

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7656209号  
(P7656209)

(45)発行日 令和7年4月3日(2025.4.3)

(24)登録日 令和7年3月26日(2025.3.26)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 F 2/10 (2006.01)	C 0 8 F 2/10
C 0 8 F 16/24 (2006.01)	C 0 8 F 16/24
C 0 9 D 5/02 (2006.01)	C 0 9 D 5/02
C 0 9 D 129/10 (2006.01)	C 0 9 D 129/10

請求項の数 16 (全38頁)

(21)出願番号	特願2022-563847(P2022-563847)	(73)特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス
(86)(22)出願日	令和3年11月19日(2021.11.19)	(74)代理人	110000486 弁理士法人とこしえ特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/042646	(72)発明者	東 昌弘 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内
(87)国際公開番号	WO2022/107888	(72)発明者	大和 謙介 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内
(87)国際公開日	令和4年5月27日(2022.5.27)	(72)発明者	米田 聡
審査請求日	令和5年5月2日(2023.5.2)		
(31)優先権主張番号	特願2020-192773(P2020-192773)		
(32)優先日	令和2年11月19日(2020.11.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
前置審査			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フルオロポリマーおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性媒体中で、一般式(I)で表される単量体(I)の重合を行うことにより、単量体(I)のフルオロポリマーを含有する水溶液を製造するフルオロポリマー水溶液の製造方法であって、前記重合の反応系中の酸素濃度を500体積ppm以下に維持する製造方法。



(式中、XおよびYは、独立に、H、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>であり、XおよびYのうち、少なくとも1つはFである。Rfは、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、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。Aは、-COM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>Mまたは-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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または置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である)である。)

【請求項2】

単量体(I)の重合を、20~59の重合温度で行う請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

単量体(I)の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤が過硫酸塩である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

単量体(I)の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合に用いる前記重合開始剤

の総添加量が、前記水性媒体に対して、0.00001～10質量%である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】

重合開始時の単量体(I)を含有する単量体の存在量が、前記水性媒体の存在量に対して、40質量%以上である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】

前記フルオロポリマーにおける単量体(I)に基づく重合単位(I)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、50モル%以上である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】

前記フルオロポリマーにおける単量体(I)に基づく重合単位(I)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、99モル%以上である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】

前記フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が、 $2.0 \times 10^4$ 以上である請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】

前記フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が、 $4.0 \times 10^4$ 以上である請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】

前記フルオロポリマーの数平均分子量(Mn)が、 $8.0 \times 10^4$ 以上である請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】

重合終了後に、前記水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を回収し、前記組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理する請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】

一般式(I)で表される単量体(I)のフルオロポリマーを含有する水溶液であって、前記フルオロポリマーにおける単量体(I)に基づく重合単位(I)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、50モル%以上であり、前記フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が、 $4.0 \times 10^4$ 以上であり、単量体(I)のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないフルオロポリマー水溶液。



(式中、XおよびYは、独立に、H、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>であり、XおよびYのうち、少なくとも1つはFである。Rfは、炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、または、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。Aは、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>Mまたは-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(Mは、H、金属原子、N<sup>7</sup><sub>4</sub>、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または置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である)である。)

【請求項13】

前記フルオロポリマーの数平均分子量(Mn)が、 $8.0 \times 10^4$ 以上である請求項12に記載のフルオロポリマー水溶液。

【請求項14】

前記フルオロポリマーにおける重合単位(I)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、99モル%以上である請求項12または13に記載のフルオロポリマー水溶液。

【請求項15】

前記フルオロポリマーの含有量が、前記フルオロポリマー水溶液に対して、2質量%以

10

20

30

40

50

上である請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれかに記載のフルオロポリマー水溶液。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれかに記載のフルオロポリマー水溶液を含有するコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、フルオロポリマーおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、レジスト被膜上に設ける反射防止膜を、より効果的に効率的に得るために特に好ましいコーティング組成物として、

(A 1) カルボキシル基を有する含フッ素重合体

(B) 水およびアルコール類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶剤

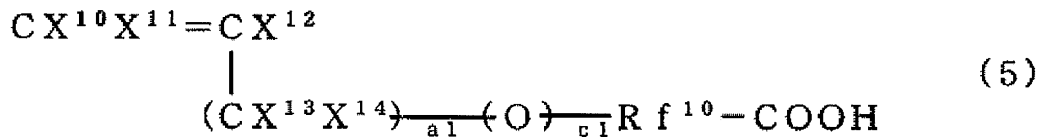
からなる組成物であって、

含フッ素重合体 (A 1) が式 (M - 3) :

- (M 3) - (N 3) - (M - 3)

〔式中、構造単位 M 3 は式 (5) :

【化 1】



(式中、X<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>は同じかまたは異なりHまたはF；X<sup>12</sup>はH、F、Cl、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>；X<sup>13</sup>、X<sup>14</sup>は同じかまたは異なりHまたはF；Rf<sup>10</sup>は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する2価の含フッ素アルキレン基；a<sub>1</sub>およびc<sub>1</sub>は同じかまたは異なり0または1)で表される含フッ素単量体由来の構造単位；構造単位N<sub>3</sub>は前記式(5)の含フッ素単量体と共重可能な単量体由来の構造単位)であり、構造単位M<sub>3</sub>を55~100モル%、構造単位N<sub>3</sub>を0~45モル%含み、数平均分子量が10000~750000の含フッ素重合体であるコーティング組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2005/050320号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示では、特定の構造を有する単量体に基づく重合単位を、フルオロポリマー中に多量に導入する場合であっても、高い分子量を有するフルオロポリマーを製造できる製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

また、本開示では、特定の構造を有する単量体に基づく重合単位を多量に含有するにも関わらず、所望の膜厚を有する均一なコーティング膜を容易に形成することができるフルオロポリマーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示によれば、水性媒体中で、一般式(I)で表される単量体(I)の重合を行うことにより、単量体(I)のフルオロポリマーを製造するフルオロポリマーの製造方法であ

10

20

30

40

50

って、前記重合の反応系中の酸素濃度を500体積ppm以下に維持する製造方法が提供される。

一般式(I)： $CX_2 = CY - CF_2 - O - Rf - A$

(式中、XおよびYは、独立に、H、F、 $CH_3$ または $CF_3$ であり、XおよびYのうち、少なくとも1つはFである。Rfは、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、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。Aは、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ または $-C(CF_3)_2OM$ (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また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または有機基である)である。)

10

【0007】

本開示の製造方法において、単量体(I)の重合を、20~59の重合温度で行うことが好ましい。

本開示の製造方法において、単量体(I)の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤が過硫酸塩であることが好ましい。

本開示の製造方法において、単量体(I)の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合に用いる前記重合開始剤の総添加量が、前記水性媒体に対して、0.00001~10質量%であることが好ましい。

本開示の製造方法において、重合開始時の単量体(I)を含有する単量体の存在量が、前記水性媒体の存在量に対して、40質量%以上であることが好ましい。

20

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーにおける単量体(I)に基づく重合単位(I)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、50モル%以上であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーにおける単量体(I)に基づく重合単位(I)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、99モル%以上であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が、 $2.0 \times 10^4$ 以上であることが好ましく、 $38.0 \times 10^4$ 以上であることがより好ましい。

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーの数平均分子量(Mn)が、 $8.0 \times 10^4$ 以上であることが好ましい。

30

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーを含有する水溶液を製造することが好ましい。

本開示の製造方法において、重合終了後に、前記水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を回収し、前記組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理することが好ましい。

【0008】

また、本開示によれば、一般式(I)で表される単量体(I)のフルオロポリマーであって、単量体(I)に基づく重合単位(I)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、50モル%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、 $38.0 \times 10^4$ 以上であるフルオロポリマーが提供される。

40

一般式(I)： $CX_2 = CY - CF_2 - O - Rf - A$

(式中、XおよびYは、独立に、H、F、 $CH_3$ または $CF_3$ であり、XおよびYのうち、少なくとも1つはFである。Rfは、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、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。Aは、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ または $-C(CF_3)_2OM$ (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また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または有機基である)である。)

【0009】

50

本開示のフルオロポリマーは、数平均分子量（ $M_n$ ）が、 $8.0 \times 10^4$ 以上であることが好ましい。

本開示のフルオロポリマーにおいて、重合単位（I）の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、99モル%以上であることが好ましい。

