一部であって変性モノマーに由来する部分を意味し、全重合単位とは、変性PTFEの分子構造における全ての単量体に由来する部分を意味する。

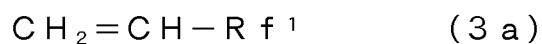
[0078] 上記変性モノマーとしては、モノマー反応性比が0.1～8であるコモノマー（3）も好ましく例示される。コモノマー（3）を存在させることによって、粒子径が小さい変性PTFE粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。

[0079] ここで、TFEとの共重合におけるモノマー反応性比とは、成長ラジカルがTFEに基づく繰り返し単位未満であるときに、該成長ラジカルがTFEと反応する場合の速度定数を、該成長ラジカルがコモノマーと反応する場合の速度定数で除した値である。この値が低いほど、コモノマーがTFEと高反応性であることを表す。モノマー反応性比は、TFEとコモノマーとを共重

合して開始直後の生成ポリマー中の組成を求め、ファインマンロースの式より算出できる。

[0080] 上記共重合は、内容積 6.0 L のステンレス製オートクレーブに 3600 g の脱イオン脱気水、上記水に対して 1000 ppm のパーフルオロオクタン酸アンモニウム、100 g のパラフィンワックスを使用して、圧力 0.78 MPa G、温度 70℃ で実施する。0.05 g、0.1 g、0.2 g、0.5 g、1.0 g のモノマーをそれぞれ反応器に加え、0.072 g の過硫酸アンモニウム（対水 20 ppm）を加えて、重合圧力 0.78 MPa G を維持させるため、TFE を連続的に供給する。TFE 仕込量が 1000 g に到達したとき、攪拌を停止して、反応器が大気圧になるまで脱圧を行なう。冷却後、パラフィンワックスを分離することにより、生成ポリマーを含む水性分散液が得られる。上記水性分散液を攪拌して生成ポリマーを凝析させ、150℃ で乾燥させる。得られた生成ポリマー中の組成を、NMR、FTIR、元素分析、蛍光 X 線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出する。

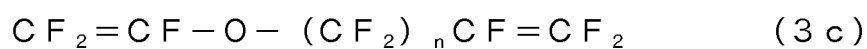
[0081] モノマー反応性比が 0.1～8 であるモノマー（3）としては、式（3a）～（3d）で表されるモノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。



（式中、Rf¹ は炭素数が 1～10 のパーフルオロアルキル基である。）

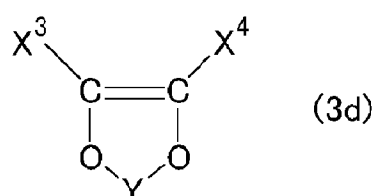


（式中、Rf² は炭素数が 1～2 のパーフルオロアルキル基である。）



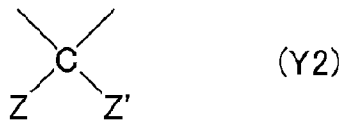
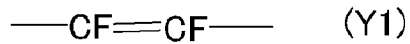
（式中、n は 1 又は 2 である。）

[0082] [化3]



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

[0083] [化4]



(式Y2中、Z及びZ'はF又は炭素数1～3のフッ素化アルキル基である。)

[0084] コモノマー(3)単位の含有量は、変性PTFEの全重合単位に対して0.00001～1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%がより好ましく、0.001質量%が更に好ましく、0.005質量%が更により好ましい。上限としては、好ましい順に、0.90質量%、0.50質量%、0.40質量%、0.30質量%、0.20質量%、0.15質量%、0.10質量%、0.08質量%、0.05質量%、0.01質量%である。

[0085] 上記変性モノマーとしては、変性ポリテトラフルオロエチレン粒子の平均一次粒子径が小さく、一次粒子のアスペクト比が小さく、安定性に優れる水性分散液を得ることができることから、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フルオロ(アルキルビニルエーテル)、(パーフルオロアルキル)エチレン、エチレン、及び、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマーからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。上記変性モノマーを使用することで、より平均一次粒子径が小さく、一次粒子のアスペクト比が小さく、分散安定性に優れるPTFEの水性分散液を得ることができる。また、未凝析ポリマーが少ない水性分散液を得ることができる。

[0086] 上記変性モノマーは、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する変性モノマー(以下「変性モノマー(A)」と記載する。)を含むことも好

ましい。

[0087] 上記変性モノマー（A）を存在させることによって、一次粒子径が小さいPTFE粒子を得ることができ、分散安定性の高い水性分散液を得ることができる。また、未凝析ポリマー量を少なくすることもできる。更に、一次粒子のアスペクト比を小さくすることができる。

[0088] 上記変性モノマー（A）の使用量は、水性媒体の0.1ppmに相当する量を超える量であることが好ましく、0.5ppmを超える量であることがより好ましく、1.0ppmを超える量であることが更に好ましく、5ppm以上であることが更により好ましく、10ppm以上であることが特に好ましい。上記変性モノマー（A）が少なすぎると、得られる変性PTFEの平均一次粒子径が小さくならないおそれがある。

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

[0089] 上記変性モノマー（A）は水溶性が高いので、未反応の変性モノマー（A）が水性分散液中に残存したとしても、濃縮工程、あるいは凝析・洗浄工程での除去は容易である。

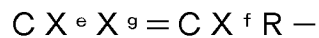
[0090] 上記変性モノマー（A）は、重合の過程で生成ポリマー中に取り込まれるが、重合系中の変性モノマー（A）の濃度そのものが低く、ポリマーに取り込まれる量が少ないため、変性PTFEの耐熱性が低下したり焼成後に着色したりする問題はない。

[0091] 上記変性モノマー（A）における親水基としては、例えば、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して

、環を形成してもよい。)が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ が好ましい。 R^7 の有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^7 としては、 H 又は C_{1-10} の有機基が好ましく、 H 又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、 H 又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましい。

上記金属原子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)等が挙げられ、 Na 、 K 又は Li が好ましい。

[0092] 上記変性モノマー(A)における「ラジカル重合で反応可能な官能基」としては、例えば、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基は、下記式：



(式中、 X^{e} 、 X^{f} 及び X^{g} は、それぞれ独立して、 F 、 Cl 、 H 、 CF_3 、 CF_2H 、 CFH_2 、又は、 CH_3 であり； R は連結基である。)で示すことができる。 R の連結基としては後述する R^{a} としての連結基が挙げられる。好ましくは $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ 等の不飽和結合を有する基が挙げられる。

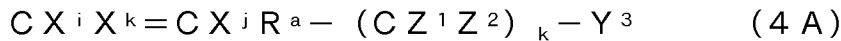
[0093] 上記変性モノマー(A)は、ラジカル重合で反応可能な官能基を有するので、上記重合において使用すると、重合反応初期に含フッ素モノマーと反応し、上記変性モノマー(A)に由来する親水基を有し安定性が高い粒子が形成されると推測される。このため、上記変性モノマー(A)の存在下に重合を行うと、粒子数が多くなると考えられる。

[0094] 上記重合は、上記変性モノマー(A)を1種存在させるものであってもよい

し、2種以上存在させるものであってもよい。

[0095] 上記重合において、上記変性モノマー（A）として、不飽和結合を有する化合物を使用することができる。

[0096] 変性モノマー（A）は、一般式（4 A）：



（式中、 X^i 、 X^j 及び X^k は、それぞれ独立して、F、Cl、H又は CF_3 であり； Y^3 は、親水基であり； R^a は連結基であり； Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、H、F又は CF_3 であり、 k は0又は1である）で表される化合物が好ましい。

上記親水基としては、例えば、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、 $-SO_3M$ 又は $-COOM$ が好ましい。 R^7 の有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^7 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、H又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましい。

上記金属原子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

上記変性モノマー（A）を用いることによって、より平均一次粒子径が小さく、より安定性に優れる水性分散液を得ることができる。また、一次粒子のアスペクト比をより小さくすることもできる。

[0097] 上記 R^a は、連結基である。本明細書において「連結基」は、二価連結基を指す。連結基は、単結合であってもよく、少なくとも1個の炭素原子を含むことが好ましく、炭素原子の数は、2以上であってよく、4以上であってよく、8以上であってよく、10以上であってよく、20以上であってもよい。

上限は限定されないが、例えば、100以下であってよく、50以下であってよい。

上記連結基は、鎖状又は分岐状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってよく、所望により硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み、所望によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素及びカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を含んでよい。上記連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄又は窒素等のカテナリーヘテロ原子であってもよい。

[0098] 上記R^aは、例えば、酸素、硫黄、窒素等のカテナリーヘテロ原子、又は、2価の有機基であることが好ましい。

R^aが2価の有機基である場合、炭素原子に結合する水素原子は、フッ素以外のハロゲン、例えば塩素等で置き換えられてもよく、二重結合を含んでも含まなくてもよい。また、R^aは、鎖状及び分岐状のいずれでもよく、環状及び非環状のいずれでもよい。また、R^aは、官能基（例えば、エステル、エーテル、ケトン、アミン、ハロゲン化物等）を含んでもよい。

R^aはまた、非フッ素の2価の有機基であってもよいし、部分フッ素化又は過フッ素化された2価の有機基であってもよい。

R^aとしては、例えば、炭素原子にフッ素原子が結合していない炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の全てがフッ素原子で置換された炭化水素基、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、又は、 $-(C=O)-$ を含有する炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

[0099] R^aは、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、又は、エーテル結合を含んでいてもよく、カルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～100の炭化水素基であることが好ましく、該炭化水素基は、炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素に置換されていてもよい。

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

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

[0100] R^a として好適な具体例としては、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-(C=O)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-$ 、

$-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-(CF_2)_2-O-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-C_6H_4-$ 等が挙げられる。中でも、上記 R^a は、具体的には、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-(C=O)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$ 、又は、 $-(C=O)-O-C_6H_4-$ が好ましい。

上記式中、 n は1～10の整数である。

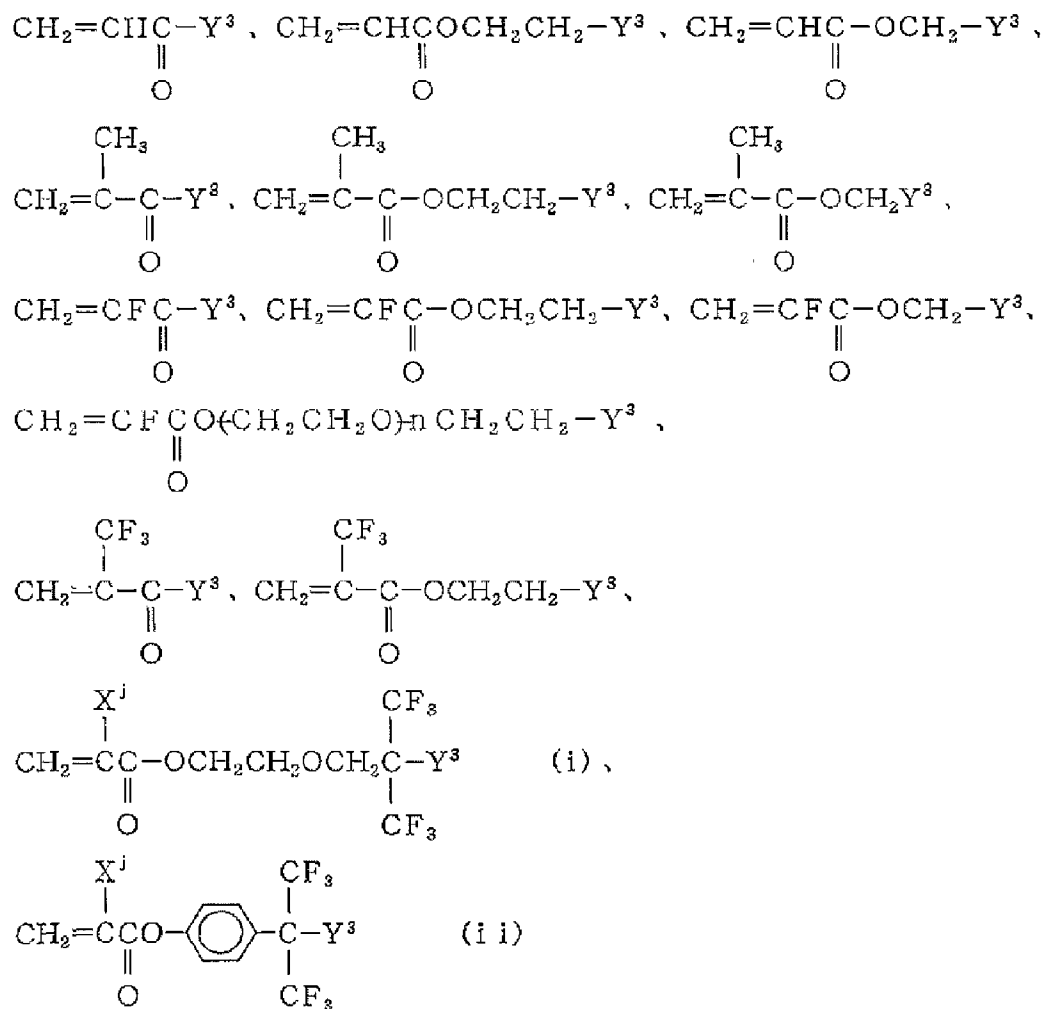
[0101] 上記一般式(4A)における $-R^a-(CZ^1Z^2)_k$ としては、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$

$C(CF_3)_2-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-(C=O)-$
 $(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)-$ 、
 $-(C=O)-O-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-$ $(CH_2)-$ 、
 $-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-$
 $(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CF_2)-$ 、
 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$ 、
 $-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-$
 $(CH_2)-O-(CH_2)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-(CH_2)-$ 、
 $-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-C(CF_3)_2-$ 、
 $-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-C(CF_3)_2-$ 、又は、 $-(C=O)-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-$ が好ましく、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、
 $-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、
 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-(C=O)-$ 、
 $-(C=O)-O-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-$ 、
 $-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-C(CF_3)_2-$ 、又は、 $-(C=O)-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-$ がより好ましい。

上記式中、 n は1～10の整数である。

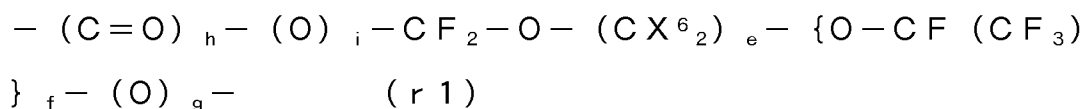
[0102] 一般式(4A)で表される化合物の具体例としては、

[化5]

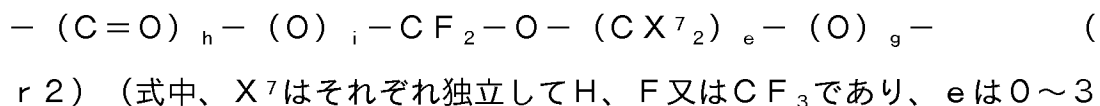


(式中、 X^j 及び Y^3 は上記と同じ。 n は1～10の整数である。)等が挙げられる。

[0103] R^aとしては、下記一般式（r1）：

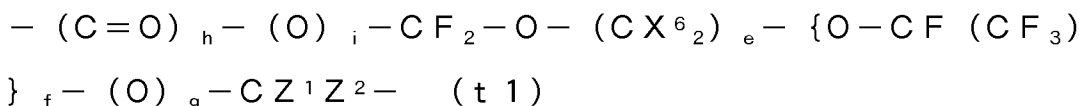


(式中、 X^6 はそれぞれ独立してH、F又は CF_3 であり、 e は0～3の整数であり、 f は0～3の整数であり、 g は0又は1であり、 h は0又は1であり、 i は0又は1である)で表される2価の基が好ましく、下記一般式(r 2) :



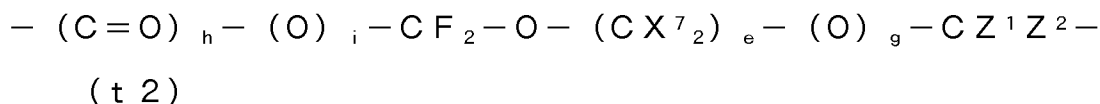
の整数であり、 g は0又は1であり、 h は0又は1であり、 i は0又は1である。) で表される2価の基も好ましい。

[0104] 上記一般式 (4 A) の $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$ としてはまた、下記式 (t 1) :



(式中、 X^6 はそれぞれ独立してH、F又は CF_3 であり、 e は0～3の整数であり、 f は0～3の整数であり、 g は0又は1であり、 h は0又は1であり、 i は0又は1であり、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、F又は CF_3 である) で表される2価の基も好ましく、式 (t 1) において、 Z^1 及び Z^2 は、一方がFで他方が CF_3 であることがより好ましい。

また、上記一般式 (4 A) において、 $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$ としては、下記式 (t 2) :

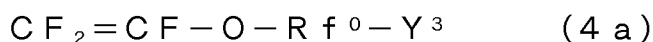


(式中、 X^7 はそれぞれ独立してH、F又は CF_3 であり、 e は0～3の整数であり、 g は0又は1であり、 h は0又は1であり、 i は0又は1であり、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、F又は CF_3 である) で表される2価の基も好ましく、式 (t 2) において、 Z^1 及び Z^2 は、一方がFで他方が CF_3 であることがより好ましい。

[0105] 一般式 (4 A) で表される化合物は、親水基 (Y^3) を除いて、C-F結合を有し、C-H結合を有していないことも好ましい。すなわち、一般式 (4 A) において、 X^i 、 X^j 、及び X^k の全てがFであり、 R^a は炭素数が1以上のパーフルオロアルキレン基であることが好ましく、上記パーフルオロアルキレン基は、鎖状及び分岐状のいずれでもよく、環状及び非環状のいずれでもよく、少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含んでもよい。上記パーフルオロアルキレン基の炭素数は、2～20であってよく、4～18であってよい。

[0106] 一般式 (4 A) で表される化合物は、部分フッ素化されたものであってもよい。すなわち、一般式 (4 A) で表される化合物は、親水基 (Y^3) を除いて、炭素原子に結合した少なくとも 1 つの水素原子を有し、炭素原子に結合した少なくとも 1 つのフッ素原子を有することも好ましい。

[0107] 一般式 (4 A) で表される化合物は、下記式 (4 a) で示される化合物であることも好ましい。



(式中、 Y^3 は親水基であり、 R^{f0} は、過フッ素化されており、鎖状又は分岐状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってもよく、硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される 1 つ以上のヘテロ原子を任意追加的に含有する過フッ素化二価連結基である。)

[0108] 一般式 (4 A) で表される化合物は、下記式 (4 b) で示される化合物であることも好ましい。



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

[0109] 一般式 (4 A) において、 Y^3 は $-OSO_3M$ であることが好ましい形態の一つである。 Y^3 が $-OSO_3M$ である場合、一般式 (4 A) で表される化合物としては、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 等が挙げられる。上記式中、M は上記と同じである。

[0110] 一般式 (4 A) において、 Y^3 は $-SO_3M$ であることも好ましい形態の一つ

である。Y³が-SO₃Mである場合、一般式(4A)で表される化合物としては、CF₂=CF(OCF₂CF₂SO₃M)、CF₂=CF(O(CF₂)₄SO₃M)、CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃)SO₃M)、CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃M)、CH₂=CH(CF₂CF₂SO₃M)、CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₃M)、CH₂=CH((CF₂)₄SO₃M)、CH₂=CH(CF₂CF₂SO₃M)、CH₂=CH((CF₂)₃SO₃M)等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

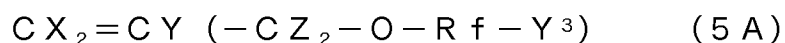
[0111] 一般式(4A)において、Y³は-COOMであることも好ましい形態の一つである。Y³が-COOMである場合、一般式(4A)で表される化合物としては、CF₂=CF(OCF₂CF₂COOM)、CF₂=CF(OCF₂CF₂CF₂COOM)、CF₂=CF(O(CF₂)₅COOM)、CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃)COOM)、CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃)O(CF₂)_nCOOM)(nは1より大きい)、CH₂=CH(CF₂CF₂COOM)、CH₂=CH((CF₂)₄COOM)、CH₂=CH(CF₂CF₂COOM)、CH₂=CH((CF₂)₃COOM)、CF₂=CF(OCF₂CF₂SO₂NR'CH₂COOM)、CF₂=CF(O(CF₂)₄SO₂NR'CH₂COOM)、CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃)SO₂NR'CH₂COOM)、CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂NR'CH₂COOM)、CH₂=CH(CF₂CF₂SO₂NR'CH₂COOM)、CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂NR'CH₂COOM)、CH₂=CH((CF₂)₄SO₂NR'CH₂COOM)、CH₂=CH(CF₂CF₂SO₂NR'CH₂COOM)、CH₂=CH((CF₂)₃SO₂NR'CH₂COOM)等が挙げられる。上記式中、R'はH又はC₁₋₄アルキル基であり、Mは上記と同じである。

[0112] 一般式(4A)において、Y³は-OPO₃Mまたは-OP(O)(OM)₂であることも好ましい形態の一つである。Y³が-OPO₃Mまたは-OP(O)(OM)₂である場合、一般式(4A)で表される化合物としては、CF₂

$=CF(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3CH_2OP(O)(OM)_2)$ 等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0113] 一般式(4A)において、 Y^3 は $-PO_3M$ または $-P(O)(OM)_2$ であることも好ましい形態の一つである。 Y^3 が $-PO_3M$ または $-P(O)(OM)_2$ である場合、一般式(4A)で表される化合物としては、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3P(O)(OM)_2)$ が挙げられ、式中、Mは上記と同じである。

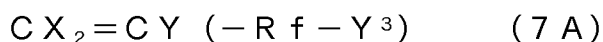
[0114] 上記一般式(4A)で表される化合物としては、下記一般式(5A)：



(式中、Xは、同一又は異なって、 $-H$ 又は $-F$ であり、Yは $-H$ 、 $-F$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Zは、同一又は異なって、 $-H$ 、 $-F$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。 Y^3 は、前記と同じ。)で表される単量体、下記一般式(6A)：



(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、R^fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。)で表される単量体、及び、下記一般式(7A)：



(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、R^fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。)で表される単量体、からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

なお、上記炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0115] 上記一般式(5A)において、Xは-H又は-Fである。Xは、両方が-Fであってもよいし、少なくとも1つが-Hであってもよい。例えば、片方が-Fで他方が-Hであってもよいし、両方が-Hであってもよい。

[0116] 上記一般式(5A)において、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。

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

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

上記Yとしては、-H、-F又は-CF₃が好ましく、-Fがより好ましい。

[0117] 上記一般式(5A)において、Zは、同一又は異なって、-H、-F、アル

キル基又はフルオロアルキル基である。

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

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

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

[0118] 上記一般式(5A)において、上記X、Y及びZの少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。例えば、Xが $-H$ であり、Y及びZが $-F$ であってよい。

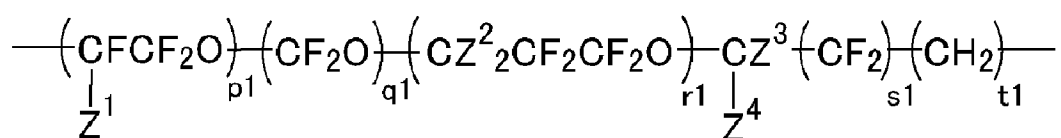
[0119] 上記一般式(5A)において、上記R_fは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

上記含フッ素アルキレン基の炭素数は2以上が好ましい。また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CH_2-$ 等が挙げられる。上記含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0120] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は3以上が好ましい。また、エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、60以下が好ましく、30以下がより好ましく、12以下が更に好ましい。

エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基としては、例えば、下記式：

[化6]



(式中、 Z^1 はFまたは CF_3 ； Z^2 及び Z^3 はそれぞれHまたはF； Z^4 はH、Fまたは CF_3 ； $p_1 + q_1 + r_1$ が1～10の整数； s_1 は0または1； t_1 は0～5の整数)で表される2価の基であることも好ましい。

上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、 $-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)-$ (式中、 n は1～10の整数)、 $-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)CH_2-$ (式中、 n は1～10の整数)、 $-CH_2CF_2CF_2O-CH_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2O-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2O-CF_2CH_2-$ 等が挙げられる。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0121] 上記一般式(5A)において、 Y^3 は、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 又は $-OSO_3M$ (M は、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)であることが好ましい。

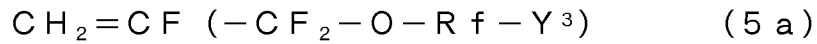
R^7 の有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^7 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、H又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましい。

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

上記Mとしては、 $-H$ 、金属原子又は $-NR^7_4$ が好ましく、 $-H$ 、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)又は $-NR^7_4$ がより好ましく、 $-H$ 、 $-Na$ 、 $-K$ 、 $-Li$ 又は $-NH_4$ が更に好ましく、 $-Na$ 、 $-K$ 又は $-NH_4$ が更により好ましく、 $-Na$ 又は $-NH_4$ が特に好ましく、 $-NH_4$ が最も好ましい。

上記 Y^3 としては、 $-COOM$ 又は $-SO_3M$ が好ましく、 $-COOM$ がより好ましい。

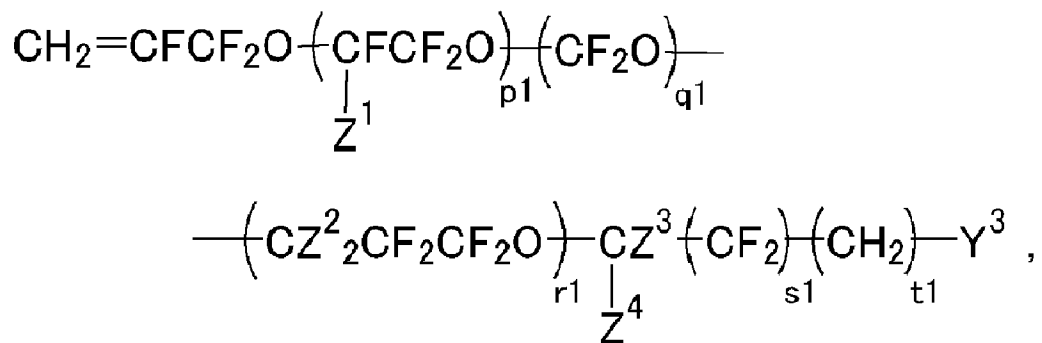
[0122] 一般式(5A)で表される単量体は、下記一般式(5a)で表される単量体(5a)であることが好ましい。



(式中、 R^f 及び Y^3 は前記と同じ。)

[0123] 一般式(5b)で表される単量体として具体的には、下記式

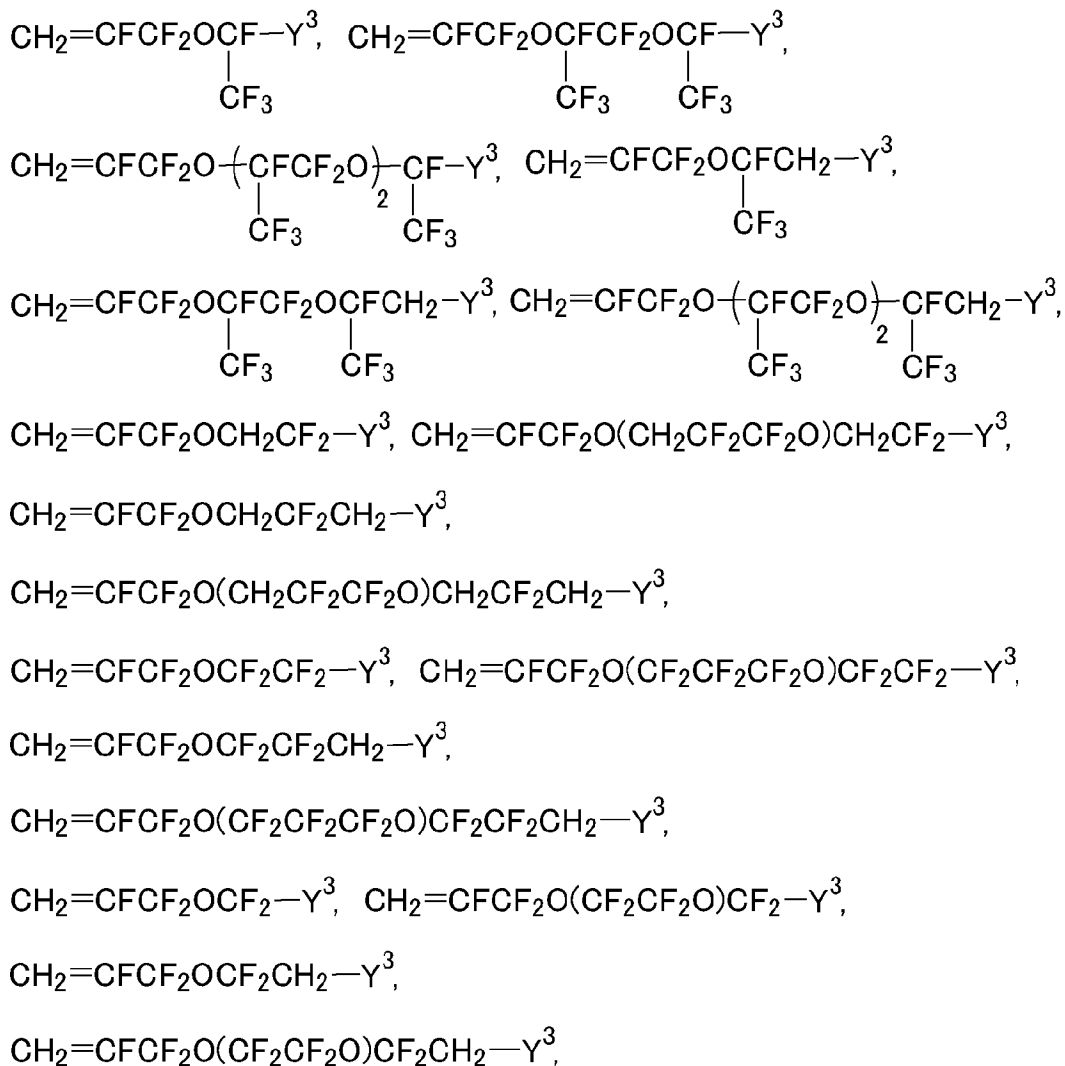
[0124] [化7]



[0125] (式中、 Z^1 はFまたは CF_3 ； Z^2 及び Z^3 はそれぞれHまたはF； Z^4 はH、Fまたは CF_3 ； $p1+q1+r1$ が0～10の整数； $s1$ は0または1； $t1$ は0～5の整数、 Y^3 は前記と同じ。ただし、 Z^3 及び Z^4 がともにHの場合、 $p1+q1+r1+s1$ が0でない)で表される単量体が挙げられる。より具体的には、

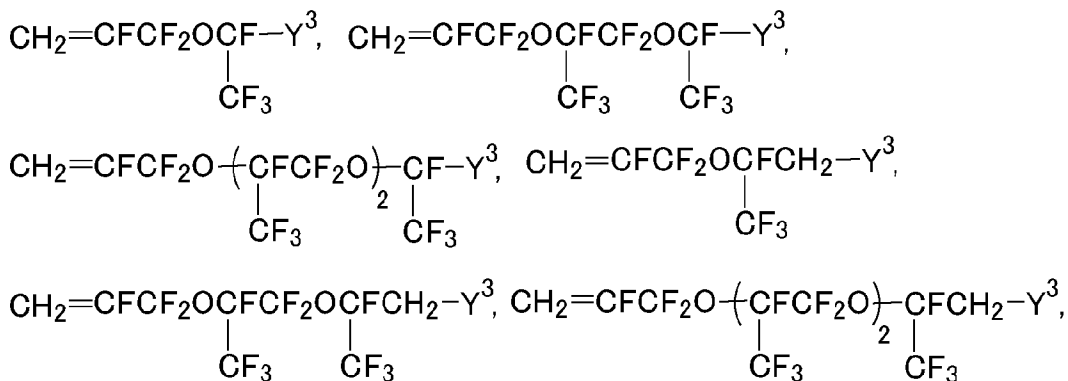
[0126]

[化8]



[0127] などが好ましく挙げられ、なかでも

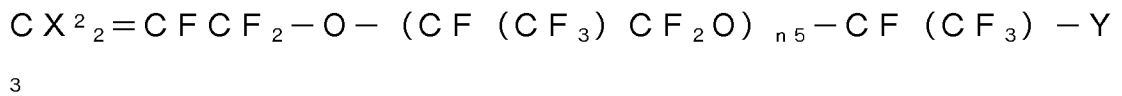
[0128] [化9]



[0129] であることが好ましい。

[0130] 上記一般式 (5 a) で表される単量体としては、式 (5 a) 中の Y^3 が $-COOM$ であることが好ましく、特に、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) COOM$ 、及び、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) CF_2 OCF (CF_3) COOM$ (式中、Mは上記定義と同じ。) からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) COOM$ がより好ましい。

[0131] 一般式 (5 A) で表される単量体は、下記一般式 (5 b) で表される単量体 (5 b) であることが好ましい。

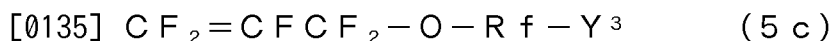


(式中、各 X^2 は、同一であり、F又はHを表す。 $n5$ は、0又は1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)

[0132] 上記式 (5 b) において、上記 $n5$ は、得られる水性分散液の安定性の点で0又は1～5の整数であることが好ましく、0、1又は2であることがより好ましく、0又は1であることが更に好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で $-COOM$ であることが好ましく、上記Mは、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0133] 上記式 (5 b) で表される単量体としては、例えば、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) COOM$ 、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) CF_2 OCF (CF_3) COOM$ (式中、Mは上記定義と同じ。) が挙げられる。

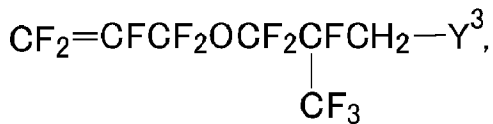
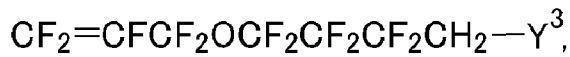
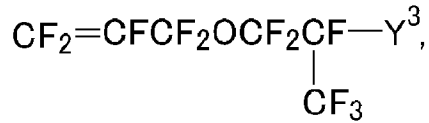
[0134] また、一般式 (5 A) で表される単量体としては、下記一般式 (5 c) で表される単量体等も挙げられる。



(式中、Rf及び Y^3 は上記と同じ)

[0136] より具体的には、

[化10]



等が挙げられる。

[0137] 上記一般式 (6 A) において、Xは—H又は—Fである。Xは、両方が—Fであってもよいし、少なくとも1つが—Hであってもよい。例えば、片方が—Fで他方が—Hであってもよいし、両方が—Hであってもよい。

[0138] 上記一般式 (6 A) において、Yは—H、—F、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。

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

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

上記Yとしては、—H、—F又は—CF₃が好ましく、—Fがより好ましい。

[0139] 上記一般式 (6 A) において、上記X及びYの少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。例えば、Xが—Hであり、Y及びZが—Fであってもよい。

[0140] 上記一般式 (6 A) において、上記R_fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

上記含フッ素アルキレン基の炭素数は2以上が好ましい。また、含フッ素ア

ルキレン基の炭素数は、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。上記含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0141] 上記一般式(6)において、 Y^3 は、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{OSO}_3\text{M}$ (Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)であることが好ましい。

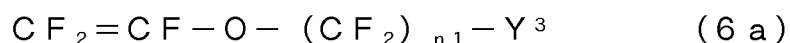
R^7 の有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^7 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、H又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましい。

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

上記Mとしては、 $-\text{H}$ 、金属原子又は $-\text{NR}^7_4$ が好ましく、 $-\text{H}$ 、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)又は $-\text{NR}^7_4$ がより好ましく、 $-\text{H}$ 、 $-\text{Na}$ 、 $-\text{K}$ 、 $-\text{Li}$ 又は $-\text{NH}_4$ が更に好ましく、 $-\text{Na}$ 、 $-\text{K}$ 又は $-\text{NH}_4$ が更により好ましく、 $-\text{Na}$ 又は $-\text{NH}_4$ が特に好ましく、 $-\text{NH}_4$ が最も好ましい。

上記 Y^3 としては、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}$ が好ましく、 $-\text{COOM}$ がより好ましい。

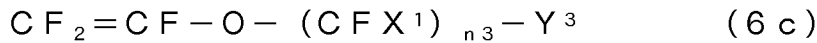
[0142] 上記一般式(6A)で表される単量体は、下記一般式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)及び(6e)で表される単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。



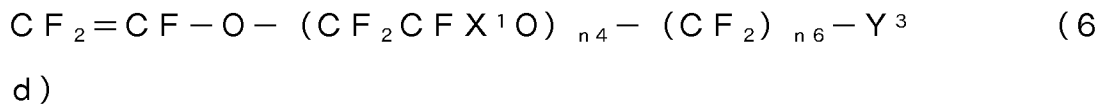
(式中、 n_1 は、1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



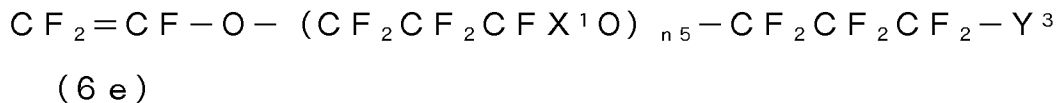
(式中、 n_2 は、1～5の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



(式中、 X^1 は、F又は CF_3 を表し、 n_3 は、1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



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



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

[0143] 上記式(6a)において、上記 n_1 は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、Mは、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0144] 上記式(6a)で表される単量体としては、例えば、 $CF_2=CF-O-CF_2COOM$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$ (式中、Mは上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0145] 上記式(6b)において、上記 n_2 は、得られる水性分散液の安定性の点で、3以下の整数であることが好ましく、 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、Mは、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0146] 上記式(6c)において、上記 n_3 は、水溶性の点で5以下の整数であるこ

とが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性が得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、上記 M は、分散安定性がよくなる点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

[0147] 上記式(6d)において、上記 X^1 は、水性分散液の安定性の点で、 $-CF_3$ であることが好ましく、上記 n_4 は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で $-COOM$ であることが好ましく、上記 M は、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

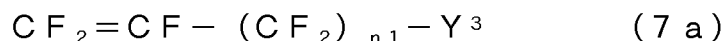
[0148] 上記式(6d)で表される単量体としては、例えば、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2OOM$ (式中、 M は、 H 、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

[0149] 一般式(6e)において、上記 n_5 は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性と組成物の優れた沈降安定性が得られる点で $-COOM$ であることが好ましく、上記 M は、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

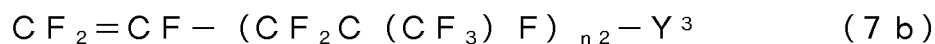
[0150] 一般式(6e)で表される単量体としては、例えば、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOM$ (式中、 M は、 H 、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