本開示のフルオロポリマーは、単量体（I）のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないことが好ましい。

【0010】

また、本開示によれば、上記のフルオロポリマーを含有する水溶液が提供される。

【0011】

本開示の水溶液において、前記フルオロポリマーの含有量が、前記水溶液に対して、2質量%以上であることが好ましい。

10

【0012】

また、本開示によれば、上記のフルオロポリマー、または、上記の水溶液を含有するコーティング組成物が提供される。

【発明の効果】

【0013】

本開示によれば、特定の構造を有する単量体に基づく重合単位を、フルオロポリマー中に多量に導入する場合であっても、高い分子量を有するフルオロポリマーを製造できる製造方法を提供することができる。

【0014】

また、本開示によれば、特定の構造を有する単量体に基づく重合単位を多量に含有するにも関わらず、所望の膜厚を有する均一なコーティング膜を容易に形成することができるフルオロポリマーを提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0015】

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。

【0016】

本開示を具体的に説明する前に、本開示で使用するいくつかの用語を定義または説明する。

30

【0017】

本開示において、「有機基」は、1個以上の炭素原子を含有する基、または有機化合物から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、

40

ホルミル基、

RaO -、

RaCO -、

RaSO<sub>2</sub> -、

RaCOO -、

50

$R a N R a C O -$ 、

$R a C O N R a -$ 、

$R a O C O -$ 、

$R a O S O_2 -$ 、および、

$R a N R b S O_2 -$

(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、または、

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、

$R b$ は、独立して、 $H$ または1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基である)

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。

#### 【0018】

また、本開示において、「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、および、ジ芳香族オキシホスフィニル基を包含する。

#### 【0019】

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など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、たとえば、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などが挙げられる。

#### 【0020】

上記芳香族基は、たとえば、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など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、たとえば、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などが挙げられる。

#### 【0021】

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

10

20

30

40

50

、カルバモイルアミノ基など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、たとえば 2 - テトラヒドロフリル基、2 - ピリミジル基などが挙げられる。

【0022】

上記アシル基は、脂肪族カルボニル基、アリアルカルボニル基、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など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、たとえばアセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、3 - ピリジンカルボニル基などが挙げられる。

10

【0023】

上記アシルアミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよく、たとえば、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など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、たと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などが挙げられる。

【0024】

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など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、たとえばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、(t) - ブトキシカルボニル基などが挙げられる。

20

【0025】

上記カルバモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基など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、たとえば N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N - フェニルカルバモイル基などが挙げられる。

30

【0026】

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など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、たとえばメタンスルホニル基などが挙げられる。

【0027】

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など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 のアリアルスルホニル基、たとえばベンゼンスルホニル基などが挙げられる。

40

【0028】

上記アミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよい。

【0029】

上記アシルアミノ基は、たとえば、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など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、好ましくは総炭素原子数 2 ~ 8 のアシルアミノ基、より好ましくは総炭素原子数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルアミノ基、たと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

50

ノ基などが挙げられる。

【0030】

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、たとえば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、2-ピリジンスルホンアミド基などであってもよい。

【0031】

上記スルファモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基など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、  
10  
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、たとえば、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などが挙げられる。

【0032】

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など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、たとえばメトキシ基、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などが挙げられる。  
20

【0033】

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。

【0034】

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、たとえばメチルチオ基、エチルチオ基、カルバモイルメチルチオ基、t-ブチルチオ基などが挙げられる。  
30

【0035】

上記カルバモイルアミノ基は、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基など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、たとえば、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などが挙げられる。  
40

【0036】

本開示において、端点によって表わされる範囲には、その範囲内に含まれるすべての数値が含まれる(たとえば、1~10には、1.4、1.9、2.33、5.75、9.98などが含まれる)。

【0037】

本開示において、「少なくとも1」の記載には、1以上の全ての数値が含まれる(たとえば、少なくとも2、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100など)。  
50

## 【 0 0 3 8 】

次に、本開示の製造方法について具体的に説明する。

## 【 0 0 3 9 】

本開示の製造方法は、一般式 ( I ) で表される単量体 ( I ) の重合を行うことにより、単量体 ( I ) のフルオロポリマーを製造するフルオロポリマーの製造方法である。

一般式 ( I ) :  $CX_2 = CY - CF_2 - O - R^f - A$

( 式中、XおよびYは、独立に、H、F、 $CH_3$ または $CF_3$ であり、XおよびYのうち、少なくとも1つはFである。R<sup>f</sup>は、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、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。Aは、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ または $-C(CF_3)_2OM$  (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または置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である) である。)

10

## 【 0 0 4 0 】

本開示の製造方法においては、単量体 ( I ) の重合を行う際に、前記重合の反応系中の酸素濃度を500体積ppm以下に維持する。このような重合条件の選択によって、単量体 ( I ) のフルオロポリマーの分子量を高めることができる。

## 【 0 0 4 1 】

従来の製造方法では、フルオロポリマー中に、多量の単量体 ( I ) に基づく重合単位 ( I ) を導入しようとする、高い分子量を有するフルオロポリマーを製造することができなかつた。本開示の製造方法によれば、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、50モル%以上の重合単位 ( I ) を導入できると同時に、フルオロポリマーの重量平均分子量 ( Mw ) を $38.0 \times 10^4$ 以上まで高めることができる。

20

## 【 0 0 4 2 】

重合の反応系中の酸素濃度は、500体積ppm以下である。本開示の製造方法においては、単量体 ( I ) の重合の全期間にわたって、反応系中の酸素濃度が500体積ppm以下に維持される。反応系中の酸素濃度は、好ましくは350体積ppm以下であり、より好ましくは300体積ppm以下であり、さらに好ましくは100体積ppm以下であり、特に好ましくは50体積ppm以下である。また、反応系中の酸素濃度は、通常、0.01体積ppm以上である。

30

## 【 0 0 4 3 】

重合の反応系中の酸素濃度は、たとえば、窒素、アルゴンなどの不活性気体、または、気体状の単量体を用いる場合には当該気体状の単量体を、反応液中または反応液周囲の気相に流通させることにより、制御することができる。重合の反応系中の酸素濃度は、重合系の排ガスラインから出てきたガスを、低濃度酸素分析計で測定および分析することにより、求めることができる。

## 【 0 0 4 4 】

単量体 ( I ) の重合温度は、分子量が一層高いフルオロポリマーを容易に製造できることから、59以下であることが好ましく、57以下であることがより好ましく、55以下であることがさらに好ましく、53以下であることが特に好ましく、20以上であることが好ましく、25以上であることが好ましく、30以上であることがさらに好ましく、35以上であることが特に好ましい。

40

## 【 0 0 4 5 】

本開示の製造方法において、pH調整剤の存在下に重合を行ってもよい。pH調整剤は、重合開始前に添加してもよいし、重合開始後に添加してもよい。

## 【 0 0 4 6 】

pH調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン

50

酸アンモニウム等を用いることができる。上記 pH は、orion 社製 pH メーターによって測定することができる。

## 【0047】

重合圧力は、通常、大気圧～10MPaG である。重合圧力は、使用する単量体の種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

## 【0048】

重合時間は、通常、1～200 時間であり、5～100 時間であってよい。

## 【0049】

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。水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、たとえば、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。水性媒体として、好ましくは水である。

10

## 【0050】

単量体 (I) は、一般式 (I) で表される。



## 【0051】

式中、X および Y は、独立に、H、F、CH<sub>3</sub> または CF<sub>3</sub> であり、X および Y のうち、少なくとも1つは F である。X としては、H または F が好ましく、H がより好ましい。Y としては、H または F が好ましく、F がより好ましい。

## 【0052】

式中、R f は、炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、または、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。

20

## 【0053】

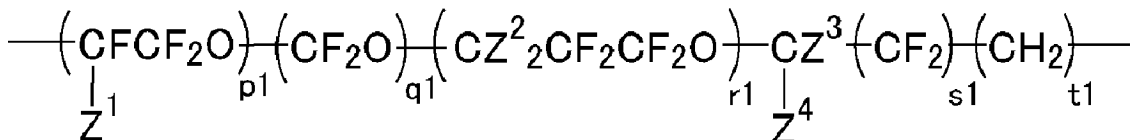
上記含フッ素アルキレン基の炭素数は2以上が好ましい。また、上記含フッ素アルキレン基の炭素数は、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下がさらに好ましく、6以下が特に好ましく、3以下が最も好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、-CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-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。

30

## 【0054】

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、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、60以下が好ましく、30以下がより好ましく、12以下がさらに好ましく、9以下が特に好ましく、6以下が最も好ましい。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、たとえば、一般式：

## 【化2】



40

(式中、Z<sup>1</sup>はFまたはCF<sub>3</sub>；Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>はそれぞれHまたはF；Z<sup>4</sup>はH、FまたはCF<sub>3</sub>；p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>+r<sub>1</sub>が1～10の整数；s<sub>1</sub>は0または1；t<sub>1</sub>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。

## 【0055】

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<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-O-CF(CF<sub>3</sub>)-、-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)- (式中、nは1～10の整数)、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-O-CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-

50

(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- (式中、nは1~10の整数)、  
 -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、  
 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-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。

【0056】

式中、Aは、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>Mまたは-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OMである。Aとしては、-COOMまたは-SO<sub>3</sub>Mが好ましく、-COOMがより好ましい。

【0057】

Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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または置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である。

10

【0058】

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またはLiが好ましい。

【0059】

Mとしては、H、金属原子またはNR<sup>7</sup><sub>4</sub>が好ましく、H、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)またはNR<sup>7</sup><sub>4</sub>がより好ましく、H、Na、K、LiまたはNH<sub>4</sub>が更に好ましく、H、Na、KまたはNH<sub>4</sub>が更により好ましく、H、NaまたはNH<sub>4</sub>が特に好ましく、HまたはNH<sub>4</sub>が最も好ましい。R<sup>7</sup>としては、HまたはC<sub>1-10</sub>の有機基が好ましく、HまたはC<sub>1-4</sub>の有機基がより好ましく、HまたはC<sub>1-4</sub>のアルキル基が更に好ましい。

20

【0060】

単量体(I)は、一般式(1A)で表される単量体であることが好ましい。

重合単位(I)は、一般式(1A)で表される単量体に基づく重合単位(1A)であることが好ましい。



(式中、RfおよびAは前記と同じ。)

【0061】

本開示の製造方法において、一般式(1A)で表される単量体と、他の単量体とを共重合してもよい。

30

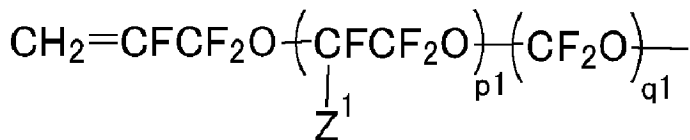
フルオロポリマーは、一般式(1A)で表される単量体の単独重合体であってもよいし、他の単量体との共重合体であってもよい。

【0062】

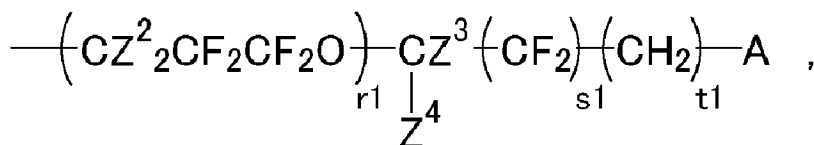
式(1A)で表される単量体として具体的には、一般式

【0063】

【化3】



40



【0064】

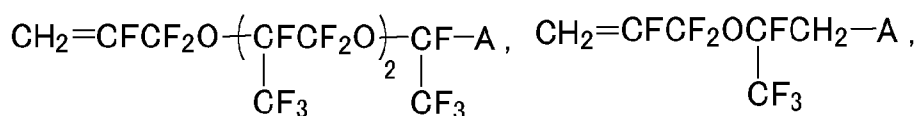
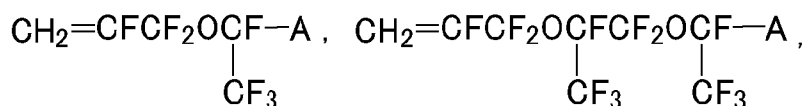
(式中、Z<sup>1</sup>はFまたはCF<sub>3</sub>；Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>はそれぞれHまたはF；Z<sup>4</sup>はH、FまたはCF<sub>3</sub>；p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>+r<sub>1</sub>が0~10の整数；s<sub>1</sub>は0または1；t<sub>1</sub>は0~5の整数

50

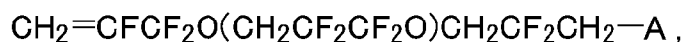
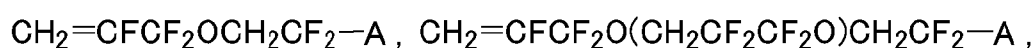
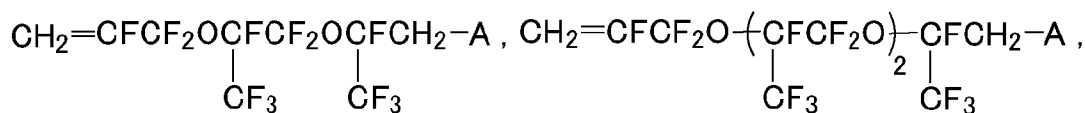
、ただし、 $Z^3$  および  $Z^4$  がともに H の場合、 $p_1 + q_1 + r_1 + s_1$  が 0 でない；A は上記定義と同じ) で表される単量体が挙げられる。より具体的には、

【0065】

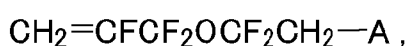
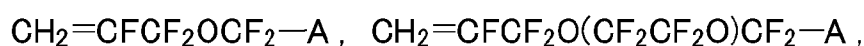
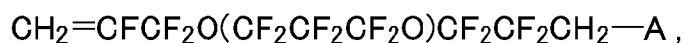
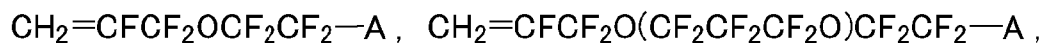
【化4】



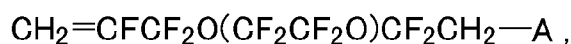
10



20



30

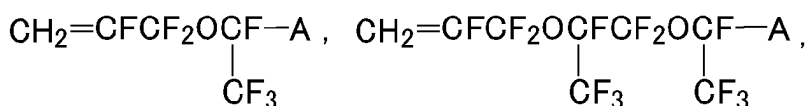


【0066】

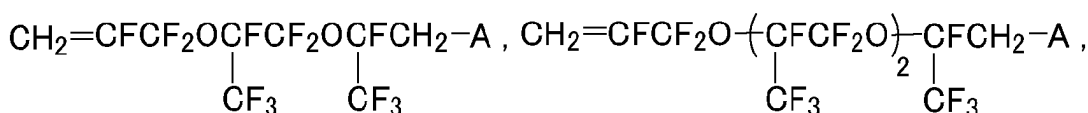
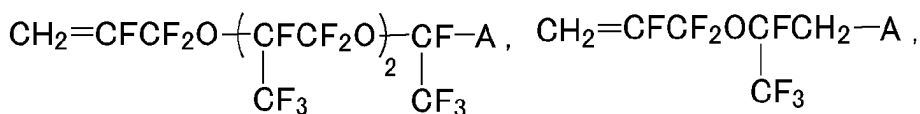
などが好ましく挙げられ、なかでも

【0067】

【化5】



40



【0068】

であることが好ましい。

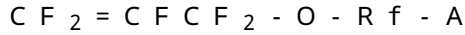
50

## 【0069】

一般式(1A)で表される単量体としては、式(1A)中のAが-COOMであることが好ましく、特に、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、および、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ (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、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ がより好ましい。

## 【0070】

また、一般式(I)で表される単量体としては、下記式で表される単量体等も挙げられる。

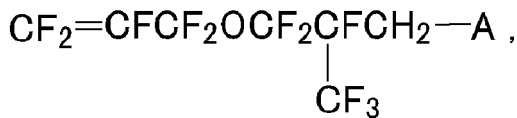
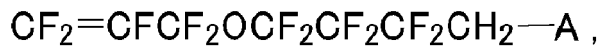
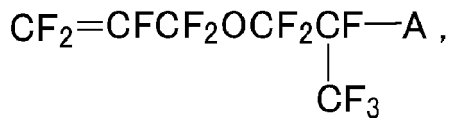