[0151] 上記一般式(7A)において、 R^f は、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。一般式(7A)において、 X 及び Y の少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。

[0152] 上記一般式(7A)で表される単量体は、下記一般式(7a)：



(式中、 n_1 は、1~10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)で表される単量体、及び、下記一般式(7b)：



(式中、 n_2 は、1~5の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)で表され

る単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

上記 Y^3 は、 $-SO_3M$ 又は $-COOM$ が好ましく、 M は、 H 、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであることが好ましい。上記 R^7 は、 H 又は有機基を表す。

[0153] 上記式(7a)において、上記 n_1 は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、 M は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

上記式(7a)で表されるパーフルオロビニルアルキル化合物としては、例えば、 $CF_2=CF CF_2 COOM$ (式中、 M は上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0154] 上記式(7b)において、上記 n_2 は、得られる水性分散液の安定性の点で、3以下の整数であることが好ましく、 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-COOM$ であることが好ましく、 M は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

[0155] 上記変性モノマーは、変性モノマー(A)を含むことが好ましく、一般式(5a)、一般式(5c)、一般式(6a)、一般式(6b)、一般式(6c)、及び、一般式(6d)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、一般式(5a)または一般式(5c)で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0156] 上記変性モノマーが上記変性モノマー(A)を含む場合、変性モノマー(A)に基づく重合単位の含有量は、変性PTFEの全重合単位に対して、0.00001~1.0質量%の範囲であることが好ましい。下限としては、0.0001質量%が好ましく、0.001質量%がより好ましく、0.005質量%が更に好ましい。上限としては、好ましい順に、0.90質量%、

0.50質量%、0.40質量%、0.30質量%、0.20質量%、0.15質量%、0.10質量%、0.08質量%、0.05質量%、0.01質量%である。

[0157] 上記PTFEは、平均一次粒子径が150nm以上であることが好ましく、180nm以上であることがより好ましい。PTFEの平均一次粒子径が大きいほど、その粉末を用いてペースト押出成形をする際に、ペースト押出圧力の上昇を抑えられ、造膜性にも優れる。上限は特に限定されないが500nmであってよい。重合工程における生産性の観点からは、上限は350nmであることが好ましい。

上記平均一次粒子径は、PTFE水性分散液を水で固形分濃度が0.15質量%になるまで希釈し、得られた希釈ラテックスの単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真により定方向径を測定して決定した数基準長さ平均一次粒子径とを測定して、検量線を作成し、この検量線を用いて、各試料の550nmの投射光の実測透過率から決定する。

また、上記平均一次粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。上記平均一次粒子径は、固形分濃度約1.0質量%に調整した水性分散液を作成し、動的光散乱法を使用して、25℃、溶媒（水）の屈折率は1.3328、溶媒（水）の粘度は0.8878mPa・s、積算70回にて測定できる。動的光散乱法としては、例えばELS Z-1000S（大塚電子社製）が使用できる。

[0158] 本明細書において、PTFEを構成する各重合単位の含有量は、NMR、FT-IR、元素分析、蛍光X線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

また、PTFEを構成する各重合単位の含有量は、重合に用いた単量体の添加量から計算により求めることもできる。

[0159] 上記PTFEは、ピーク温度が333～347℃の範囲に存在することが好ましい。より好ましくは、335℃以上であり、また、345℃以下である。

上記ピーク温度は、300℃以上の温度に加熱した履歴がないPTFEについて示差走査熱量計〔DSC〕を用いて10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。また、ピーク温度は、TG/DTA（示差熱重量同時測定装置）を用いて、300℃以上の温度に加熱した履歴のないPTFEを10℃/分の条件で昇温させることにより得られる示差熱（DTA）曲線に現れる極大値に対応する温度として、特定できる。

[0160] 上記PTFEは、一次吸熱ピーク温度以上の温度で加熱された履歴のないPTFEであることが好ましい。

上記PTFEは、未焼成のPTFEであってもよいし、半焼成されたPTFEであってもよい。簡便なプロセス、または厚みや孔径の制御のし易さという観点からは、未焼成のPTFEが好ましい。例えば、本開示の組成物から延伸体を製造する場合、延伸体の強度を高める、または孔径を小さくする観点から、半焼成されたPTFEが好ましい。

未焼成のPTFEとしては、例えば、重合上がりのPTFEが挙げられる。上記未焼成のPTFEとは、二次吸熱ピーク温度以上の温度に加熱した履歴のないPTFEであり、半焼成のPTFEとは、一次吸熱ピーク温度以上の温度で加熱された履歴のないPTFEであって、一次吸熱ピーク温度以下、かつ二次吸熱ピーク温度以上の温度で加熱されたPTFEである。

上記一次吸熱ピーク温度は、未焼成のPTFEを示差走査熱量計で測定した場合に、結晶融解曲線上に現れる吸熱カーブの最大ピーク温度を意味する。

上記二次吸熱ピーク温度は、一次吸熱ピーク温度以上の温度（例えば、360℃）に加熱したPTFEを示差走査熱量計で測定した場合に、結晶融解曲線上に現れる吸熱カーブの最大ピーク温度を意味する。

本明細書において、上記吸熱カーブは、示差走査熱量計を用いて、昇温速度10℃/分の条件で昇温させて得られたものである。

[0161] 上記PTFEは、コアシェル構造を有していてもよい。コアシェル構造を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば、粒子中に高分子量のポ

リテトラフルオロエチレンのコアと、より低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは変性のポリテトラフルオロエチレンのシェルとを含むポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

このようなポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば、特表2005-527652号公報に記載されるポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

- [0162] 本開示の組成物は、特定の炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンと上記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーとの乳化重合を水性媒体中で行って処理前組成物を得る工程、上記工程において、特定の炭化水素系界面活性剤を連続的に添加する工程、及び、処理前組成物から下記一般式(1)又は(2)で示される化合物を除去又は低減する工程を含む製造方法により得られる。本開示の組成物は、上記製造方法により得られることが好ましい。
- 一般式(1) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_m - \text{COO})_p \text{M}^1$ (式中、 m は3~19、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なっていてもよく、H又は炭素数1~10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)
- 一般式(2) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_n - \text{SO}_3)_q \text{M}^2$ (式中、 n は4~20である。 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なっていてもよく、H又は炭素数1~10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 q は1又は2である。)
- 上記金属原子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属(1族)又はアルカリ土類金属(2族)が挙げられ、具体的には、Na、K、Li等が例示される。
- 上記 R^5 としては、4つの R^5 は、同一でも異なっていてもよい。 R^5 としては、H又は炭素数1~10の有機基が好ましく、H又は炭素数1~4の有機基

がより好ましい。また、好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、さらに好ましくは炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。以下で記載する全ての R⁵ に上記規定は適用できる。

一般式 (1) において、m は 5 ～ 11 であってもよい。

一般式 (2) において、n は 6 ～ 12 であってもよい。

[0163] 特定の炭化水素系界面活性剤に限らず、炭化水素系界面活性剤の存在下に、TFE のみの乳化重合、又は、TFE および TFE と共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られる組成物には、通常、PTFE に加えて、一般式 (1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6) 又は (6') で示される化合物が含まれる場合がある。

本開示の組成物は、このような乳化重合により得られたものであっても、一般式 (1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6) および (6') で示される化合物の含有量が極めて少量であるか、これらの化合物を実質的に含まない。

[0164] 特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤を連続的に添加するとは、例えば、特定の炭化水素系界面活性剤を一括ではなく、経時的に、かつ、間断なく又は分割して、添加することである。

[0165] 特定の炭化水素系界面活性剤は、例えば、カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を 1 つ以上有する炭化水素系界面活性剤、又は、カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を 1 つ以上有する炭化水素系界面活性剤にラジカル処理または酸化処理を行った炭化水素系界面活性剤である。

[0166] また、特定の炭化水素系界面活性剤としては、一般式：R-L-M（式中、R が、置換基を有してもよい炭素数 1 以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数 3 以上の環状のアルキル基であり、炭素数が 3 以上の場合は 1 価又は 2 価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。L が、-ArSO₃⁻、-SO₃⁻、-SO₄⁻、-PO₃

-又は -COO- であり、Mが、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なっているとしてもよく、H又は有機基)、置換基を有しているともよいイミダゾリウム、置換基を有しているともよいピリジニウム、又は、置換基を有しているともよいホスホニウムである。)で示される炭化水素系界面活性剤、又は、当該炭化水素系界面活性剤にラジカル処理または酸化処理を行った炭化水素系界面活性剤を挙げることができる。

[0167] 一般式： R-L-M で示される炭化水素系界面活性剤については、後述する。一般式： R-L-M で示される炭化水素系界面活性剤として、好ましくはラウリル硫酸（ドデシル硫酸）またはラウリル硫酸塩である。

[0168] 上記ラジカル処理とは、カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を1つ以上有する炭化水素系界面活性剤にラジカルを発生させる処理であればよく、例えば、反応器に、脱イオン水、炭化水素系界面活性剤を加え、反応器を密閉し、系内を窒素で置換し、反応器を昇温・昇圧した後、重合開始剤を仕込み、一定時間攪拌した後、反応器を大気圧になるまで脱圧を行い、冷却を行う処理である。上記酸化処理とは、カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を1つ以上有する炭化水素系界面活性剤に酸化剤を添加させる処理である。酸化剤としては、例えば、酸素、オゾン、過酸化水素水、酸化マンガン（IV）、過マンガン酸カリウム、二クロム酸カリウム、硝酸、二酸化硫黄などが挙げられる。ラジカル処理または酸化処理を促進するために、ラジカル処理または酸化処理をpHが調整された水溶液中で行ってもよい。ラジカル処理または酸化処理を行うための水溶液のpHは7未満であることが好ましく、たとえば、硫酸、硝酸、塩酸などを用いて、水溶液のpHを調整できる。

[0169] 本開示はまた、特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンと上記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーとの乳化重合を水性媒体中で行って処理前組成物を得る工程、上記工程において、特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤を連続的に添加する

工程、及び、処理前組成物から一般式（１）又は（２）で示される化合物を除去又は低減する工程を含む製造方法により得られた組成物を提供する。

[0170] 上記特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤を連続的に添加する工程において、水性媒体中に形成される P T F E の濃度が 0. 6 0 質量%未満であるときに、特定の炭化水素系界面活性剤を水性媒体中に添加し始めることが好ましい。

上記特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤は、上記濃度が 0. 5 0 質量%以下であるときに添加し始めることがより好ましく、0. 3 6 質量%以下であるときに添加し始めることが更に好ましく、0. 3 0 質量%以下であるときに添加し始めることが更に好ましく、0. 2 0 質量%以下であるときに添加し始めることが殊更に好ましく、0. 1 0 質量%以下であるときに添加し始めることが特に好ましく、重合開始とともに、添加し始めることが最も好ましい。上記濃度は、水性媒体及び P T F E の合計に対する濃度である。

[0171] 上記の特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤を連続的に添加する工程において、上記特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤の添加量は、水性媒体 1 0 0 質量%に対して 0. 0 1 ~ 1 0 質量%であることが好ましい。より好ましい下限は 0. 0 5 質量%であり、更に好ましい下限は 0. 1 質量%であり、より好ましい上限は 5 質量%であり、更に好ましい上限は 2 質量%であり、特に好ましい上限は 1 質量%である。

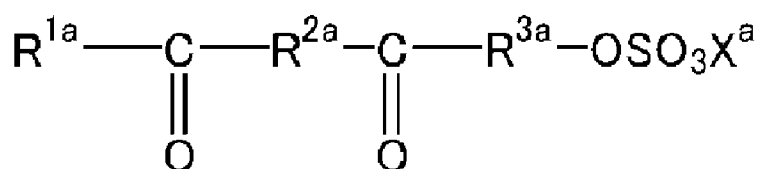
[0172] 上記の特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンと上記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーとの乳化重合を水性媒体中で行って処理前組成物を得る工程において、上記特定の炭化水素系界面活性剤などの炭化水素系界面活性剤の量は、多いことが好ましく、水性媒体 1 0 0 質量%に対して 0. 0 0 0 1 ~ 1 0 質量%であることが好ましい。より好ましい下限は 0. 0 0 1 質量%であり、更に好ましい下限は 0. 0 0 5 質量%であり、特に好ましい下限は 0. 0 1 質量%であり、より好まし

い上限は5質量%であり、更に好ましい上限は2質量%であり、特に好ましい上限は1質量%である。0.0001質量%未満であると、分散力が不十分となるおそれがあり、10質量%を超えると、量に見合った効果が得られず、却って重合速度の低下や反応停止が起こるおそれがある。上記特定の炭化水素系界面活性剤の量は、使用するモノマーの種類、目的とするPTFEの分子量等によって適宜決定される。

[0173] 上記特定の炭化水素系界面活性剤としては、式： $R-X$ （式中、 R は、カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を1つ以上有する炭素数1～2000のフッ素非含有有機基であり、 X は、 $-OSO_3X^1$ 、 $-COOX^1$ 又は $-SO_3X^1$ （ X^1 は、 H 、金属原子、 NR^{14} 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^1 は H 又は有機基であり、同一でも異なってもよい。））で示される界面活性剤が好ましい。 R は、炭素数が500以下であることが好ましく、100以下であることがより好ましく、50以下であることが更に好ましく、30以下であることが更に好ましい。 X としては、 $-OSO_3X^1$ 又は $-SO_3X^1$ が好ましい。すなわち、特定の炭化水素系界面活性剤としては、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸およびアルキル硫酸塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0174] 上記特定の炭化水素系界面活性剤としては、下記式（a）：

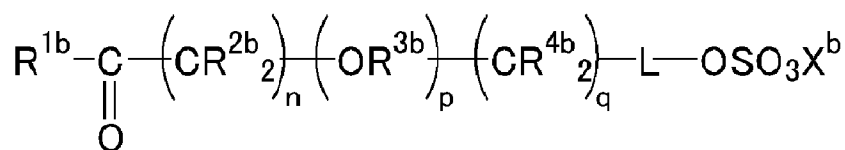
[化11]



（式中、 R^{1a} は、炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素原子に結合した水素原子がヒドロキシ基又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよく、炭素数が2以上の場合はカルボニル基を含んでもよく、炭素数が3以上

の場合は1価又は2価の複素環を含んでも環を形成していてもよい。 R^{2a} 及び R^{3a} は、独立に、単結合又は2価の連結基である。 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、炭素数が合計で6以上である。 X^a は、H、金属原子、 NR^{4a}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{4a} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)で示される界面活性剤(a)、下記式(b)：

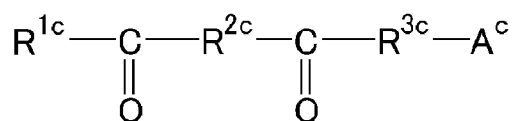
[化12]



(式中、 R^{1b} は、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでも環を形成していてもよい。 R^{2b} 及び R^{4b} は、独立に、H又は置換基である。 R^{3b} は、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキレン基である。 n は、1以上の整数である。 p 及び q は、独立に、0以上の整数である。 X^b は、H、金属原子、 NR^{5b}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{5b} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。 R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。 L は、単結合、 $-CO_2-B-*$ 、 $-OCO-B-*$ 、 $-CONR^{6b}-B-*$ 、 $-NR^{6b}CO-B-*$ 、又は、 $-CO-$ (但し、 $-CO_2-B-$ 、 $-OCO-B-$ 、 $-CONR^{6b}-B-$ 、 $-NR^{6b}CO-B-$ に含まれるカルボニル基を除く。)であり、 B は単結合もしくは置換基を有してもよい炭素数1から10のアルキレン基であり、 R^{6b} は、H又は置換基を有していてもよい、炭素数1～4のアルキル基である。 $*$ は、式中の $-OSO_3X^b$ に結合する側を

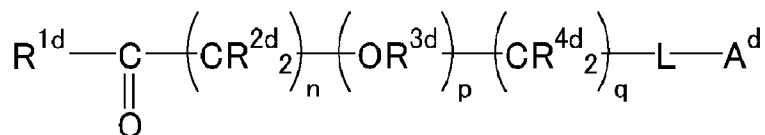
指す。)で示される界面活性剤 (b)、下記式 (c) :

[化13]



(式中、 R^{1c} は、炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素原子に結合した水素原子がヒドロキシ基又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよく、炭素数が2以上の場合はカルボニル基を含んでもよく、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでも環を形成していてもよい。 R^{2c} 及び R^{3c} は、独立に、単結合又は2価の連結基である。 R^{1c} 、 R^{2c} 及び R^{3c} は、炭素数が合計で5以上である。 A^c は、 $-\text{COOX}^c$ 又は $-\text{SO}_3\text{X}^c$ (X^c は、H、金属原子、 NR^{4c}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{4c} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。)である。 R^{1c} 、 R^{2c} 及び R^{3c} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成していてもよい。)で示される界面活性剤 (c)、及び、下記式 (d) :

[化14]



(式中、 R^{1d} は、置換基を有していてもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでも環を形成していてもよい。 R^{2d} 及び R^{4d} は、独立に、H又は置換基である。 R^{3d} は、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキレン基である。 n は、1以上の整数である。 p 及び q は、独立に、0以上の整数である。 A^d は、 $-\text{SO}_3\text{X}^d$ 又は $-\text{COOX}^d$ (X^d は、H、金属原子、 NR^{5d}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換

基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{5d} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。)である。 R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 及び R^{4d} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。 L は、単結合、 $-CO_2-B-*$ 、 $-OCO-B-*$ 、 $-CONR^{6d}-B-*$ 、 $-NR^{6d}CO-B-*$ 、又は、 $-CO-$ (但し、 $-CO_2-B-$ 、 $-OCO-B-$ 、 $-CONR^{6d}-B-$ 、 $-NR^{6d}CO-B-$ に含まれるカルボニル基を除く。)であり、 B は単結合もしくは置換基を有してもよい炭素数1から10のアルキレン基であり、 R^{6d} は、H又は置換基を有していてもよい、炭素数1～4のアルキル基である。 $*$ は、式中の A^d に結合する側を指す。)で示される界面活性剤(d)からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0175] 界面活性剤(a)について説明する。

[0176] 式(a)中、 R^{1a} は、炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3以上の環状のアルキル基である。

上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合、2つの炭素原子間にカルボニル基($-C(=O)-$)を含んでもよい。また、上記アルキル基は、炭素数が2以上の場合、上記アルキル基の末端に上記カルボニル基を含むこともできる。すなわち、 $CH_3-C(=O)-$ で示されるアセチル基等のアシル基も、上記アルキル基に含まれる。

また、上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合1価又は2価の複素環を含むこともできるし、環を形成することもできる。上記複素環としては、不飽和複素環が好ましく、含酸素不飽和複素環がより好ましく、例えば、フラン環等が挙げられる。 R^{1a} において、2価の複素環が2つの炭素原子間に挿入されていてもよいし、2価の複素環が末端に位置して $-C(=O)-$ と結合してもよいし、1価の複素環が上記アルキル基の末端に位置してもよい。

[0177] なお、本明細書において、上記アルキル基の「炭素数」には、カルボニル基を構成する炭素原子の数及び上記複素環を構成する炭素原子の数も含めるものとする。例えば、 $CH_3-C(=O)-CH_2-$ で示される基は炭素数が3であり、 $CH_3-C(=O)-C_2H_4-C(=O)-C_2H_4-$ で示される基は

炭素数が7であり、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ で示される基は炭素数が2である。

[0178] 上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) 又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{101a}$ (式中、 R^{101a} はアルキル基) で示される基が挙げられる。

上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0179] 式中、 R^{2a} 及び R^{3a} は、独立に、単結合又は2価の連結基である。

R^{2a} 及び R^{3a} は、独立に、単結合又は炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又は炭素数3以上の環状のアルキレン基であることが好ましい。

R^{2a} 及び R^{3a} を構成する上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

[0180] 上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) 又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{102a}$ (式中、 R^{102a} はアルキル基) で示される基が挙げられる。

上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレ

ン基であることが好ましい。

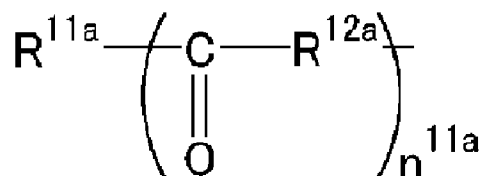
[0181] R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、炭素数が合計で6以上である。合計の炭素数としては、8以上が好ましく、9以上がより好ましく、10以上が更に好ましく、20以下が好ましく、18以下がより好ましく、15以下が更に好ましい。 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

[0182] 式(a)中、 X^a は、H、金属原子、 NR^{4a}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{4a} はH又は有機基である。4つの R^{4a} は、同一でも異なってもよい。 R^{4a} としては、H又は炭素数1～10の有機基が好ましく、H又は炭素数1～4の有機基がより好ましい。上記金属原子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。 X^a としては、H、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)又は NR^{4a}_4 が好ましく、水に溶解しやすいことから、H、Na、K、Li又は NH_4 がより好ましく、水に更に溶解しやすいことから、Na、K又は NH_4 が更に好ましく、Na又は NH_4 が特に好ましく、除去が容易であることから、 NH_4 が最も好ましい。 X^a が NH_4 であると、上記界面活性剤の水性媒体への溶解性が優れるとともに、PTFE中又は最終製品中に金属成分が残留しにくい。

[0183] R^{1a} としては、カルボニル基を含まない炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、カルボニル基を含まない炭素数3～8の環状のアルキル基、1～10個のカルボニル基を含む炭素数2～45の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、カルボニル基を含む炭素数3～45の環状のアルキル基、又は、炭素数が3～45の1価又は2価の複素環を含むアルキル基が好ましい。

[0184] また、 R^{1a} としては、下記式：

[化15]



(式中、 n^{11a} は0～10の整数であり、 R^{11a} は炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～5の環状のアルキル基であり、 R^{12a} は炭素数0～3のアルキレン基である。 n^{11a} が2～10の整数である場合、 R^{12a} は各々同じであっても異なってもよい。)で示される基がより好ましい。

[0185] n^{11a} としては、0～5の整数が好ましく、0～3の整数がより好ましく、1～3の整数が更に好ましい。

[0186] R^{11a} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

R^{11a} としての上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基(—OH)又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{103a}$ (式中、 R^{103a} はアルキル基)で示される基が挙げられる。

R^{11a} としての上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0187] R^{12a} は炭素数0～3のアルキレン基である。上記炭素数は1～3が好ましい。

R^{12a} としての上記アルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状であってよい。

R^{12a} としての上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。 R^{12a} としては、エチレン基($-C_2H_4-$)又はプロピレン基($-C_3H_6-$)

ー) がより好ましい。

R^{12a} としての上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基 ($-OH$) 又はエステル結合を含む 1 価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む 1 価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{104a}$ (式中、 R^{104a} はアルキル基) で示される基が挙げられる。

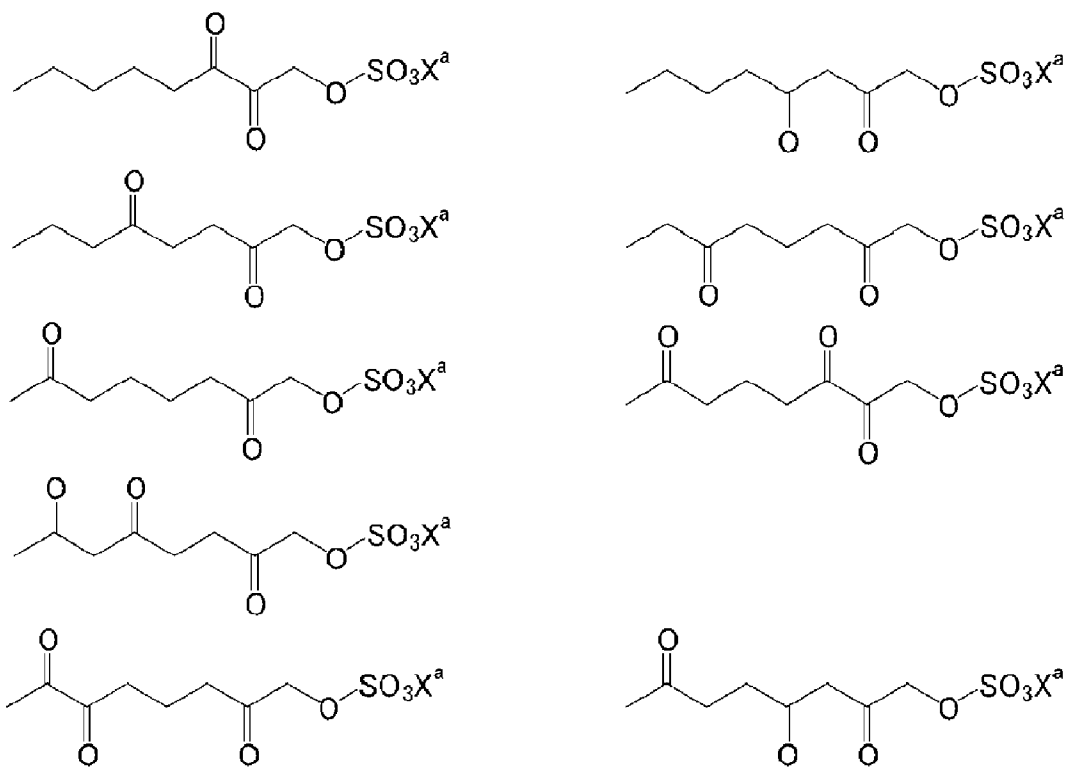
R^{12a} としての上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の 75% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレン基であることが好ましい。

[0188] R^{2a} 及び R^{3a} としては、独立に、カルボニル基を含まない炭素数 1 以上のアルキレン基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数 1～3 のアルキレン基がより好ましく、エチレン基 ($-C_2H_4-$) 又はプロピレン基 ($-C_3H_6-$) が更に好ましい。

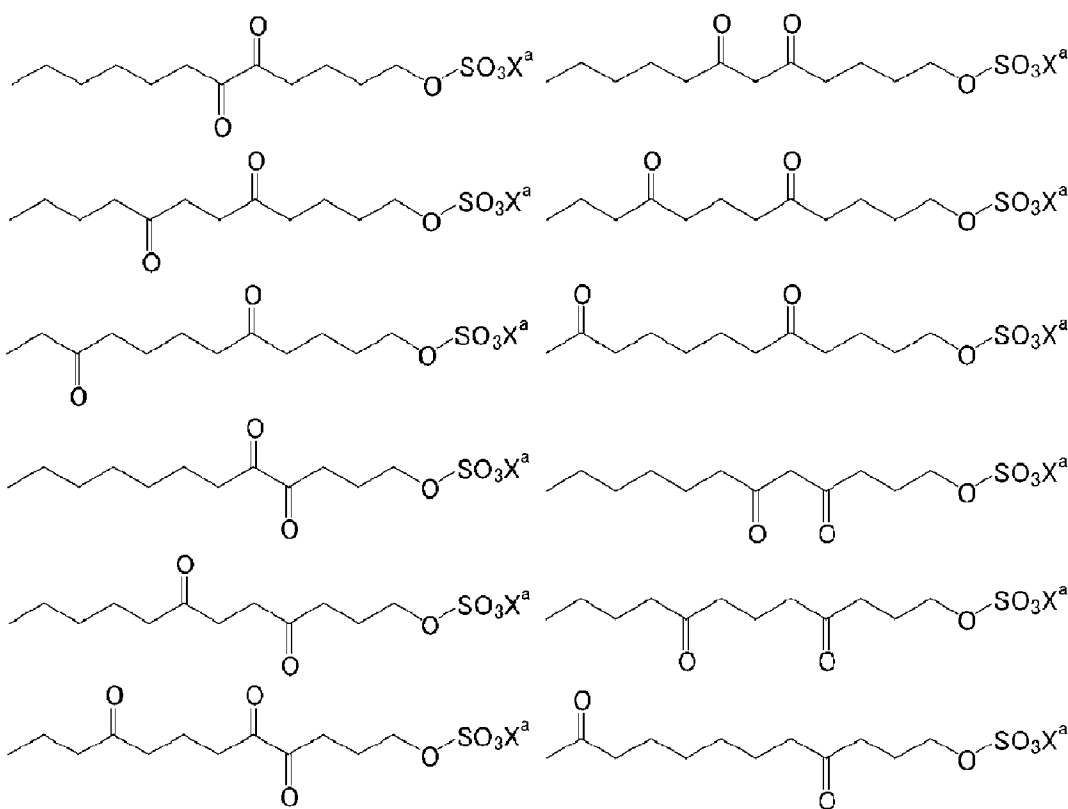
[0189] 界面活性剤 (a) としては、次の界面活性剤が例示できる。各式中、 X^a は上述のとおりである。

[0190]

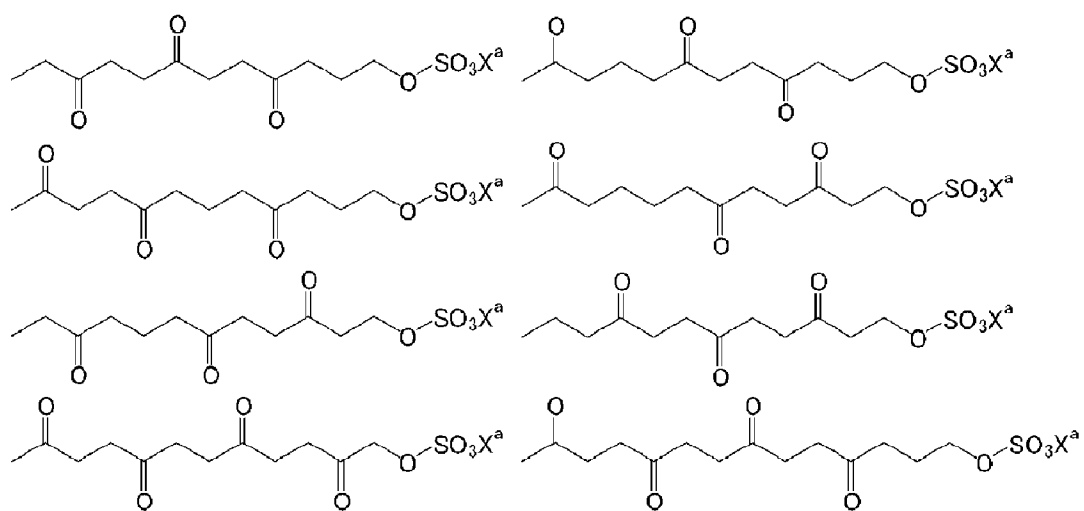
[化16]



[0191] [化17]

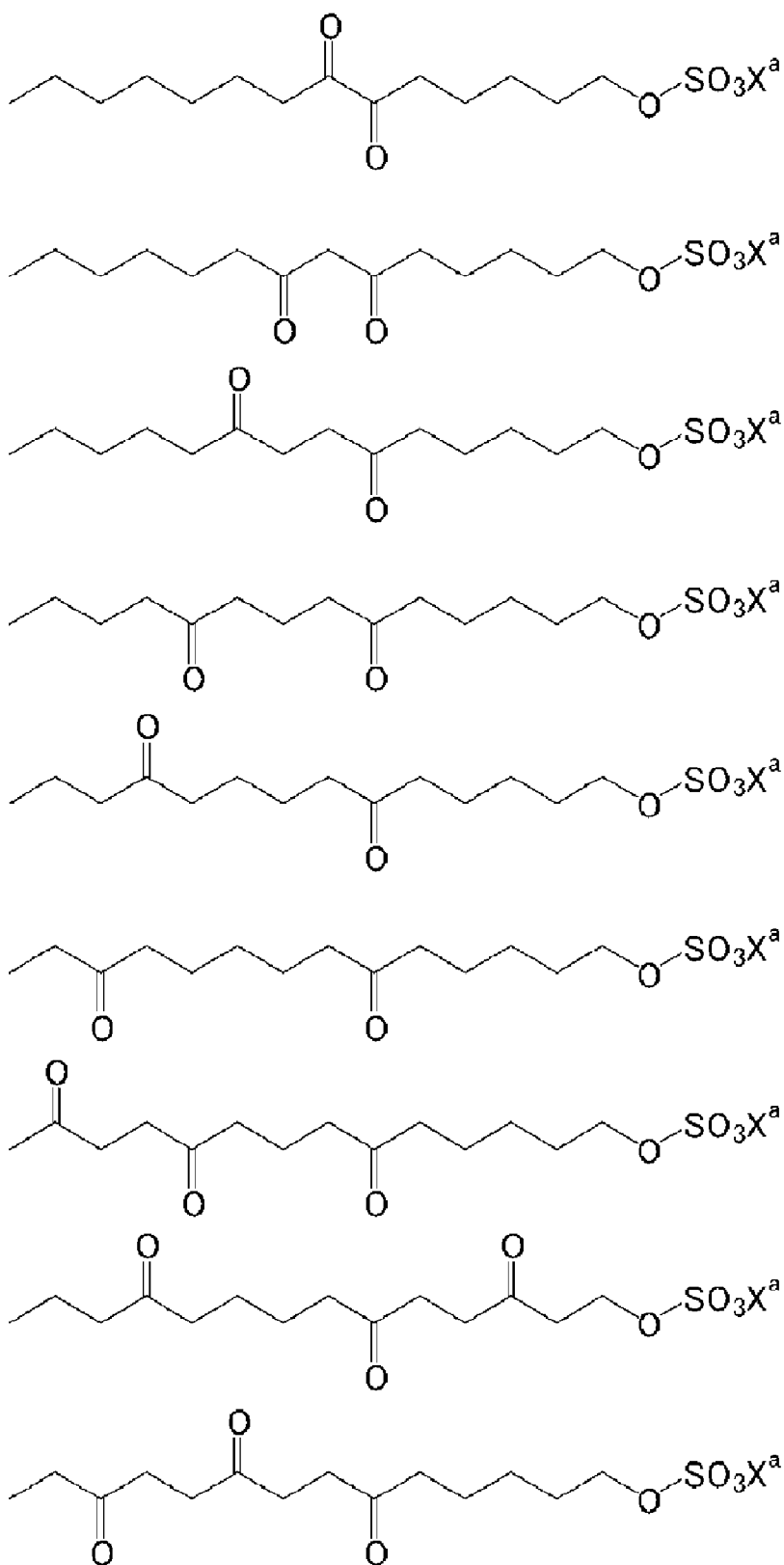


[0192] [化18]



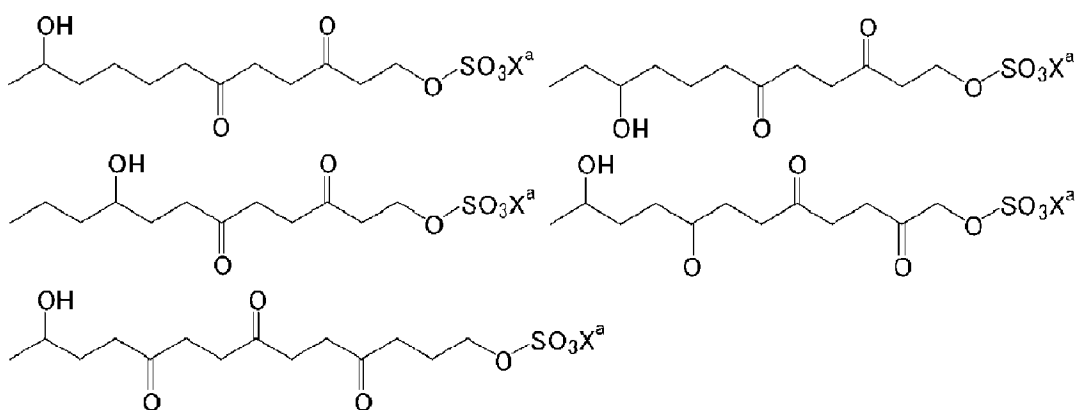
[0193]

[化19]

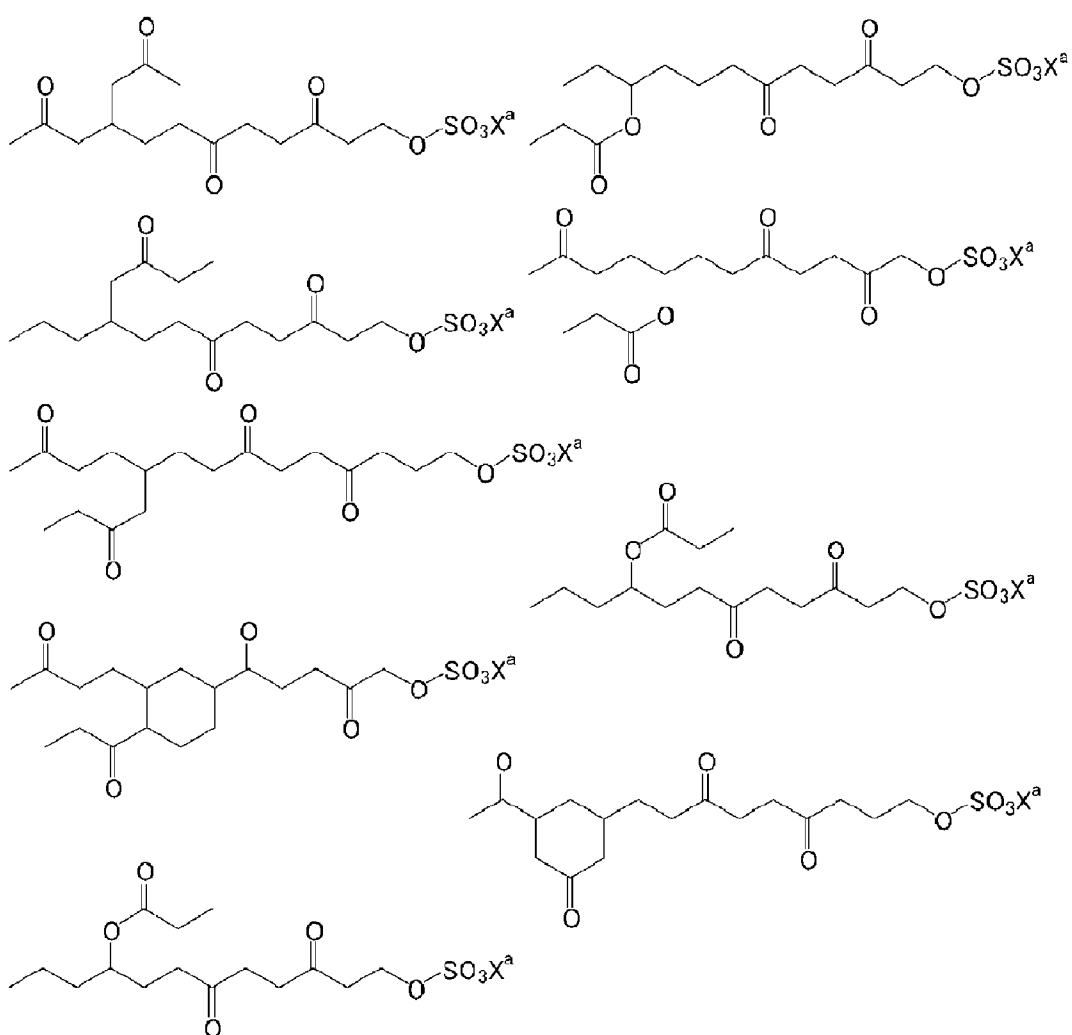


[0194]