(式中、RfおよびAは上記と同じ)

## 【0071】

より具体的には、

## 【化6】



等が挙げられる。

## 【0072】

本開示の製造方法において、単量体(I)と、他の単量体とを共重合してもよい。フルオロポリマーは、一般式(I)で表される単量体の単独重合体であってもよいし、他の単量体との共重合体であってもよい。

## 【0073】

他の単量体としては、一般式 $\text{CFR} = \text{CR}_2$ (式中、Rは、独立に、H、Fまたは炭素数1~4のパーフルオロアルキル基である)で表される単量体が好ましい。また、他の単量体としては、炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体が好ましい。他の単量体としては、たとえば、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CFH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CFH} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF} = \text{CHCF}_3$ (E体)、 $\text{CHF} = \text{CHCF}_3$ (Z体)などが挙げられる。

## 【0074】

他の単量体としては、なかでも、共重合性が良好である点で、テトラフルオロエチレン( $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ )、クロロトリフルオロエチレン( $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ )およびフッ化ビニリデン( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ )からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、テトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。従って、上記他の単量体に基づく重合単位は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位であることが好ましい。上記他の単量体に基づく重合単位は、各出現において、同一または異なってもよく、フルオロポリマーは、2種以上の異なる他の単量体に基づく重合単位を含んでもよい。

## 【0075】

他の単量体としては、また、一般式(n1-2)：

10

20

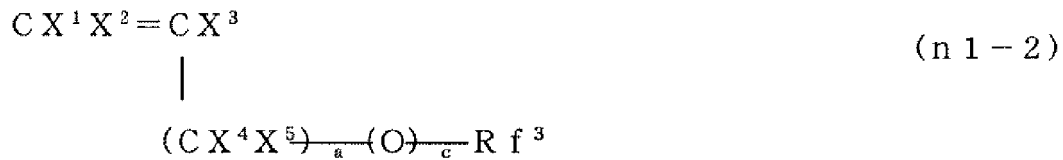
30

40

50

【0076】

【化7】



【0077】

(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^3$ はH、F、Cl、 $\text{CH}_3$ または $\text{CF}_3$ ； $X^4$ 、 $X^5$ は同じかまたは異なりHまたはF；aおよびcは同じかまたは異なり0または1である。Rf<sup>3</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される単量体が挙げられる。

10

【0078】

具体的には、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 - \text{O} - \text{Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2 - \text{O} - \text{Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{Rf}^3$  (式中、Rf<sup>3</sup>は前記式(n1-2)と同じ)などが好ましく挙げられる。

【0079】

上記他の単量体としては、式(n2-1)：

【0080】

【化8】



20

【0081】

(式中、 $X^9$ はH、Fまたは $\text{CH}_3$ ；Rf<sup>4</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素アクリレート単量体も挙げられる。上記Rf<sup>4</sup>基は、

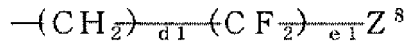
30

【0082】

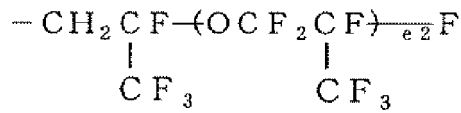
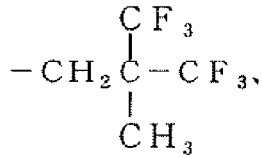
40

50

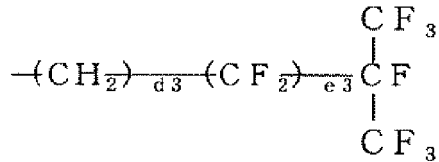
【化9】



(式中、Z<sup>8</sup>はH、FまたはC1；d1は1～4の整数；e1は1～10の整数)、



(式中、e2は1～5の整数)、

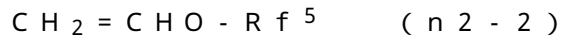


【0083】

(式中、d3は1～4の整数；e3は1～10の整数)などが挙げられる。

【0084】

上記他の単量体としては、式(n2-2)：



(式中、Rf<sup>5</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素ビニルエーテルも挙げられる。

【0085】

一般式(n2-2)の単量体として具体的には、

【0086】

10

20

30

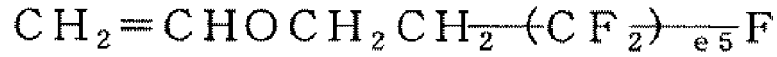
40

50

【化10】

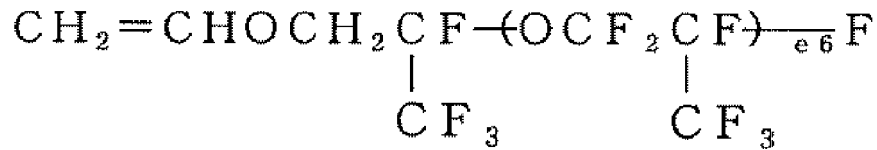


(式中、 $Z^9$ はHまたはF； $e_4$ は1～10の整数)、



10

(式中、 $e_5$ は1～10の整数)、



20

【0087】

(式中、 $e_6$ は1～10の整数)などが好ましく挙げられる。

【0088】

より具体的には、

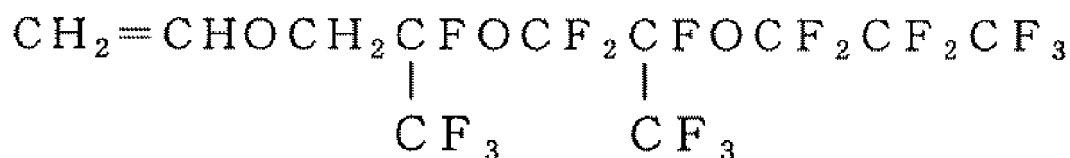
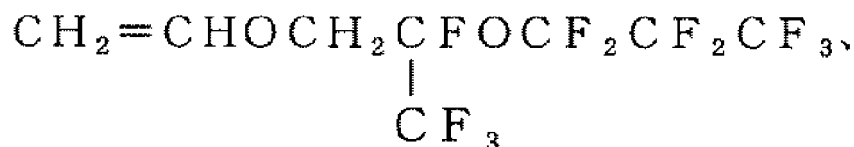
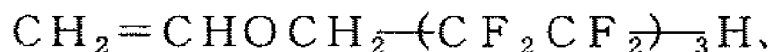
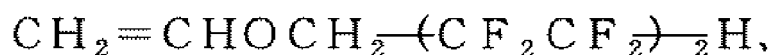
【0089】

30

40

50

【化 1 1】

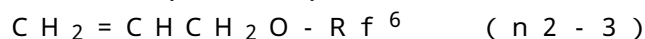


【0090】

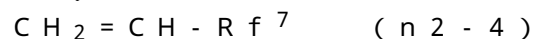
などが挙げられる。

【0091】

その他、一般式 (n2 - 3) :



(式中、Rf<sup>6</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素アリルエーテル、一般式 (n2 - 4) :



(式中、Rf<sup>7</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素ビニル単量体等も挙げられる。

【0092】

一般式 (n2 - 3) および (n2 - 4) で表される単量体として具体的には、

【0093】

10

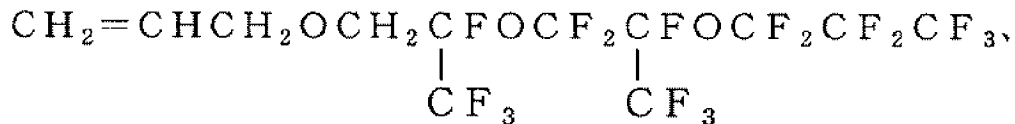
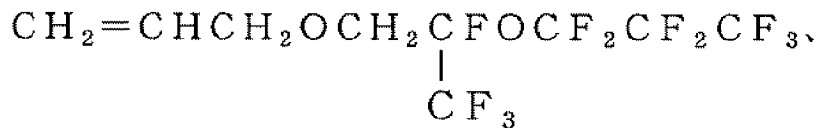
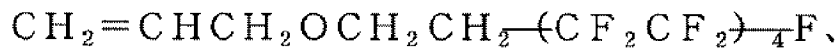
20