[化20]

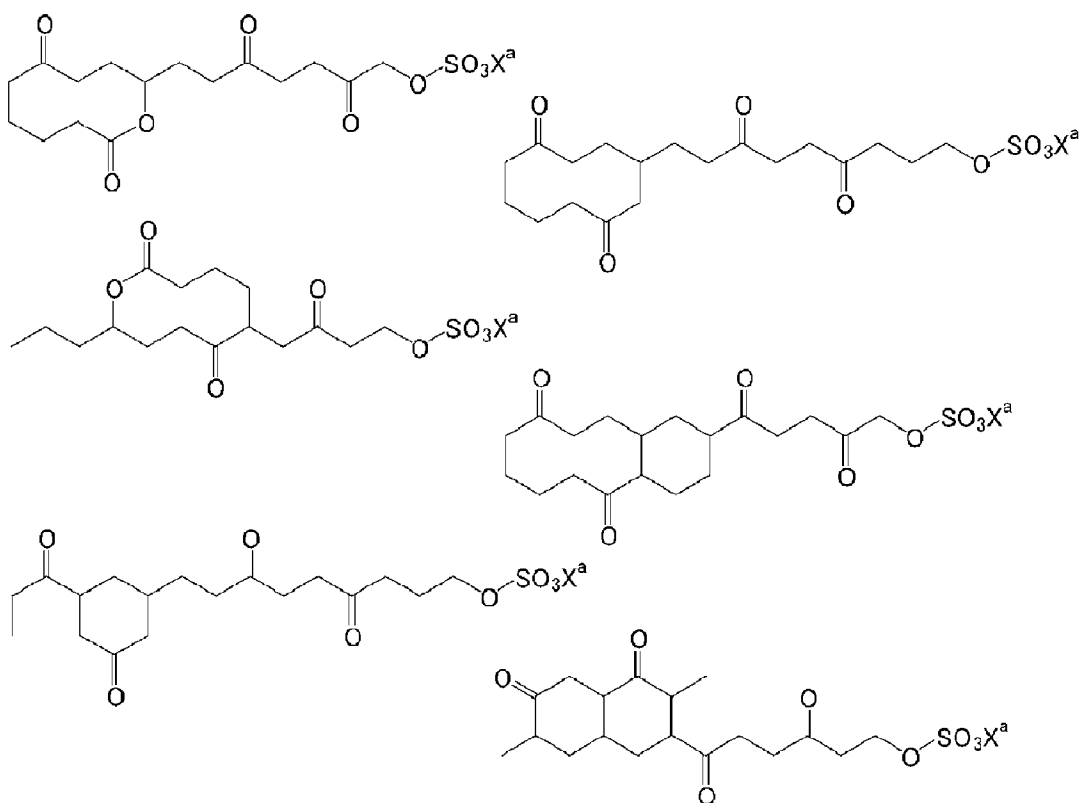


[0195] [化21]

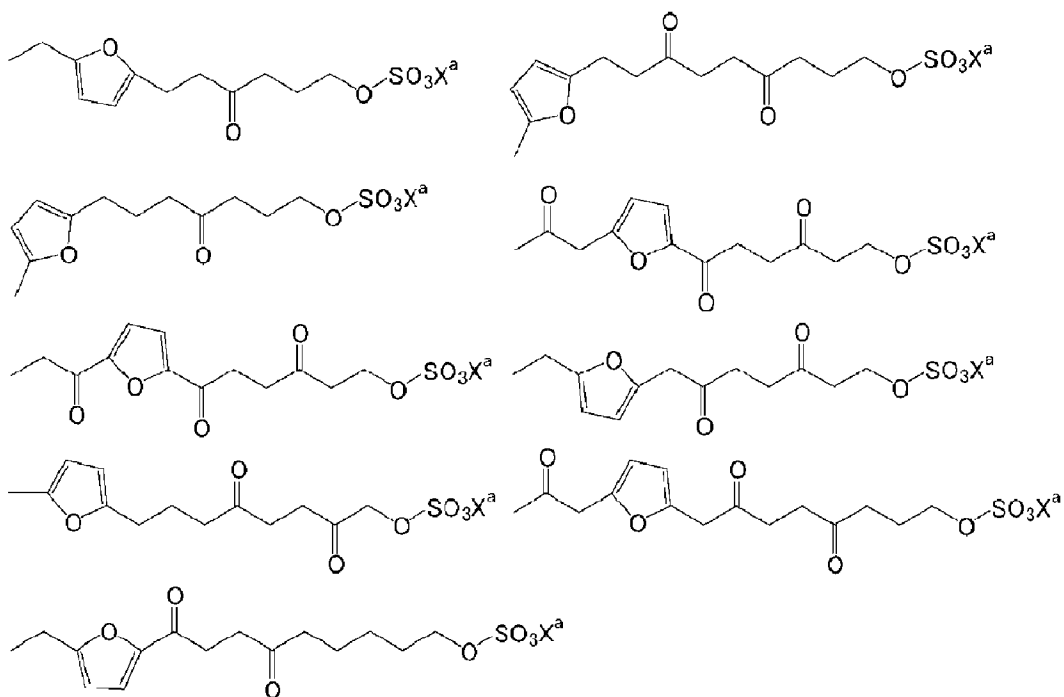


[0196]

[化22]



[0197] [化23]



[0198] 界面活性剤（a）は、公知の方法により製造することができる。

[0199] 次に界面活性剤（b）について説明する。

[0200] 式（b）中、 R^{1b} は、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基である。

上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含むこともできるし、環を形成することもできる。上記複素環としては、不飽和複素環が好ましく、含酸素不飽和複素環がより好ましく、例えば、フラン環等が挙げられる。 R^{1b} において、2価の複素環が2つの炭素原子間に挿入されていてもよいし、2価の複素環が末端に位置して $-C(=O)-$ と結合してもよいし、1価の複素環が上記アルキル基の末端に位置してもよい。

[0201] なお、本明細書において、上記アルキル基の「炭素数」には、上記複素環を構成する炭素原子の数も含めるものとする。

[0202] R^{1b} としての上記アルキル基が有してもよい上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～10の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0203] R^{1b} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0204] R^{1b} としては、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3～10の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数1～10の直鎖状又は

分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、置換基を有さない炭素数 1 ～ 3 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更により好ましく、メチル基 ($-CH_3$) 又はエチル基 ($-C_2H_5$) が特に好ましく、メチル基 ($-CH_3$) が最も好ましい。

[0205] 式 (b) 中、 R^{2b} 及び R^{4b} は、独立に、H 又は置換基である。複数個の R^{2b} 及び R^{4b} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0206] R^{2b} 及び R^{4b} としての上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数 3 ～ 10 の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0207] R^{2b} 及び R^{4b} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の 75% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0208] R^{2b} 及び R^{4b} としての上記アルキル基としては、カルボニル基を含まない炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数 3 ～ 10 の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数 1 ～ 3 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、メチル基 ($-CH_3$) 又はエチル基 ($-C_2H_5$) が特に好ましい。

[0209] R^{2b} 及び R^{4b} としては、独立に、H 又はカルボニル基を含まない炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、H 又は置換基を有さない炭素数 1 ～ 3 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、H、メチル基 ($-CH_3$) 又はエチル基 ($-C_2H_5$) が更により好ましく、H が特に好ましい。

[0210] 式 (b) 中、 R^{3b} は、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基

である。R^{3b}は、複数個存在する場合、同一でも異なってもよい。

[0211] 上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキレン基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0212] 上記アルキレン基としては、置換基を有してもよい炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又は置換基を有してもよい炭素数3~10の環状のアルキレン基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又はカルボニル基を含まない炭素数3~10の環状のアルキレン基が好ましく、置換基を有さない炭素数1~10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基(—CH₂—)、エチレン基(—C₂H₄—)、イソプロピレン基(—CH(CH₃)CH₂—)又はプロピレン基(—C₃H₆—)が更に好ましい。

[0213] R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}及びR^{4b}は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよいが、環を形成していないことが好ましい。

[0214] 式(b)中、nは、1以上の整数である。nとしては、1~40の整数が好ましく、1~30の整数がより好ましく、5~25の整数が更に好ましく、5~9、11~25の整数が特に好ましい。

[0215] 式(b)中、p及びqは、独立に、0以上の整数である。pとしては、0~10の整数が好ましく、0又は1がより好ましい。qとしては、0~10の整数が好ましく、0~5の整数がより好ましい。

[0216] n、p及びqは、合計が5以上の整数であることが好ましい。n、p及びqの合計は8以上の整数であることがより好ましい。n、p及びqの合計はまた、60以下の整数であることが好ましく、50以下の整数であることがより好ましく、40以下の整数であることが更に好ましい。

[0217] 式 (b) 中、 X^b は、H、金属原子、 NR^{5b}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{5b} は H 又は有機基である。4 つの R^{5b} は、同一でも異なってもよい。 R^{5b} としては、H 又は炭素数 1 ～ 10 の有機基が好ましく、H 又は炭素数 1 ～ 4 の有機基がより好ましい。上記金属原子としては、1、2 価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属 (1 族)、アルカリ土類金属 (2 族) 等が挙げられ、Na、K 又は Li が好ましい。 X^b は金属原子又は NR^{5b}_4 (R^{5b} は上記のとおり) であってよい。

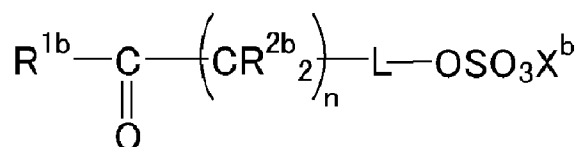
X^b としては、H、アルカリ金属 (1 族)、アルカリ土類金属 (2 族) 又は NR^{5b}_4 が好ましく、水に溶解しやすいことから、H、Na、K、Li 又は NH_4 がより好ましく、水に更に溶解しやすいことから、Na、K 又は NH_4 が更に好ましく、Na 又は NH_4 が特に好ましく、除去が容易であることから、 NH_4 が最も好ましい。 X^b が NH_4 であると、上記界面活性剤の水性媒体への溶解性が優れるとともに、PTFE 中又は最終製品中に金属成分が残留しにくい。

[0218] 式 (b) 中、L は、単結合、 $-CO_2-B-*$ 、 $-OCO-B-*$ 、 $-CONR^{6b}-B-*$ 、 $-NR^{6b}CO-B-*$ 、又は、 $-CO-$ (但し、 $-CO_2-B-$ 、 $-OCO-B-$ 、 $-CONR^{6b}-B-$ 、 $-NR^{6b}CO-B-$ に含まれるカルボニル基を除く。) であり、B は単結合もしくは置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基であり、 R^{6b} は、H 又は置換基を有していてもよい、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。上記アルキレン基は、炭素数が 1 ～ 5 であることがより好ましい。また、上記 R^{6b} は、H 又はメチル基であることがより好ましい。 $*$ は、式中の $-OSO_3X^b$ に結合する側を指す。

[0219] L は単結合であることが好ましい。

[0220] 界面活性剤 (b) としては、下記式：

[化24]



[illegible]

i.

$$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{K}$$

—

$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{N}$$

$$\text{H}_4,$$
$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$$

$$\text{OSO}_3\text{Na},$$
[illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible]
$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}$$

$$\text{O}_3\text{Na},$$
[illegible]
$$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$$

[illegible]

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OSO}_3\text{Li}$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{OSO}_3\text{K}$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{OSO}_3\text{NH}_4$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{OSO}_3\text{Na}$ 等が
 挙げられる。

[0226] 界面活性剤 (b) は、公知の方法により製造することができる。

[0227] 界面活性剤（c）について説明する。

[0228] 式(c)中、R^{1c}は、炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3以上の環状のアルキル基である。

上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合、2つの炭素原子間にカルボニル基(—C(=O)—)を含んでもよい。また、上記アルキル基は、炭素数が2以上の場合、上記アルキル基の末端に上記カルボニル基を含むこともできる。すなわち、 $\text{CH}_3\text{—C(=O)—}$ で示されるアセチル基等のアシル基も、上記アルキル基に含まれる。

また、上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含むこともできるし、環を形成することもできる。上記複素環としては、不飽和複素環が好ましく、含酸素不飽和複素環がより好ましく、例えば、フラン環等が挙げられる。R¹⁰において、2価の複素環が2つの炭素原子間に挿入されていてもよいし、2価の複素環が末端に位置して-C(=O)-と結合してもよいし、1価の複素環が上記アルキル基の末端に位置してもよい。

[0229] なお、本明細書において、上記アルキル基の「炭素数」には、カルボニル基を構成する炭素原子の数及び上記複素環を構成する炭素原子の数も含めるものとする。例えば、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$ で示される基は炭素数が3であり、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4-$ で示される基は炭素数が7であり、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ で示される基は炭素数が2である。

[0230] 上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基（—OH）又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： —O—C(=O)—R^{101} （式中、 R^{101} はアルキル基）で示される基が挙げられる。

上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0231] 式（c）中、 R^{2} 及び R^{3} は、独立に、単結合又は2価の連結基である。

R^{2} 及び R^{3} は、独立に、単結合又は炭素数1以上の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基又は炭素数3以上の環状のアルキレン基であることが好ましい。

R^{2} 及び R^{3} を構成する上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

[0232] 上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基（—OH）又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： —O—C(=O)—R^{102} （式中、 R^{102} はアルキル基）で示される基が挙げられる。

上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレン基であることが好ましい。

[0233] R^{1c} 、 R^{2c} 及び R^{3c} は、炭素数が合計で5以上である。合計の炭素数としては、7以上が好ましく、9以上がより好ましく、20以下が好ましく、18以下がより好ましく、15以下が更に好ましい。

R^{1c} 、 R^{2c} 及び R^{3c} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

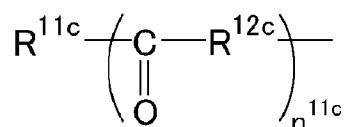
[0234] 式(c)中、式中、 A^c は、 $-COOX^c$ 又は $-SO_3X^c$ (X^c は、H、金属原子、 NR^{4c}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{4c} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。)である。 R^{4c} としては、H又は炭素数1~10の有機基が好ましく、H又は炭素数1~4の有機基がより好ましい。上記金属原子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

X^c としては、H、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)又は NR^{4c}_4 が好ましく、水に溶解しやすいことから、H、Na、K、Li又は NH_4 がより好ましく、水に更に溶解しやすいことから、Na、K又は NH_4 が更に好ましく、Na又は NH_4 が特に好ましく、除去が容易であることから、 NH_4 が最も好ましい。 X^c が NH_4 であると、上記界面活性剤の水性媒体への溶解性が優れるとともに、PTFE中又は最終製品中に金属成分が残留しにくい。

[0235] R^{1c} としては、カルボニル基を含まない炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、カルボニル基を含まない炭素数3~8の環状のアルキル基、1~10個のカルボニル基を含む炭素数2~45の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、カルボニル基を含む炭素数3~45の環状のアルキル基、又は、炭素数が3~45の1価又は2価の複素環を含むアルキル基が好ましい。

[0236] また、 R^{1c} としては、下記式：

[化25]



(式中、 n^{11c} は0～10の整数であり、 R^{11c} は炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～5の環状のアルキル基であり、 R^{12c} は炭素数0～3のアルキレン基である。 n^{11c} が2～10の整数である場合、 R^{12c} は各々同じであっても異なってもよい。)で示される基がより好ましい。

[0237] n^{11c} としては、0～5の整数が好ましく、0～3の整数がより好ましく、1～3の整数が更に好ましい。

[0238] R^{11c} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

R^{11c} としての上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基(—OH)又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{103c}$ (式中、 R^{103c} はアルキル基)で示される基が挙げられる。

R^{11c} としての上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0239] R^{12c} は炭素数0～3のアルキレン基である。上記炭素数は1～3が好ましい。

R^{12c} としての上記アルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状であってよい。

R^{12c} としての上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

R^{12c} としては、エチレン基($-\text{C}_2\text{H}_4-$)又はプロピレン基($-\text{C}_3\text{H}_6-$)がより好ましい。

R^{12c} としての上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基（ $-OH$ ）又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{104c}$ （式中、 R^{104c} はアルキル基）で示される基が挙げられる。

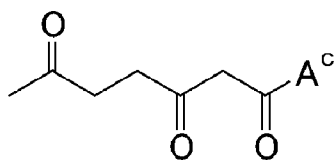
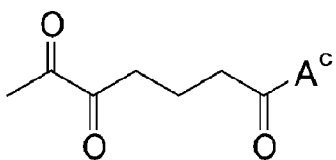
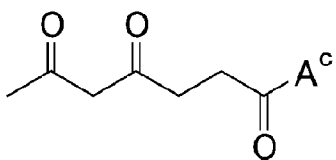
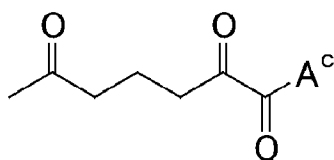
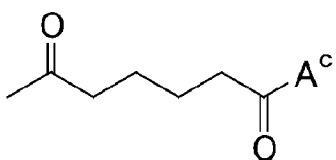
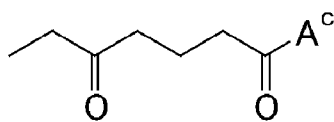
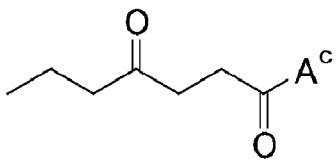
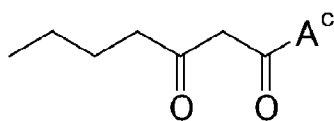
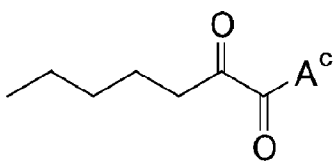
R^{12c} としての上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレン基であることが好ましい。

[0240] R^{2c} 及び R^{3c} としては、独立に、カルボニル基を含まない炭素数1以上のアルキレン基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～3のアルキレン基がより好ましく、エチレン基（ $-C_2H_4-$ ）又はプロピレン基（ $-C_3H_6-$ ）が更に好ましい。

[0241] 上記界面活性剤（c）としては、次の界面活性剤が例示できる。各式中、 A^c は上述のとおりである。

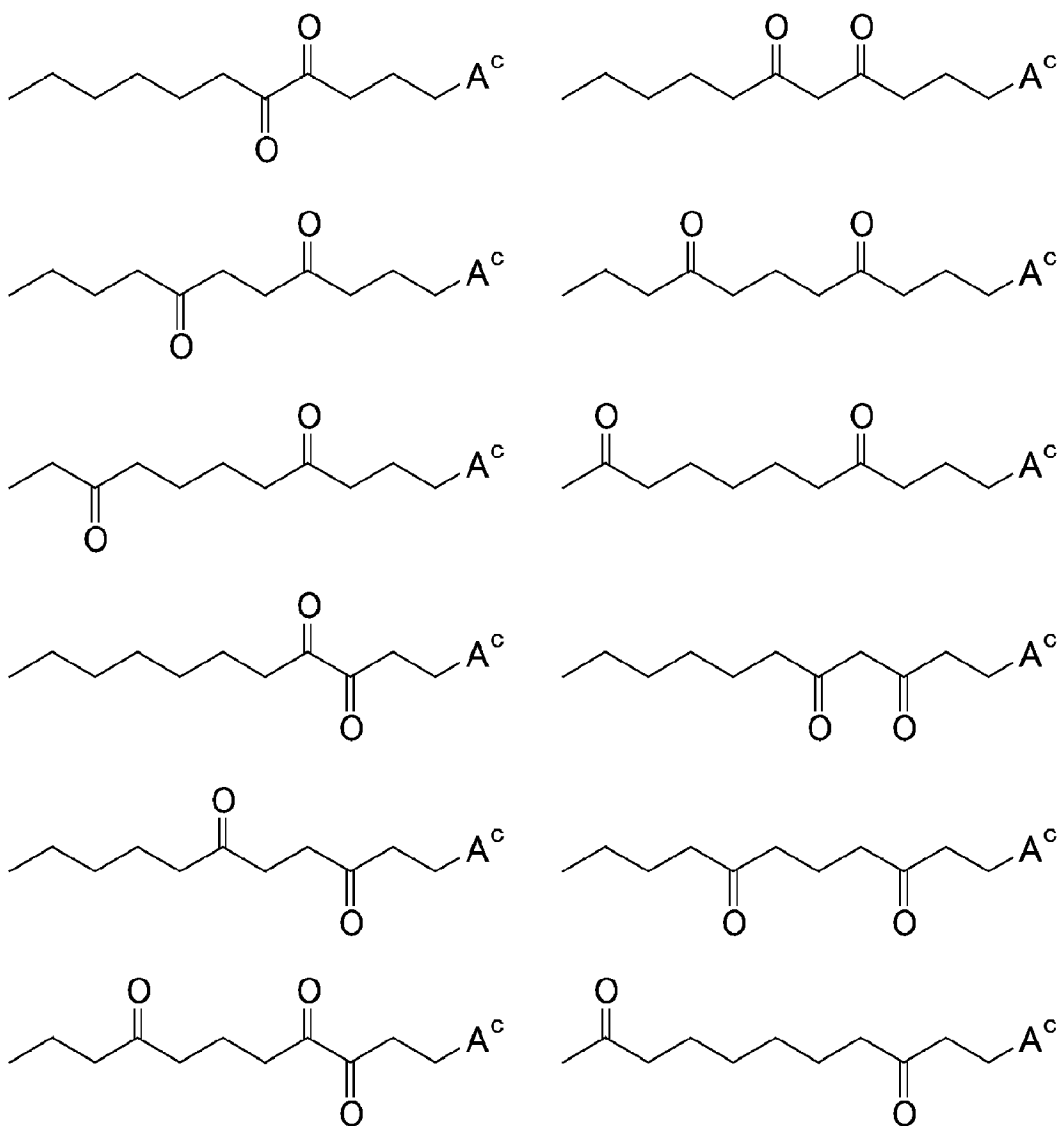
[0242]

[化26]



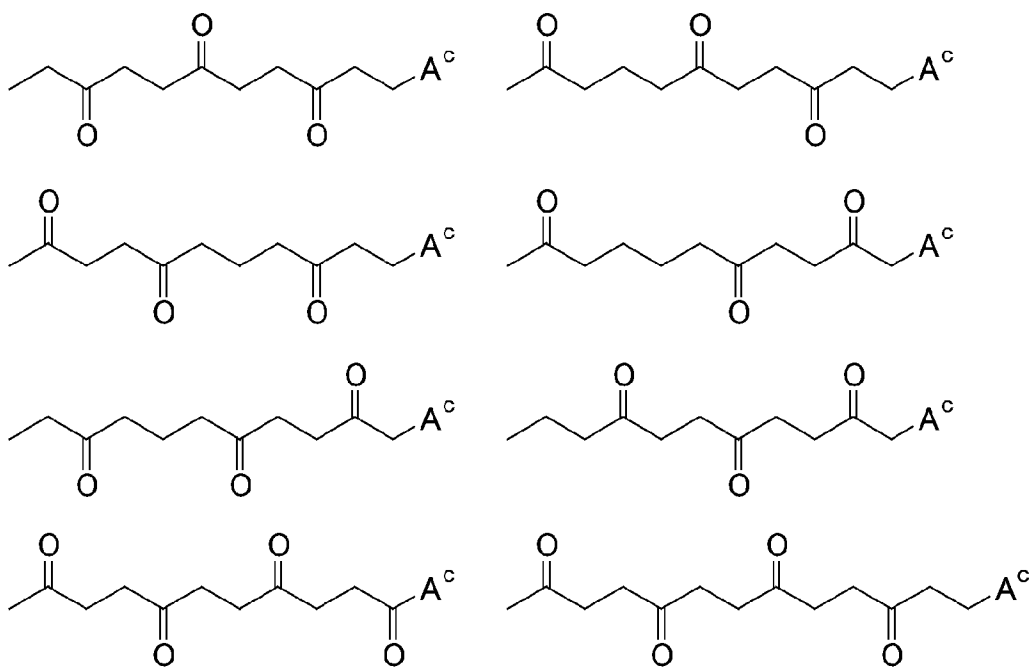
[0243]

[化27]



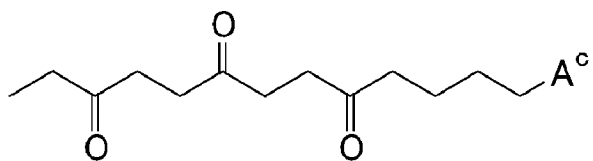
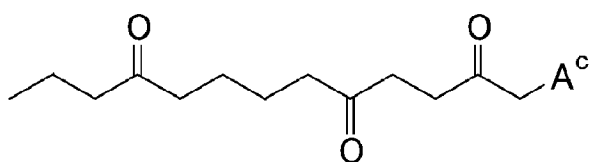
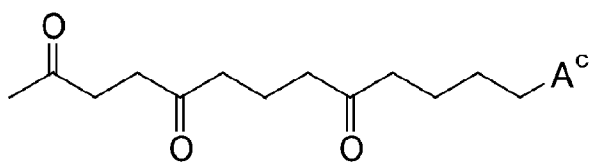
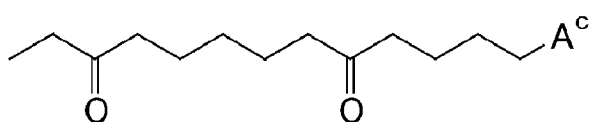
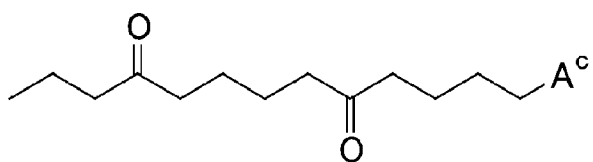
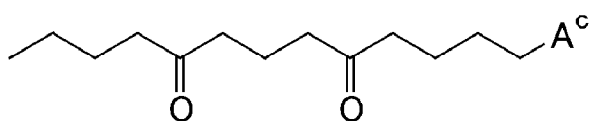
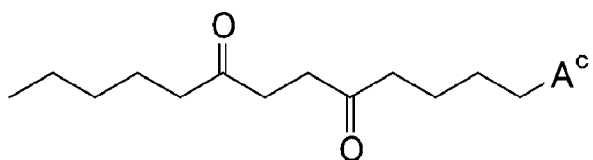
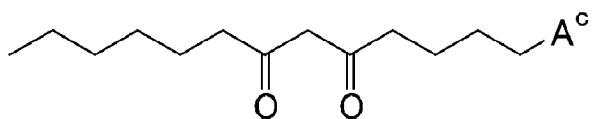
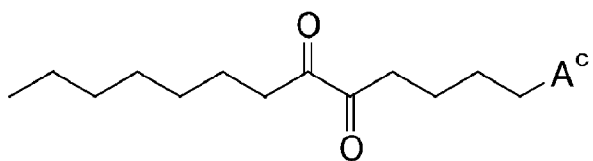
[0244]

[化28]



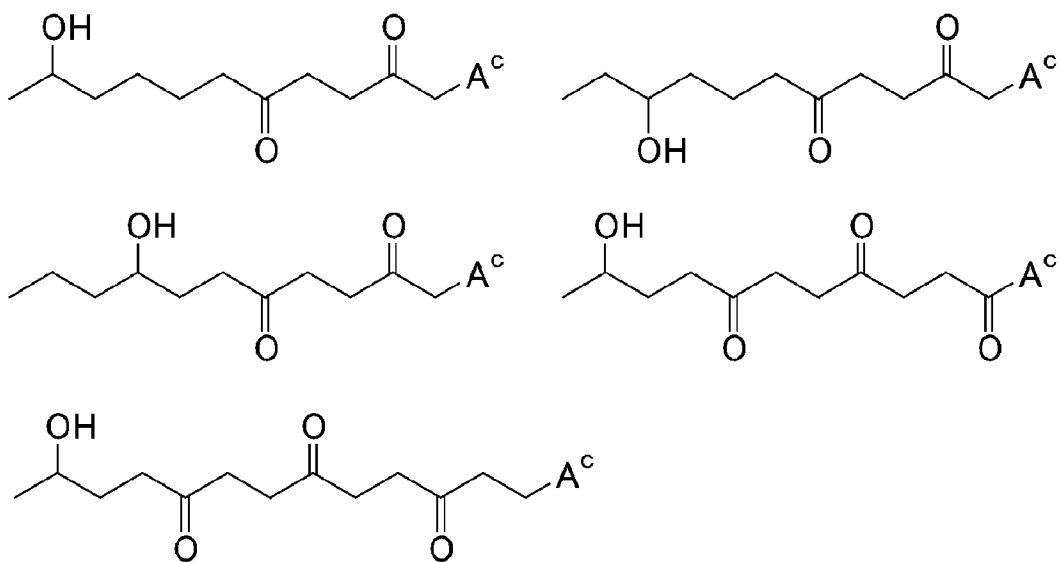
[0245]

[化29]



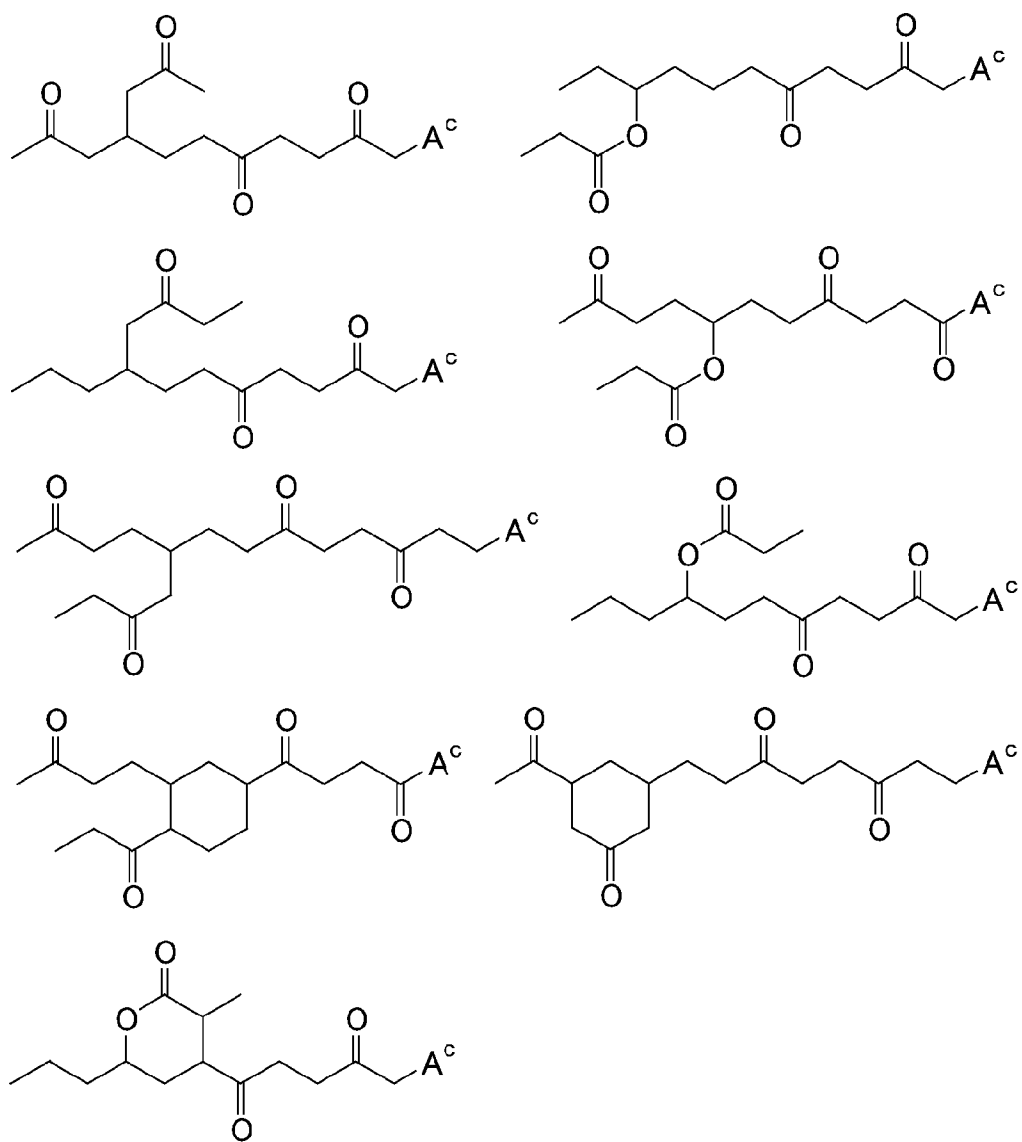
[0246]

[化30]



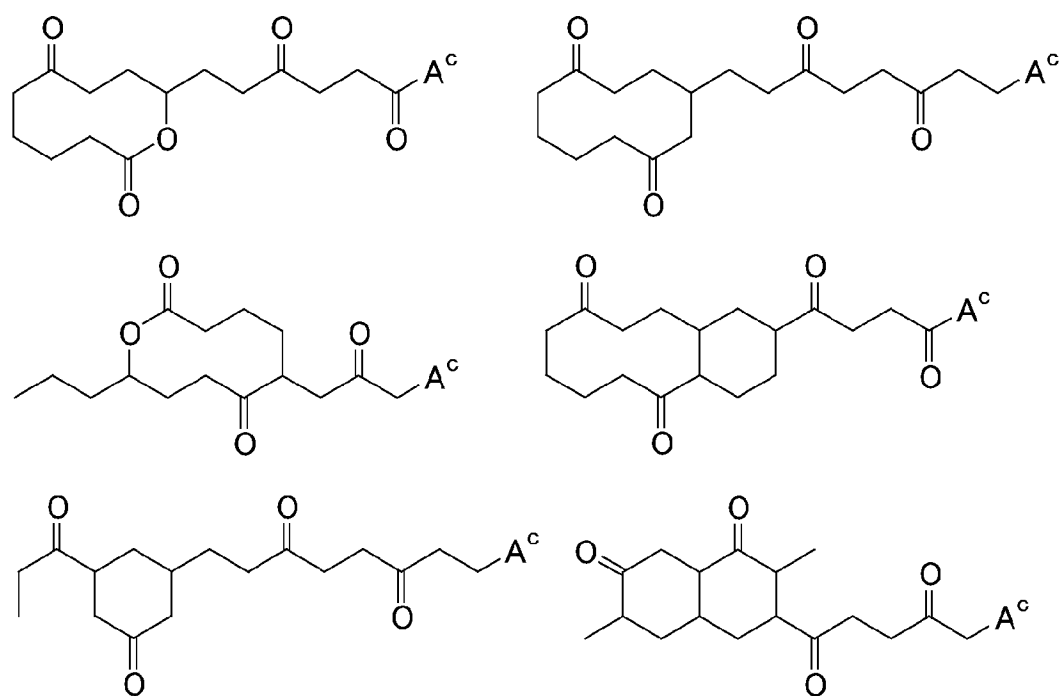
[0247]

[化31]

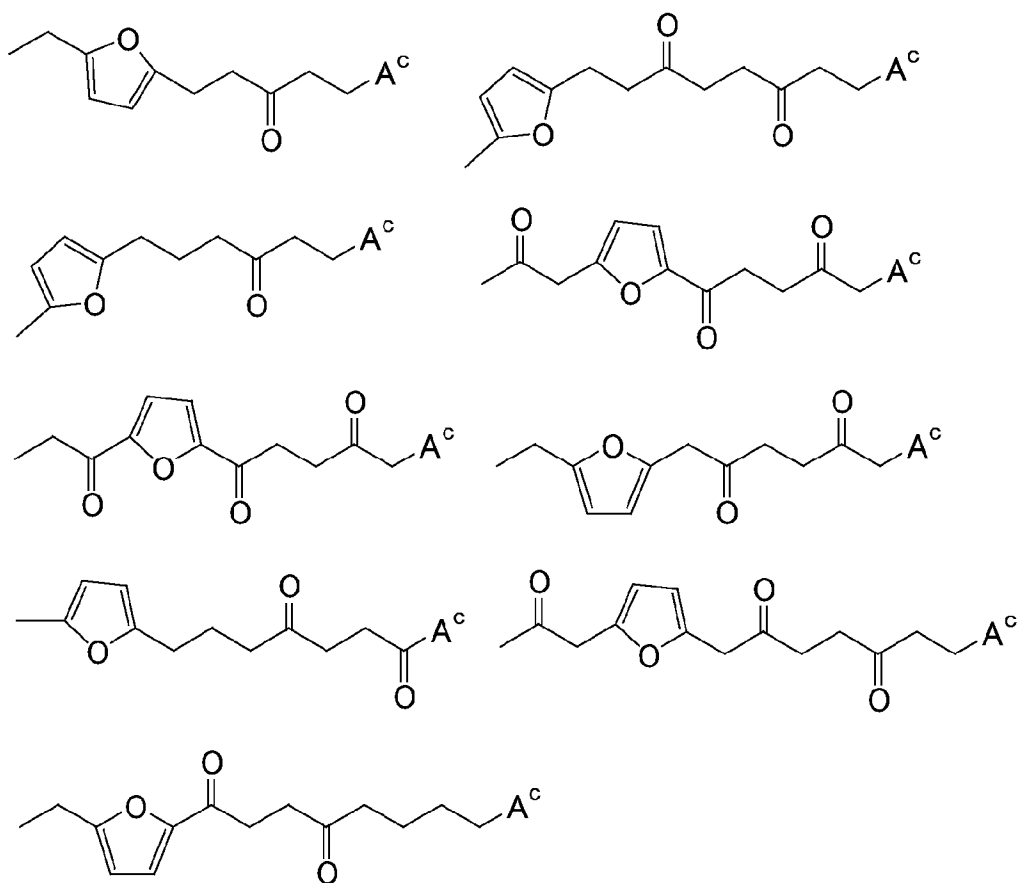


[0248]

[化32]



[0249] [化33]



[0250] 界面活性剤（c）は、公知の方法により製造することができる。

[0251] 界面活性剤（d）について説明する。

[0252] 式（d）中、 R^{1d} は、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基である。

上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含むこともできるし、環を形成することもできる。上記複素環としては、不飽和複素環が好ましく、含酸素不飽和複素環がより好ましく、例えば、フラン環等が挙げられる。 R^{1d} において、2価の複素環が2つの炭素原子間に挿入されていてもよいし、2価の複素環が末端に位置して $-C(=O)-$ と結合してもよいし、1価の複素環が上記アルキル基の末端に位置してもよい。

[0253] なお、本明細書において、上記アルキル基の「炭素数」には、上記複素環を構成する炭素原子の数も含めるものとする。

[0254] R^{1d} としての上記アルキル基が有してもよい上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～10の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0255] R^{1d} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0256] R^{1d} としては、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3～10の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状の

アルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、置換基を有さない炭素数 1 ~ 3 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更により好ましく、メチル基 ($-CH_3$) 又はエチル基 ($-C_2H_5$) が特に好ましく、メチル基 ($-CH_3$) が最も好ましい。

[0257] 式 (d) 中、 R^{2d} 及び R^{4d} は、独立に、H 又は置換基である。複数個の R^{2d} 及び R^{4d} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0258] R^{2d} 及び R^{4d} としての上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0259] R^{2d} 及び R^{4d} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の 75 % 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50 % 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25 % 以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0260] R^{2d} 及び R^{4d} としての上記アルキル基としては、カルボニル基を含まない炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数 3 ~ 10 の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数 1 ~ 3 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、メチル基 ($-CH_3$) 又はエチル基 ($-C_2H_5$) が特に好ましい。

[0261] R^{2d} 及び R^{4d} としては、独立に、H 又はカルボニル基を含まない炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、H 又は置換基を有さない炭素数 1 ~ 3 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、H、メチル基 ($-CH_3$) 又はエチル基 ($-C_2H_5$) が更により好ましく、H が特に好ましい。

[0262] 式 (d) 中、 R^{3d} は、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基である。 R^{3d} は、複数個存在する場合、同一でも異なってもよい。

[0263] 上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の 75% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキレン基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0264] 上記アルキレン基としては、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又は置換基を有してもよい炭素数 3 ～ 10 の環状のアルキレン基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又はカルボニル基を含まない炭素数 3 ～ 10 の環状のアルキレン基が好ましく、置換基を有さない炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基 ($-CH_2-$)、エチレン基 ($-C_2H_4-$)、イソプロピレン基 ($-CH(CH_3)CH_2-$) 又はプロピレン基 ($-C_3H_6-$) が更に好ましい。

[0265] R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 及び R^{4d} は、いずれか 2 つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

[0266] 式 (d) 中、 n は、1 以上の整数である。 n としては、1 ～ 40 の整数が好ましく、1 ～ 30 の整数がより好ましく、5 ～ 25 の整数が更に好ましい。

[0267] 式 (d) 中、 p 及び q は、独立に、0 以上の整数である。 p としては、0 ～ 10 の整数が好ましく、0 又は 1 がより好ましい。 q としては、0 ～ 10 の整数が好ましく、0 ～ 5 の整数がより好ましい。

[0268] n 、 p 及び q は、合計が 6 以上の整数であることが好ましい。 n 、 p 及び q の合計は 8 以上の整数であることがより好ましい。 n 、 p 及び q の合計はまた、60 以下の整数であることが好ましく、50 以下の整数であることがより好ましく、40 以下の整数であることが更に好ましい。

[0269] 式 (d) 中、 A^d は、 $-SO_3X^d$ 又は $-COOX^d$ (X^d は、H、金属原子、 NR^{5d}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{5d} は H 又は有機基であり、同一でも異なってもよい。) である。 R^{5d} としては、H 又は炭素数 1～10 の有機基が好ましく、H 又は炭素数 1～4 の有機基がより好ましい。上記金属原子としては、1、2 価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属 (1 族)、アルカリ土類金属 (2 族) 等が挙げられ、Na、K 又は Li が好ましい。 X^d は金属原子又は NR^{5d}_4 (R^{5d} は上記のとおり) であってよい。

X^d としては、H、アルカリ金属 (1 族)、アルカリ土類金属 (2 族) 又は NR^{5d}_4 が好ましく、水に溶解しやすいことから、H、Na、K、Li 又は NH_4 がより好ましく、水に更に溶解しやすいことから、Na、K 又は NH_4 が更に好ましく、Na 又は NH_4 が特に好ましく、除去が容易であることから、 NH_4 が最も好ましい。 X^d が NH_4 であると、上記界面活性剤の水性媒体への溶解性が優れるとともに、PTFE 中又は最終製品中に金属成分が残留しにくい。

[0270] 式 (d) 中、L は、単結合、 $-CO_2-B-*$ 、 $-OCO-B-*$ 、 $-CONR^{6d}-B-*$ 、 $-NR^{6d}CO-B-*$ 、又は、 $-CO-$ (但し、 $-CO_2-B-$ 、 $-OCO-B-$ 、 $-CONR^{6d}-B-$ 、 $-NR^{6d}CO-B-$ に含まれるカルボニル基を除く。) であり、B は単結合もしくは置換基を有していてもよい炭素数 1～10 のアルキレン基であり、 R^{6d} は、H 又は置換基を有していてもよい、炭素数 1～4 のアルキル基である。上記アルキレン基は、炭素数が 1～5 であることがより好ましい。また、上記 R^{6d} は、H 又はメチル基であることがより好ましい。 $*$ は、式中の A^d に結合する側を指す。

[0271] L は単結合であることが好ましい。

[0272] 上記界面活性剤は、 ^1H-NMR スペクトルにおいて、ケミカルシフト 2.0～5.0 ppm の領域に観測される全ピーク強度の積分値が 10 以上であることが好ましい。

[0273] 上記界面活性剤は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、ケミカルシフト2.0～5.0ppmの領域に観測される全ピーク強度の積分値が上記範囲内にあることが好ましい。この場合、上記界面活性剤は分子中にケトン構造を有することが好ましい。

[0274] 上記界面活性剤において、上記積分値は、15以上がより好ましく、95以下が好ましく、80以下がより好ましく、70以下が更に好ましい。

[0275] 上記積分値は、重水溶媒にて室温下に測定する。重水を4.79 ppmとする。

[0276] 上記界面活性剤（d）としては、例えば、

$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOK},$$
$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$$
$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa},$$
$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa},$$
$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa},$$
$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa},$$
[illegible][illegible]
$$\text{(CH}_3\text{)}_3\text{CC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COON}$$

a、

$$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{CHC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO Na,}$$
$$\text{(CH}_2\text{)}_5\text{CHC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO Na,}$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa},$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa},$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa},$$

[illegible]

[illegible]

$\text{HCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})$
 $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{Na}$

等が挙げられる。

[0277] 界面活性剤（d）は、公知の方法により製造することができる。

[0278] 本開示の組成物は、上記特定の炭化水素系界面活性剤を少なくとも1種用いれば、効率よく製造することが可能である。また、本開示の組成物は、上記特定の炭化水素系界面活性剤を2種以上同時に用いて製造してもよいし、揮発性を有するもの又はPTFEからなる成形体等に残存してもよいものであれば、上記特定の炭化水素系界面活性剤以外のその他の界面活性能を有する化合物を同時に使用して製造してもよい。

[0279] 上記その他の界面活性能を有する化合物としては、例えば、特表2013-542308号公報、特表2013-542309号公報、特表2013-542310号公報に記載されているもの等を使用することができる。

- [0280] その他の界面活性性を有する化合物は、同じ分子上に親水性部分及び疎水性部分を有する界面活性剤であってよい。これらは、カチオン性、非イオン性またはアニオン性であってよい。
- [0281] カチオン性界面活性剤は、通常、アルキル化臭化アンモニウムなどのアルキル化ハロゲン化アンモニウムなどの正に帯電した親水性部分と、長鎖脂肪酸などの疎水性部分を有する。
- [0282] アニオン性界面活性剤は、通常、カルボン酸塩、スルホン酸塩又は硫酸塩などの親水性部分と、アルキルなどの長鎖炭化水素部分である疎水性部分とを有する。
- [0283] 非イオン性界面活性剤は、通常、帯電した基を含まず、長鎖炭化水素である疎水性部分を有する。非イオン性界面活性剤の親水性部分は、エチレンオキシドとの重合から誘導されるエチレンエーテルの鎖などの水溶性官能基を含む。
- [0284] 非イオン性界面活性剤の例
ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、グリセロールエステル、それらの誘導体。
- [0285] ポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例：ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル等。
- [0286] ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの具体例：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等。
- [0287] ポリオキシエチレンアルキルエステルの具体例：ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールモノステアレート等。

- [0288] ソルビタンアルキルエステルの具体例：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等。
- [0289] ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルの具体例：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等。
- [0290] グリセロールエステルの具体例：モノミリスチン酸グリセロール、モノステアリン酸グリセロール、モノオレイン酸グリセロール等。
- [0291] 上記誘導体の具体例：ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド凝縮物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート等。
- [0292] 上記エーテル及びエステルは、10～18のHLB値を有してよい。
- [0293] 非イオン性界面活性剤としては、ダウ・ケミカル社製のTriton（登録商標）Xシリーズ（X15、X45、X100等）、Tergitol（登録商標）15-Sシリーズ、Tergitol（登録商標）TMNシリーズ（TMN-6、TMN-10、TMN-100等）、Tergitol（登録商標）Lシリーズ、BASF社製のPluronic（登録商標）Rシリーズ（31R1、17R2、10R5、25R4（m～22、n～23）、Iconol（登録商標）TDAシリーズ（TDA-6、TDA-9、TDA-10）等が挙げられる。
- [0294] 非イオン性界面活性剤としては、上述した非イオン性界面活性剤を用いることもできる。
- [0295] アニオン性界面活性剤としては、Resolution Performance ProductsのVersatic（登録商標）10、BASF社製のAvanel Sシリーズ（S-70、S-74等）等が挙げられる。
- [0296] その他の界面活性能を有する化合物としては、R-L-M（式中、Rが、置

換基を有してもよい炭素数 1 以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数 3 以上の環状のアルキル基であり、炭素数が 3 以上の場合は 1 価又は 2 価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。L が、 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 又は $-COO^-$ であり、M が、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H 又は有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 $-ArSO_3^-$ は、アリールスルホン酸塩である。) によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。 R^5 は、H 又は炭素数 1 ~ 10 の有機基が好ましく、H 又は炭素数 1 ~ 4 の有機基がより好ましい。

具体的には、ラウリル酸、ラウリル硫酸 (ドデシル硫酸) などに代表されるような $CH_3-(CH_2)_n-L-M$ (式中、 n が、6 ~ 17 の整数である。L および M が、上記と同じ) によって表されるものが挙げられる。

R が、12 ~ 16 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $L-M$ が、硫酸塩であるものの混合物も使用できる。

その他の界面活性性能を有する化合物としては、 $R^6(-L-M)_2$ (式中、 R^6 が、置換基を有してもよい炭素数 1 以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、置換基を有してもよい炭素数 3 以上の環状のアルキレン基であり、炭素数が 3 以上の場合は 1 価又は 2 価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。L が、 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 又は $-COO^-$ であり、M が、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H 又は有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 $-ArSO_3^-$ は、アリールスルホン酸塩である。) によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。

その他の界面活性性能を有する化合物としては、 $R^8(-L-M)_3$ (式中、 R^8 が、置換基を有してもよい炭素数 1 以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキリジン基、又は、置換基を有してもよい炭素数 3 以上の環状のアルキリジン

基であり、炭素数が3以上の場合には1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。Lが、 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 又は $-COO^-$ であり、Mが、H、金属原子、 NR^{5}_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 $-ArSO_3^-$ は、アリアルスルホン酸塩である。)によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。

R^5 としては、H又はアルキル基が好ましく、H又は炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、H又は炭素数1～4のアルキル基が更に好ましい。

本明細書中、特に断りのない限り、「置換基」は、置換可能な基を意味する。当該「置換基」の例は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、芳香族スルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、芳香族オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、芳香族スルフィニル基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、芳香族オキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、又は、ジ芳香族オキシホスフィニル基を包含する。

[0297] その他の界面活性能を有する化合物としては、シロキサン界面活性剤も挙げられる。シロキサン界面活性剤としては、Silicone Surfactants, R. M. Hill, Marcel Dekker, Inc.,

ISBN : 0-8247-00104に記載されているものが挙げられる。
シロキサン界面活性剤の構造は、明確な疎水性部分および親水性部分を含む。疎水性部分は、1つ以上のジヒドロカルビルシロキサン単位を含み、ここで、シリコン原子上の置換基が、完全に炭化水素である。
ヒドロカルビル基の炭素原子が、フッ素などのハロゲンによって置換され得る場合に、水素原子によって完全に置換されるという意味では、これらのシロキサン界面活性剤は、炭化水素界面活性剤とみなすこともでき、すなわち、ヒドロカルビル基の炭素原子上の一価置換基は水素である。

[0298] シロキサン界面活性剤の親水性部分は、スルフェート、スルホネート、ホスホネート、リン酸エステル、カルボキシレート、カーボネート、スルホサクシネート、タウレート（遊離酸、塩またはエステルとしての）、ホスフィンオキシド、ベタイン、ベタインコポリオール、第4級アンモニウム塩などのイオン性基を含む1つ以上の極性部分を含んでもよい。イオン性疎水性部分は、イオンの官能化されたシロキサングラフトも含み得る。

このようなシロキサン界面活性剤としては、例えば、ポリジメチルシロキサン-グラフト-（メタ）アクリル酸塩、ポリジメチルシロキサン-グラフト-ポリアクリレート塩およびポリジメチルシロキサングラフト化第4級アミンが挙げられる。

シロキサン界面活性剤の親水性部分の極性部分は、ポリエチレンオキシド（PEO）、および混合されたポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドポリエーテル（PEO／PPO）などのポリエーテル；単糖類および二糖類；およびピロリジノンなどの水溶性複素環によって形成される非イオン性基を含み得る。エチレンオキシド対プロピレンオキシド（EO／PO）の比率は、混合されたポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドポリエーテルにおいて変化され得る。

[0299] シロキサン界面活性剤の親水性部分は、イオン性部分と非イオン性部分との組合せも含み得る。このような部分としては、例えば、イオンの末端官能化されたまたはランダムに官能化されたポリエーテルまたはポリオールが挙

げられる。本開示の実施に好ましいのは、非イオン性部分を有するシロキサン、すなわち、非イオン性シロキサン界面活性剤である。

[0300] シロキサン界面活性剤の構造の疎水性および親水性部分の配置は、ジブロックポリマー（AB）、トリブロックポリマー（ABA）（ここで、「B」は、分子のシロキサン部分を表す）、またはマルチブロックポリマーの形態をとってもよい。あるいは、シロキサン界面活性剤は、グラフトポリマーを含んでいてもよい。

[0301] シロキサン界面活性剤については、米国特許第6,841,616号明細書にも開示されている。

[0302] シロキサンベースのアニオン性界面活性剤としては、Lubrizol Advanced Materials, Inc. の Noveon（登録商標）Consumer Specialties から入手可能な SilSense™ PE-100 シリコン、SilSense™ CA-1 シリコン等が挙げられる。

[0303] アニオン性界面活性剤としては、Akzo Nobel Surface Chemistry LLC の スルホサクシネート界面活性剤 Lankropol（登録商標）K8300 等も挙げられる。

スルホサクシネート界面活性剤としては、スルホコハク酸ジイソデシルNa塩、（Clariant の Emulsogen（登録商標）SB10）、スルホコハク酸ジソトリデシルNa塩（Cesapinia Chemicals の Poliroil（登録商標）TR/LNA）等が挙げられる。

[0304] その他の界面活性能を有する化合物としては、Omnova Solutions, Inc. の PolyFox（登録商標）界面活性剤（PolyFox™ PF-156A、PolyFox™ PF-136A 等）も挙げられる。

[0305] その他の界面活性能を有する化合物としては、例えば、下記式（α）：



（式中、 R^{100} は、1 個以上の炭素原子を含有する 1 価の有機基である。M は、H、金属原子、 NR^{101}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置

換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{101} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。
)で示される化合物(α)が挙げられる。 R^{101} の有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^{101} としてはH又は炭素数1～10の有機基が好ましく、H又は炭素数1～4の有機基がより好ましく、H又は炭素数1～4のアルキル基が更に好ましい。

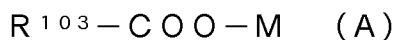
界面活性性能の観点から、 R^{100} の炭素数は2個以上が好ましく、3個以上がより好ましい。また、水溶性の観点から、 R^{100} の炭素数は、29個以下であることが好ましく、23個以下がより好ましい。

上記Mの金属原子としては、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。Mとしては、H、金属原子又は NR^{101}_4 が好ましく、H、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)又は NR^{101}_4 がより好ましく、H、Na、K、Li又は NH_4 が更に好ましく、Na、K又は NH_4 が更により好ましく、Na又は NH_4 が特に好ましく、 NH_4 が最も好ましい。

[0306] 上記化合物(α)としては、 $R^{102}-COOM$ (式中、 R^{102} が、置換基を有していてもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基又はアルケニレン基、若しくは、置換基を有していてもよい炭素数3以上の環状のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基又はアルケニレン基であり、これらはエーテル結合を含んでもよい。炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成してもよい。Mは上記と同じ。)によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。具体的には、 $CH_3-(CH_2)_n-COOM$ (式中、 n が、2～28の整数である。Mは上記と同じ)によって表されるものが挙げられる。

[0307] 上記化合物(α)は、乳化安定性の観点で、カルボニル基(但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く)を含まないものであってもよい。

上記カルボニル基を含まない炭化水素含有界面活性剤としては、例えば、下記式(A)：



(式中、 R^{103} は、6～17個の炭素原子を含有するアルキル基、アルケニル基、アルキレン基又はアルケニレン基であり、これらはエーテル結合を含んでもよい。 M は、 H 、金属原子、 NR^{101}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 R^{101} は、同一又は異なって、 H 又は有機基である。)で表される化合物が好ましく例示される。

上記式(A)において、 R^{103} は、アルキル基又はアルケニル基(これらはエーテル基を含んでいてもよい)であることが好ましい。上記 R^{103} におけるアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。上記 R^{103} の炭素数は限定されないが、例えば、2～29である。

[0308] 上記アルキル基が直鎖状である場合、 R^{103} の炭素数は3～29であることが好ましく、5～23であることがより好ましい。上記アルキル基が分岐状である場合、 R^{103} の炭素数は5～35であることが好ましく、11～23であることがより好ましい。

上記アルケニル基が直鎖状である場合、 R^{103} の炭素数は2～29であることが好ましく、9～23であることがより好ましい。上記アルケニル基が分岐状である場合、 R^{103} の炭素数は4～29であることが好ましく、9～23であることがより好ましい。

[0309] 上記アルキル基及びアルケニル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ビニル基等が挙げられる。

[0310] 上記化合物(α)(カルボン酸型炭化水素系界面活性剤)としては、例えば、ブチル酸、バレリアン酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、(9, 12, 15)-リノレン酸、(6, 9, 12)-リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキジン酸、8, 11-エイコサジエン酸、ミード酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ネルボン酸

、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、クロトン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸、リノレン酸、ピノレン酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、ミード酸、ジホモ- γ -リノレン酸、エイコサトリエン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、エイコサテトラエン酸、アドレン酸、ボセオペンタエン酸、エイコサペンタエン酸、オズボンド酸、イワシ酸、テトラコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、ニシン酸、及びこれらの塩が挙げられる。

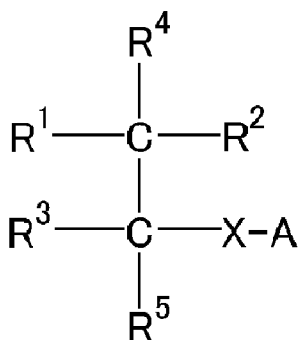
特に、ラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、及び、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

上記塩としては、カルボキシル基の水素が上述した式Mの金属原子、 NR^{101}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムであるものが挙げられるが特に限定されない。

上記界面活性剤（ α ）（カルボン酸型炭化水素系界面活性剤）としては、重合により平均一次粒子径の小さい粒子が得られ、また、重合の際に多数の粒子を発生させ、効率よくポリテトラフルオロエチレンを製造できることから、ラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、及び、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、ラウリン酸及びその塩がさらに好ましく、ラウリン酸の塩が特に好ましく、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸アンモニウムが最も好ましい。

[0311] 上記炭化水素系界面活性剤としては、下記一般式（1）：

[化34]



(式中、 $R^1 \sim R^5$ はH又は一価の置換基を表し、但し、 R^1 及び R^3 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-Y-R^6$ で示される基、 R^2 及び R^5 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-X-A$ で示される基、又は、一般式： $-Y-R^6$ で示される基を表す。

また、 X は、各出現において同一又は異なって、2価の連結基、又は、結合手；

A は、各出現において同一又は異なって、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 又は $-OSO_3M$ (M は、 H 、金属原子、 NR^7 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、 H 又は有機基)；

Y は、各出現において同一又は異なって、 $-S(=O)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^8-$ 及び $-NR^8CO-$ からなる群より選択される2価の連結基、又は、結合手、 R^8 は H 又は有機基；

R^6 は、各出現において同一又は異なって、カルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基からなる群より選択される少なくとも1種を炭素-炭素原子間に含んでもよい炭素数1以上のアルキル基；

を表す。

$R^1 \sim R^5$ のうち、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

)で示される界面活性剤(以下、界面活性剤(1)ともいう)が好ましく例示される。

[0312] 界面活性剤(1)について説明する。

[0313] 式中、 $R^1 \sim R^5$ はH又は一価の置換基を表し、但し、 R^1 及び R^3 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-Y-R^6$ で示される基、 R^2 及び R^5 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-X-A$ で示される基、又は、一般式： $-Y-R^6$ で示される基を表す。 $R^1 \sim R^5$ のうち、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

[0314] R^1 としての上記アルキル基が有してもよい上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～10の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0315] R^1 としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。
上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0316] R^1 としては、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3～10の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、置換基を有さない炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更により好ましく、メチル基($-CH_3$)又はエチル基($-C_2H_5$)が特に好ましく、メチル基($-CH_3$)が最も好ましい。

[0317] 一価の置換基としては、一般式： $-Y-R^6$ で示される基、一般式： $-X-A$ で示される基、 $-H$ 、置換基を有してもよい C_{1-20} のアルキル基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^9$ (R^9 は有機基)、 $-OH$ 、 $-COOR^9$ (R^9 は有機基)又は

—OR⁹（R⁹は有機基）が好ましい。上記アルキル基の炭素数は1～10が好ましい。

[0318] R⁹としては、C₁₋₁₀のアルキル基又はC₁₋₁₀のアルキルカルボニル基が好ましく、C₁₋₄のアルキル基又はC₁₋₄のアルキルカルボニル基がより好ましい。

[0319] 式中、Xは、各出現において同一又は異なって、2価の連結基、又は、結合手を表す。

R⁶がカルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基のいずれをも含まない場合は、Xはカルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基からなる群より選択される少なくとも1種を含む2価の連結基であることが好ましい。

[0320] Xとしては、—CO—、—S(=O)₂—、—O—、—COO—、—OCO—、—S(=O)₂—O—、—O—S(=O)₂—、—CONR⁸—及び—NR⁸CO—からなる群より選択される少なくとも1種の結合を含む2価の連結基、C₁₋₁₀のアルキレン基、又は、結合手が好ましい。R⁸はH又は有機基を表す。

[0321] R⁸における有機基としてはアルキル基が好ましい。R⁸としては、H又はC₁₋₁₀の有機基が好ましく、H又はC₁₋₄の有機基がより好ましく、H又はC₁₋₄のアルキル基が更に好ましく、Hが更に好ましい。

[0322] 式中、Aは、各出現において同一又は異なって、—COOM、—SO₃M又は—OSO₃M（Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、R⁷はH又は有機基である。4つのR⁷は、同一でも異なってもよい。）を表す。一般式（1）において、Aは—COOMであることが好適な態様の一つである。

[0323] R⁷における有機基としてはアルキル基が好ましい。R⁷としては、H又はC₁₋₁₀の有機基が好ましく、H又はC₁₋₄の有機基がより好ましく、H又はC₁₋₄のアルキル基が更に好ましい。

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

[0324] Mとしては、H、金属原子又は NR^7_4 が好ましく、H、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）又は NR^7_4 がより好ましく、H、Na、K、Li又は NH_4 が更に好ましく、Na、K又は NH_4 が更により好ましく、Na又は NH_4 が特に好ましく、 NH_4 が最も好ましい。

[0325] 式中、Yは、各出現において同一又は異なって、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 及び $-\text{NR}^8\text{CO}-$ からなる群より選択される２価の連結基、又は、結合手、 R^8 はH又は有機基を表す。

[0326] Yとしては、結合手、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 及び $-\text{NR}^8\text{CO}-$ からなる群より選択される２価の連結基が好ましく、結合手、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選択される２価の連結基がより好ましい。

[0327] R^8 における有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^8 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、H又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましく、Hが更により好ましい。

[0328] 式中、 R^6 は、各出現において同一又は異なって、カルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基からなる群より選択される少なくとも１種を炭素－炭素原子間に含んでもよい炭素数１以上のアルキル基を表す。上記 R^6 の有機基の炭素数は、２以上が好ましく、２０以下が好ましく、２～２０がより好ましく、２～１０がさらに好ましい。

[0329] R^6 のアルキル基は、炭素数が２以上である場合、炭素－炭素原子間にカルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基からなる群より選択される少なくとも１種を１又は２以上含むことができるが、上記アルキル基の両末端にこれらの基を含まない。上記 R^6 のアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の７５％以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、５０％以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、２５％以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を

含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0330] R^6 としては、

一般式： $-R^{10}-CO-R^{11}$ で示される基、

一般式： $-R^{10}-COO-R^{11}$ で示される基、

一般式： $-R^{11}$ で示される基、

一般式： $-R^{10}-NR^8CO-R^{11}$ で示される基、又は、

一般式： $-R^{10}-CONR^8-R^{11}$ で示される基、

(式中、 R^8 はH又は有機基を表す。 R^{10} はアルキレン基、 R^{11} は置換基を有してもよいアルキル基)が好ましい。

R^6 としては、一般式： $-R^{10}-CO-R^{11}$ で示される基がより好ましい。

[0331] R^8 における有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^8 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、H又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましく、Hが更に好ましい。

[0332] R^{10} のアルキレン基の炭素数は、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、20以下が好ましく、12以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、8以下が特に好ましい。また、 R^{10} のアルキレン基の炭素数は、1~20が好ましく、1~10がより好ましく、3~10が更に好ましい。

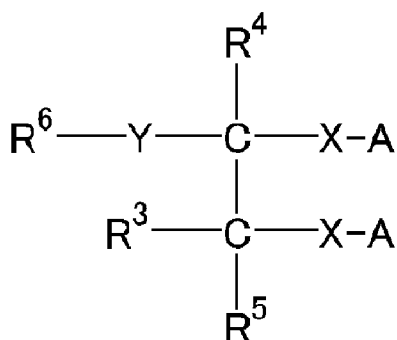
[0333] R^{11} のアルキル基の炭素数は、1~20であってよく、1~15が好ましく、1~12がより好ましく、1~10が更に好ましく、1~8が更に好ましく、1~6が殊更好ましく、1~3が尚更に好ましく、1又は2が特に好ましく、1が最も好ましい。また、上記 R^{11} のアルキル基は、1級炭素、2級炭素、3級炭素のみで構成されていることが好ましく、1級炭素、2級炭素のみで構成されるのが特に好ましい。すなわち、 R^{11} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基が好ましく、特にメチル基が最も好ましい。

[0334] 一般式(1)において、 R^2 及び R^5 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-X-A$ で示される基であり、該Aは $-COOM$ であることも好適な態様の一つである。

[0335] 界面活性剤（１）としては、一般式（１－１）で示される化合物、一般式（１－２）で示される化合物又は一般式（１－３）で示される化合物が好ましく、一般式（１－１）で示される化合物又は一般式（１－２）で示される化合物がより好ましい。

[0336] 一般式（１－１）：

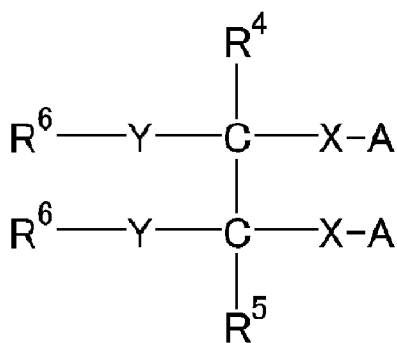
[化35]



（式中、 $R^3 \sim R^6$ 、 X 、 A 及び Y は、上記のとおり。）

[0337] 一般式（１－２）：

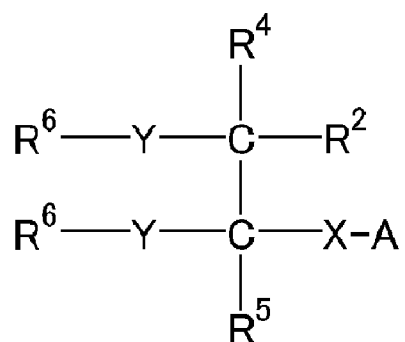
[化36]



（式中、 $R^4 \sim R^6$ 、 X 、 A 及び Y は、上記のとおり。）

[0338] 一般式（１－３）：

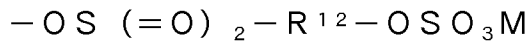
[化37]



(式中、 R^2 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 X 、 A 及び Y は、上記のとおり。)

[0339] 一般式： $-\text{X}-\text{A}$ で示される基としては、

$-\text{COOM}$ 、
 $-\text{R}^{12}\text{COOM}$ 、
 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{R}^{12}\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{R}^{12}\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{OCO}-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{OCO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{OCO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、又は



(式中、 R^8 及び M は、上記のとおり。 R^{12} は C_{1-10} のアルキレン基。)が好ましい。

上記 R^{12} のアルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレン基であることが好ましい。

[0340] 一般式： $-\text{Y}-\text{R}^6$ で示される基としては、

一般式： $-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、

一般式： $-\text{OCO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、

一般式： $-\text{COO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、

一般式： $-\text{OCO}-\text{R}^{10}-\text{COO}-\text{R}^{11}$ で示される基、

一般式： $-\text{COO}-\text{R}^{11}$ で示される基、

一般式： $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、又は、

一般式： $-\text{CONR}^8-\text{R}^{10}-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基

(式中、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} は上記のとおり。)が好ましい。

[0341] 式中、 R^4 及び R^5 としては、独立に、 H 又は C_{1-4} のアルキル基が好ましい。

上記 R^4 及び R^5 のアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0342] 一般式(1-1)における R^3 としては、 H 又は置換基を有していてもよい C_{1-20} のアルキル基が好ましく、 H 又は置換基を有していない C_{1-20} のアルキル基がより好ましく、 H が更に好ましい。

上記 R^3 のアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換

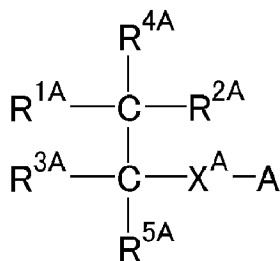
されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0343] 一般式(1-3)における R^2 としては、H、OH又は置換基を有していてもよい C_{1-20} のアルキル基が好ましく、H、OH又は置換基を有していない C_{1-20} のアルキル基がより好ましく、H又はOHが更に好ましい。

上記 R^2 のアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0344] 上記炭化水素系界面活性剤としては、下記式(1-0A)：

[化38]



(式中、 $R^{1A} \sim R^{5A}$ は、H、炭素-炭素原子間にエステル基を含んでもよい1価の炭化水素基、又は、一般式： $-X^A-A$ で示される基である。但し、 R^{2A} 及び R^{5A} の少なくとも1つは、一般式： $-X^A-A$ で示される基を表す。

X^A は、各出現において同一又は異なって、2価の炭化水素基、又は、結合手；

Aは、各出現において同一又は異なって、 $-COOM$ (Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基)；

$R^{1A} \sim R^{5A}$ のうち、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい

。)で示される界面活性剤(1-OA)等も挙げられる。

[0345] 一般式(1-OA)中、 $R^{1A} \sim R^{5A}$ において、炭素-炭素原子間にエステル基を含んでもよい1価の炭化水素基の炭素数は1~50であることが好ましく、5~20であることがより好ましい。 $R^{1A} \sim R^{5A}$ のうち、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。上記炭素-炭素原子間にエステル基を含んでもよい1価の炭化水素基としては、アルキル基が好ましい。式中、 X^A において、2価の炭化水素基の炭素数は1~50であることが好ましく、5~20であることがより好ましい。上記2価の炭化水素基としては、アルキレン基、アルカンジイル基等が挙げられ、アルキレン基が好ましい。

[0346] 一般式(1-OA)中、 R^{2A} 及び R^{5A} のいずれか1つが、上記一般式： $-X^A-A$ で示される基であることが好ましく、 R^{2A} が上記一般式： $-X^A-A$ で示される基であることがより好ましい。

[0347] 一般式(1-OA)中、好適な態様としては、 R^{2A} が、一般式： $-X^A-A$ で示される基であり、 R^{1A} 、 R^{3A} 、 R^{4A} 及び R^{5A} がHである態様である。この場合、 X^A は結合手又は炭素数1~5のアルキレン基であることが好ましい。

[0348] 一般式(1-OA)中、好適な態様としてはまた、 R^{2A} が、一般式： $-X^A-A$ で示される基であり、 R^{1A} 及び R^{3A} が $-Y^A-R^6$ で示される基であり、 Y^A は、各出現において同一又は異なって、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、又は、結合手であり、 R^6 は各出現において同一又は異なって、炭素数1以上のアルキル基である態様である。この場合、 R^{4A} 及び R^{5A} がHであることが好ましい。

[0349] 一般式(1-OA)で表される炭化水素系界面活性剤としては、例えば、グルタル酸又はその塩、アジピン酸又はその塩、ピメリン酸又はその塩、スベリン酸又はその塩、アゼライン酸又はその塩、セバシン酸又はその塩等が挙げられる。

また、一般式(1-OA)で表される脂肪族型のカルボン酸型炭化水素系界面活性剤は2鎖2親水基型合成界面活性剤であってもよく、例えば、ジェミ

ニ型界面活性剤として、ジェミニサーフ（中京油脂株式会社）、 $\text{Gem surf } \alpha 142$ （炭素数12 ラウリル基）、 $\text{Gem surf } \alpha 102$ （炭素数10）、 $\text{Gem surf } \alpha 182$ （炭素数14）等が挙げられる。

[0350] 上記製造方法は、実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下に、テトラフルオロエチレンを重合するものであることが好ましい。

従来、ポリテトラフルオロエチレンの重合には含フッ素界面活性剤が使用されてきたが、上記製造方法は、含フッ素界面活性剤を使用しなくてもポリテトラフルオロエチレンを得ることができる。

本明細書において「実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下に」とは、水性媒体に対して含フッ素界面活性剤が10ppm以下であることを意味し、好ましくは1ppm以下であり、より好ましくは100ppb以下であり、更に好ましくは10ppb以下であり、更により好ましくは1ppb以下である。

[0351] 上記含フッ素界面活性剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤等が挙げられる。

上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、例えば、アニオン性基を除く部分の総炭素数が20以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよい。

[0352] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、アニオン性部分の分子量が1000以下、より好ましくは800以下、さらに好ましくは600以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

なお、上記「アニオン性部分」は、上記含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。例えば、後述する式(1)で表される $\text{F}(\text{CF}_2)_{n_1}\text{COOM}$ の場合には、「 $\text{F}(\text{CF}_2)_{n_1}\text{COO}$ 」の部分である。

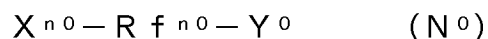
[0353] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、 Log POW が3.5以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記 Log POW は、1-オクタノールと水との分配係数であり、 Log P 〔式中、Pは、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール／水（1：1）混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度／水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す〕で表される

ものである。

上記Log POWは、カラム；TOSOH ODS-120Tカラム（φ4.6mm×250mm、東ソー（株）製）、溶離液；アセトニトリル／0.6質量％HClO₄水＝1／1（vol／vol％）、流速；1.0ml／分、サンプル量；300μL、カラム温度；40℃、検出光；UV210nmの条件で、既知のオクタノール／水分配係数を有する標準物質（ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸及びデカン酸）についてHPLCを行い、各溶出時間と既知のオクタノール／水分配係数との検量線を作成し、この検量線に基づき、試料液におけるHPLCの溶出時間から算出する。

[0354] 上記含フッ素界面活性剤として具体的には、米国特許出願公開第2007／0015864号明細書、米国特許出願公開第2007／0015865号明細書、米国特許出願公開第2007／0015866号明細書、米国特許出願公開第2007／0276103号明細書、米国特許出願公開第2007／0117914号明細書、米国特許出願公開第2007／142541号明細書、米国特許出願公開第2008／0015319号明細書、米国特許第3250808号明細書、米国特許第3271341号明細書、特開2003-119204号公報、国際公開第2005／042593号、国際公開第2008／060461号、国際公開第2007／046377号、国際公開第2007／119526号、国際公開第2007／046482号、国際公開第2007／046345号、米国特許出願公開第2014／0228531号明細書、国際公開第2013／189824号、国際公開第2013／189826号に記載されたもの等が挙げられる。

[0355] 上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、下記一般式（N⁰）：



（式中、Xⁿ⁰は、H、Cl又は及びFである。Rfⁿ⁰は、炭素数3～20で、鎖状、分枝鎖状または環状で、一部または全てのHがFにより置換されたアルキレン基であり、該アルキレン基は1つ以上のエーテル結合を含んでもよく、一部のHがClにより置換されていてもよい。Y⁰はアニオン性基であ

る。) で表される化合物が挙げられる。

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

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

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

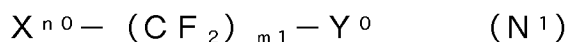
R^7 としては、 H 又は C_{1-10} の有機基であってよく、 H 又は C_{1-4} の有機基であってよく、 H 又は C_{1-4} のアルキル基であってよい。

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

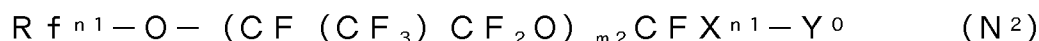
上記 R^{f^0} は、 H の 50% 以上がフッ素に置換されているものであってよい。

[0356] 上記一般式 (N^0) で表される化合物としては、

下記一般式 (N^1) :



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

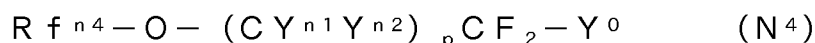


(式中、 $R^{f^{n1}}$ は、炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であり、 $m2$ は、0 ~ 3 の整数であり、 X^{n1} は、 F 又は CF_3 であり、 Y^0 は、上記定義したものである。) で表される化合物、下記一般式 (N^3) :



(式中、 $R^{f^{n2}}$ は、炭素数 1 ~ 13 のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $m3$ は、1 ~ 3 の整数であり、 $R^{f^{n3}}$ は、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキレン基であり、