30

40

50

## 【化 1 2】



10

20

30

## 【0094】

などの単量体が挙げられる。

## 【0095】

本開示の製造方法において、単量体(I)の重合を、重合開始剤の存在下に行うことができる。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。重合開始剤の濃度は、単量体の種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

40

## 【0096】

重合開始剤としては、過硫酸塩(例えば、過硫酸アンモニウム)や、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を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキシドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整したりすることもできる。

## 【0097】

重合開始剤としては、分子量が一層高いフルオロポリマーを容易に製造できることから

50

、なかでも、過硫酸塩が好ましい。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどが挙げられ、過硫酸アンモニウムが好ましい。

【0098】

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ないながら、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。

【0099】

本開示の製造方法においては、重合開始剤を重合開始時に添加するとともに、重合中にも添加することができる。重合開始剤を重合中にも添加する場合には、重合開始時に添加する重合開始剤の添加量と、重合中に添加する重合開始剤の添加量との割合としては、好ましくは95/5～5/95であり、より好ましくは60/40～10/90であり、さらに好ましくは30/70～15/85である。重合中に添加する重合開始剤の添加方法は、特に限定されず、一回で全量を添加してもよいし、2回以上に分割して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。

10

【0100】

本開示の製造方法においては、分子量が一層高いフルオロポリマーを容易に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、水性媒体に対して、0.00001～10質量%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、好ましくは0.0001質量%以上であり、より好ましくは0.001質量%以上であり、さらに0.01質量%以上であり、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下である。

20

【0101】

本開示の製造方法においては、分子量が一層高いフルオロポリマーを容易に製造できることから、重合開始時の単量体(I)を含有する単量体の存在量が、水性媒体の存在量に対して、30質量%以上であることが好ましい。単量体の存在量としては、より好ましくは35質量%以上であり、さらに好ましくは40質量%以上である。単量体の存在量の上限は特に限定されないが、重合を円滑に進行させる観点から、70質量%以下であってよく、60質量%以下であってよい。重合開始時の単量体の存在量とは、重合開始時の反応器内に存在する、単量体(I)、および、存在する場合は他の単量体の合計の存在量である。

30

【0102】

単量体(I)の重合は、反応器に、水性媒体、単量体(I)、および、必要に応じて他の単量体、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、単量体、重合開始剤、他の添加剤を添加してもよい。

【0103】

単量体(I)の重合は、実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下で行うことができる。本開示において「実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下に」とは、水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量が10質量ppm以下であることを意味する。水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量としては、好ましくは1質量ppm以下であり、より好ましくは100質量ppb以下であり、更に好ましくは10質量ppb以下であり、更に好ましくは1質量ppb以下である。

40

【0104】

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。

【0105】

50

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800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(I)で表される $F(CF_2)_{n-1}COOM$ の場合には、「 $F(CF_2)_{n-1}COO$ 」の部分である。

【0106】

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。

10

上記Log POWは、カラム; TOSOH ODS-120Tカラム(4.6mm x 250mm、東ソー(株)製)、溶離液; アセトニトリル/0.6質量% HClO<sub>4</sub>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。

【0107】

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、特開2007-119526号公報、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、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。

20

30

【0108】

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(N<sup>0</sup>):



(式中、X<sup>n<sup>0</sup></sup>は、H、Cl又は及びFである。Rf<sup>n<sup>0</sup></sup>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。Y<sup>0</sup>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<sup>0</sup>のアニオン性基は、-COOM、-SO<sub>2</sub>M、又は、-SO<sub>3</sub>Mであってよく、-COOM、又は、-SO<sub>3</sub>Mであってよい。

Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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<sup>7</sup>は、H又は有機基である。

40

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<sup>7</sup>としては、H又はC<sub>1-10</sub>の有機基であってよく、H又はC<sub>1-4</sub>の有機基であってよく、H又はC<sub>1-4</sub>のアルキル基であってよい。

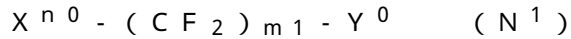
Mは、H、金属原子又はNR<sup>7</sup><sub>4</sub>であってよく、H、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)又はNR<sup>7</sup><sub>4</sub>であってよく、H、Na、K、Li又はNH<sub>4</sub>であってよい。

上記Rf<sup>n<sup>0</sup></sup>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。

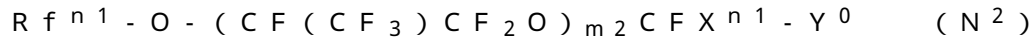
50

## 【0109】

上記一般式 (N<sup>0</sup>) で表される化合物としては、  
下記一般式 (N<sup>1</sup>) :



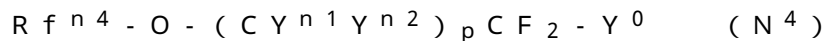
(式中、X<sup>n0</sup>は、H、Cl及びFであり、m<sub>1</sub>は3～15の整数であり、Y<sup>0</sup>は、上記定義したものである。) で表される化合物、下記一般式 (N<sup>2</sup>) :



(式中、Rf<sup>n1</sup>は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、m<sub>2</sub>は、0～3の整数であり、X<sup>n1</sup>は、F又はCF<sub>3</sub>であり、Y<sup>0</sup>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<sup>3</sup>) :

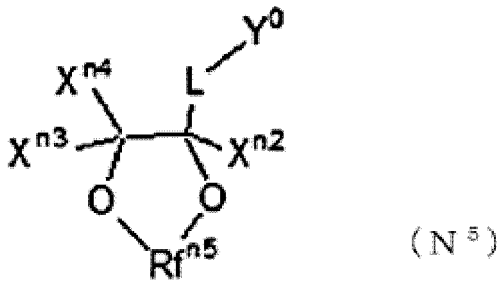


(式中、Rf<sup>n2</sup>は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、m<sub>3</sub>は、1～3の整数であり、Rf<sup>n3</sup>は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、qは0又は1であり、Y<sup>0</sup>は、上記定義したものである。) で表される化合物、下記一般式 (N<sup>4</sup>) :



(式中、Rf<sup>n4</sup>は、炭素数1～12のエーテル結合及び/又は塩素原子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<sup>n1</sup>及びY<sup>n2</sup>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<sup>0</sup>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 (N<sup>5</sup>) :

## 【化13】



(式中、X<sup>n2</sup>、X<sup>n3</sup>及びX<sup>n4</sup>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<sup>n5</sup>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<sup>0</sup>は、上記定義したものである。但し、X<sup>n2</sup>、X<sup>n3</sup>、X<sup>n4</sup>及びRf<sup>n5</sup>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。

## 【0110】

上記一般式 (N<sup>0</sup>) 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 -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 (VII) で表される -Hパーフルオロスルホン酸 (VII)、下記一般式 (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)、下記一般式 (IX) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (IX)、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 (XI) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (XI)、下記一般式 (XII) で表される化合物 (XII)、下記一般式 (XIII) で表される化合物 (XIII) などが挙げられる。

## 【0111】

10

20

30

40

50

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。

【0112】

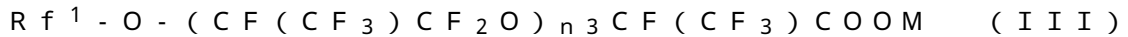
上記 - Hパーフルオロカルボン酸 ( I I ) は、下記一般式 ( I I )



(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。 10

【0113】

上記パーフルオロ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。

【0114】

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、 $n4$ 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。 20

【0115】

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のエーテル結合及び/又は塩素原子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。 30

【0116】

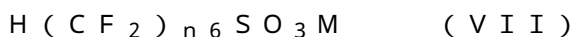
上記パーフルオロアルキルスルホン酸 ( V I ) は、下記一般式 ( V I )



(式中、 $n5$ 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。

【0117】

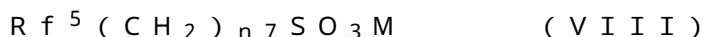
上記 - Hパーフルオロスルホン酸 ( V I I ) は、下記一般式 ( V I I )



(式中、 $n6$ 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。 40

【0118】

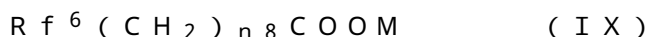
上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 ( V I I I ) は、下記一般式 ( V I I I )



(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、 $n7$ 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。

【0119】

上記アルキルアルキレンカルボン酸 ( I X ) は、下記一般式 ( I X )