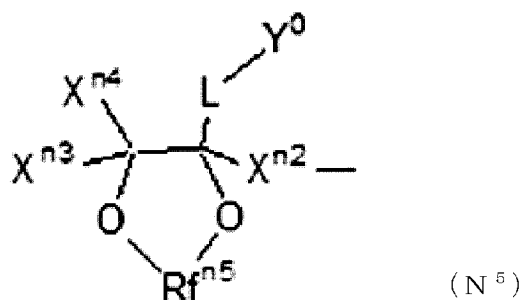
qは0又は1であり、 Y^0 は、上記定義したものである。)で表される化合物、下記一般式(N⁴):



(式中、 Rf^{n4} は、炭素数1～12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^{n1} 及び Y^{n2} は、同一若しくは異なって、H又はFであり、pは0又は1であり、 Y^0 は、上記定義したものである。)で表される化合物、及び、一般式(N⁵):

下記一般式(N⁵):

[化39]



(式中、 X^{n2} 、 X^{n3} 及び X^{n4} は、同一若しくは異なってもよく、H、F、又は、炭素数1～6のエーテル結合を含んでよい直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基である。 Rf^{n5} は、炭素数1～3のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキレン基であり、Lは連結基であり、 Y^0 は、上記定義したものである。但し、 X^{n2} 、 X^{n3} 、 X^{n4} 及び Rf^{n5} の合計炭素数は18以下である。)で表される化合物が挙げられる。

[0357] 上記一般式(N⁰)で表される化合物としてより具体的には、下記一般式(I)で表されるパーフルオロカルボン酸(I)、下記一般式(II)で表されるω-Hパーフルオロカルボン酸(II)、下記一般式(III)で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸(III)、下記一般式(IV)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)、下記一般式(V)で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)、下記一般式(VI)で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸(VI)、下記

一般式 (V I I) で表される ω -Hパーフルオロスルホン酸 (V I I)、下記一般式 (V I I I) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (V I I I)、下記一般式 (I X) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (I X)、下記一般式 (X) で表されるフルオロカルボン酸 (X)、下記一般式 (X I) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (X I)、下記一般式 (X I I) で表される化合物 (X I I)、下記一般式 (X I I I) で表される化合物 (X I I I) などが挙げられる。

[0358] 上記パーフルオロカルボン酸 (I) は、下記一般式 (I)



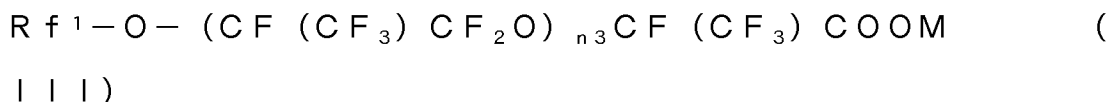
(式中、 $n1$ は、3～14の整数であり、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^7 は、H又は有機基である。) で表されるものである。

[0359] 上記 ω -Hパーフルオロカルボン酸 (I I) は、下記一般式 (I I)



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

[0360] 上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸 (I I I) は、下記一般式 (I I I)



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

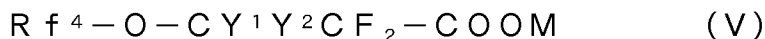
[0361] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (I V) は、下記一般式 (I V)



(式中、 Rf^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 Rf^3 は

、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ～ 3 のパーフルオロアルキレン基、 n_4 は、1 ～ 3 の整数であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0362] 上記アルコキシフルオロカルボン酸 (V) は、下記一般式 (V)



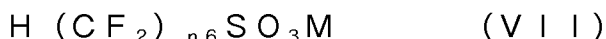
(式中、 Rf^4 は、炭素数 1 ～ 12 のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H 又は F であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0363] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸 (VI) は、下記一般式 (VI)



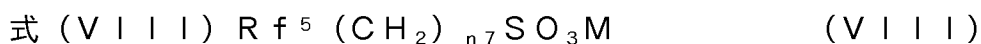
(式中、 n_5 は、3 ～ 14 の整数であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0364] 上記 ω -H パーフルオロスルホン酸 (VII) は、下記一般式 (VII)



(式中、 n_6 は、4 ～ 14 の整数であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0365] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (VIII) は、下記一般式 (VIII)



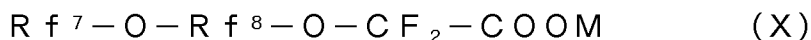
(式中、 Rf^5 は、炭素数 1 ～ 13 のパーフルオロアルキル基であり、 n_7 は、1 ～ 3 の整数であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0366] 上記アルキルアルキレンカルボン酸 (IX) は、下記一般式 (IX)



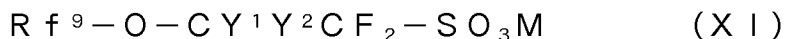
(式中、 Rf^6 は、炭素数 1 ～ 13 のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 n_8 は、1 ～ 3 の整数であり、M は、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0367] 上記フルオロカルボン酸 (X) は、下記一般式 (X)



(式中、 Rf^7 は、炭素数1～6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Rf^8 は、炭素数1～6の直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 M は、上記定義したものである。)で表されるものである。

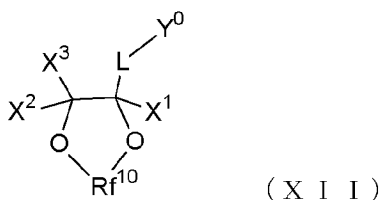
[0368] 上記アルコキシフルオロスルホン酸 (X I) は、下記一般式 (X I) :



(式中、 Rf^9 は、炭素数1～12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、 H 又は F であり、 M は、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0369] 上記化合物 (X I I) は、下記一般式 (X I I) :

[化40]

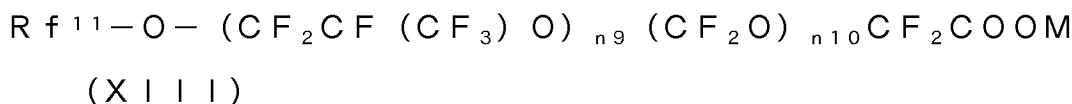


式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一若しくは異なってもよく、 H 、 F 及び炭素数1～6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Rf^{10} は、炭素数1～3のパフルオロアルキレン基であり、 L は連結基であり、 Y^0 はアニオン性基である。)で表されるものである。

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

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

[0370] 上記化合物 (X I I I) は、下記一般式 (X I I I) :



(式中、 R_{f11} は、塩素を含む炭素数1～5のフルオロアルキル基であり、 n_9 は、0～3の整数であり、 n_{10} は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。化合物(XIII)としては、 $CF_2C(O)(CF_2CF(CF_3)O)_{n_9}(CF_2O)_{n_{10}}CF_2COONH_4$ (平均分子量750の混合物、式中、 n_9 および n_{10} は上記定義したものである。)が挙げられる。

[0371] 上述したように上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が挙げられる。

[0372] 上記製造方法は、ラジカル捕捉剤及び重合開始剤の分解剤からなる群より選択される少なくとも1種を添加する添加工程を含んでもよい。上記添加工程は、上記重合工程中に行われる。ラジカル捕捉剤又は重合開始剤の分解剤を添加することで、重合中のラジカル濃度を調整することができる。ラジカル濃度を低下させる観点からはラジカル捕捉剤が好ましい。

[0373] 上記ラジカル捕捉剤としては、重合系内の遊離基に付加もしくは連鎖移動した後に再開能力を有しない化合物が用いられる。具体的には、一次ラジカルまたは成長ラジカルと容易に連鎖移動反応を起こし、その後単量体と反応しない安定ラジカルを生成するか、あるいは、一次ラジカルまたは成長ラジカルと容易に付加反応を起こして安定ラジカルを生成するような機能を有する化合物が用いられる。

一般的に連鎖移動剤と呼ばれるものは、その活性は連鎖移動定数と再開効率で特徴づけられるが連鎖移動剤の中でも再開効率がほとんど0%のものがラジカル捕捉剤と称される。

上記ラジカル捕捉剤は、例えば、重合温度におけるTFEへの連鎖移動定数が重合速度定数より大きく、かつ、再開効率が実質的にゼロ%の化合物ということもできる。「再開効率が実質的にゼロ%」とは、発生したラジカルがラジカル捕捉剤を安定ラジカルにすることを意味する。

好ましくは、重合温度におけるTFEへの連鎖移動定数(C_s) (=連鎖移動速度定数(k_c)/重合速度定数(k_p))が0.1より大きい化合物で

あり、上記化合物は、連鎖移動定数 (C_s) が 0.5 以上であることがより好ましく、1.0 以上であることが更に好ましく、5.0 以上であることが更により好ましく、10 以上であることが特に好ましい。

[0374] 本開示における上記ラジカル捕捉剤としては、例えば、芳香族ヒドロキシ化合物、芳香族アミン類、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、キノン化合物、テルペン、チオシアン酸塩、及び、塩化第二銅 ($CuCl_2$) からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

芳香族ヒドロキシ化合物としては、非置換フェノール、多価フェノール、サリチル酸、m-又はp-のサリチル酸、没食子酸、ナフトール等が挙げられる。

上記非置換フェノールとしては、o-, m-又はp-のニトロフェノール、o-, m-又はp-のアミノフェノール、p-ニトロソフェノール等が挙げられる。多価フェノールとしては、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログルシン、ナフトレゾルシノール等が挙げられる。

芳香族アミン類としては、o-, m-又はp-のフェニレンジアミン、ベンジジン等が挙げられる。

上記キノン化合物としては、o-, m-又はp-のベンゾキノン、1, 4-ナフトキノン、アリザリン等が挙げられる。

チオシアン酸塩としては、チオシアン酸アンモン (NH_4SCN)、チオシアン酸カリ ($KSCN$)、チオシアン酸ソーダ ($NaSCN$) 等が挙げられる。

上記ラジカル捕捉剤としては、なかでも、芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく、非置換フェノール又は多価フェノールがより好ましく、ハイドロキノンが更に好ましい。

[0375] 上記ラジカル捕捉剤の添加量は、標準比重を小さくする観点から、重合開始剤濃度の 3~500% (モル基準) に相当する量が好ましい。より好ましい下限は 5% (モル基準) であり、更に好ましくは 8% (モル基準) であり、

更に好ましくは10%（モル基準）であり、更により好ましくは13%（モル基準）又は15%（モル基準）であり、殊更に好ましくは20%（モル基準）であり、特に好ましくは25%（モル基準）であり、特に好ましくは30%（モル基準）であり、特に好ましくは35%（モル基準）である。より好ましい上限は400%（モル基準）であり、更に好ましくは300%（モル基準）であり、更により好ましくは200%（モル基準）であり、殊更に好ましくは100%（モル基準）である。

[0376] 重合開始剤の分解剤としては、使用する重合開始剤を分解できる化合物であればよく、例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、ジイミン塩、シュウ酸、シュウ酸塩、銅塩、及び、鉄塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。銅塩としては、硫酸銅（ⅠⅠ）、鉄塩としては硫酸鉄（ⅠⅠ）が挙げられる。

上記重合開始剤の分解剤の添加量は、重合開始剤（後述するレドックス開始剤）として組み合わされる酸化剤の量に対して、25～300質量%の範囲で添加する。好ましくは25～150質量%、更に好ましくは50～100質量%である。

上記重合開始剤の分解剤の添加量は、標準比重を小さくする観点から、重合開始剤濃度の3～500%（モル基準）に相当する量が好ましい。より好ましい下限は5%（モル基準）であり、更に好ましくは8%（モル基準）であり、更に好ましくは10%（モル基準）であり、更に好ましくは13%（モル基準）であり、更により好ましくは15%（モル基準）である。より好ましい上限は400%（モル基準）であり、更に好ましくは300%（モル基準）であり、更により好ましくは200%（モル基準）であり、殊更に好ましくは100%（モル基準）である。

[0377] ラジカル捕捉剤及び重合開始剤の分解剤からなる群より選択される少なくとも1種は、水性媒体中に形成されるPTFEの濃度（水性媒体及びPTFEの合計に対するPTFEの濃度）が5質量%以上である時に添加することが

好ましい。より好ましくは、10質量%以上である時である。

また、水性媒体中に形成されるPTFEの濃度が40質量%以下である時に添加することが好ましい。より好ましくは、35質量%以下である時であり、更に好ましくは、30質量%以下である時である。

[0378] 上記添加工程は、ラジカル捕捉剤及び重合開始剤の分解剤からなる群より選択される少なくとも1種を連続的に添加する工程であってもよい。

ラジカル捕捉剤及び重合開始剤の分解剤からなる群より選択される少なくとも1種を連続的に添加するとは、例えば、ラジカル捕捉剤及び重合開始剤の分解剤からなる群より選択される少なくとも1種を一括ではなく、経時的に、かつ、間断なく又は分割して、添加することである。

[0379] また、上記製造方法において、上記特定の炭化水素系界面活性剤と、所望により用いるその他の界面活性性能を有する化合物に加え、各化合物を安定化するため添加剤を使用することができる。上記添加剤としては、緩衝剤、pH調整剤、安定化助剤、分散安定剤などが挙げられる。

[0380] 安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系溶剤、シリコンオイルなどが好ましい。安定化助剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。安定化助剤としては、パラフィンワックスがより好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数12以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、通常40～65℃が好ましく、50～65℃がより好ましい。

[0381] 安定化助剤の使用量は、使用する水性媒体の質量基準で0.1～12質量%が好ましく、0.1～8質量%がより好ましい。安定化助剤は十分に疎水的で、TFEの乳化重合後にPTFE水性乳化液と完全に分離されて、コンタミ成分とならないことが望ましい。

[0382] 上記製造方法において、乳化重合は、重合反応器に、水性媒体、上記炭化水素系界面活性剤、モノマー及び必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を攪拌し、そして反応器を所定の重合温度に保持し、次に所定量の重

合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行うことができる。重合反応開始後に、目的に応じて、モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤及び上記界面活性剤等を追加添加してもよい。上記炭化水素系界面活性剤を重合反応が開始した後に添加してもよい。また、TFEの重合を開始する前に、上述した非フルオロモノマーのみを重合させ、非フルオロモノマーの重合体を形成させた後に、TFEの重合を開始してもよい。

[0383] 上記乳化重合において、通常、重合温度は、5～120℃であり、重合圧力は、0.05～10MPaGである。重合温度、重合圧力は、使用するモノマーの種類、目的とするPTFEの分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0384] 上記重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、モノマーの種類、目的とするPTFEの分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0385] 上記重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル重合開始剤を使用できる。

[0386] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロテトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロバレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオ

ロオクタノイル) パーオキサイド、ジ (パーフルオロノナノイル) パーオキサイド、ジ (ω-クロロヘキサフルオロブチリル) パーオキサイド、ジ (ω-クロロデカフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ (ω-クロロテトラデカフルオロオクタノイル) パーオキサイド、ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、ω-クロロヘキサフルオロブチリル-ω-クロロデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチリル-パーオキサイド、ジ (ジクロロペンタフルオロブタノイル) パーオキサイド、ジ (トリクロロオクタフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ (テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル) パーオキサイド、ジ (ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル) パーオキサイド、ジ (ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル) パーオキサイドのジ [パーフロロ (またはフルオロクロロ) アシル] パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

[0387] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどがあげられる。サルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対して0.1～20倍であってよい。

[0388] 例えば、30℃以下の低温で重合を実施する場合等では、重合開始剤として、酸化剤と還元剤を組み合わせるレッドックス開始剤を用いるのが好ましい。酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム、臭素酸塩等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられ

る。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅（ⅠⅠ）、鉄塩としては硫酸鉄（ⅠⅠ）が挙げられる。

[0389] 上記レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／重亜硫酸塩／硫酸鉄（ⅠⅠ）、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩／硫酸鉄（ⅠⅠ）、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩、過硫酸アンモニウム／硫酸鉄（ⅠⅠ）、三酢酸マンガン／シュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム／シュウ酸、臭素酸塩／亜硫酸塩、臭素酸塩／重亜硫酸塩等が挙げられ、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩／硫酸鉄（ⅠⅠ）が好ましい。レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸を用いる場合、重合槽にシュウ酸を仕込み、そこへ過マンガン酸カリウムを連続的に添加することが好ましい。

[0390] 重合開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ppm対水濃度）以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱で除熱を行いながら、反応温度を上昇させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。より具体的には、例えば、水性媒体に対して1ppm以上が好ましく、10ppm以上がより好ましく、50ppm以上が更に好ましい。また、100000ppm以下が好ましく、10000ppm以下がより好ましく、5000ppm以下が更に好ましい。

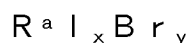
[0391] 上記水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。

[0392] 上記乳化重合において、更に、目的に応じて、公知の連鎖移動剤を添加し、

重合速度、分子量の調整を行うこともできる。

[0393] 上記連鎖移動剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、メタン、エタン、プロパン、イソブタン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素などの各種ハロゲン化炭化水素、シクロヘキサンなどがあげられる。

[0394] 連鎖移動剤として臭素化合物又はヨウ素化合物を使用してもよい。臭素化合物又はヨウ素化合物を使用して行う重合方法としては、たとえば、実質的に無酸素状態で、臭素化合物又はヨウ素化合物の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーの重合を行う方法があげられる（ヨウ素移動重合法）。使用する臭素化合物又はヨウ素化合物の代表例としては、たとえば、一般式：



（式中、 x および y はそれぞれ0～2の整数であり、かつ $1 \leq x + y \leq 2$ を満たすものであり、 R^a は炭素数1～16の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1～3の炭化水素基であり、酸素原子を含んでいてもよい）で表される化合物があげられる。臭素化合物又はヨウ素化合物を使用することによって、ヨウ素または臭素が重合体に導入され、架橋点として機能する。

[0395] 臭素化合物又はヨウ素化合物としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、2-ヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード- n -プロパン、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFCIBr_2$ 、 $BrCF_2CFCIBr$ 、 $CFBrCICFCIBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-ブロモ-2-ヨード

パーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、ならびに（2-ヨードエチル）および（2-ブロモエチル）置換体などがあげられ、これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。

[0396] これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、2-ヨードパーフルオロプロパンを用いるのが好ましい。

[0397] 上記連鎖移動剤の使用量は、通常、供給されるフルオロモノマー全量に対して、1～50,000ppmであり、好ましくは1～20,000ppmである。

[0398] 上記連鎖移動剤は、重合開始前に一括して反応容器中に添加してもよいし、重合開始後に一括して添加してもよいし、重合中に複数回に分割して添加してもよいし、また、重合中に連続的に添加してもよい。

[0399] 上記製造方法によりPTFE水性分散液を得ることができる。上記PTFE水性分散液は、通常、上記PTFEと水性媒体とを含む。PTFE水性分散液の固形分濃度は限定されないが、例えば、1.0～70質量%であってよい。上記固形分濃度は、8.0質量%以上が好ましく、10.0質量%以上がより好ましく、また、60.0質量%以下が好ましく、50.0質量%以下がより好ましい。

上記製造方法において、付着量は、最終的に得られたPTFEに対して、3.0質量%以下が好ましく、2.0質量%以下がより好ましく、1.0質量%以下がより好ましく、0.8質量%以下が更に好ましく、0.7質量%以下が更に好ましく、0.6質量%以下が特に好ましい。

[0400] PTFE水性分散液の一態様においては、含フッ素界面活性剤を含有する。含フッ素界面活性剤を用いることによって、PTFE水性分散液の優れた分

散安定性を維持したまま、P T F E 水性分散液の粘度を適切に調整したり、顔料、フィラーなどの混和性を向上させたりすることができる。

[0401] 上記 P T F E 水性分散液は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい。本明細書において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含まない」とは、ポリテトラフルオロエチレンに対して含フッ素界面活性剤が 1 0 p p m 以下であることを意味する。含フッ素界面活性剤の含有量は、好ましくは 1 p p m 以下であり、より好ましくは 1 0 0 p p b 以下であり、更により好ましくは 1 0 p p b 以下であり、更により好ましくは 1 p p b 以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー質量分析法（L C / M S / M S）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界以下である。

上記含フッ素界面活性剤量は、公知な方法で定量できる。例えば、L C / M S / M S 分析にて定量することが出来る。まず、得られた水性分散液をメタノールの有機溶剤に抽出し、抽出液を L C / M S / M S スペクトルから、分子量情報を抜き出し、候補となる界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された界面活性剤を 5 水準以上の濃度の水溶液を作成し、それぞれの濃度の L C / M S / M S 分析を行ない、エリア面積との検量線を作成する。

得られた水性分散液をメタノールにてソックスレー抽出を行ない、抽出液を L C / M S / M S 分析を行なうことで定量測定することが出来る。

[0402] すなわち、含フッ素界面活性剤の含有量は、たとえば、P T F E 水性分散液にメタノールを加え、抽出を行ない、得られた抽出液を L C / M S / M S 分析することにより測定できる。

さらに抽出効率を高めるために、ソックスレー抽出、超音波処理等による処理を行ってもよい。

得られた L C / M S / M S スペクトルから、分子量情報を抜き出し、候補となる含フッ素界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された含フッ素界面活性剤の 5 水準以上の含有量の水溶液を調製し、それぞれの含有量の水溶液の L C / M S / M S 分析を行ない、含有量

と、その含有量に対するエリア面積と関係性をプロットし、検量線を描く。

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

[0403] 上記含フッ素界面活性剤としては、上述した本開示の製造方法において例示したものと同一である。例えば、アニオン性基を除く部分の総炭素数が 20 以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよく、アニオン性部分の分子量が 1000 以下、より好ましくは 800 以下、さらに好ましくは 600 以下のフッ素を含む界面活性剤であってよく、Log P_{OW} が 3.5 以下の含フッ素界面活性剤であってよい。

上記含フッ素界面活性剤としては、上記一般式 (N⁰) で表される化合物が挙げられ、具体的には、一般式 (N¹) で表される化合物、一般式 (N²) で表される化合物、一般式 (N³) で表される化合物、一般式 (N⁴) で表される化合物、及び、一般式 (N⁵) で表される化合物が挙げられる。より具体的には、一般式 (I) で表されるパーフルオロカルボン酸 (I)、一般式 (II) で表される ω-H パーフルオロカルボン酸 (II)、一般式 (III) で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸 (III)、一般式 (IV) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (IV)、一般式 (V) で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、一般式 (VI) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (VI)、一般式 (VII) で表される ω-H パーフルオロスルホン酸 (VII)、一般式 (VIII) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (VIII)、一般式 (IX) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (IX)、一般式 (X) で表されるフルオロカルボン酸 (X)、一般式 (XI) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (XI)、一般式 (XII) で表される化合物 (XII)、一般式 (XIII) で表される化合物 (XIII) が挙げられる。

[0404] 上記重合工程は、更に核形成剤の存在下に、テトラフルオロエチレンを重合

するものであってもよい。

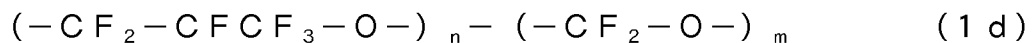
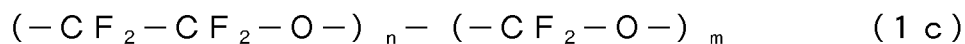
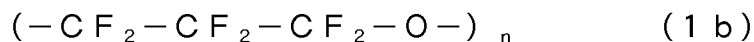
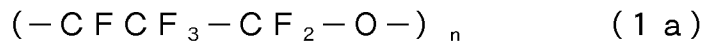
[0405] 上記核形成剤としては、例えば、フルオロポリエーテル、非イオン性界面活性剤、及び、連鎖移動剤からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

この場合、上記重合工程は、炭化水素系界面活性剤及び上記核形成剤の存在下に、水性媒体中でテトラフルオロエチレンを重合することによりPTFEを得る工程であることが好ましい。

[0406] 上記フルオロポリエーテルは、それ自体が重合場を提供し、核形成部位となることができる。

[0407] 上記フルオロポリエーテルとしては、パーフルオロポリエーテルが好ましい。

[0408] 上記フルオロポリエーテルは、式（１a）～（１d）で表される繰り返し単位を有するものであることが好ましい。



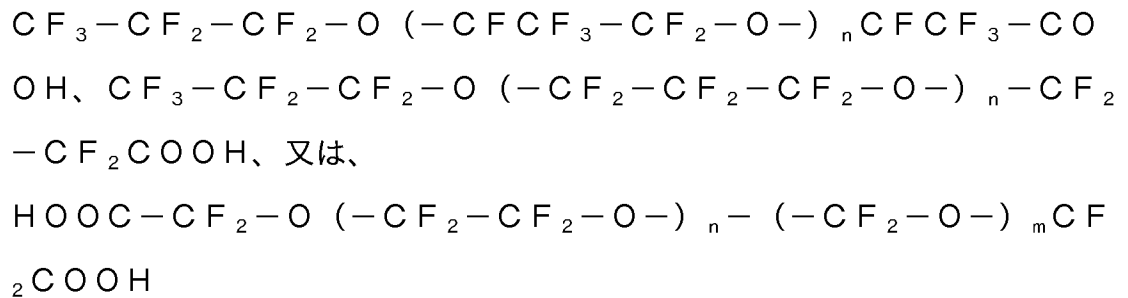
（式（１a）～（１d）中、m及びnは１以上の整数である。）

[0409] 上記フルオロポリエーテルとしては、フルオロポリエーテル酸又はその塩が好ましく、上記フルオロポリエーテル酸は、カルボン酸、スルホン酸、スルホンアミド、又は、ホスホン酸であることが好ましく、カルボン酸であることがより好ましい。フルオロポリエーテル酸又はその塩のなかでも、フルオロポリエーテル酸の塩が好ましく、フルオロポリエーテル酸のアンモニウム塩がより好ましく、フルオロポリエーテルカルボン酸のアンモニウム塩が更に好ましい。

[0410] 上記フルオロポリエーテル酸又はその塩は、分子の主鎖中の酸素原子が、１～３個の炭素原子を有する飽和フルオロカーボン基により分離されているいずれかの鎖構造を有することが可能である。２種以上のタイプのフルオロカ

ーボン基が分子中に存在し得る。

[0411] 上記フルオロポリエーテル酸又はその塩としては、下記式：



(式中、 m 及び n は前記と同じ。)

で表わされる化合物又はそれらの塩であることが好ましい。

[0412] これらの構造は、J. Appl. Polymer Sci.、57、797 (1995年)においてKasaiにより検討されている。ここに開示されているとおり、このようなフルオロポリエーテルは、一端または両端に、カルボン酸基またはその塩を有することが可能である。同様に、このようなフルオロポリエーテルは、一端または両端に、スルホン酸またはホスホン酸基またはその塩を有し得る。加えて、両端に酸官能基を有するフルオロポリエーテルは、異なる基を各端部に有し得る。単官能性フルオロポリエーテルについて、分子の他端は通常は過フッ素化されているが、水素または塩素原子を含有していてもよい。

[0413] 一端または両端に酸基を有するフルオロポリエーテルは、少なくとも2つのエーテル酸素、好ましくは少なくとも4つのエーテル酸素、およびさらに好ましくは少なくとも6つのエーテル酸素を有する。好ましくは、エーテル酸素を分離するフルオロカーボン基の少なくとも1つ、より好ましくはこのようなフルオロカーボン基の少なくとも2つは、2または3個の炭素原子を有する。さらにより好ましくは、エーテル酸素を分離するフルオロカーボン基の少なくとも50%が2または3個の炭素原子を有する。また、好ましくは、フルオロポリエーテルは合計で少なくとも15個の炭素原子を有し、例えば、上記の繰り返し単位構造中の n または $n+m$ の好ましい最小値は、少なくとも5である。酸基を一端または両端に有する2種以上のフルオロポ

リエーテルを、本開示による方法において用いることが可能である。典型的には、単一種の特定のフルオロポリエーテル化合物の製造において特別な注意が払われない限り、フルオロポリエーテルは、平均分子量に対する分子量範囲内の様々な割合で複数種の化合物を含有し得る。

[0414] 上記フルオロポリエーテルは、数平均分子量が 800 g/mol 以上であることが好ましい。フルオロポリエーテル酸又はその塩は、水性媒体中への分散が困難であるおそれがあることから、数平均分子量が 6000 g/mol 未満であることが好ましい。フルオロポリエーテル酸又はその塩は、数平均分子量が $800 \sim 3500 \text{ g/mol}$ であることがより好ましく、 $1000 \sim 2500 \text{ g/mol}$ であることが更に好ましい。

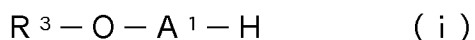
[0415] 上記フルオロポリエーテルの量は、水性媒体に対して $5 \sim 3000 \text{ ppm}$ であることが好ましく、 $5 \sim 2000 \text{ ppm}$ であることがより好ましく、さらに好ましい下限は 10 ppm 、さらに好ましい上限は、 100 ppm である。

[0416] 上記非イオン性界面活性剤は、それ自体が重合場を提供し、更に、初期にラジカルを連鎖移動することによって、多くの低分子量フルオロポリマーを与えることにより核形成部位となることができる。

[0417] 上記核形成剤としての非イオン性界面活性剤としては、上述した非イオン性界面活性剤が挙げられ、フッ素を含有しない非イオン性界面活性剤であることが好ましい。例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル等のエーテル型非イオン性界面活性剤；エチレンオキサイド／プロピレンオキサイドブロック共重合体等のポリオキシエチレン誘導体；ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のエステル型非イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド等のアミン系非イオン性界面活性剤；等が挙げられる。

[0418] 上記非イオン性界面活性剤において、その疎水基は、アルキルフェノール基、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基の何れであってもよい。

[0419] 上記非イオン性界面活性剤としては、例えば、下記一般式 (i)



(式中、 R^3 は、炭素数8～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、 A^1 は、ポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物が挙げられる。

R^3 の炭素数は10～16が好ましく、12～16がより好ましい。 R^3 の炭素数が18以下であると水性分散液の良好な分散安定性が得られやすい。また R^3 の炭素数が18を超えると流動温度が高いため取扱い難い。 R^3 の炭素数が8より小さいと水性分散液の表面張力が高くなり、浸透性やぬれ性が低下しやすい。

[0420] ポリオキシアルキレン鎖はオキシエチレンとオキシプロピレンとからなるものであってもよい。オキシエチレン基の平均繰返し数5～20およびオキシプロピレン基の平均繰返し数0～2からなるポリオキシアルキレン鎖であり、親水基である。オキシエチレン単位数は、通常提供される広いまたは狭い単峰性分布、またはブレンドすることによって得られるより広いまたは二峰性分布のいずれかを含み得る。オキシプロピレン基の平均繰返し数が0超の場合、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシエチレン基とオキシプロピレン基はブロック状に配列しても、ランダム状に配列してもよい。水性分散液の粘度および安定性の点からは、オキシエチレン基の平均繰返し数7～12およびオキシプロピレン基の平均繰返し数0～2より構成されるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。特に A^1 がオキシプロピレン基を平均して0.5～1.5有すると低起泡性が良好であり好ましい。

[0421] より好ましくは、 R^3 は、 (R') (R'') H $C-$ であり、ここで、 R' 及び R'' は、同じか又は異なる直鎖、分岐鎖、又は環式のアルキル基であり、炭素原子の合計量は、少なくとも5個、好ましくは7～17個である。好ましくは、 R' または R'' のうちの少なくとも一つは、分岐状または環状

炭化水素基である。

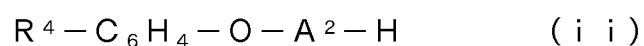
[0422] 上記非イオン性界面活性剤の具体例としては、 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-O-(C_2H_4O)_9-H$ 、 $C_{13}H_{27}-O-(C_2H_4O)_9-(CH(CH_3)CH_2O)-H$ 、 $C_{16}H_{33}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$ 、 $HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})-O-(C_2H_4O)_9-H$ 等が挙げられる。

[0423] 上記非イオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、Genapol X 080（製品名、クラリアント社製）、ノイゲンTDS-80（商品名）を例とするノイゲンTDSシリーズ（第一工業製薬社製）、レオコールTD-90（商品名）を例とするレオコールTDシリーズ（ライオン社製）、ライオノール（登録商標）TDシリーズ（ライオン社製）、T-Det A138（商品名）を例とするT-Det Aシリーズ（Harcros Chemicals社製）、ターゲットール（登録商標）15Sシリーズ（ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

[0424] 上記非イオン性界面活性剤は、平均約4～約18個のエチレンオキシド単位を有する2, 6, 8-トリメチル-4-ノナノールのエトキシレート、平均約6～約12個のエチレンオキシド単位を有する2, 6, 8-トリメチル-4-ノナノールのエトキシレート、またはその混合物であることも好ましい。この種類の非イオン性界面活性剤は、例えば、TERGITOL TMN-6、TERGITOL TMN-10、及びTERGITOL TMN-100X（いずれも製品名、ダウ・ケミカル社製）としても市販されている。

[0425] また、非イオン性界面活性剤の疎水基は、アルキルフェノール基、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基の何れかであってもよい。

例えば、非イオン性界面活性剤としては、下記一般式 (ii)



（式中、 R^4 は、炭素数4～12の直鎖状又は分岐鎖状の1級若しくは2級のアルキル基であり、 A^2 は、ポリオキシアルキレン鎖である。）で示されるポ

リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系非イオン性化合物が挙げられる。上記ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系非イオン性化合物として具体的には、トライトンX-100（商品名、ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

[0426] 上記非イオン性界面活性剤としてはポリオール化合物も挙げられる。具体的には、国際公開第2011/014715号に記載されたもの等が挙げられる。

ポリオール化合物の典型例としては、ポリオール単位として1個以上の糖単位を有する化合物が挙げられる。糖単位は、少なくとも1個の長鎖を含有するように変性されてもよい。少なくとも1つの長鎖部分を含有する好適なポリオール化合物としては、例えば、アルキルグリコシド、変性アルキルグリコシド、糖エステル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。糖としては、単糖、オリゴ糖、及びソルビタンが挙げられるが、これらに限定されない。単糖としては、五炭糖及び六炭糖が挙げられる。単糖の典型例としては、リボース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、アラビノース、キシロースが挙げられる。オリゴ糖としては、2～10個の同一又は異なる単糖のオリゴマーが挙げられる。オリゴ糖の例としては、サッカロース、マルトース、ラクトース、ラフィノース、及びイソマルトースが挙げられるが、これらに限定されない。

[0427] 典型的に、ポリオール化合物として使用するのに好適な糖としては、4個の炭素原子と1個のヘテロ原子（典型的に、酸素又は硫黄であるが、好ましくは酸素原子）との五員環を含有する環状化合物、又は5個の炭素原子と上述のような1個のヘテロ原子、好ましくは酸素原子との六員環を含有する環状化合物が挙げられる。これらは、炭素環原子に結合している少なくとも2個の又は少なくとも3個のヒドロキシ基（-OH基）を更に含有する。典型的に、糖は、エーテル又はエステル結合が長鎖残基と糖部分との間に作製されるように、炭素環原子に結合しているヒドロキシ基（及び／又はヒドロキシアルキル基）の水素原子のうちの1個以上が、長鎖残基によって置換されて

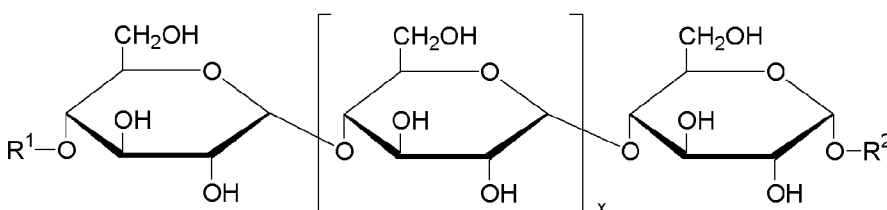
いるという点で変性されている。

糖系ポリオールは、1個の糖単位又は複数の糖単位を含有してもよい。1個の糖単位又は複数の糖単位は、上述のような長鎖部分で変性されてもよい。

糖系ポリオール化合物の特定の例としては、グリコシド、糖エステル、ソルビタンエステル、並びにこれらの混合物及び組み合わせが挙げられる。

[0428] ポリオール化合物の好ましい種類は、アルキル又は変性アルキルグルコシドである。これらの種類の界面活性剤は、少なくとも1個のグルコース部分を含有する。

[化41]



(式中、 x は、0、1、2、3、4、又は5を表し、 R^1 及び R^2 は、独立して、H又は少なくとも6個の炭素原子を含有する長鎖単位を表すが、但し R^1 及び R^2 のうちの少なくとも1個はHではない) によって表される化合物が挙げられる。 R^1 及び R^2 の典型例としては、脂肪族アルコール残基が挙げられる。脂肪族アルコールの例としては、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール（ラウリルアルコール）、テトラデカノール、ヘキサデカノール（セチルアルコール）、ヘプタデカノール、オクタデカノール（ステアリルアルコール）、エイコサン酸、及びこれらの組み合わせ挙げられる。

上記の式は、ピラノース形態のグルコースを示すアルキルポリグルコシドの特定の例を表すが、他の糖又は同じ糖であるが異なる鏡像異性体又はジアステレオマー形態である糖を用いてもよいことが理解される。

アルキルグルコシドは、例えば、グルコース、デンプン、又は n -ブチルグルコシドと脂肪族アルコールとの酸触媒反応によって入手可能であり、これからは、典型例に、様々なアルキルグルコシドの混合物が得られる（Alk

ylpolyglycoside, Rompp, Lexikon Chemie, Version 2.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, 1999)。脂肪族アルコールの例としては、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール（ラウリルアルコール）、テトラデカノール、ヘキサデカノール（セチルアルコール）、ヘプタデカノール、オクタデカノール（ステアリルアルコール）、エイコサン酸、及びこれらの組み合わせ挙げられる。また、アルキルグルコシドは、Cognis GmbH, Düsseldorf, Germanyから商品名GLUCOPON又はDISPONILとして市販されている。

[0429] その他の非イオン性界面活性剤として、BASF社からPluronic（登録商標）Rシリーズとして供給される二官能基ブロックコポリマー、BASF社からIcnol（登録商標）TDAシリーズとして供給されるトリデシルアルコールアルコキシレートが挙げられる。

[0430] 非イオン性界面活性剤としては、一般式（i）で表される非イオン性界面活性剤、及び、一般式（ii）で表される非イオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、一般式（i）で表される非イオン性界面活性剤がより好ましい。

[0431] 上記非イオン性界面活性剤としては、好ましくは芳香族部分を含まないものである。

[0432] 上記非イオン性界面活性剤の量は、水性媒体に対して0.1～0.0000001質量%であることが好ましく、0.01～0.0000001質量%であることがより好ましい。

[0433] 連鎖移動剤は、初期にラジカルを連鎖移動することによって、多くの低分子量フルオロポリマーを与えることにより核形成部位となることができる。

[0434] 連鎖移動剤としては、上述したものが挙げられる。

[0435] 上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して0.001～10000ppmが好ましい。上記連鎖移動剤の量は、水性媒体に対して0.01ppm以上が

より好ましく、0.05 ppm以上が更に好ましく、0.1 ppm以上が特に好ましい。また、水性媒体に対して1000 ppm以下がより好ましく、500 ppm以下が更に好ましく、100 ppm以下が特に好ましい。

[0436] 上記重合工程においては、重合反応を開始する前に、または、重合反応が進行して水性分散液中のPTFEの濃度が5.0質量%に達する前に、核形成剤を水性媒体中に添加することが好ましい。重合初期に核形成剤を添加することによって、重合時に一層多くの粒子を発生させることができ、さらには、平均一次粒子径およびアスペクト比がより一層小さい一次粒子が得られる。すなわち、核形成剤は、重合開始前に添加してもよいし、重合開始と同時に添加してもよいし、重合を開始した後、PTFE粒子の核が形成される期間に添加してもよい。

[0437] 核形成剤を添加する時機は、重合開始前、または、重合反応が進行して水性分散液中のPTFEの濃度が5.0質量%に達する前であり、好ましくは重合開始前またはPTFEの濃度が3.0質量%に達する前であり、より好ましくは重合開始前またはPTFEの濃度が1.0質量%に達する前であり、さらに好ましくは重合開始前またはPTFEの濃度が0.5質量%に達する前であり、特に好ましくは重合開始前または重合開始と同時である。

[0438] 添加する核形成剤の量は、重合時に一層多くの粒子を発生させることができ、さらには、平均一次粒子径がより一層小さい一次粒子が得られることから、得られるPTFEに対して、好ましくは0.001～5000 ppmである。核形成剤の量の下限としては、好ましい順に、0.01 ppm、0.05 ppm、0.1 ppmである。核形成剤の量の上限としては、好ましい順に、2000 ppm、1000 ppm、500 ppm、100 ppm、50 ppm、10 ppmである。

[0439] 上記のPTFEから一般式(1)又は(2)で示される化合物を除去又は低減する工程において、一般式(1)又は(2)で示される化合物を除去又は低減する方法としては、熱処理、フッ素化処理、水又は有機溶媒による洗浄等が挙げられる。一般式(1)又は(2)で示される化合物を除去又は低減

する方法としては、フッ素化処理が好ましい。

上記有機溶媒としては、エーテル、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ピリジン、ニトリル、含窒素極性有機化合物、ジメチルスルホキシド、アルコール等が挙げられる。

上記エーテルとしては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

上記ハロゲン化炭化水素としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等が挙げられる。

上記芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

上記ニトリルとしては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。

上記含窒素極性有機化合物としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。

上記有機溶媒を組み合わせ使用してもよい。

[0440] 上記熱処理の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。熱処理の温度は、150℃以上であることが好ましい。また、一般式(1)又は(2)で示される化合物の除去又は低減の観点から、熱処理の温度は、160℃以上がより好ましい。すなわち、上記除去工程は、P T F Eを160℃以上の温度で熱処理する工程を含むことが好ましい。

熱処理の温度は、170℃以上がより好ましく、180℃以上が更に好ましく、200℃以上が更に好ましく、210℃以上が殊更に好ましく、220℃以上が特に好ましく、230℃以上が最も好ましい。

また、熱処理の温度は、310℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましく、290℃以下が更に好ましく、280℃以下が更に好ましく、2

70℃以下が殊更に好ましい。上記熱処理は、水分の乾燥を伴うものであってもよい。

すなわち、上記熱処理は、重合上がりのPTFE水性分散液を凝析することによって得られた水分を含む湿潤PTFEを乾燥するものであってもよい。乾燥時に一般式(1)又は(2)で示される化合物や、後述する一般式(7)で示される化合物が低減される。

また、乾燥後の水分を含まないPTFEを、再度熱処理することが好ましい。具体的には、上記湿潤PTFEを乾燥して水分除去し、その後、連続的にさらに上記温度領域まで温度を上げて、熱処理を行ってもよい。この場合、上記乾燥は、上記した各温度範囲未満で行ってよく、例えば、150℃未満で行ってもよい。

上記除去工程は、PTFE水性分散液を凝析し、水分を含む湿潤PTFEを得る工程を含んでもよい。

[0441] 上記フッ素化処理の方法としては従来公知の方法を採用することができる。

例えば、上記PTFEをフッ素化処理条件下にてフッ素ラジカルを発生するフッ素ラジカル源にさらす方法が挙げられる。フッ素ラジカル源としてはフッ素ガスの他に、 CoF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 CF_3OF 、フッ化ハロゲン（例えば IF 、 IF_3 、 IF_5 、 IF_7 等の IF_n （ n は1～7）； ClF 、 ClF_3 、 BrF_3 等）、希ガスのフッ化物（ XeF_2 、 XeF_4 、 KrF_2 等）、及び、含窒素フッ素化合物（例えば NF_3 、 NF_2 等）などが挙げられる。なかでも、取扱い性、価格の点や、高効率で一般式(1)及び(2)で示される化合物を除去できる点、ヨウ素等の新たな不純物を与えにくい点から、フッ素ガスが最も好ましい。

フッ素ラジカル源との反応はきわめて発熱性であるため、フッ素ラジカル源を窒素などの不活性ガスで希釈してもよい。

フッ素ラジカル源／不活性ガス混合物中のフッ素ラジカル源のレベルは1～100体積％であり得るが、純粋なフッ素を伴う作業は危険性が高いために約5～約25体積％であることが好ましい。熱誘起変色が激しいPTFEに

については、P T F E の過熱、及び、これに付随する火災の危険性を予防するために、フッ素ラジカル源／不活性ガス混合物は十分に希釈してもよい。

[0442] 上記フッ素化処理の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。フッ素化処理の温度は、100℃超が好ましい。フッ素化処理の温度は110℃以上がより好ましく、120℃以上が更に好ましく、130℃以上が更により好ましく、150℃以上が殊更に好ましい。また、170℃以上が特に好ましく、180℃以上が更に好ましく、200℃以上が更により好ましく、210℃以上が殊更に好ましく、220℃以上が特に好ましく、230℃以上が最も好ましい。また、フッ素化処理の温度は310℃以下であることが好ましく、300℃以下がより好ましく、290℃以下が更に好ましく、280℃以下が更により好ましく、270℃以下が殊更に好ましく、250℃以下が特に好ましく、240℃以下が最も好ましい。温度が低過ぎると、後述する一般式(7)で示される化合物が、P T F E に対して1000ppbを超えて残存するおそれがある。温度が高過ぎると、P T F E 同士の摩擦により、小さな剪断力でも簡単にフィブリル化して元の粒子構造の状態を失いやすく、ペースト押出性能の低下をもたらすおそれがある。

フッ素化処理の温度は、110～270℃が好ましく、120～270℃がより好ましく、150～270℃が更に好ましく、200～270℃が特に好ましい。

[0443] 上記フッ素化処理において、フッ素ラジカル源の添加量は、原料のP T F E 100重量部に対し、0.5重量部以上が好ましい。より好ましくは、0.8重量部以上であり、更に好ましくは1.0重量部以上であり、より好ましくは1.6重量部以上であり、更に好ましくは2.0重量部以上であり、更により好ましくは、2.5重量部以上であり、殊更に好ましくは、3.0重量部以上であり、特に好ましくは5.0重量部以上である。また、フッ素ラジカル源の添加量は、35.0重量部以下であることが好ましく、26.0重量部以下であることがより好ましく、20.0重量部以下であることが更

に好ましく、15.0重量部以下であることが特に好ましい。フッ素ラジカル源の添加量が少な過ぎると、一般式(1)又は(2)で示される化合物の除去又は低減が不十分になるおそれがある。また、同定できない化合物の除去又は低減が不十分になるおそれがある。フッ素ラジカル源の添加量が多過ぎてもフッ素化の効果は向上せず、不経済となるおそれがある。

[0444] フッ素化処理の温度と、フッ素ラジカル源の添加量の好適な組合せとしては、熱処理の温度が100℃超、かつ、フッ素ラジカル源の添加量が、原料のPTFE100重量部に対し0.5重量部以上である。

上記組合せとしては、100℃超かつ1.0重量部以上が好ましく、100℃超かつ1.6重量部以上がより好ましく、100℃超かつ2.0重量部以上が更に好ましく、100℃超かつ2.5重量部以上が更により好ましく、100℃超かつ3.0重量部以上が殊更に好ましく、100℃超かつ5.0重量部以上が特に好ましい。

また、110℃以上かつ0.5重量部以上が好ましく、110℃以上かつ1.0重量部以上がより好ましく、110℃以上かつ1.6重量部以上が更に好ましく、110℃以上かつ2.0重量部以上が更により好ましく、110℃以上かつ2.5重量部以上が殊更に好ましく、110℃以上かつ3.0重量部以上が特に好ましく、110℃以上かつ5.0重量部以上が最も好ましい。

また、120℃以上かつ0.5重量部以上が好ましく、120℃以上かつ1.0重量部以上がより好ましく、120℃以上かつ1.6重量部以上が更に好ましく、120℃以上かつ2.0重量部以上が更により好ましく、120℃以上かつ2.5重量部以上が殊更に好ましく、120℃以上かつ3.0重量部以上が特に好ましく、120℃以上かつ5.0重量部以上が最も好ましい。

また、130℃以上かつ0.5重量部以上が好ましく、130℃以上かつ1.0重量部以上がより好ましく、130℃以上かつ1.6重量部以上が更に好ましく、130℃以上かつ2.0重量部以上が更により好ましく、130

℃以上かつ2.5重量部以上が殊更に好ましく、130℃以上かつ3.0重量部以上が特に好ましく、130℃以上かつ5.0重量部以上が最も好ましい。

また、150℃以上かつ0.5重量部以上が好ましく、150℃以上かつ1.0重量部以上がより好ましく、150℃以上かつ1.6重量部以上が更に好ましく、150℃以上かつ2.0重量部以上が更により好ましく、150℃以上かつ2.5重量部以上が殊更に好ましく、150℃以上かつ3.0重量部以上が特に好ましく、150℃以上かつ5.0重量部以上が最も好ましい。

また、170℃以上かつ0.5重量部以上が好ましく、170℃以上かつ1.0重量部以上がより好ましく、170℃以上かつ1.6重量部以上が更に好ましく、170℃以上かつ2.0重量部以上が更により好ましく、170℃以上かつ2.5重量部以上が殊更に好ましく、170℃以上かつ3.0重量部以上が特に好ましく、170℃以上かつ5.0重量部以上が最も好ましい。

また、180℃以上かつ0.5重量部以上が好ましく、180℃以上かつ1.0重量部以上がより好ましく、180℃以上かつ1.6重量部以上が更に好ましく、180℃以上かつ2.0重量部以上が更により好ましく、180℃以上かつ2.5重量部以上が殊更に好ましく、180℃以上かつ3.0重量部以上が特に好ましく、180℃以上かつ5.0重量部以上が最も好ましい。

また、200℃以上かつ0.5重量部以上が好ましく、200℃以上かつ1.0重量部以上がより好ましく、200℃以上かつ1.6重量部以上が更に好ましく、200℃以上かつ2.0重量部以上が更により好ましく、200℃以上かつ2.5重量部以上が殊更に好ましく、200℃以上かつ3.0重量部以上が特に好ましく、200℃以上かつ5.0重量部以上が最も好ましい。

また、210℃以上かつ0.5重量部以上が好ましく、210℃以上かつ1

． 0 重量部以上がより好ましく、 210℃以上かつ 1.6 重量部以上が更に好ましく、 210℃以上かつ 2.0 重量部以上が更により好ましく、 210℃以上かつ 2.5 重量部以上が殊更に好ましく、 210℃以上かつ 3.0 重量部以上が特に好ましく、 210℃以上かつ 5.0 重量部以上が最も好ましい。

また、 220℃以上かつ 0.5 重量部以上が好ましく、 220℃以上かつ 1.0 重量部以上がより好ましく、 220℃以上かつ 1.6 重量部以上が更に好ましく、 220℃以上かつ 2.0 重量部以上が更により好ましく、 220℃以上かつ 2.5 重量部以上が殊更に好ましく、 220℃以上かつ 3.0 重量部以上が特に好ましく、 220℃以上かつ 5.0 重量部以上が最も好ましい。

また、 230℃以上かつ 0.5 重量部以上が好ましく、 230℃以上かつ 1.0 重量部以上がより好ましく、 230℃以上かつ 1.6 重量部以上が更に好ましく、 230℃以上かつ 2.0 重量部以上が更により好ましく、 230℃以上かつ 2.5 重量部以上が殊更に好ましく、 230℃以上かつ 3.0 重量部以上が特に好ましく、 230℃以上かつ 5.0 重量部以上が最も好ましい。

上記組合せにおける熱処理温度は、 310℃以下であることが好ましく、 300℃以下がより好ましく、 290℃以下が更に好ましく、 280℃以下が更により好ましく、 270℃以下が殊更に好ましく、 250℃以下が特に好ましく、 240℃以下が最も好ましい。上記組合せにおけるフッ素ラジカル源の添加量は、原料の PTFE 100 重量部に対し、 35.0 重量部以下であることが好ましく、 26.0 重量部以下であることがより好ましく、 20.0 重量部以下であることが更に好ましく、 15.0 重量部以下であることが特に好ましい。

また、熱処理温度とフッ素ラジカル源の上限の組合せとしては、 240℃以下かつ 35.0 重量部以下であることが好ましく、 240℃以下かつ 26.0 重量部以下であることがより好ましく、 240℃以下かつ 20.0 重量部

以下であることが更に好ましく、240℃以下かつ15.0重量部以下であることが特に好ましい。

[0445] PTFE100重量部に対するフッ素ラジカル源添加量（重量部）は次式に従い算出した。

$$A = (B / F) \times 100$$

$$B = C \times D \times E$$

$$C = \{P / (RT \times 1000)\} \times G \times H$$

A：PTFE100重量部に対するフッ素ラジカル源添加量（重量部）

B：全フッ素ラジカル源添加量（g）

C：混合ガス中のフッ素ラジカル源濃度（g/mL）

D：混合ガス流通速度（mL/min）

E：フッ素化処理時間（min）

F：サンプル（PTFE）充填量（g）

G：フッ素ラジカル源の分子量（g/mol）

H：混合ガス中のフッ素ラジカル源の比率

上記式中、P、R、Tは以下を使用する。

P＝圧力（atm）

R＝0.082（atm・L/K・mol）

T＝温度（K）

[0446] フッ素化処理に使用する反応装置としては、加熱装置を備え、固一气接触を充分に行なうことができる装置であれば問題なく使用できる。具体的には流動床型、棚段型の固一气接触反応装置があげられる。

[0447] 上記除去工程は、複数回行ってもよい。例えば、2回、3回、4回、5回、6回、7回、8回、9回又は10回の除去工程を行ってもよい。上記熱処理及びフッ素化処理は、組み合わせて実施してよく、同時に行ってもよい。

[0448] 水又は有機溶媒による洗浄の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。

[0449] 炭化水素系界面活性剤を用いてPTFEを得た場合、PTFEに対して1～

200 ppmの一般式(1)及び(2)で示される化合物が生成する場合がある。

上記除去工程により、組成物中の一般式(1)又は(2)で示される化合物を除去又は低減することができる。

[0450] 上記除去工程は、上記PTFE中の一般式(1)及び(2)で示される化合物を80質量%以上除去するものであることが好ましく、85質量%以上除去するものであることがより好ましく、90質量%以上除去するものであることが更に好ましく、95質量%以上除去するものであることが更に好ましく、97質量%以上除去するものであることが殊更に好ましく、98質量%以上除去するものであることが特に好ましく、99質量%以上除去するものであることが最も好ましい。

上記除去工程は、得られるPTFE中の一般式(1)及び(2)で示される化合物の含有量を、PTFEに対して500 ppb以下にするものであることが好ましく、200 ppb以下にするものであることがより好ましく、100 ppb以下にするのが更に好ましく、50 ppb以下にするのが特に好ましく、25 ppb以下にするのが最も好ましい。

[0451] 上記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まない組成物、また、後述する一般式(4)、(4')、(5)、(5')、(6)、(6')又は(7)で示される化合物を特定の量で含む組成物は、炭化水素系界面活性剤を用いて重合して得られた処理前組成物を、フッ素化処理することにより得られたものであることが好ましい。フッ素化処理の時間、添加量が多いほど、一般式(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)、(6')又は(7)で示される化合物を低減できる。フッ素化処理は高温で行うことが好ましく、また、フッ素ラジカル源の添加量を多くすることが好ましい。例えば、100℃超でフッ素化処理することが好ましく、フッ素ラジカル源の添加量は、PTFE 100重量部に対して0.5重量部以上であることが好ましい。

[0452] 本開示の組成物は、一般式(3)で示される化合物を実質的に含まない。

一般式（３）で示される化合物を実質的に含まないとは、例えば、一般式（３）で示される化合物の含有量がＰＴＦＥに対して１５０ｐｐｂ以下であればよい。一般式（３）で示される化合物の含有量は、ＰＴＦＥに対して１００ｐｐｂ以下であることがより好ましく、２５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、１５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、１０ｐｐｂ以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、０ｐｐｂであってよく、０．１ｐｐｂであってよく、１ｐｐｂであってよい。

[0453] 炭化水素系界面活性剤を使用してＰＴＦＥを製造すると、得られる組成物が、一般式（１）、（２）、（３）、（４）、（４′）、（５）、（５′）、（６）又は（６′）で示される化合物を含む場合がある。本開示の組成物は、一般式（１）、（２）、（３）、（４）、（４′）、（５）、（５′）、（６）又は（６′）で示される化合物の含有量が下記の範囲であることが好ましい。

[0454] 本開示の一態様は、下記一般式（４）で示される化合物を、ＰＴＦＥに対して１５０ｐｐｂ以下含む組成物である。一般式（４）で示される化合物の含有量は１００ｐｐｂ以下であることがより好ましく、２５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、１５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、１０ｐｐｂ以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、０．１ｐｐｂであってよく、１ｐｐｂであってよい。

一般式（４）： $(H-(CF_2)_7-COO)_pM^1$

（式中、 M^1 は、 H 、金属原子、 NR^5_4 （ R^5 は、同一でも異なってもよく、 H 又は炭素数１～１０の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は１又は２である。）

[0455] 本開示の一態様は、下記一般式（４′）で示される化合物を、ＰＴＦＥに対して１５０ｐｐｂ以下含む組成物である。一般式（４′）で示される化合物の含有量は１００ｐｐｂ以下であることがより好ましく、２５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、１５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、

10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(4') : $(H - (CF_2)_8 - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0456] 本開示の一態様は、下記一般式(4)で示される化合物及び下記一般式(4')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、一般式(4)で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、一般式(4')で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である組成物である。一般式(4)で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更により好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(4)で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、1ppbであってよい。一般式(4')で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更により好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(4')で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(4) : $(H - (CF_2)_7 - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式(4') : $(H - (CF_2)_8 - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、

く、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0457] 本開示の一態様は、下記一般式(5)で示される化合物を、PTFEに対して150ppb以下含む組成物である。一般式(5)で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(5) : $(H - (CF_2)_{13} - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0458] 本開示の一態様は、下記一般式(5')で示される化合物を、PTFEに対して150ppb以下含む組成物である。一般式(5')で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(5') : $(H - (CF_2)_{14} - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0459] 本開示の一態様は、下記一般式(5)で示される化合物及び下記一般式(5')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、一般式(5)で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、一般式(

5') で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である組成物である。一般式(5)で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(5)で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。一般式(5')で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(5')で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(5) : $(H - (CF_2)_{13} - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム、又は、置換基を有してもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式(5') : $(H - (CF_2)_{14} - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム、又は、置換基を有してもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0460] 本開示の一態様は、下記一般式(6)で示される化合物を、PTFEに対して150ppb以下含む組成物である。一般式(6)で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式 (6) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{17} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0461] 本開示の一態様は、下記一般式 (6') で示される化合物を、PTFEに対して150ppb以下含む組成物である。一般式 (6') で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式 (6') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{18} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0462] 本開示の一態様は、下記一般式 (6) で示される化合物及び下記一般式 (6') で示される化合物の少なくともいずれかを含み、一般式 (6) で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、一般式 (6') で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である組成物である。一般式 (6) で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式 (6) で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。一般式 (6') で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下である

ことが特に好ましい。一般式(6')で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(6) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{17} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム、又は、置換基を有してもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式(6') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{18} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム、又は、置換基を有してもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0463] 本開示の一態様は、下記一般式(2)で示される化合物のうち、nが4である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが5である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが6である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが7である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが8である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが9である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが10である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが11である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが12である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが13である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが14である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが15である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが16である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが17である化合物の含有量が、PTF

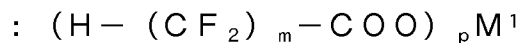
Eに対して150ppb以下であり、nが18である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが19である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが20である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である組成物である。

一般式(2)： $(H-(CF_2)_n-SO_3)_qM^2$

(式中、nは4～20である。M²はH、金属原子、NR⁵₄(R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。) nが4～20である化合物の含有量は、それぞれ、100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。本開示の組成物は、一般式(2)で示される化合物のいずれの含有量が0ppbであってよい。

[0464] 本開示の一態様は、下記一般式(1)で示される化合物のうち、mが3である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが4である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが5である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが6である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが7である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが8である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが9である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが10である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが11である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが12である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが13である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが14である化合物の含有量が、PTFEに対して

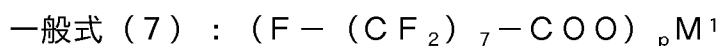
150ppb以下であり、mが15である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが16である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが17である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが18である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが19である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である組成物である。一般式(1)



(式中、mは3～19、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄(R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

mが3～19である化合物の含有量は、それぞれ、100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。本開示の一態様は、上記一般式(1)で示される化合物のいずれかを含む組成物である。

[0465] 本開示の組成物は、更に、下記一般式(7)で示される化合物を、PTFEに対して1000ppb以下含むものであってもよい。



(式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄(R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式(7)で示される化合物を含む組成物は、炭化水素系界面活性剤を用いて重合して得られたPTFEを、フッ素化処理することにより得られる。フッ素処理の温度が高いほど、フッ素化処理の時間が長いほど、また、フッ素ラジカル源の添加量が多いほど、一般式(7)で示される化合物の含有量

を低下させることができる。また、フッ素化処理後に、加熱処理等の別工程を実施してもよい。一般式(7)で示される化合物は、フッ素化処理後に、加熱処理等を行うことによって低減することもできる。

一般式(7)で示される化合物の含有量は、PTFEに対して500ppb以下であることが好ましく、100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、5ppb以下であることが更に特に好ましい。下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

上記一般式(7)で示される化合物の含有量の範囲は、上述した一般式(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)及び(6')で示される化合物について記載した全ての量の範囲と組合せることができる。

本開示の組成物は、PTFEに対して、一般式(3)で示される化合物の含有量が150ppb以下であり、一般式(4)又は(4')で示される化合物の含有量が150ppb以下であり、かつ、一般式(7)で示される化合物が1000ppb以下であってもよい。好ましくは、一般式(3)で示される化合物の含有量が100ppb以下であり、一般式(4)又は(4')で示される化合物の含有量が100ppb以下であり、かつ、一般式(7)で示される化合物が1000ppb以下であり、より好ましくは、一般式(3)で示される化合物の含有量が100ppb以下であり、一般式(4)又は(4')で示される化合物の含有量が100ppb以下であり、かつ、一般式(7)で示される化合物が500ppb以下であり、更に好ましくは、一般式(3)で示される化合物の含有量が100ppb以下であり、一般式(4)又は(4')で示される化合物の含有量が100ppb以下であり、かつ、一般式(7)で示される化合物が100ppb以下であり、特に好ましくは、一般式(3)で示される化合物の含有量が25ppb以下であり、一般式(4)又は(4')で示される化合物の含有量が25ppb以下であり、かつ、一般式(7)で示される化合物が25ppb以下である。

[0466] 上記一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')

、(6)又は(6')において、4つのR⁵は、同一でも異なってもよい。R⁵としては、H又は炭素数1～10の有機基が好ましく、H又は炭素数1～4の有機基がより好ましい。

[0467] 本開示の組成物において、一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)又は(6')で示される化合物の含有量は、後述する実施例に記載するように、液体クロマトグラフィー質量分析法を用いて測定した値である。

[0468] 本開示は、また、P T F Eを含む組成物であって、前記組成物を385℃で10分間加熱した後に測定される明度L*（焼成後）が50.0以上である組成物（本開示において、本開示の第4の組成物ということがある。）に関する。本開示によれば、加熱後も明度L*（焼成後）が高く、したがって、美しい成形品が得られる組成物を提供することができる。

[0469] 本開示の組成物の385℃で10分間加熱した後に測定される明度L*（焼成後）としては、好ましくは55.0以上であり、より好ましくは60.0以上であり、さらに好ましくは65.0以上であり、特に好ましくは70.0以上である。385℃に加熱した後に測定される明度L*（焼成後）の上限は、100、95.0、90.0、85.0または80.0であってよい。385℃に加熱した後に測定される明度L*（焼成後）は、組成物を加熱することなく圧縮することにより成形体に成形し、得られた成形体を385℃で10分間加熱した後、J I S Z 8781-4に準拠して、測色色差計（C I E L A Bカラースケール）を用いて、加熱後の成形体の明度L*を測定することにより、特定できる。

[0470] 本開示の組成物の明度L*（未焼成）としては、好ましくは80.0以上であり、より好ましくは84.0以上であり、さらに好ましくは88.0以上であり、特に好ましくは92.0以上であり、最も好ましくは94.0以上である。明度L*の上限は、100または99.5であってよい。本開示において、単に「明度L*（未焼成）」と記載した場合には、240℃以上、260℃以上、280℃以上または290℃以上の温度に加熱した履歴のな

い組成物の明度 L^* を意味する。明度 L^* （未焼成）は、上記の温度範囲に加熱した履歴の無い組成物を、加熱することなく圧縮することにより成形体に成形し、JIS Z 8781-4に準拠して、測色色差計（CIE LABカラースケール）を用いて、得られた成形体の明度 L^* を測定することにより、特定できる。

[0471] アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸、アルキル硫酸塩などの炭化水素系界面活性剤の存在下に、TFEのみの乳化重合、又は、TFEおよびTFEと共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られるPTFEを含む組成物は、通常、明度 L^* （未焼成）が低い。特に、このような組成物を加熱した場合には、組成物の明度 L^* （焼成後）が大きく低下する。一方、乳化重合により得られた組成物に対して、上述した条件でフッ素化処理を行うことによって、明度 L^* （未焼成）が高く、さらには、高温に加熱した後にも十分に高い明度 L^* （焼成後）を有する組成物を得ることができる。

[0472] 高い明度 L^* （未焼成）を示す組成物を得るためのフッ素化処理は、上述した条件で行うことができる。組成物の一態様は粉末である。

[0473] 高い明度 L^* （未焼成）を示す組成物からも、延伸体を得ることができる。得られる延伸体は、組成物と同様に、十分に高い明度 L^* （未焼成）を有しており、美麗であることから、特に衣類などの用途に好適に利用可能である。

[0474] 本開示の一態様は、粉末である組成物である。本開示の組成物が粉末である場合、上記粉末は、平均二次粒子径が $0.5 \sim 2000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。上記平均二次粒子径のより好ましい下限は $1 \mu\text{m}$ であり、更に好ましい下限は $100 \mu\text{m}$ であり、更により好ましい下限は $200 \mu\text{m}$ であり、殊更に好ましい下限は $300 \mu\text{m}$ であり、より好ましい上限は $1000 \mu\text{m}$ であり、更に好ましい上限は $800 \mu\text{m}$ であり、更により好ましい上限は $700 \mu\text{m}$ である。

本明細書において、平均二次粒子径は、低分子量PTFEである場合、レー

ザー回折式粒度分布測定装置（日本レーザー社製）を用い、カスケードは使用せず、圧力0.1 MPa、測定時間3秒で粒度分布を測定し、得られた粒度分布積算の50%に対応する粒径である。

また、高分子量PTFEの場合、上記平均二次粒子径は、JIS K6891に準拠して測定した値である。

[0475] 組成物または粉末の一態様においては、含フッ素界面活性剤を含有する。含フッ素界面活性剤を用いることによって、PTFE水性分散液の優れた分散安定性を維持したまま、PTFE水性分散液の粘度を適切に調整したり、顔料、フィラーなどの混和性を向上させたりすることができるので、所望の組成を有するPTFE粉末を容易に製造できる。

[0476] 上記組成物または上記粉末は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい。本明細書において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含まない」とは、ポリテトラフルオロエチレンに対して含フッ素界面活性剤が10 ppm以下であることを意味する。含フッ素界面活性剤の含有量は、好ましくは1 ppm以下であり、より好ましくは100 ppb以下であり、更により好ましくは10 ppb以下であり、更により好ましくは1 ppb以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS/MS）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界以下である。

上記含フッ素界面活性剤量は、公知な方法で定量できる。例えば、LC/MS/MS分析にて定量することが出来る。まず、得られた粉末をメタノールの有機溶剤に抽出し、抽出液をLC/MS/MSスペクトルから、分子量情報を抽出し、候補となる界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された界面活性剤を5水準以上の濃度の水溶液を作成し、それぞれの濃度のLC/MS/MS分析を行ない、エリア面積との検量線を作成する。

得られた粉末をメタノールにてソックスレー抽出を行ない、抽出液をLC/MS/MS分析を行なうことで定量測定することが出来る。

[0477] すなわち、含フッ素界面活性剤の含有量は、たとえば、PTFE粉末にメタ

ノールを加え、抽出を行ない、得られた抽出液をLC/MS/MS分析することにより測定できる。

さらに抽出効率を高めるために、ソックスレー抽出、超音波処理等による処理を行ってもよい。

得られたLC/MS/MSスペクトルから、分子量情報を抽出し、候補となる含フッ素界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された含フッ素界面活性剤の5水準以上の含有量の水溶液を作製し、それぞれの含有量の水溶液のLC/MS/MS分析を行ない、含有量と、その含有量に対するエリア面積と関係性をプロットし、検量線を描く。

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

[0478] 上記含フッ素界面活性剤としては、上述した組成物の製造方法において例示したものと同一である。例えば、アニオン性基を除く部分の総炭素数が20以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよく、アニオン性部分の分子量が1000以下、より好ましくは800以下、さらに好ましくは600以下のフッ素を含む界面活性剤であってよく、Log P_{OW}が3.5以下の含フッ素界面活性剤であってよい。

上記含フッ素界面活性剤としては、上記一般式(N⁰)で表される化合物が挙げられ、具体的には、一般式(N¹)で表される化合物、一般式(N²)で表される化合物、一般式(N³)で表される化合物、一般式(N⁴)で表される化合物、及び、一般式(N⁵)で表される化合物が挙げられる。より具体的には、一般式(I)で表されるパーフルオロカルボン酸(I)、一般式(II)で表されるω-Hパーフルオロカルボン酸(II)、一般式(III)で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸(III)、一般式(IV)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)、一般式(V)で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)、一般式(VI)で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸(VI)、一般式(V

ⅠⅠ)で表されるω-Hパーフルオロスルホン酸(VⅠⅠ)、一般式(VⅠⅠⅠ)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(VⅠⅠⅠ)、一般式(ⅠX)で表されるアルキルアルキレンカルボン酸(ⅠX)、一般式(X)で表されるフルオロカルボン酸(X)、一般式(XⅠ)で表されるアルコキシフルオロスルホン酸(XⅠ)、一般式(XⅠⅠ)で表される化合物(XⅠⅠ)、一般式(XⅠⅠⅠ)で表される化合物(XⅠⅠⅠ)が挙げられる。

[0479] 本開示の組成物は、更に、上述の方法で得られたPTFE水性分散液を回収する工程、

PTFE水性分散液中のPTFEを凝集させる工程、

凝集したPTFEを回収する工程、及び、

回収したPTFEを100～300℃（好ましくは100～250℃）で乾燥させる工程、

のうち、少なくとも1つの工程を含む製造方法で好適に得ることができる。

[0480] 上記PTFE水性分散液は、上述した重合を行うことにより得られる水性分散液、この水性分散液を濃縮するか又は分散安定化処理して得られるディスパージョン、及び、PTFEからなる粉末を、上記界面活性剤の存在下に水性媒体に分散させたものの何れであってもよい。

[0481] 上記PTFE水性分散液を製造する方法としてはまた、上記重合により得られた水性分散液を、非イオン性界面活性剤の存在下に、陰イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂を含む混床と接触させる工程(Ⅰ)、及び／又は、固形分濃度が水性分散液100質量%に対して30～70質量%となるように濃縮する工程(ⅠⅠ)により精製水性分散液を製造することができる。

非イオン性界面活性剤は、特に限定されるものではないが、後述のものを用いることができる。上記陰イオン交換樹脂は、特に限定されるものではないが、公知のものを用いることができる。また、上記陰イオン交換樹脂と接触させる方法は、公知の方法を用いることができる。

上記 P T F E 水性分散液を製造する方法としては、上記重合より得られた水性分散液に工程 (I) を行ない、工程 (I) で得られた水性分散液に工程 (I I) を行なって精製水性分散液を製造することができる。また、工程 (I) を行わずに、工程 (I I) を行ない精製水性分散液を製造することもできる。また、工程 (I) 及び工程 (I I) を繰り返し行うこともできるし、組み合わせることも可能である。

[0482] 上記陰イオン交換樹脂としては、例えば、官能基として $-N^+X^-(CH_3)_3$ 基 (X は、C l 又は O H を表す。) を有する強塩基性陰イオン交換樹脂、 $-N^+X^-(CH_3)_3(C_2H_4OH)$ 基 (X は、上記と同じ。) を有する強塩基性陰イオン交換樹脂等、公知のものが挙げられる。具体的には、国際公開第 99/62858 号、国際公開第 03/020836 号、国際公開第 2004/078836 号、国際公開第 2013/027850 号、国際公開第 2014/084399 号に記載されたもの等が挙げられる。

[0483] 上記陽イオン交換樹脂としては特に限定されず、例えば、官能基として $-SO_3^-$ 基を有する強酸性陽イオン交換樹脂、官能基として $-COO^-$ 基を有する弱酸性陽イオン交換樹脂等、公知のものが挙げられるが、なかでも、除去効率の観点から、強酸性陽イオン交換樹脂が好ましく、 H^+ 型の強酸性陽イオン交換樹脂がより好ましい。

[0484] 上記「陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とからなる混床」としては特に限定されず、両者が同一のカラムに充填されている場合、両者がそれぞれ異なるカラムに充填されている場合、両者が水性分散液に分散している場合等を含むものである。

[0485] 上記濃縮の方法としては公知の方法が採用される。具体的には、国際公開第 2007/046482 号、国際公開第 2014/084399 号に記載されたもの等が挙げられる。例えば相分離、遠心沈降、曇点濃縮、電気濃縮、電気泳動、限外ろ過を用いた濾過処理、逆浸透膜 (R O 膜) を用いた濾過処理、ナノ濾過処理等が挙げられる。上記濃縮は、用途に応じて、 P T F E 濃度を 30 ~ 70 質量%に濃縮することができる。濃縮によりディスパージョ

ンの安定性が損なわれることがあるが、その場合は更に分散安定剤を添加してもよい。

上記分散安定剤としては、上記非イオン性界面活性剤や、その他の各種の界面活性剤を添加してもよい。

[0486] 上記非イオン性界面活性剤としては、例えば、上述した核形成剤として例示した化合物を適宜採用できる。

[0487] 非イオン性界面活性剤の曇点は、水への界面活性剤の溶解性の尺度である。本開示の水性分散液中で使用される界面活性剤は、曇点約 30℃～約 90℃、好ましくは約 35℃～約 85℃を有する。

[0488] 上記分散安定剤の総量は、上記ディスパージョンの固形分に対し 0.5～20 質量%の濃度である。0.5 質量%未満であると、分散安定性に劣る場合があり、20 質量%を超えると、存在量に見合った分散効果がなく実用的でない。上記分散安定剤のより好ましい下限は 2 質量%であり、より好ましい上限は 12 質量%である。

[0489] 上記の濃縮操作によって、上記界面活性剤を除去してもよい。

[0490] 上記重合を行うことにより得られた水性分散液は、また、用途によっては濃縮せずに分散安定化処理して、ポットライフの長い水性分散液に調製することもできる。使用する分散安定剤としては上記と同じものを挙げることができる。

[0491] 上記水性分散液の用途としては特に限定されず、水性分散液のまま適用するものとして、基材上に塗布し乾燥した後必要に応じて焼成することよりなる塗装；不織布、樹脂成形品等の多孔性支持体を含浸させ乾燥した後、好ましくは焼成することよりなる含浸；ガラス等の基材上に塗布し乾燥した後、必要に応じて水中に浸漬し、基材を剥離して薄膜を得ることよりなるキャスト製膜等が挙げられ、これら適用例としては、水性分散型塗料、テント膜、コンベアベルト、プリント基板（CCL）、電極用結着剤、電極用撥水剤等が挙げられる。

[0492] 上記水性分散液は、公知の顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、成

膜助剤等の配合剤を配合することにより、又は、更に他の高分子化合物を複合して、コーティング用水性塗料として用いることができる。

また添加剤用途として、電極の活物質の脱落を抑える結着剤、バインダー用途、ドリップ防止剤などのコンパウンド用途等に用いることができる。

[0493] P T F E 水性分散液を、塵埃抑制処理剤として使用することも好ましい。上記塵埃抑制処理剤は、発塵性物質と混合し、該混合物に 20～200℃の温度で圧縮－せん断作用を施すことにより P T F E をフィブリル化して発塵性物質の塵埃を抑制する方法、例えば特許第 2827152 号公報、特許第 2538783 号公報等の方法において、用いることができる。

上記 P T F E 水性分散液は、例えば、国際公開第 2007/004250 号に記載の塵埃抑制処理剤組成物に好適に用いることができ、国際公開第 2007/000812 号に記載の塵埃抑制処理方法にも好適に用いることができる。

[0494] 上記塵埃抑制処理剤は、建材分野、土壌安定材分野、固化材分野、肥料分野、焼却灰及び有害物質の埋立処分分野、防爆分野、化粧品分野、猫砂に代表されるペット排泄用の砂等の塵埃抑制処理に好適に用いられる。

[0495] 上記水性分散液の粘度を調整する目的で、あるいは顔料、フィラーなどの混和性改良の目的で、アニオン性界面活性剤を好ましく含むことができる。アニオン性界面活性剤は、経済面、環境面で問題のない範囲で適宜添加することができる。