(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、 $n8$ は、1～3の整数であり、 $M$ は、上 50

記定義したものである。)で表されるものである。

【0120】

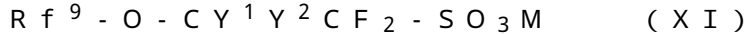
上記フルオロカルボン酸(X)は、下記一般式(X)



(式中、 $Rf^7$ は、炭素数1~6のエーテル結合及び/又は塩素原子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。

【0121】

上記アルコキシフルオロスルホン酸(XI)は、下記一般式(XI)

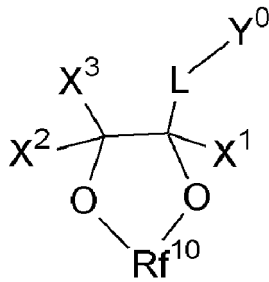


(式中、 $Rf^9$ は、炭素数1~12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

【0122】

上記化合物(XII)は、下記一般式(XII)：

【化14】



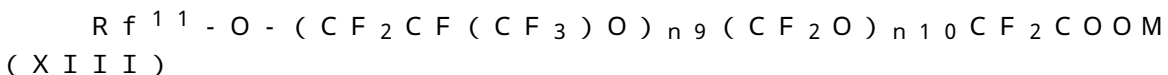
(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は、同一若しくは異なってもよく、H、F及び炭素数1~6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $Rf^{10}$ は、炭素数1~3のパーフルオロアルキレン基であり、Lは連結基であり、 $Y^0$ はアニオン性基である。)で表されるものである。

$Y^0$ 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。

【0123】

上記化合物(XIII)は、下記一般式(XIII)：



(式中、 $Rf^{11}$ 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、 $CF_2C_1O(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COONH_4$ (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。

【0124】

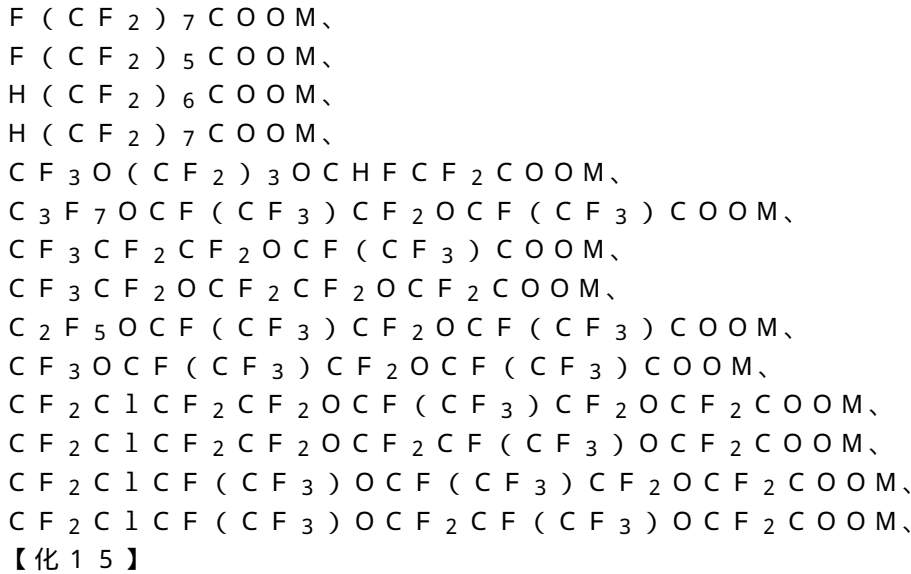
上述したように上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が挙げられる。

【0125】

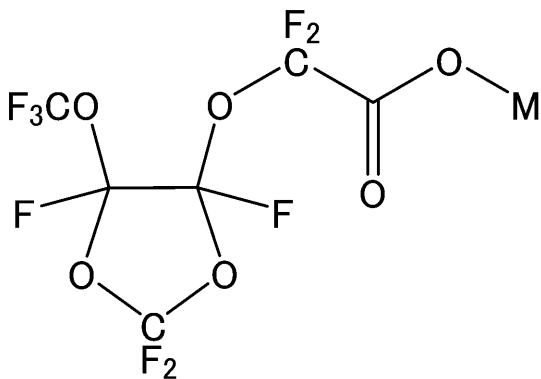
含フッ素界面活性剤は、1種の含フッ素界面活性剤であってもよいし、2種以上の含フッ素界面活性剤を含有する混合物であってもよい。

## 【 0 1 2 6 】

含フッ素界面活性剤としては、以下の式で表される化合物が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、これらの化合物の混合物であってよい。上記重合の一実施形態においては、実質的に以下の式で表される化合物の非存在下に、単量体 ( I ) を重合する。



10



20

( 各式中、Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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または置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である。 )

30

## 【 0 1 2 7 】

本開示の製造方法においては、水性媒体中で、単量体 ( I ) の重合を行うことから、通常、フルオロポリマーおよび水性媒体を含有する水溶液が得られる。得られたフルオロポリマーを含む水溶液を、そのまま種々の用途に利用してもよいし、水溶液から分離することにより得られるフルオロポリマーを、種々の用途に利用してもよい。水溶液からフルオロポリマーを分離する方法は、特に限定されない。たとえば、水溶液中のフルオロポリマーの凝析、洗浄、乾燥などの方法により、フルオロポリマーを分離することができる。

40

## 【 0 1 2 8 】

単量体 ( I ) の重合を行うことにより得られるフルオロポリマーまたは水溶液には、分子量 3000 以下の画分、単量体 ( I ) のダイマーおよびトリマーなどが含まれる。これらを除くために、単量体 ( I ) の重合を行うことにより得られるフルオロポリマーまたは水溶液に対して、後処理を行ってもよい。

## 【 0 1 2 9 】

たとえば、本開示の製造方法においては、単量体 ( I ) の重合終了後に、水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を回収し、得られた組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも 1 種の手段により処理してもよい。

50

## 【0130】

単量体(I)の重合を行うことにより得られる組成物には、単量体(I)のフルオロポリマーとして、通常、単量体(I)のフルオロポリマーの質量に対して、合計で1.0質量%超のダイマーおよびトリマーが含まれる。単量体(I)のフルオロポリマー中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、たとえば、単量体(I)のフルオロポリマーに対して、2.0質量%以上であってもよく、3.0質量%以上であってもよく、30.0質量%以下であってもよく、20.0質量%以下であってもよい。組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量は、組成物のゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)分析を行い、GPC分析により得られるクロマトグラム各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合(面積百分率)を算出することにより、特定することができる。

10

## 【0131】

次に、得られた水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を回収し、得られた組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理することが好ましい。この処理によって、単量体(I)の重合により得られた組成物に含まれる単量体(I)のダイマーおよびトリマーを、組成物から除去することができる。処理手段としては、限外濾過、精密濾過、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段がより好ましく、限外濾過および分液からなる群より選択される少なくとも1種の手段がさらに好ましく、限外濾過が特に好ましい。

20

## 【0132】

単量体(I)の重合により単量体(I)のダイマーおよびトリマーが生成し、結果として、単量体(I)のダイマーおよびトリマーが、フルオロポリマー中に含まれる。単量体(I)のダイマーおよびトリマーが生成される機構は必ずしも明らかではないが、特に、重合系に存在する単量体のうち、単量体(I)が大半を占める重合系における重合反応によって、単量体(I)の二量化および三量化が無視できない頻度で生じているものと推測される。

## 【0133】

ダイマーおよびトリマーを除去する際には、通常、未反応の単量体(I)も同時に組成物から除去される。また、後処理の手段を適切に選択することによって、分子量3000以下の画分を除去することもできる。

30

## 【0134】

単量体(I)の重合により得られた組成物は、重合で得られた重合上がりの組成物であってもよいし、重合で得られた重合上がりの組成物を希釈又は濃縮したものであってもよいし、分散安定化処理等を行ったものであってもよい。限外濾過、精密濾過又は透析膜処理を円滑に進めるために、これらの処理によって、組成物の粘度を調整することも好ましい。

## 【0135】

組成物中の単量体(I)のフルオロポリマーの含有量としては、特に限定されず、たとえば、0.1~20質量%であってもよい。組成物中のフルオロポリマーの含有量としては、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、好ましくは18.0質量%以下であり、より好ましくは15.0質量%以下であり、更に好ましくは12.0質量%以下であり、特に好ましくは10.0質量%以下であり、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1.0質量%以上であり、さらに好ましくは1.2質量%以上であり、特に好ましくは1.5質量%以上である。組成物中のフルオロポリマーの含有量は、たとえば、単量体(I)の重合により得られた組成物に水を添加する方法、単量体(I)の重合により得られた組成物を濃縮する方法などにより調整することができる。

40

## 【0136】

組成物のpHとしては、好ましくは0~11であり、より好ましくは0.5~8.0であり、さらに好ましくは1.0~7.0である。組成物のpHは、単量体(I)の重合に

50

より得られた組成物に、pH調整剤を添加することにより調整することができる。pH調整剤としては、酸又はアルカリであってよく、例えば、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等が挙げられる。

【0137】

組成物の粘度は、限外濾過、精密濾過又は透析膜処理が円滑に進むことから、25 mPa・s以下が好ましい。組成物の粘度は、たとえば、フルオロポリマーの重量平均分子量および数平均分子量を調整する方法、組成物中のフルオロポリマーの濃度を調整する方法、組成物の温度を調整する方法などにより、調整することができる。

【0138】

上記限外濾過又は精密濾過は、クロスフロー方式でもデッドエンド方式でもよく限定されないが、膜の目詰まりを低減する観点からクロスフロー方式が好ましい。

10

【0139】

上記限外濾過は、限外濾過膜を用いて行うことができる。限外濾過は、例えば、限外濾過膜を有する限外濾過装置を用いて行うことができ、遠心式限外濾過法、回分式限外濾過法、循環式限外濾過法等を採用できる。

【0140】

上記限外濾過膜の分画分子量は、通常、 $0.1 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$  Da程度である。上記限外濾過膜は、膜の目詰まりを抑制し、効率的にダイマーおよびトリマーを低減できることから、分画分子量は $1.5 \times 10^4$  Da以上であることが好ましい。上記分画分子量は、 $2.0 \times 10^4$  Da以上がより好ましく、 $3.0 \times 10^4$  Da以上が特に好ましく、 $5.0 \times 10^4$  Da以上が最も好ましい。上記分画分子量は、 $8.0 \times 10^4$  Da以上であってもよい。また、上記分画分子量は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、 $20 \times 10^4$  Da以下が好ましく、 $10 \times 10^4$  Da以下がより好ましい。

20

【0141】

上記限外濾過膜の分画分子量は、例えば、重量平均分子量が既知のポリスチレンを膜に通水し、90%阻止できる分子量を分画分子量とすることができる。ポリスチレンの定量は、ゲル透過クロマトグラフィを用いて行うことができる。

【0142】

上記限外濾過膜の形状としては従来公知のものが挙げられ限定されるものではないが、例えば、中空系型、平膜型、スパイラル型、チューブラー型等が挙げられる。目詰まり抑制の観点からは、中空系型が好ましい。

30

中空系型限外濾過膜の内径は限定されないが、例えば、0.1~2 mmであってよい。好ましくは、0.8~1.4 mmである。

中空系型限外濾過膜の長さは限定されないが、例えば、0.05~3 mであってよい。好ましくは、0.05~2 mである。

【0143】

限外濾過膜の材質としては、特に限定されるものではないが、セルロース、セルロースエステル、ポリスルホン、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機材料、ステンレス等の金属、又はセラミック等の無機材料が挙げられる。

40

限外濾過膜の材質は、有機材料であることが好ましく、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリルニトリル、ポリスルホン、又は、ポリエーテルスルホンであることがより好ましく、ポリアクリルニトリル又はポリフッ化ビニリデンが更に好ましい。

【0144】

上記限外濾過膜として具体的には、DESAL社のG-5タイプ、G-10タイプ、G-20タイプ、G-50タイプ、PWタイプ、HWS UFタイプ；KOCH社のHFM-180、HFM-183、HFM-251、HFM-300、HFM-116、HFM

50

- 183、HFM-300、HFK-131、HFK-328、MPT-U20、MPS-U20P、MPS-U20S；Synder社のSPE1、SPE3、SPE5、SPE10、SPE30、SPV5、SPV50、SOW30；旭化成社製のマイクロザ（登録商標）UFシリーズ；日東電工社製のNTR7410などが挙げられる。

【0145】

上記限外濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、0.01MPa以上の圧力で行うことが好ましい。より好ましくは、0.03MPa以上であり、更に好ましくは0.05MPa以上である。また、上記圧力は、耐圧の観点から、0.5MPa以下が好ましく、0.25MPa以下がより好ましく、0.2MPa以下が更に好ましい。

【0146】

上記限外濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、10mL/分以上の流速で行うことが好ましく、50mL/分以上の流速で行うことがより好ましく、また、5000mL/分以下の流速で行うことが好ましく、1000mL/分以下の流速で行うことがより好ましい。

【0147】

上記精密濾過は、精密濾過膜を用いて行うことができる。精密濾過膜は、通常、0.05～1.0μmの平均細孔径を有する。

上記精密濾過膜は、効率的にダイマーおよびトリマーの除去効率できることから、平均細孔径が0.1μm以上であることが好ましい。より好ましくは0.075μm以上であり、更に好ましくは0.1μm以上である。また、平均細孔径が1.00μm以下であることが好ましい。より好ましくは平均細孔径が0.50μm以下であり、更に好ましくは0.25μm以下である。

上記精密濾過膜の平均細孔径は、ASTM F 316-03（バブルポイント法）に準拠して測定することが可能である。

【0148】

上記精密濾過膜の形状としては従来公知のものが挙げられ限定されず、例えば、中空糸型、平膜型、スパイラル型、チューブラー型等が挙げられる。目詰まり抑止の観点からは、中空糸型が好ましい。

中空糸型精密濾過膜の内径は限定されないが、例えば、0.1～2mmであってよい。好ましくは、0.8～1.4mmである。

中空糸型精密濾過膜の長さは限定されないが、例えば、0.05～3mであってよい。好ましくは、0.05～2mである。

【0149】

上記精密濾過膜の材質としては、例えばセルロース系、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、セラミックス、金属等が挙げられる。中でも、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、又は、ポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリアクリロニトリル又はポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【0150】

精密濾過膜として具体的には、日本ガイシ社製のCefilt；旭化成社製マイクロザUシリーズ、マイクロザPシリーズ；住友電工社製のポアフロンSPMW、ポアフロンOPMW、ポアフロンPM；東レ社製のトレフィル；マイクロダイナ・ナディア社製のNADIR MP005、NADIR MV020；Norit社製のX-flow等が挙げられる。

【0151】

上記精密濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、0.01MPa以上の圧力で行うことが好ましい。より好ましくは、0.03MPa以上であり、更に好ましくは0.05MPa以上である。また、上記圧力は、耐圧の観点から、0.5MPa以下

10

20

30

40

50

が好ましく、0.25 MPa以下がより好ましく、0.2 MPa以下が更に好ましい。

【0152】

上記精密濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、10 mL/分以上の流速で行うことが好ましく、50 mL/分以上の流速で行うことがより好ましく、また、5000 mL/分以下の流速で行うことが好ましく、1000 mL/分以下の流速で行うことがより好ましい。

【0153】

上記透析膜処理は、透析膜を用いて行う。透析膜は、通常、 $0.05 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$  Daの分画分子量を有する。

上記透析膜は、膜の目詰まりを抑制し、効率的にダイマーおよびトリマーを除去できることから、分画分子量が $0.3 \times 10^4$  Da以上であることが好ましい。上記分画分子量は、 $0.5 \times 10^4$  Da以上がより好ましく、 $1.0 \times 10^4$  Da以上が更に好ましく、 $1.5 \times 10^4$  Da以上が更に好ましく、 $2.0 \times 10^4$  Da以上が殊更に好ましく、 $3.0 \times 10^4$  Da以上が特に好ましく、 $5.0 \times 10^4$  Da以上が最も好ましい。上記分画分子量は $8.0 \times 10^4$  Da以上であってもよい。

また、上記分画分子量は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、 $20 \times 10^4$  Da以下が好ましく、 $10 \times 10^4$  Da以下がより好ましい。