[0496] 上記アニオン性界面活性剤としては、非フッ素化アニオン性界面活性剤や含フッ素アニオン性界面活性剤が挙げられるが、フッ素を含まない非フッ素化アニオン性界面活性剤、即ち炭化水素アニオン界面活性剤が好ましい。

[0497] 粘度を調整する目的の場合、公知のアニオン性界面活性剤であれば種類は特に限定されないが、例えば国際公開第 2013/146950 号や国際公開第 2013/146947 号に記載されているアニオン性界面活性剤を用いることができる。例えば、炭素数 6～40、好ましくは炭素数 8～20、より好ましくは炭素数 9～13 の飽和又は不飽和の脂肪族鎖を有するものが挙

げられる。上記飽和又は不飽和の脂肪族鎖は、直鎖又は分岐鎖の何れであってもよく、環状構造を有するものであってもよい。上記炭化水素は、芳香族性であってもよいし、芳香族基を有するものであってもよい。上記炭化水素は、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を有するものであってもよい。

アニオン性界面活性剤としては、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルアリールサルフェート及びそれらの塩；脂肪族（カルボン）酸及びその塩；リン酸アルキルエステル、リン酸アルキルアリールエステル又はそれらの塩；等が挙げられるが、中でも、アルキルスルホネート、アルキルサルフェート、脂肪族カルボン酸またはそれらの塩が好ましい。

アルキルサルフェートまたはその塩としては、ラウリル硫酸アンモニウム、またはラウリル硫酸ナトリウム等が好ましい。

脂肪族カルボン酸またはその塩としては、コハク酸、デカン酸、ウンデカン酸、ウンデセン酸、ラウリン酸、ハイドロドデカン酸、またはそれらの塩が好ましい。

[0498] アニオン性界面活性剤の添加量は、アニオン性界面活性剤やその他配合剤の種類にもよるが、P T F Eの固形分質量に対して10～5000ppmであることが好ましい。

アニオン性界面活性剤の添加量の下限としては、50ppm以上がより好ましく、100ppm以上が更に好ましい。添加量が少なすぎると、粘度調整効果が乏しい。

アニオン性界面活性剤の添加量の上限としては、3000ppm以下がより好ましく、2000ppm以下が更に好ましい。添加量が多すぎると水性分散液の機械的安定性、貯蔵安定性が損なわれることがある。

[0499] 上記水性分散液の粘度を調整する目的で、アニオン性界面活性剤以外に、例えば、メチルセルロース、アルミナゾル、ポリビニルアルコール、カルボキシル化ビニルポリマー等を配合することもできる。

上記水性分散液のpHを調整する目的で、アンモニア水などのpH調整剤を配合することもできる。

[0500] 上記水性分散液に、必要に応じ、水性分散液の特徴を損なわない範囲でその他の水溶性高分子化合物を含有するものであってもよい。

上記その他の水溶性高分子化合物としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキサイド（分散安定剤）、ポリエチレングリコール（分散安定剤）、ポリビニルピロリドン（分散安定剤）、フェノール樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。更に、イソチアゾロン系、アゾール系、プロノポール、クロロタロニル、メチルスルホニルテトラクロロピロジン、カルベントタジム、フルオロフォルベット、二酢酸ナトリウム、ジヨードメチルパラトリルスルホンなどの防腐剤を含有してもよい。

[0501] 上記水性分散液に含まれる P T F E を凝集させることにより粉末を製造できる。本開示の組成物は、粉末であってよい。上記 P T F E の水性分散液は、凝集、洗浄、乾燥を経て粉末として各種用途に使用することができる。上記 P T F E の水性分散液に対して凝集を行う場合、通常、ポリマーラテックス等の重合により得た水性分散液を、水を用いて 10～20 質量%のポリマー濃度になるように希釈し、場合によっては、pH を中性又はアルカリ性に調整した後、攪拌機付きの容器中で反応中の攪拌よりも激しく攪拌して行う。上記凝集は、メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等を凝析剤として添加しながら攪拌を行ってもよい。上記凝集は、また、インラインミキサー等を使用して連続的に行ってもよい。

[0502] 上記凝集前や凝集中に、着色のための顔料や機械的性質を改良するための各種充填剤を添加することにより、顔料や充填剤が均一に混合した顔料入り又は充填剤入りの P T F E の粉末を得ることができる。本開示の組成物は、P T F E のみを含むものであってもよいし、P T F E と上記の顔料や充填剤を含むものであってもよいが、P T F E のみを含むものであることが好ましい。

[0503] 上記 P T F E を凝集して得られた湿潤粉末の乾燥は、通常、上記湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波、熱風等の手段を用いて行う。粉末同士の、特に高温での摩擦は、一般にファインパウダー型の P T F E に好ましくない影響を与える。これは、この種の P T F E からなる粒子が小さな剪断力によっても簡単にフィブリル化して、元の安定な粒子構造の状態を失う性質を持っているからである。上記乾燥は、10～300℃、好ましくは100～300℃（より好ましくは100～250℃）の乾燥温度で行うことができる。

[0504] 本開示の組成物は、延伸性及び非溶融加工性を有し、延伸体（多孔体）の原料としても有用である。本開示の組成物は、延伸することにより破断強度及び応力緩和時間に優れた延伸体を得ることができる。例えば押出助剤と混合した本開示の組成物の粉末をペースト押し、必要に応じて圧延を行い、乾燥により押出助剤を除去した後、少なくとも1方向に延伸して延伸体を得ることができる。延伸することにより、本開示の組成物は P T F E が容易にフィブリル化し、結節と繊維からなる延伸体となる。この延伸体は、高い空孔率を持つ多孔体でもある。

[0505] 本開示はまた、上述の組成物からなる延伸体に関する。

本開示の延伸体は、上述の組成物をペースト押し圧延後、未焼成又は半焼成し、少なくとも1方向に延伸して（好ましくは、圧延方向にロール延伸し次いでテンターにより幅方向に延伸して）、製造することができる。延伸条件としては、5～2000%/秒の速度、200%以上の延伸倍率が好ましく採用される。延伸することにより上記組成物中の P T F E は容易にフィブリル化し、結節と繊維からなる延伸体となる。本開示の延伸体は、P T F E のみを含むものであってもよいし、P T F E と上記の顔料や充填剤を含むものであってもよいが、P T F E のみを含むものであることが好ましい。

本開示の延伸体は、空孔率が30%～99%の範囲が好ましい。空孔率は40%以上がより好ましく、50%以上が更に好ましく、60%以上が更に好ましく、70%以上が特に好ましい。延伸体における P T F E の割合が

小さ過ぎると、延伸体の強度が十分でなくなるおそれがあるので、空孔率は 95%以下が好ましく、90%以下がより好ましい。延伸体の空孔率は、延伸体の密度 ρ を用いて下記式から算出することができる。

$$\text{空孔率 (\%)} = [(2.2 - \rho) / 2.2] \times 100$$

上記式中、2.2 は P T F E の真密度 (g / cm^3) である。

上記延伸体の密度 ρ は、延伸体が膜またはシート状の場合、特定の大きさにカットした試料の質量を精密天秤にて測定し、測定した資料の質量及び膜厚みから、以下の式により試料の密度を計算する。

$$\rho = M / (4.0 \times 12.0 \times t)$$

$$\rho = \text{密度 (膜密度)} \quad (\text{g} / \text{cm}^3)$$

$$M = \text{質量 (g)}$$

$$t = \text{膜厚み (cm)}$$

3 か所について上記測定および計算を行い、それらの平均値を膜密度とする。

膜厚みは、膜厚計を使用し、延伸体を 5 枚重ねて全体の膜厚みを測定し、その値を 5 で割った数値を 1 枚の膜厚みとする。

延伸体が円柱状の場合、上記延伸体の密度 ρ は、一定の長さにカットした試料の質量を精密天秤にて測定し、測定した試料の質量及び外径から、以下の式により試料の密度を計算する。

$$\rho = M / (r \times r \times \pi) \times L$$

$$\rho = \text{密度 (g} / \text{cm}_3)$$

$$M = \text{質量 (g)}$$

$$r = \text{半径 (cm)}$$

$$L = \text{長さ (cm)}$$

$$\pi = \text{円周率}$$

延伸体の外径はレーザー式変位センサを使用して測定する。半径はその値を 2 で割った数値とする。

3 か所について上記測定および計算を行い、それらの平均値を密度とする。

[0506] 本開示または、破断強度が10.0N以上であり、PTFEを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする延伸体に関する。(以下、本開示の第1の延伸体ということがある。)

本開示の第1の延伸体は、応力緩和時間が50秒以上であることが好ましい。

一般式(3)： $(H-(CF_2)_8-SO_3)_qM^2$

(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なっていてもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 q は1又は2である。)

[0507] 本開示はまた、応力緩和時間が50秒以上であり、PTFEを含み、一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする延伸体に関する。(以下、本開示の第2の延伸体ということがある。)

本開示の第2の延伸体は、破断強度が10.0N以上であることが好ましい。

[0508] 本明細書中、特に断りのない限り、「本開示の延伸体」は、本開示の第1～2の延伸体を意味する。

[0509] 本開示の延伸体は、破断強度が、18.0N以上であってもよい。破断強度は高ければ高いほどよいが、破断強度の上限は、例えば、50.0Nである。上記破断強度は、延伸体について、5.0cmのゲージ長である可動ジョーにおいて挟んで固定し、25℃で300mm/分の速度で引っ張り試験を行い、破断した時の強度である。

[0510] 本開示の延伸体は、応力緩和時間が150秒以上であってもよい。上記応力緩和時間は、下記方法にて測定した値である。

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

緩和時間とする。

[0511] 本開示の延伸体は、熱不安定指数（ TII ）が10以上であってもよい。上記 TII が10以上である延伸体は、炭化水素系界面活性剤を用いて得られたPTFEを含むことにより得られる。 TII は、15以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましい。上記 TII は、ASTM D 4895-89に準拠して測定する。

[0512] 本開示の延伸体は、ピーク温度が325～350℃の間に存在することが好ましい。また、本開示の延伸体は、ピーク温度が325～350℃の間と、360～390℃の間のいずれにも存在することが好ましい。上記ピーク温度は、延伸体について示差走査熱量計〔DSC〕を用いて10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。また、ピーク温度は、TG/DTA（示差熱重量同時測定装置）を用いて、延伸体を10℃/分の条件で昇温させることにより得られる示差熱（DTA）曲線に現れる極大値に対応する温度として、特定できる。

[0513] 延伸体の一態様においては、含フッ素界面活性剤を含有する。含フッ素界面活性剤を用いることによって、PTFE水性分散液の優れた分散安定性を維持したまま、PTFE水性分散液の粘度を適切に調整できるので、所望の延伸体を有するPTFE粉末を容易に製造できる。

[0514] 本開示の延伸体は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい。本明細書において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含まない」とは、ポリテトラフルオロエチレンに対して含フッ素界面活性剤が10ppm以下であることを意味する。含フッ素界面活性剤の含有量は、好ましくは1ppm以下であり、より好ましくは100ppb以下であり、更により好ましくは10ppb以下であり、更により好ましくは1ppb以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS/MS）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界以下である。

上記含フッ素界面活性剤量は、公知な方法で定量できる。例えば、LC/MS/MS分析にて定量することが出来る。まず、微細化された延伸体をメタ

ノールの有機溶剤に抽出し、抽出液をLC/MS/MSスペクトルから、分子量情報を抽出し、候補となる界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された界面活性剤を5水準以上の濃度の水溶液を作成し、それぞれの濃度のLC/MS/MS分析を行ない、エリア面積との検量線を作成する。

得られた延伸体を粉砕した粉末をメタノールにてソックスレー抽出を行ない、抽出液をLC/MS/MS分析を行なうことで定量測定することが出来る。

[0515] すなわち、含フッ素界面活性剤の含有量は、たとえば、微細化された延伸体にメタノールを加え、抽出を行ない、得られた抽出液をLC/MS/MS分析することにより測定できる。

さらに抽出効率を高めるために、ソックスレー抽出、超音波処理等による処理を行ってもよい。

得られたLC/MS/MSスペクトルから、分子量情報を抽出し、候補となる含フッ素界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された含フッ素界面活性剤の5水準以上の含有量の水溶液を作製し、それぞれの含有量の水溶液のLC/MS/MS分析を行ない、含有量と、その含有量に対するエリア面積と関係プロットし、検量線を描く。

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

[0516] 上記含フッ素界面活性剤としては、上述した組成物の製造方法において例示したものと同一である。例えば、アニオン性基を除く部分の総炭素数が20以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよく、アニオン性部分の分子量が800以下のフッ素を含む界面活性剤であってよく、Log P OWが3.5以下の含フッ素界面活性剤であってよい。

上記含フッ素界面活性剤としては、上記一般式(N⁰)で表される化合物が挙げられ、具体的には、一般式(N¹)で表される化合物、一般式(N²)で表

される化合物、一般式 (N³) で表される化合物、一般式 (N⁴) で表される化合物、及び、一般式 (N⁵) で表される化合物が挙げられる。より具体的には、一般式 (I) で表されるパーフルオロカルボン酸 (I)、一般式 (II) で表されるω-Hパーフルオロカルボン酸 (II)、一般式 (III) で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸 (III)、一般式 (IV) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (IV)、一般式 (V) で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、一般式 (VI) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (VI)、一般式 (VII) で表されるω-Hパーフルオロスルホン酸 (VII)、一般式 (VIII) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (VIII)、一般式 (IX) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (IX)、一般式 (X) で表されるフルオロカルボン酸 (X)、一般式 (XI) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (XI)、一般式 (XII) で表される化合物 (XII)、一般式 (XIII) で表される化合物 (XIII) が挙げられる。

[0517] 本開示の延伸体において、上記 PTFE は、炭化水素系界面活性剤を用いて重合して得られたものであることが好ましい。重合方法は、上述した組成物を得る方法等により行ってよい。

炭化水素系界面活性剤の存在下に、TFE のみの乳化重合、又は、TFE および TFE と共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られる PTFE を含む延伸体には、通常、一般式 (1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6) 又は (6') で示される化合物が含まれる場合がある。

本開示の延伸体は、このような乳化重合により得られた PTFE を含む場合であっても、一般式 (1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6) および (6') で示される化合物の含有量が極めて少量であるか、これらの化合物を実質的に含まない。

[0518] 上記一般式 (3) で示される化合物を実質的に含まない延伸体、また、後述

する一般式(4)、(4')、(5)、(5')、(6)、(6')又は(7)で示される化合物を特定の量で含む延伸体は、炭化水素系界面活性剤を用いて重合して得られたPTFEを含む処理前組成物を、フッ素化処理することにより得られた組成物をペースト押し圧延後、未焼成又は半焼成し、少なくとも1方向に延伸して(好ましくは、圧延方向にロール延伸し次いでテンターにより幅方向に延伸して)、製造することができる。また、炭化水素系界面活性剤を用いて重合して得られたPTFEを含む組成物をペースト押し圧延後、未焼成又は半焼成し、少なくとも1方向に延伸して(好ましくは、圧延方向にロール延伸し次いでテンターにより幅方向に延伸して)得られた延伸体を、フッ素化処理することによっても製造することができる。延伸条件としては、5~1000%/秒の速度、500%以上の延伸倍率が好ましく採用される。延伸することによりPTFEは容易にフィブリル化し、結節と繊維からなる延伸体となる。本開示の延伸体は、PTFEのみを含むものであってもよいし、PTFEと上記の顔料や充填剤を含むものであってもよいが、PTFEのみを含むものであることが好ましい。フッ素化処理の時間、添加量が多いほど、一般式(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)、(6')又は(7)で示される化合物を低減できる。フッ素化処理は高温で行うことが好ましく、また、フッ素ラジカル源の添加量を多くすることが好ましい。例えば、100℃超でフッ素化処理することが好ましく、フッ素ラジカル源の添加量は、PTFE100重量部に対して0.5重量部以上であることが好ましい。

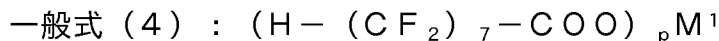
[0519] 本開示の延伸体は、一般式(3)で示される化合物を実質的に含まない。

一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないとは、例えば、一般式(3)で示される化合物の含有量がPTFEに対して150ppb以下であればよい。一般式(3)で示される化合物の含有量は、PTFEに対して100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0ppbであって

よく、0.1 ppbであってよく、1 ppbであってよい。

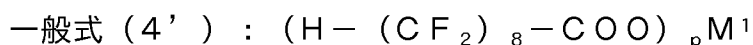
[0520] 炭化水素系界面活性剤を用いて得られたPTFEを含むことにより、得られる延伸体が、下記一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)又は(6')で示される化合物を含む場合がある。本開示の延伸体は、一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)又は(6')で示される化合物の含有量が下記の範囲であることが好ましい。

[0521] 本開示の一態様は、下記一般式(4)で示される化合物を、PTFEに対して150 ppb以下含む延伸体である。一般式(4)で示される化合物の含有量は100 ppb以下であることがより好ましく、25 ppb以下であることが更に好ましく、15 ppb以下であることが更に好ましく、10 ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1 ppbであってよく、1 ppbであってよい。



(式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄(R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0522] 本開示の一態様は、下記一般式(4')で示される化合物を、PTFEに対して150 ppb以下含む延伸体である。一般式(4')で示される化合物の含有量は100 ppb以下であることがより好ましく、25 ppb以下であることが更に好ましく、15 ppb以下であることが更に好ましく、10 ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1 ppbであってよく、1 ppbであってよい。



(式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄(R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有してい

てもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0523] 本開示の一態様は、下記一般式(4)で示される化合物及び下記一般式(4')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、一般式(4)で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、一般式(4')で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である延伸体である。一般式(4)で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(4)で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、1ppbであってよい。一般式(4')で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(4')で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(4) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_7 - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄(R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式(4') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_8 - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄(R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0524] 本開示の一態様は、下記一般式(5)で示される化合物を、PTFEに対して150ppb以下含む延伸体である。一般式(5)で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下である

ことが更に好ましく、15 p p b以下であることが更に好ましく、10 p p b以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1 p p bであってよく、1 p p bであってよい。

一般式(5) : $(H - (CF_2)_{13} - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0525] 本開示の一態様は、下記一般式(5')で示される化合物を、PTFEに対して150 p p b以下含む延伸体である。一般式(5')で示される化合物の含有量は100 p p b以下であることがより好ましく、25 p p b以下であることが更に好ましく、15 p p b以下であることが更に好ましく、10 p p b以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1 p p bであってよく、1 p p bであってよい。

一般式(5') : $(H - (CF_2)_{14} - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0526] 本開示の一態様は、下記一般式(5)で示される化合物及び下記一般式(5')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、一般式(5)で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150 p p b以下であり、一般式(5')で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150 p p b以下である延伸体である。一般式(5)で示される化合物の含有量は100 p p b以下であることがより好ましく、25 p p b以下であることが更に好ましく、15 p p b以下であることが更に好ましく、10 p p b以下であることが特に好ましい。一般式(5)で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0 p p bであってよく、0.1 p p bであってよく、1 p p

bであってもよい。一般式(5')で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(5')で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってもよい。

一般式(5) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{13} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム、又は、置換基を有してもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式(5') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{14} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム、又は、置換基を有してもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0527] 本開示の一態様は、下記一般式(6)で示される化合物を、PTFEに対して150ppb以下含む延伸体である。一般式(6)で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(6) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{17} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム、又は、置換基を有してもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0528] 本開示の一態様は、下記一般式(6')で示される化合物を、PTFEに対

して150ppb以下含む延伸体である。一般式(6')で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更により好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(6') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{18} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0529] 本開示の一態様は、下記一般式(6)で示される化合物及び下記一般式(6')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、一般式(6)で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、一般式(6')で示される化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である延伸体である。一般式(6)で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更により好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(6)で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。一般式(6')で示される化合物の含有量は100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更により好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。一般式(6')で示される化合物の含有量の下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。

一般式(6) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{17} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾ

リウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式(6') : $(H - (CF_2)_{18} - COO)_p M^1$

(式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄ (R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[0530] 本開示の一態様は、下記一般式(2)で示される化合物のうち、nが4である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが5である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが6である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが7である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが8である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが9である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが10である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが11である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが12である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが13である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが14である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが15である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが16である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが17である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが18である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが19である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、nが20である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である延伸体である。

一般式(2) : $(H - (CF_2)_n - SO_3)_q M^2$

(式中、nは4～20である。M²はH、金属原子、NR⁵₄ (R⁵は、同一で

も異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。) nが4～20である化合物の含有量は、それぞれ、100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。本開示の延伸体は、一般式(2)で示される化合物のいずれの含有量が0ppbであってよい。

[0531] 本開示の一態様は、下記一般式(1)で示される化合物のうち、mが3である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが4である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが5である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが6である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが7である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが8である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが9である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが10である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが11である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが12である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが13である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが14である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが15である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが16である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが17である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが18である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下であり、mが19である化合物の含有量が、PTFEに対して150ppb以下である延伸体である。

一般式 (1) : $(H - (CF_2)_m - COO)_p M^1$

(式中、 m は3～19、 M^1 は、H、金属原子、 NR^{5_4} (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

m が3～19である化合物の含有量は、それぞれ、100ppb以下であることがより好ましく、25ppb以下であることが更に好ましく、15ppb以下であることが更に好ましく、10ppb以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、0ppbであってよく、0.1ppbであってよく、1ppbであってよい。本開示の一態様は、上記一般式(1)で示される化合物のいずれかを含む延伸体である。

[0532] 本開示の延伸体は、更に、下記一般式(7)で示される化合物を、PTFEに対して1000ppb以下含むものであってもよい。

一般式 (7) : $(F - (CF_2)_7 - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^{5_4} (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

一般式(7)で示される化合物を含む延伸体は、炭化水素系界面活性剤を用いて重合して得られたPTFEを含む処理前組成物を、フッ素化処理することにより得られた組成物をペースト押し圧延後、未焼成又は半焼成し、少なくとも1方向に延伸して(好ましくは、圧延方向にロール延伸し次いでテンターにより幅方向に延伸して)、製造することができる。また、炭化水素系界面活性剤を用いて重合して得られたPTFEを含む組成物をペースト押し圧延後、未焼成又は半焼成し、少なくとも1方向に延伸して(好ましくは、圧延方向にロール延伸し次いでテンターにより幅方向に延伸して)得られた延伸体を、フッ素化処理することによっても製造することができる。フッ素処理の温度が高いほど、フッ素化処理の時間が長いほど、また、フッ素

ラジカル源の添加量が多いほど、一般式（７）で示される化合物の含有量を低下させることができる。また、フッ素化処理後に、加熱処理等の別工程を実施してもよい。一般式（７）で示される化合物は、フッ素化処理後に、加熱処理等を行うことによって低減することもできる。

一般式（７）で示される化合物の含有量は、P T F Eに対して5 0 0 p p b以下であることが好ましく、1 0 0 p p b以下であることがより好ましく、2 5 p p b以下であることが更に好ましく、5 p p b以下であることが更に特に好ましい。下限は特に限定されないが、0 p p bであってよく、0. 1 p p bであってよく、1 p p bであってよい。

上記一般式（７）で示される化合物の含有量の範囲は、上述した一般式（３）、（４）、（４' ）、（５）、（５' ）、（６）及び（６' ）で示される化合物について記載した全ての量の範囲と組合せることができる。

本開示の延伸体は、P T F Eに対して、一般式（３）で示される化合物の含有量が1 5 0 p p b以下であり、一般式（４）又は（４' ）で示される化合物の含有量が1 5 0 p p b以下であり、かつ、一般式（７）で示される化合物が1 0 0 0 p p b以下であってもよい。

好ましくは、一般式（３）で示される化合物の含有量が1 0 0 p p b以下であり、一般式（４）又は（４' ）で示される化合物の含有量が1 0 0 p p b以下であり、かつ、一般式（７）で示される化合物が1 0 0 0 p p b以下であり、より好ましくは、一般式（３）で示される化合物の含有量が1 0 0 p p b以下であり、一般式（４）又は（４' ）で示される化合物の含有量が1 0 0 p p b以下であり、かつ、一般式（７）で示される化合物が5 0 0 p p b以下であり、更に好ましくは、一般式（３）で示される化合物の含有量が1 0 0 p p b以下であり、一般式（４）又は（４' ）で示される化合物の含有量が1 0 0 p p b以下であり、かつ、一般式（７）で示される化合物が1 0 0 p p b以下であり、特に好ましくは、一般式（３）で示される化合物の含有量が2 5 p p b以下であり、一般式（４）又は（４' ）で示される化合物の含有量が2 5 p p b以下であり、かつ、一般式（７）で示される化合物

が25ppb以下である。

[0533] 本開示の延伸体は、その形状が膜、チューブ、繊維、ロッドであることも好ましい。

[0534] 本開示の延伸体が膜（延伸膜または多孔膜）である場合、公知のPTFE延伸方法によって延伸することができる。

好ましくは、シート状または棒状のペースト押出物を押出方向にロール延伸することで、一軸延伸膜を得ることができる。

更に、テンター等により幅方向に延伸して、二軸延伸膜も得ることができる。

延伸前に半焼成処理を行うことも好ましい。

[0535] 上記延伸体の製造方法も本開示の一つである。

本開示の延伸体の製造方法は、炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンと前記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーとの乳化重合を水性媒体中で行って水性分散液を得る工程、前記水性分散液から粉体を得る工程、前記粉体をフッ素化処理する工程、及び、前記フッ素化処理した粉体を延伸して延伸体を得る工程を含む。

[0536] 上記炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンと上記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーとの乳化重合を水性媒体中で行って水性分散液を得る工程は、上述した重合方法と同様に行うとよい。上記炭化水素系界面活性剤としては、上述した組成物の製造方法において、特定の炭化水素系界面活性剤として例示したものが好ましい。

[0537] 上記水性分散液から粉体を得る工程は、例えば、上記水性分散液に含まれるPTFEを凝集させることにより粉体を製造する工程であってよい。上記水性分散液は、凝集、洗浄、乾燥を経て粉体とすることができる。上記水性分散液に対して凝集を行う場合、通常、ポリマーラテックス等の重合により得た水性分散液を、水を用いて10～20質量%のポリマー濃度になるように

希釈し、場合によっては、pHを中性又はアルカリ性に調整した後、攪拌機付きの容器中で反応中の攪拌よりも激しく攪拌して行う。上記凝集は、メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等を凝析剤として添加しながら攪拌を行ってもよい。上記凝集は、また、インラインミキサー等を使用して連続的に行ってもよい。

[0538] 上記凝集前や凝集中に、着色のための顔料や機械的性質を改良するための各種充填剤を添加することにより、顔料や充填剤が均一に混合した顔料入り又は充填剤入りのPTFEの粉体を得ることができる。

[0539] 上記PTFEを凝集して得られた湿潤粉体の乾燥は、通常、上記湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波、熱風等の手段を用いて行う。粉末同士の、特に高温での摩擦は、一般にファインパウダー型のPTFEに好ましくない影響を与える。これは、この種のPTFEからなる粒子が小さな剪断力によっても簡単にフィブリル化して、元の安定な粒子構造の状態を失う性質を持っているからである。上記乾燥は、10～300℃、好ましくは100～300℃（より好ましくは100～250℃）の乾燥温度で行うことができる。

[0540] 上記粉体をフッ素化処理する工程は、上述したフッ素化処理の方法と同様に行うとよい。

[0541] 上記フッ素化処理した粉体を延伸して延伸体を得る工程は、例えば、上記フッ素化処理した粉体をペースト押出し圧延後、未焼成又は半焼成し、少なくとも1方向に延伸して（好ましくは、圧延方向にロール延伸し次いでテンターにより幅方向に延伸して）、製造する工程であってよい。延伸条件としては、5～2000%/秒の速度、200%以上の延伸倍率が好ましく採用される。延伸することにより上記粉体中のPTFEは容易にフィブリル化し、結節と繊維からなる延伸体となる。

[0542] 本開示の延伸体は、高い空孔率を持つ多孔体であり、エアフィルター、薬液フィルター等の各種精密濾過フィルターの濾材、高分

子電解質膜の支持材等として好適に利用できる。

また、繊維分野、医療分野、エレクトロケミカル分野、シール材分野、空気濾過分野、換気／内圧調整分野、液濾過分野、一般消費材分野等で使用する製品の素材としても有用である。

以下に、具体的な用途を例示する。

[0543] エレクトロケミカル分野

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

シール材分野

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

[0544] 空気濾過分野

ULPAフィルター（半導体製造用）、HEPAフィルター（病院・半導体製造用）、円筒カートリッジフィルター（産業用）、バグフィルター（産業用）、耐熱バグフィルター（排ガス処理用）、耐熱プリーツフィルター（排ガス処理用）、SINBRANフィルター（産業用）、触媒フィルター（排ガス処理用）、吸着剤付フィルター（HDD組込み）、吸着剤付ベントフィルター（HDD組込み用）、ベントフィルター（HDD組込み用他）、掃除機用フィルター（掃除機用）、汎用複層フェルト材、GT用カートリッジフィルター（GT向け互換品用）、クーリングフィルター（電子機器筐体用）等。

[0545] 換気／内圧調整分野

凍結乾燥用の容器等の凍結乾燥用材料、電子回路やランプ向けの自動車用換気材料、容器キャップ向け等の容器用途、タブレット端末や携帯電話端末等の小型端末を含む電子機器向け等の保護換気用途、医療用換気用途等。

[0546] 液濾過分野

半導体液ろ過フィルター（半導体製造用）、親水性PTFEフィルター（半導体製造用）、化学薬品向けフィルター（薬液処理用）、純水製造ライン用

フィルター（純水製造用）、逆洗型液ろ過フィルター（産業排水処理用）等。

[0547] 一般消費材分野

衣類、ケーブルガイド（バイク向け可動ワイヤ）、バイク用衣服、キャストライナー（医療サポーター）、掃除機フィルター、バグパイプ（楽器）、ケーブル（ギター用信号ケーブル等）、弦（弦楽器用）等。

[0548] 繊維分野

P T F E 繊維（繊維材料）、ミシン糸（テキスタイル）、織糸（テキスタイル）、ロープ等。

[0549] 医療分野

体内埋設物（延伸品）、人工血管、カテーテル、一般手術（組織補強材料）、頭頸部製品（硬膜代替）、口内健康（組織再生医療）、整形外科（包帯）等。

[0550] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0551] つぎに本開示を実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0552] 実施例において、各物性の測定は以下の方法により行った。

[0553] （１）標準比重（S S G）

A S T M D 4 8 9 5 - 8 9 に準拠して成形されたサンプルを用い、A S T M D 7 9 2 に準拠した水置換法により測定する。

（２）熱不安定指数（T I I）

A S T M D 4 8 9 5 - 8 9 に準拠して測定した。

[0554] （３）ポリマー固形分含有量

P T F E 水性分散液 1 g を、送風乾燥機中で 1 5 0 ° C、6 0 分の条件で乾燥し、水性分散液の質量（1 g）に対する、加熱残分の質量の割合を百分率で表した値を採用する。

[0555] (4) 平均一次粒子径

P T F E 水性分散液を水で固形分含有量が 0.15 質量%になるまで希釈し、得られた希釈ラテックスの単位長さに対する 550 nm の投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真により定方向径を測定して決定した数基準長さ平均粒子径とを測定して、検量線を作成する。この検量線を用いて、各試料の 550 nm の投射光の実測透過率から平均一次粒子径を決定する。

また、平均一次粒子径は、動的光散乱法により測定できる。動的光散乱法においては、フルオロポリマー固形分濃度約 1.0 質量%に調整したフルオロポリマー水性分散液を作成し、E L S Z-1000S（大塚電子社製）を使用して 25℃、積算 70 回にて測定した。溶媒（水）の屈折率は 1.3328、溶媒（水）の粘度は 0.8878 mPa・s とする。

[0556] (5) 押出圧力の測定

P T F E 粉末 100 g に、室温で 2 時間以上放置した後、押出助剤として潤滑剤（アイソパーH、エクソンモービル社製）21.7 g を添加し、3 分間混合して P T F E 粉末の混合物を得る。

得られた P T F E 粉末の混合物を、25℃恒温槽に 2 時間放置した後に、25℃にて、リダクションレシオ 100（R R 100、シリンダー径 25 mm、オリフィスの直径 2.5 mm、オリフィスのランド長 1.1 mm、導入角 30°）、押出速度 51 cm/分の条件で、ペースト押出成形を行い、潤滑剤を含む P T F E 押出ビードを得る。

押出圧力は、ペースト押出において押出負荷が平衡状態になった時の負荷を測定し、ペースト押出に用いたシリンダーの断面積で除した値とする。

[0557] (6) 延伸試験

上記のペースト押出により得られた潤滑剤を含む P T F E 押出ビードを 230℃で 30 分間乾燥し、潤滑剤をビードから除去することで乾燥された P T F E 押出ビードを得る。次に、乾燥された P T F E 押出ビードを適当な長さに切断し、クランプ間隔が 1.5 インチ（38 mm）の間隔となるよう、各末端をクランプに固定し、空気循環炉中で 300℃に加熱する。次いでクラ

ンプを所望のストレッチ（総ストレッチ）に相当する分離距離となるまで所望の速度（ストレッチ速度）で離し、ストレッチ試験を実施する。このストレッチ方法は、押出スピード（84 cm/分ではなく51 cm/分）が異なることを除いて、本質的に米国特許第4, 576, 869号明細書に開示された方法に従う。『ストレッチ』とは、延伸による長さの増加であり、通常元の長さに対する比率として表される。上記作製方法において、上記ストレッチ速度は、1000%/秒であり、上記総ストレッチは2400%である。

[0558] （7）破断強度

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

[0559] （8）応力緩和時間

上記延伸試験で得られた延伸ビードの両方の末端を固定具につなげ、ぴんと張られた全長8インチ（20 cm）のビードサンプルとする。オーブンを390℃に保ち、オーブン側部にある（覆われた）スリットを通して固定具をオーブン中に挿入する。オーブンに挿入した時点からビードサンプルが破断するまでに要する時間を応力緩和時間として測定する。固定具におけるサンプルは、オーブンの側部にある（覆われた）スロットを通してオーブンに挿入されるので、サンプルを配置する間に温度は下降することがなく、それゆえに米国特許第4, 576, 869号明細書に開示されたように回復にしばしの時間を必要としない。

[0560] （9）延伸物の外観

上記延伸試験で得られた延伸ビード（ビードをストレッチすることによって作製されたもの）の外観を目視で観察する。

[0561] （10）明度L*（未焼成）

P T F E粉末を4.0 g計量して、内径28.6 mmの円筒金型内に仕込み、8.27 MPaの圧力で1分間保持し、厚みが約4 mmの円盤状P T F E

成形体を作製した。金型から円盤状 P T F E 成形体を取り出した後、24 時間、25℃で放置した。

得られた成形体の明度 L*（未焼成）を、J I S Z 8781-4 に準拠して、測色色差計 Z E-6000（日本電色工業社製）（C I E L A B カラーズケール）を用いて、測定した。

（11）明度 L*（焼成後）

上記（10）で得られた成形体を、385℃に加熱した電気炉内で10分間加熱した後、室温まで冷却した。加熱した後の成形体の明度 L*（焼成後）を、J I S Z 8781-4 に準拠して、測色色差計 Z E-6000（日本電色工業社製）（C I E L A B カラーズケール）を用いて、測定した。

[0562] フッ素を含む特定の化合物の含有量

液体クロマトグラフィー質量分析法を用いて下記条件で測定した。

[0563] 〔一般式（1）で示される化合物の含有量測定方法〕

粉末からの抽出

粉末 1 g にメタノール 10 g（12.6 mL）を加え、60分間の超音波処理を行い、一般式（1）で示される化合物を含む上澄み液を抽出した。

[0564] 成形体（押出ビード、延伸ビード）からの抽出

成形体 0.1 g にメタノール 10 g（12.6 mL）を加え、60分間の超音波処理を行い、一般式（1）で示される化合物を含む上澄み液を抽出した。

[0565] 抽出液に含まれる一般式（1）で示される化合物の含有量測定

抽出液に含まれる一般式（1）で示される化合物の含有量はパーフルオロオクタン酸に換算することにより求めた。

[0566] パーフルオロオクタン酸の検量線

1 ng/mL ~ 100 ng/mL の濃度既知のパーフルオロオクタン酸のメタノール標準溶液を 5 水準調製し、液体クロマトグラフ質量分析計（W a t e r s, L C - M S A C Q U I T Y U P L C / T Q D）を用いて測定を行った。それぞれのサンプル濃度とピークの積分値から一次近似を用い、

下記関係式（１）により a、b を求めた。

$$A = a \times X + b \qquad (1)$$

A：パーフルオロオクタン酸のピーク面積

X：パーフルオロオクタン酸の濃度（ng/mL）

[0567] 測定機器構成とLC/MS/MS測定条件

[表1]

LC部	装置	Waters社製 Acquity UPLC	
	カラム	Waters社製 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)	
	移動相	A	CH ₃ CN
		B	20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	流量	0→1.5min	
	カラム温度	40℃	
	試料注入量	1.5→8.5min	
		8.5→10min	
MS部		0.4mL/min	
	装置	TQ Detector	
	測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring)	
	イオン化法	Electrospray ionization	
		ネガティブモード	

[0568] MRM測定パラメータ

[表2]

化合物	プリカーサー	プロダクト
パーフルオロオクタン酸	413	369

[0569] 抽出液に含まれる炭素数が4以上、20以下の一般式(1)で示される化合物の含有量

液体クロマトグラフ質量分析計を用い、炭素数が4以上20以下の一般式(1)で示される化合物を測定した。抽出した液相について、MRM法を用いて各炭素数の一般式(1)で示される化合物のピーク面積を求めた。

[0570] MRM測定パラメータ

[表3]

表3

化合物名	炭素数	プリカーサー	プロダクト
$(H-(CF_2)_3-COO)M^1$	4	195	131
$(H-(CF_2)_4-COO)M^1$	5	245	181
$(H-(CF_2)_5-COO)M^1$	6	295	231
$(H-(CF_2)_6-COO)M^1$	7	345	281
$(H-(CF_2)_7-COO)M^1$	8	395	331
$(H-(CF_2)_8-COO)M^1$	9	445	381
$(H-(CF_2)_9-COO)M^1$	10	495	431
$(H-(CF_2)_{10}-COO)M^1$	11	545	481
$(H-(CF_2)_{11}-COO)M^1$	12	595	531
$(H-(CF_2)_{12}-COO)M^1$	13	645	581
$(H-(CF_2)_{13}-COO)M^1$	14	695	631
$(H-(CF_2)_{14}-COO)M^1$	15	745	681
$(H-(CF_2)_{15}-COO)M^1$	16	795	731
$(H-(CF_2)_{16}-COO)M^1$	17	845	781
$(H-(CF_2)_{17}-COO)M^1$	18	895	831
$(H-(CF_2)_{18}-COO)M^1$	19	945	881
$(H-(CF_2)_{19}-COO)M^1$	20	995	931

[0571] 抽出液中の炭素数(m+1)の一般式(1)で示される化合物の含有量は下記式(3)を用いて算出した。式(3)のa、bは式(1)より求めた。

$$XC_m = ((AC_m - b) / a) \times ((50 \times m + 45) / 413) \quad (3)$$

$X C_m$: 抽出溶液中の炭素数 $(m+1)$ の一般式 (1) で示される化合物の含有量 ($n g / mL$)

$A C_m$: 抽出溶液中の炭素数 $(m+1)$ の一般式 (1) で示される化合物のピーク面積

この測定における定量限界は $1 n g / mL$ である。

[0572] 粉末中に含まれる炭素数 $(m+1)$ の一般式 (1) で示される化合物の含有量

粉末中に含まれる炭素数 $(m+1)$ の一般式 (1) で示される化合物の含有量は下記式 (4) により求めた。

$$Y C_m = X C_m \times 12.6 \quad (4)$$

$Y C_m$: 粉末中に含まれる炭素数 $(m+1)$ の一般式 (1) で示される化合物の含有量 (ppb 対 PTFE)

[0573] 成形体 (押出ビード、延伸ビード) に含まれる炭素数 $(m+1)$ の一般式 (1) で示される化合物の含有量

成形体 (押出ビード、延伸ビード) 中に含まれる炭素数 $(m+1)$ の一般式 (1) で示される化合物の含有量は下記式 (6) により求めた。

$$W C_m = X C_m \times 12.6 \quad (6)$$

$W C_m$: 成形体 (押出ビード、延伸ビード) 中に含まれる炭素数 $(m+1)$ の一般式 (1) で示される化合物の含有量 (ppb 対 PTFE)

[0574] [一般式 (2) で示される化合物の含有量測定方法]

粉末からの抽出粉末 $1 g$ にメタノール $10 g$ ($12.6 mL$) を加え、60分間の超音波処理を行い、一般式 (2) で示される化合物を含む上澄み液を抽出した。

[0575] 成形体 (押出ビード、延伸ビード) からの抽出

成形体 $0.1 g$ にメタノール $10 g$ ($12.6 mL$) を加え、60分間の超音波処理を行い、一般式 (2) で示される化合物を含む上澄み液を抽出した。

[0576] 抽出液に含まれる一般式 (2) で示される化合物の含有量測定

抽出液に含まれる一般式（２）で示される化合物の含有量はパーフルオロオクタンスルホン酸に換算することにより求めた。

[0577] パーフルオロオクタンスルホン酸の検量線

1 ng/mL ~ 100 ng/mL の濃度既知のパーフルオロオクタンスルホン酸のメタノール標準溶液を 5 水準調製し、液体クロマトグラフ質量分析計（Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD）を用いて測定を行った。それぞれのサンプル濃度とピークの積分値から一次近似を用い、下記関係式（１）により a、b を求めた。

$$A = a \times X + b \quad (1)$$

A : パーフルオロオクタンスルホン酸のピーク面積

X : パーフルオロオクタンスルホン酸の濃度 (ng/mL)

[0578] 測定機器構成と LC/MS/MS 測定条件

[表4]

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

[0579] MRM測定パラメータ

[表5]

化合物	プリカーサー	プロダクト
パーフルオロオクタンスルホン酸	499	99

[0580] 抽出液に含まれる炭素数が4以上、20以下の一般式(2)で示される化合物の含有量

液体クロマトグラフ質量分析計を用い、炭素数が4以上20以下の一般式(2)で示される化合物を測定した。抽出した液相について、MRM法を用いて各炭素数の一般式(2)で示される化合物のピーク面積を求めた。

[0581] MRM測定パラメータ

[表6]

表6

化合物	炭素数	プリカーサー	プロダクト
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_3)\text{M}^2$	4	281	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_5-\text{SO}_3)\text{M}^2$	5	331	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_6-\text{SO}_3)\text{M}^2$	6	381	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_7-\text{SO}_3)\text{M}^2$	7	431	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{SO}_3)\text{M}^2$	8	481	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_9-\text{SO}_3)\text{M}^2$	9	531	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{10}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	10	581	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{11}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	11	631	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{12}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	12	681	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{13}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	13	731	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{14}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	14	781	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{15}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	15	831	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{16}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	16	881	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{17}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	17	931	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{18}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	18	981	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{19}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	19	1031	99
$(\text{H}-(\text{CF}_2)_{20}-\text{SO}_3)\text{M}^2$	20	1081	99

[0582] 抽出液中の炭素数 n の一般式(2)で示される化合物の含有量は下記式(3)を用いて算出した。式(3)の a 、 b は式(1)より求めた。

$$XS_n = ((AS_n - b) / a) \times ((50 \times n + 81) / 499) \quad (3)$$

XS_n : 抽出溶液中の炭素数 n の一般式(2)で示される化合物の含有量(ng/mL)
 AS_n : 抽出溶液中の炭素数 n の一般式(2)で示される化合物のピーク面積

この測定における定量限界は 1 ng/mL である。

[0583] 粉末中に含まれる炭素数 n の一般式(2)で示される化合物の含有量

粉末中に含まれる炭素数 n の一般式 (2) で示される化合物の含有量は下記式 (4) により求めた。

$$Y S_n = X S_n \times 12.6 \quad (4)$$

$Y S_n$: 粉末中に含まれる炭素数 n の一般式 (2) で示される化合物の含有量 (ppb 対 PTFE)

[0584] 成形体 (押出ビード、延伸ビード) 中に含まれる炭素数 n の一般式 (2) で示される化合物の含有量

成形体 (押出ビード、延伸ビード) 中に含まれる炭素数 n の一般式 (2) で示される化合物の含有量は下記式 (6) により求めた。

$$W S_n = X S_n \times 12.6 \quad (6)$$

$W S_n$: 成形体 (押出ビード、延伸ビード) 中に含まれる炭素数 n の一般式 (2) で示される化合物の含有量 (ppb 対 PTFE)

[0585] [一般式 (7) で示される化合物の含有量測定方法]

粉末からの抽出

粉末 1 g にメタノール 10 g (12.6 mL) を加え、60 分間の超音波処理を行い、一般式 (7) で示される化合物を含む上澄み液を抽出した。

[0586] 成形体 (押出ビード、延伸ビード) からの抽出

成形体 0.1 g にメタノール 10 g (12.6 mL) を加え、60 分間の超音波処理を行い、一般式 (7) で示される化合物を含む上澄み液を抽出した。

[0587] 抽出液に含まれる一般式 (7) で示される化合物の含有量測定

抽出液に含まれる一般式 (7) で示される化合物の含有量はパーフルオロオクタン酸に換算することにより求めた。

[0588] パーフルオロオクタン酸の検量線

1 ng/mL ~ 100 ng/mL の濃度既知のパーフルオロオクタン酸のメタノール標準溶液を 5 水準調製し、液体クロマトグラフ質量分析計 (Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD) を用いて測定を行った。それぞれのサンプル濃度とピークの積分値から一次近似を用い、

下記関係式（１）により a、b を求めた。

$$A = a \times X + b \qquad (1)$$

A：パーフルオロオクタン酸のピーク面積

X：パーフルオロオクタン酸の濃度（ng/mL）

[0589] 測定機器構成とLC/MS/MS測定条件

[表7]

LC部	
装置	Waters社製Acquity UPLC
カラム	Waters社製Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)
移動相	A CH ₃ CN
	B 20mMCH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0→1.5min
	1.5→8.5min
	8.5→10min
	0.4mL/min
流量	
カラム温度	40℃
試料注入量	5μL
MS部	
装置	TQ Detector
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring)
イオン化法	Electrospray ionization
	ネガティブモード

[0590] MRM測定パラメータ

[表8]

化合物	プリカーサー	プロダクト
パーフルオロオクタン酸	413	369

[0591] 抽出液に含まれる一般式（7）で示される化合物の含有量

液体クロマトグラフ質量分析計を用い、一般式（7）で示される化合物を測定した。抽出した液相について、MRM法を用いて一般式（7）で示される化合物のピーク面積を求めた。

[0592] MRM測定パラメータ

[表9]

化合物	プリカーサー	プロダクト
一般式（7）で示される化合物	413	369

[0593] 抽出液中の一般式（7）で示される化合物の含有量は下記式（3）を用いて算出した。式（3）のa、bは式（1）より求めた。

$$X P F O = (A P F O - b) / a \quad (3)$$

X P F O : 抽出溶液中の一般式（7）で示される化合物の含有量（n g / m L）

A P F O : 抽出溶液中の一般式（7）で示される化合物のピーク面積

この測定における定量限界は1 n g / m Lである。

[0594] 粉末中に含まれる一般式（7）で示される化合物の含有量

粉末中に含まれる一般式（7）で示される化合物の含有量は下記式（4）により求めた。 $Y P F O = X P F O \times 12.6$ (4)

Y P F O : 粉末中に含まれる一般式（7）で示される化合物の含有量（p p b 対 P T F E）

[0595] 成形体（押出ビード、延伸ビード）中に含まれる一般式（7）で示される化合物の含有量

成形体（押出ビード、延伸ビード）中に含まれる一般式（7）で示される化合物の含有量は下記式（6）により求めた。

$$W P F O = X P F O \times 1.26 \quad (6)$$

W P F O : 成形体（押出ビード、延伸ビード）中に含まれる一般式（7）で示される化合物の含有量（p p b 対 P T F E）

[0596] 合成例 1

内容積 1 L の攪拌機付きガラス製の反応器に、588.6 g の脱イオン水、70.0 g の 10-オキソウンデシル硫酸ナトリウム（以下、界面活性剤 A という）を加え、反応器を密閉し、系内を窒素で置換を行い、酸素を取り除いた。反応器を 90℃ に昇温し、窒素で 0.4 MPa G に昇圧する。41.4 g の過硫酸アンモニウム（APS）を仕込み、3 時間攪拌した。攪拌を停止し、反応器を大気圧になるまで脱圧を行い、冷却を行い、界面活性剤水溶液 B を得た。

[0597] 合成例 2

内容積 6 L の攪拌機付き SUS 製の反応器に、3600 g の脱イオン脱気水、180 g のパラフィンワックス、及び 0.540 g の界面活性剤 A を加え、反応器を密閉し、系内を窒素で置換を行い、酸素を取り除いた。反応器を 70℃ に昇温し、TFE を反応器に充填して、反応器の内圧を 2.70 MPa G にする。重合開始剤として 0.620 g の過硫酸アンモニウム（APS）、1.488 g のジコハク酸パーオキサイド（DSP）を仕込んだ。反応圧が 2.70 MPa G 一定となるように TFE を仕込んだ。TFE を仕込み始めたと同時に界面活性剤水溶液 B を連続的に仕込み始めた。TFE を 1400 g 仕込んだ時に、攪拌を停止し、反応器が大気圧になるまで脱圧を行なった。反応終了までに界面活性剤水溶液 B は 103 g 仕込んだ。内容物を反応器より取り出して、冷却後、パラフィンワックスを分離し、PTFE 水性分散液を得た。

得られた PTFE 水性分散液の固形分含有量は 28.0 質量%であり、平均一次粒子径は、322 nm であった。

得られた PTFE 水性分散液を脱イオン水で固形分含有量が約 10 質量%となるように希釈して、高速攪拌条件下で凝固させた。凝固した湿潤粉末を 2

10℃で18時間乾燥した。得られたPTFE粉末の各種物性を測定した。得られたPTFE粉末の標準比重は2.159、熱不安定指数は46であった。得られたPTFE粉末の明度L*（未焼成）は、75.1であり、明度L*（焼成後）は、20.0であった。また、一般式（1）、（2）及び（7）で示される化合物の含有量を測定した。結果は表10に示す。

[0598] 実施例1A

合成例2で得られたPTFE粉末120gを反応器に入れた。105℃になるように反応器内を昇温し、1時間窒素置換を行い反応器内の空気を除去した。105℃に保持したまま、フッ素ラジカル源としてフッ素ガス（F₂）を窒素ガスで希釈した混合ガス（フッ素／窒素（容積比）＝20／80）を流量約200mL/minで480分間（8時間）流し続けた（フッ素ラジカル源添加量（すなわち、フッ素ガスの量）30.0g）。反応終了後、直ちに窒素ガスで系内を1時間置換してフッ素ガスを除去した。澱粉／ヨウ化物試験を行い、指示薬の発色の有無により不活性ガス中にフッ素ガスがないことを確認した。反応容器の温度を室温まで冷却した。得られたPTFE粉末の各種物性を測定した。得られたPTFE粉末の標準比重は2.162、熱不安定指数は23であった。また、一般式（1）、（2）及び（7）で示される化合物の含有量は、定量限界以下であった。得られたPTFE粉末の明度L*（未焼成）は、90.0であり、明度L*（焼成後）は、70.3であった。

[0599] 実施例1B

実施例1Aで得られたPTFE粉末100gを、室温で2時間以上放置した後、押出助剤として潤滑剤（アイソパーH、エクソンモービル社製）21.7gを添加し、3分間混合してPTFE粉末の混合物を得た。得られたPTFE粉末の混合物を、25℃恒温槽に2時間放置した後に、25℃にて、リダクションレシオ100（RR100、シリンダー径25mm、オリフィスの直径2.5mm、オリフィスのランド長1.1mm、導入角30°）、押出速度51cm/分の条件で、ペースト押出成形を行い、潤滑

剤を含むP T F E押出ビードを得た。

上記のペースト押出により得られた潤滑剤を含むP T F E押出ビードを230℃で30分間乾燥し、潤滑剤をビードから除去することで乾燥されたP T F E押出ビードを得た。

この時の押出圧力は、17.5MPaであった。

[0600] 実施例1C

実施例1Bで得られた乾燥したP T F E押出ビードを適当な長さに切断し、クランプ間隔が51mmの間隔となるよう、各末端をクランプに固定し、空気循環炉中で300℃に加熱した。次いでクランプを総ストレッチ（延伸長さ）が2400%になるように延伸速度1000%/秒でビードを延伸することで、P T F E延伸ビードを得た。

得られたP T F E延伸ビードの各種物性を測定した。結果を表10に示す。

また、一般式（1）、（2）及び（7）で示される化合物の含有量を測定した。結果は表10に示す。

[0601] 実施例2A

反応器内の温度を200℃に変更した以外は、実施例1Aと同様にフッ素化処理を行なった。

得られたP T F E粉末の各種物性を測定した。得られたP T F E粉末の標準比重は2.161、熱不安定指数は22であった。また、一般式（1）及び（2）で示される化合物の含有量は、定量限界以下であり、一般式（7）で示される化合物の含有量は、 5.9×10^2 ppb（5.9E+02ppb）であった。得られたP T F E粉末の明度L*（未焼成）は、99.0であり、明度L*（焼成後）は、70.8であった。

[0602] 実施例2B

実施例2Aで得られたP T F E粉末を用いて、実施例1Bと同様にして、乾燥されたP T F E押出ビードを得た。この時の押出圧力は、16.6MPaであった。

[0603] 実施例2C

実施例 2 B で得られた乾燥された押出ビードを用いて、実施例 1 C と同様に
して、P T F E 延伸ビードを得た。

得られた P T F E 延伸ビードの各種物性を測定した。結果を表 1 0 に示す。
また、一般式 (1) 、 (2) 及び (7) で示される化合物の含有量を測定し
た。結果は表 1 0 に示す。

[0604] 実施例 3 A

合成例 2 で得られた P T F E 粉末を用いて、実施例 1 B と同様にして、乾燥
された P T F E 押出ビードを得た。得られた乾燥された押出ビード 4 0 g を
反応器に入れた。1 0 5 °C になるように反応器内を昇温し、1 時間窒素置換
を行い反応器内の空気を除去した。1 0 5 °C に保持したまま、フッ素ラジカ
ル源としてフッ素ガス (F ₂) を窒素ガスで希釈した混合ガス (フッ素 / 窒素
(容積比) = 2 0 / 8 0) を流量約 5 0 m L / m i n で 1 6 2 分間流し続け
た以外は、実施例 1 A と同様にフッ素化処理を行ない、フッ素化処理された
押出ビードを得た。この時の押出圧力は、1 7 . 5 M P a であった。

[0605] 実施例 3 C

実施例 3 A で得られたフッ素化された押出ビードを用いて、実施例 1 C と同
様にして、P T F E 延伸ビードを得た。
得られた P T F E 延伸ビードの各種物性を測定した。結果を表 1 0 に示す。
また、一般式 (1) 、 (2) 及び (7) で示される化合物の含有量を測定し
た。結果は表 1 0 に示す。

[0606] 実施例 4 A

合成例 2 で得られた P T F E 粉末を用いて、実施例 1 B と同様にして、乾燥
された P T F E 押出ビードを得た。得られた乾燥された押出ビード 4 0 g を
反応器に入れ、反応器内の温度を 2 0 0 °C に変更した以外は、実施例 3 A と
同様にフッ素化した。

[0607] 実施例 4 C

実施例 4 A で得られたフッ素化された押出ビードを用いて、実施例 1 C と同
様にして、P T F E 延伸ビードを得た。

得られた P T F E 延伸ビードの各種物性を測定した。結果を表 1 0 に示す。
また、一般式 (1) 、 (2) 及び (7) で示される化合物の含有量を測定した。結果は表 1 0 に示す。

[0608]

[表10]

		合成例2 PTFE粉末	実施例1C PTFE延伸ビード	実施例2C PTFE延伸ビード	実施例3C PTFE延伸ビード	実施例4C PTFE延伸ビード
調剤例S(2)の装置1	破断強度	N	16.7	16.8	16.5	16.6
	応力緩和時間	sec	130	140	133	135
	延伸体の外観	—	均一	均一	均一	均一
	n=4	ppb/PTFE	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	n=6	ppb/PTFE	3.9E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	n=8	ppb/PTFE	7.7E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	n=10	ppb/PTFE	4.7E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	n=12	ppb/PTFE	1.6E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	n=14	ppb/PTFE	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
調剤例S(1)の装置1	n=18	ppb/PTFE	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	Total	ppb/PTFE	1.8E+03	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	m=3	ppb/PTFE	1.1E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	m=5	ppb/PTFE	6.7E+01	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	m=7	ppb/PTFE	2.5E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	m=9	ppb/PTFE	2.2E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	m=11	ppb/PTFE	5.3E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	m=13	ppb/PTFE	2.4E+02	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	m=15	ppb/PTFE	9.8E+01	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
一般式(7)の含有量	m=17	ppb/PTFE	3.3E+01	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	m=19	ppb/PTFE	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
	Total	ppb/PTFE	1.5E+03	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下
		ppb/PTFE	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下	定量限界以下

なお、定量限界は、粉末の場合が 1.3 ppb であり、成形体の場合が $1.3 \times 10^2 \text{ ppb}$ である。

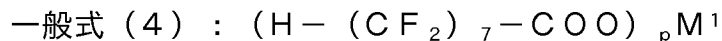
請求の範囲

- [請求項1] 破断強度が10.0N以上であり、
ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする組成物。
一般式(3)： $(H-(CF_2)_8-SO_3)_qM^2$
(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。)
- [請求項2] 応力緩和時間が50秒以上であり、
ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする組成物。
一般式(3)： $(H-(CF_2)_8-SO_3)_qM^2$
(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。)
- [請求項3] 標準比重が2.175以下であり、
ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする組成物。
一般式(3)： $(H-(CF_2)_8-SO_3)_qM^2$
(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。qは1又は2である。)

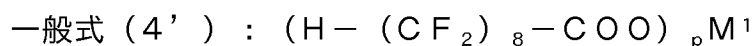
[請求項4] 一般式(3)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して、150ppb以下である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

[請求項5] 一般式(3)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して、25ppb以下である請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

[請求項6] 下記一般式(4)で示される化合物及び下記一般式(4')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、
 下記一般式(4)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下であり、
 下記一般式(4')で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下である請求項1～5のいずれかに記載の組成物。



(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)



(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

[請求項7] 下記一般式(5)で示される化合物及び下記一般式(5')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、

下記一般式(5)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロ

エチレンに対して150ppb以下であり、

下記一般式(5')で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下である請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

一般式(5) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{13} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

一般式(5') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{14} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

[請求項8]

下記一般式(4)で示される化合物及び下記一般式(4')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、

下記一般式(4)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下であり、

下記一般式(4')で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下である請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

一般式(4) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_7 - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2で

ある。)

一般式 (4') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_8 - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[請求項9]

下記一般式 (5) で示される化合物及び下記一般式 (5') で示される化合物の少なくともいずれかを含み、

下記一般式 (5) で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下であり、

下記一般式 (5') で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下である請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

一般式 (5) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{13} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式 (5') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{14} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[請求項10]

更に、下記一般式 (7) で示される化合物を、ポリテトラフルオロエチレンに対して1000ppb以下含む請求項6～9のいずれかに記

載の組成物。

一般式 (7) : $(F - (CF_2)_7 - COO)_p M^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

[請求項11] 熱不安定指数 (TII) が10以上である請求項1～10のいずれかに記載の組成物。

[請求項12] 熱不安定指数 (TII) が20以上である請求項1～11のいずれかに記載の組成物。

[請求項13] 押出圧力が30.0 MPa以下である請求項1～12のいずれかに記載の組成物。

[請求項14] 粉末である請求項1～13のいずれかに記載の組成物。

[請求項15] 炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られる請求項1～14のいずれかに記載の組成物。

[請求項16] 乳化重合において、炭化水素系界面活性剤を連続的に添加する請求項15に記載の組成物。

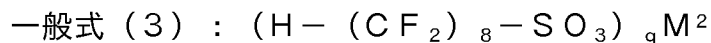
[請求項17] 炭化水素系界面活性剤が、カルボニル基 (但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く) を1つ以上有する炭化水素系界面活性剤、および、一般式: $R - L - M$ (式中、 R が、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。 L が、 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 又は $-COO^-$ であり、 M が、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異

なっているとしてもよく、H又は有機基)、置換基を有しているとしてもよいイミダゾリウム、置換基を有しているとしてもよいピリジニウム、又は、置換基を有しているとしてもよいホスホニウムである。)で示される炭化水素系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種である請求項15または16に記載の組成物。

[請求項18] 炭化水素系界面活性剤が、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸およびアルキル硫酸塩からなる群より選択される少なくとも1種である請求項15～17のいずれかに記載の組成物。

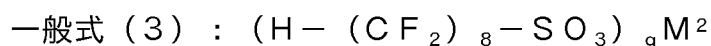
[請求項19] 請求項1～18のいずれかに記載の組成物からなる延伸体。

[請求項20] 破断強度が10.0N以上であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする延伸体。



(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なっているとしてもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有しているとしてもよいイミダゾリウム、置換基を有しているとしてもよいピリジニウム、又は、置換基を有しているとしてもよいホスホニウムである。 q は1又は2である。)

[請求項21] 応力緩和時間が50秒以上であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、下記一般式(3)で示される化合物を実質的に含まないことを特徴とする延伸体。



(式中、 M^2 はH、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なっているとしてもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有しているとしてもよいイミダゾリウム、置換基を有しているとしてもよいピリジニウム、又は、置換基を有しているとしてもよいホスホニウムである。 q は1又は2である。)

[請求項22] 一般式(3)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチ

レンに対して、150ppb以下である請求項20又は21に記載の延伸体。

[請求項23] 一般式(3)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して、25ppb以下である請求項20～22のいずれかに記載の延伸体。

[請求項24] 下記一般式(4)で示される化合物及び下記一般式(4')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、
 下記一般式(4)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下であり、
 下記一般式(4')で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下である請求項20～23のいずれかに記載の延伸体。

一般式(4) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_7 - \text{COO})_p \text{M}^1$

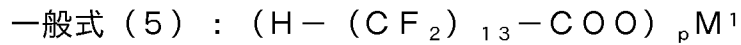
(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

一般式(4') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_8 - \text{COO})_p \text{M}^1$

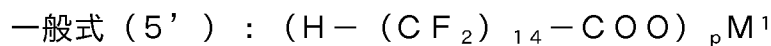
(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

[請求項25] 下記一般式(5)で示される化合物及び下記一般式(5')で示される化合物の少なくともいずれかを含み、
 下記一般式(5)で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下であり、

下記一般式（5'）で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して150ppb以下である請求項20～23のいずれかに記載の延伸体。



（式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄（R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。）



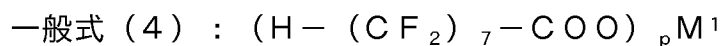
（式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄（R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。）

[請求項26]

下記一般式（4）で示される化合物及び下記一般式（4'）で示される化合物の少なくともいずれかを含み、

下記一般式（4）で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下であり、

下記一般式（4'）で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25ppb以下である請求項20～23のいずれかに記載の延伸体。



（式中、M¹は、H、金属原子、NR⁵₄（R⁵は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。）

一般式 (4') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_8 - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[請求項27] 下記一般式 (5) で示される化合物及び下記一般式 (5') で示される化合物の少なくともいずれかを含み、

下記一般式 (5) で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25 p p b以下であり、下記一般式 (5') で示される化合物の含有量が、ポリテトラフルオロエチレンに対して25 p p b以下である請求項20～23のいずれかに記載の延伸体。

一般式 (5) : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{13} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

一般式 (5') : $(\text{H} - (\text{CF}_2)_{14} - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。pは1又は2である。)

[請求項28] 更に、下記一般式 (7) で示される化合物を、ポリテトラフルオロエチレンに対して1000 p p b以下含む請求項24～27のいずれかに記載の延伸体。

一般式 (7) : $(\text{F} - (\text{CF}_2)_7 - \text{COO})_p \text{M}^1$

(式中、 M^1 は、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は炭素数1～10の有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 p は1又は2である。)

[請求項29] 熱不安定指数 (TII) が10以上である請求項20～28のいずれかに記載の延伸体。

[請求項30] ポリテトラフルオロエチレンが、炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られる請求項20～29のいずれかに記載の延伸体。

[請求項31] 乳化重合において、炭化水素系界面活性剤を連続的に添加する請求項30に記載の延伸体。

[請求項32] 炭化水素系界面活性剤が、カルボニル基 (但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く) を1つ以上有する炭化水素系界面活性剤、および、一般式： $R-L-M$ (式中、 R が、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。 L が、 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 又は $-COO^-$ であり、 M が、H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 は、同一でも異なってもよく、H又は有機基)、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。) で示される炭化水素系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種である請求項30または31に記載の延伸体。

[請求項33] 炭化水素系界面活性剤が、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸

塩、アルキル硫酸およびアルキル硫酸塩からなる群より選択される少なくとも1種である請求項30～32のいずれかに記載の延伸体。

[請求項34] 請求項20～33のいずれかに記載の延伸体の製造方法であって、炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンと前記テトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーとの乳化重合を水性媒体中で行って水性分散液を得る工程、
前記水性分散液から粉体を得る工程、
前記粉体をフッ素化処理する工程、及び、
前記フッ素化処理した粉体を延伸して延伸体を得る工程を含む延伸体の製造方法。

[請求項35] ポリテトラフルオロエチレンを含む組成物であって、前記組成物を385℃で10分間加熱した後に測定される明度L*（焼成後）が50.0以上である組成物。

[請求項36] 明度L*（未焼成）が80.0以上である請求項35に記載の組成物。

[請求項37] 熱不安定指数（TII）が10以上である請求項35又は36に記載の組成物。

[請求項38] 破断強度が10.0N以上である請求項35～37のいずれかに記載の組成物。

[請求項39] 応力緩和時間が50秒以上である請求項35～38のいずれかに記載の組成物。

[請求項40] 炭化水素系界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンのみの乳化重合、又は、テトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンと共重合可能な変性モノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られる請求項35～39のいずれかに記載の組成物。

[請求項41] 粉末である請求項35～40のいずれかに記載の組成物。

[請求項42] 請求項35～41のいずれかに記載の組成物からなる延伸体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 55/02 (2006.01) i; C08F 8/20 (2006.01) i; C08F 14/26 (2006.01) i
 FI: C08F14/26; C08F8/20; B29C55/02

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)

B29C55/02; C08F8/20; C08F14/26

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.
X A	WO 2017/030094 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 23.02.2017 (2017-02-23) claims, paragraph [0017], examples 1-12	1, 4-5, 11-17, 19, 20, 22-23, 29-32 6-10, 18, 24- 28, 33-34
X A	WO 2010/113950 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 07.10.2010 (2010-10-07) claims, paragraphs [0102]- [0115], examples 1-4	1, 4-5, 11-17, 19, 20, 22-23, 29-32 6-10, 18, 24- 28, 33-34
X A A	JP 2005-325327 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 24.11.2005 (2005-11-24) claims, paragraphs [0013], [0020], [0021], examples 1-6	1, 4-19, 20, 22-33 34
A	JP 2016-130328 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 21.07.2016 (2016-07-21)	1, 4-19, 20, 22-34
A	JP 2017-534716 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA, LLC.) 24.11.2017 (2017-11-24)	1, 4-19, 20, 22-34



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
23 April 2020 (23.04.2020)

Date of mailing of the international search report
12 May 2020 (12.05.2020)

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/JP2020/004956

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/034838 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 22.02.2018 (2018-02-22)	1, 4-19, 20, 22-34
A	JP 2002-532583 A (DYNEON GMBH & CO. KG) 02.10.2002 (2002-10-02)	1, 4-19, 20, 22-34
P, X	WO 2019/031617 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14.02.2019 (2019-02-14) claims	1, 4-19, 20, 22-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004956

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4-19, 20, 22-34

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004956

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/030094 A1	23 Feb. 2017	US 2018/0142043 A1 claims, paragraph [0042], examples 1-12 EP 3339330 A1 CN 107922519 A RU 2018109376 A TW 201718661 A	
WO 2010/113950 A1	07 Oct. 2010	JP 2014-240502 A JP 2016-65259 A US 2012/0028046 A1 claims, paragraphs [0102]-[0121], examples 1-4 EP 2409996 A1 CN 102356095 A CN 105218712 A	
JP 2005-325327 A	24 Nov. 2005	WO 2005/007709 A1	
JP 2016-130328 A	21 Jul. 2016	US 2015/0299341 A1 WO 2014/084397 A1 EP 2918613 A1 CN 104884476 A	
JP 2017-534716 A	24 Nov. 2017	US 2018/0230245 A1 WO 2016/050776 A1 EP 3201242 A CN 107001509 A	
WO 2018/034838 A1	22 Feb. 2018	US 2019/0185599 A1 EP 3500603 A1 EP 3284762 A1 CN 109641991 A	
JP 2002-532583 A	02 Oct. 2002	JP 2019-524968 A JP 2005-187824 A US 6833403 B1 US 2005/0113507 A1 US 2003/0125421 A1 WO 2000/035971 A1 WO 2003/051988 A2 EP 1155055 A1 EP 1273597 A2 DE 19857111 A1 CN 1329622 A	
WO 2019/031617 A1	14 Feb. 2019	KR 10-2005-0025672 A (Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004956

<Continuation of Box No. III>

The claims are classified into the four inventions below.

(Invention 1) Claim 1, claims 4-19 (parts referring to claim 1), claim 20, and claims 22-34 (parts referring to claim 20)

Since documents 1-2 disclose a composition which has a breaking strength of 10.0 N or more, contains polytetrafluoroethylene, and does not substantially contain a compound represented by general formula (3) of the present invention, claims 1 and 4-5 do not have a special technical feature. However, since claims 6-10 dependent on claim 1 have the technical feature of containing a specific amount of a compound represented by general formula (4), (4'), (5), or (5') of the present invention, claims 1 and 4-10 are classified as invention 1. In addition, claims 11-19 (parts referring to claim 1) are inventively related to claim 1, and are thus classified as invention 1.

Claim 20 is not dependent on claim 1. However, claim 20 is inventively related to claim 1 and is thus classified as invention 1. Claims 22-34 (parts referring to claim 20) are also classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 2, claims 4-19 (parts referring to claim 2), claim 21, and claims 22-34 (parts referring to claim 21)

Claim 2 shares with claim 1 classified as invention 1 the technical feature of a "composition which contains polytetrafluoroethylene, and does not substantially contain a compound represented by general formula (3)." However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of documents 1-3, and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, claim 2 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claim 2 cannot be classified as invention 1.

Claim 21 is not dependent on claim 2. However, claim 21 is inventively related to claim 2 and is thus classified as invention 2.

In addition, since the composition of each of claims 2 and 21 has the technical feature in which "the stress relaxation time is 50 seconds or longer," claims 2 and 21 are classified as invention 2.

(Invention 3) Claim 3 and claims 4-19 (parts referring to claim 3)

Claim 3 shares with claim 1 classified as invention 1 the technical feature of a "composition which contains polytetrafluoroethylene, and does not substantially contain a compound represented by general formula (3)." However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of documents 1-3, and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, claim 3 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claim 3 cannot be classified as invention 1.

In addition, since the composition of claim 3 has the technical feature in which "the standard specific gravity is 2.175 or less," claim 3 is classified as invention 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004956

(Invention 4) Claims 35-42

Claim 35 shares with claim 1 classified as invention 1 the technical feature of a "composition containing polytetrafluoroethylene." However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of documents 1-3, and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, claim 35 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claim 35 cannot be classified as invention 1.

In addition, since the composition of claim 35 has the technical feature in which "lightness L^* (after firing) is 50.0 or more," claim 35 is classified as invention 4.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B29C 55/02(2006.01)i; C08F 8/20(2006.01)i; C08F 14/26(2006.01)i FI: C08F14/26; C08F8/20; B29C55/02		
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）） B29C55/02; C08F8/20; C08F14/26 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
X A	WO 2017/030094 A1（旭硝子株式会社）23.02.2017（2017-02-23） 請求の範囲、[0017]、実施例1-12	1, 4-5, 11-17, 19, 20, 22-23, 29-32 6-10, 18, 24-28, 33-34
X A	WO 2010/113950 A1（ダイキン工業株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 請求の範囲、[0102]-[0115]、実施例1-4	1, 4-5, 11-17, 19, 20, 22-23, 29-32 6-10, 18, 24-28, 33-34
X A	JP 2005-325327 A（ダイキン工業株式会社）24.11.2005（2005-11-24） 請求の範囲、[0013]、[0020]、[0021]、実施例1-6	1, 4-19, 20, 22-33 34
A	JP 2016-130328 A（ダイキン工業株式会社）21.07.2016（2016-07-21）	1, 4-19, 20, 22-34
A	JP 2017-534716 A（ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ イタリー エス. ピー. エー）24.11.2017（2017-11-24）	1, 4-19, 20, 22-34
A	WO 2018/034838 A1（3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY）22.02.2018（2018-02-22）	1, 4-19, 20, 22-34
☒ 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 23.04.2020		国際調査報告の発送日 12.05.2020
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） 岡部 佐知子 4J 4149 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2002-532583 A (ダイネオン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツ ング・ウント・コンパニー・コマンドイトゲゼルシャフト) 02.10.2002 (2002 - 10 - 02)	1, 4-19, 20, 22-34
P, X	WO 2019/031617 A1 (ダイキン工業株式会社) 14.02.2019 (2019 - 02 - 14) 請求の範囲	1, 4-19, 20, 22-34

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、以下の4つの発明に区分される。

（発明1）請求項1，4-19（請求項1を引用する部分），20，22-34（請求項20を引用する部分）

文献1-2には、破断強度が10.0N以上であり、ポリテトラフルオロエチレンを含み、本発明の一般式（3）で示される化合物を実質的に含まない組成物が記載されているため、請求項1，4-5は特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項6-10は、本発明の一般式（4）（4'）（5）又は（5'）で示される化合物を特定量含むという技術的特徴を有しているため、請求項1，4-10を発明1に区分する。また、請求項11-19の、請求項1を引用する部分については、請求項1に対して発明の連関を有しているので、発明1に区分する。

請求項20は、請求項1の従属請求項ではないが、請求項1に対して発明の連関を有しているので、発明1に区分する。請求項22-34の、請求項20を引用する部分についても、発明1に区分する。

（発明2）請求項2，4-19（請求項2を引用する部分），請求項21，22-34（請求項21を引用する部分）

請求項2は、発明1に区分された請求項1と、「ポリテトラフルオロエチレンを含み、一般式（3）で示される化合物を実質的に含まない組成物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1-3の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項2は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項2は、発明1に区分できない。

請求項21は、請求項2の従属請求項ではないが、請求項2に対して発明の連関を有しているので、発明2に区分する。

そして、請求項2及び21の組成物は「応力緩和時間が50秒以上である」という技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

（発明3）請求項3，4-19（請求項3を引用する部分）

請求項3は、発明1に区分された請求項1と、「ポリテトラフルオロエチレンを含み、一般式（3）で示される化合物を実質的に含まない組成物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1-3の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項3は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項3は、発明1に区分できない。

そして、請求項3の組成物は「標準比重が2.175以下である」という技術的特徴を有しているので、発明3に区分する。

（発明4）請求項35-42

請求項35は、発明1に区分された請求項1と、「ポリテトラフルオロエチレンを含む組成物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1-3の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項35は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項35は、発明1に区分できない。

そして、請求項35の組成物は「明度L*（焼成後）が50.0以上である」という技術的特徴を有しているので、発明4に区分する。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。 請求項1, 4-19, 20, 22-34

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2020/004956

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/030094	A1	23.02.2017	US	2018/0142043	A1	
				Claims, [0042], Examples 1-12			
				EP	3339330	A1	
				CN	107922519	A	
				RU	2018109376	A	
				TW	201718661	A	
WO	2010/113950	A1	07.10.2010	JP	2014-240502	A	
				JP	2016-65259	A	
				US	2012/0028046	A1	
				Claims, [0102]-[0121], Examples 1-4			
				EP	2409996	A1	
				CN	102356095	A	
				CN	105218712	A	
JP	2005-325327	A	24.11.2005	WO	2005/007709	A1	
JP	2016-130328	A	21.07.2016	US	2015/0299341	A1	
				WO	2014/084397	A1	
				EP	2918613	A1	
				CN	104884476	A	
JP	2017-534716	A	24.11.2017	US	2018/0230245	A1	
				WO	2016/050776	A1	
				EP	3201242	A	
				CN	107001509	A	
WO	2018/034838	A1	22.02.2018	US	2019/0185599	A1	
				EP	3500603	A1	
				EP	3284762	A1	
				CN	109641991	A	
				JP	2019-524968	A	
JP	2002-532583	A	02.10.2002	JP	2005-187824	A	
				US	6833403	B1	
				US	2005/0113507	A1	
				US	2003/0125421	A1	
				WO	2000/035971	A1	
				WO	2003/051988	A2	
				EP	1155055	A1	
				EP	1273597	A2	
				DE	19857111	A1	
				CN	1329622	A	
				KR	10-2005-0025672	A	
WO	2019/031617	A1	14.02.2019	(ファミリーなし)			