上記透析膜の分画分子量は、例えば、限外濾過膜と同じ方法で測定することができる。

【0154】

上記透析膜の材質としては、特に限定されるものではないが、セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル系ポリマーアロイ等が挙げられる。

【0155】

透析膜として具体的には、スペクトラムラボラトリーズ社製のSpectra/Por(登録商標) Float-A-Lyzer、Tube-A-Lyzer、Dialysis tubing、6Dialysis tubing、7Dialysis tubing等が例示される。

【0156】

上記限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、10 以上の温度で行うことが好ましい。より好ましくは、15 以上であり、更に好ましくは、20 以上であり、特に好ましくは、30 以上である。温度を上記範囲にすることでより効率的にダイマーおよびトリマーを低減することができる。上記温度は、90 以下が好ましく、80 以下がより好ましく、70 以下が更に好ましく、60 以下が特に好ましい。

【0157】

限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、組成物に水を添加しながら、または、組成物のpHを調整しながら、行うことができる。水は、組成物に間欠的に添加してもよいし、組成物に連続的に添加してもよい。

【0158】

限外濾過、精密濾過又は透析膜処理の終点は、適宜決定すればよく限定されない。また、上記限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、濾過膜の耐久性向上のため、1~24時間の濾過時間を目安に一回程度水で逆洗浄してもよい。

【0159】

分液は、たとえば、組成物に対して、有機溶媒を添加し、水相と有機溶媒相との2相に分離させ、水相を回収することにより、実施することができる。

【0160】

再沈殿は、たとえば、組成物を貧溶媒に滴下して、フルオロポリマーを沈殿させ、沈殿したフルオロポリマーを回収し、回収したフルオロポリマーを良溶媒に溶解させ、得られた溶液を貧溶媒に滴下して、フルオロポリマーを再び沈殿させ、沈殿したフルオロポリマーを回収することにより、実施することができる。

【0161】

10

20

30

40

50

単量体 ( I ) のフルオロポリマーを含有する組成物を、上記の手段により後処理することによって、通常、ダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないフルオロポリマーを含む水溶液、または、分子量 3 0 0 0 以下の画分の含有量が低減されたフルオロポリマーを含む水溶液が得られる。組成物を処理することにより得られたフルオロポリマーを含む水溶液を、そのまま種々の用途に利用してもよいし、水溶液から分離することにより得られるフルオロポリマーを、種々の用途に利用してもよい。水溶液からフルオロポリマーを分離する方法は、特に限定されない。たとえば、水溶液中のフルオロポリマーの凝析、洗浄、乾燥などの方法により、フルオロポリマーを分離することができる。

#### 【 0 1 6 2 】

本開示の製造方法により、フルオロポリマーまたはフルオロポリマーおよび水性媒体を含有する水溶液が得られる。本開示は、フルオロポリマーに関するものでもある。特に、重合単位 ( I ) の含有量が、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、5 0 モル%以上であり、重量平均分子量 ( M w ) が、 $3 8 . 0 \times 1 0 ^ 4$  以上であるフルオロポリマーは、多量の重合単位 ( I ) を含有するにもかかわらず、高い分子量を有していることから、所望の膜厚を有する均一なコーティング膜を容易に形成することができるフルオロポリマーとして、好適に利用できるものである。

10

#### 【 0 1 6 3 】

フルオロポリマーは、単量体 ( I ) に基づく重合単位 ( I ) のみからなる単独重合体であってもよいし、重合単位 ( I ) と、単量体 ( I ) と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とを含む共重合体であってもよい。他の単量体については、上述したとおりである。重合単位 ( I ) は、各出現において、同一または異なってもよく、フルオロポリマーは、2 種以上の異なる一般式 ( I ) で表される単量体に基づく重合単位 ( I ) を含んでもよい。

20

#### 【 0 1 6 4 】

フルオロポリマーにおける重合単位 ( I ) の含有量としては、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましい順に、1 . 0 モル%以上、3 . 0 モル%以上、5 . 0 モル%以上、1 0 モル%以上、2 0 モル%以上、3 0 モル%以上、4 0 モル%以上、5 0 モル%以上、6 0 モル%以上、7 0 モル%以上、8 0 モル%以上、9 0 モル%以上、9 9 モル%以上である。重合単位 ( I ) の含有量は、実質的に 1 0 0 モル%であることが特に好ましく、フルオロポリマーは、重合単位 ( I ) のみからなることが最も好ましい。フルオロポリマー中の重合単位 ( I ) の含有量が多い方が、フルオロポリマーの水溶性が高まる利点がある。

30

#### 【 0 1 6 5 】

フルオロポリマーにおいて、単量体 ( I ) と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量としては、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましい順に、9 9 . 0 モル%以下、9 7 . 0 モル%以下、9 5 . 0 モル%以下、9 0 モル%以下、8 0 モル%以下、7 0 モル%以下、6 0 モル%以下、5 0 モル%以下、4 0 モル%以下、3 0 モル%以下、2 0 モル%以下、1 0 モル%以下、1 モル%以下である。単量体 ( I ) と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量は、実質的に 0 モル%であることが特に好ましく、フルオロポリマーは、他の単量体に基づく重合単位を含まないことが最も好ましい。

40

#### 【 0 1 6 6 】

本開示の製造方法によれば、非常に高い分子量を有するフルオロポリマーを製造することができる。従来技術では、フルオロポリマー中に重合単位 ( I ) を多量に導入しようとすると、高い分子量を有するフルオロポリマーを製造することができなかった。本開示の製造方法によれば、たとえば、重合単位 ( I ) の含有量が、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、5 0 モル%以上となるように、フルオロポリマー中に重合単位 ( I ) を多量に導入する場合であっても、高分子量のフルオロポリマーを製造することができる。

#### 【 0 1 6 7 】

50

フルオロポリマーの重量平均分子量の下限としては、好ましい順に、 $0.2 \times 10^4$ 以上、 $0.4 \times 10^4$ 以上、 $0.6 \times 10^4$ 以上、 $0.8 \times 10^4$ 以上、 $1.0 \times 10^4$ 以上、 $2.0 \times 10^4$ 以上、 $5.0 \times 10^4$ 以上、 $10.0 \times 10^4$ 以上、 $15.0 \times 10^4$ 以上、 $20.0 \times 10^4$ 以上、 $25.0 \times 10^4$ 以上、 $30.0 \times 10^4$ 、 $35.0 \times 10^4$ 、 $38.0 \times 10^4$ 、 $40.0 \times 10^4$ 以上である。フルオロポリマーの重量平均分子量の上限としては、好ましい順に、 $150.0 \times 10^4$ 以下、 $100.0 \times 10^4$ 以下、 $60.0 \times 10^4$ 以下以下である。

## 【0168】

フルオロポリマーの数平均分子量の下限としては、好ましい順に、 $0.1 \times 10^4$ 以上、 $0.2 \times 10^4$ 以上、 $0.3 \times 10^4$ 以上、 $0.4 \times 10^4$ 以上、 $0.5 \times 10^4$ 以上、 $1.0 \times 10^4$ 以上、 $3.0 \times 10^4$ 以上、 $3.1 \times 10^4$ 以上、 $5.0 \times 10^4$ 、 $8.0 \times 10^4$ 以上、 $10.0 \times 10^4$ 以上、 $12.0 \times 10^4$ 以上である。フルオロポリマーの数平均分子量の上限としては、好ましい順に、 $75.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下、 $30.0 \times 10^4$ 以下である。

10

## 【0169】

数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により、単分散ポリエチレンオキサ이드(PEO)、ポリエチレングリコール(PEG)を標準として分子量を算出する値である。また、GPCによる測定ができない場合には、NMR、FT-IR等により得られた末端基数から計算された数平均分子量とメルトフローレートとの相関関係により、フルオロポリマーの数平均分子量を求めることができる。メルトフローレートは、JIS K 7210に準拠して測定できる。

20

## 【0170】

フルオロポリマーは、通常、末端基を有する。末端基は、重合時に生成する末端基であり、代表的な末端基は、水素、ヨウ素、臭素、鎖状または分岐鎖状のアルキル基、および、鎖状または分岐鎖状のフルオロアルキル基から独立に選択され、任意追加的に少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含有してもよい。アルキル基またはフルオロアルキル基は、炭素数が1~20であることが好ましい。これらの末端基は、一般的には、フルオロポリマーの形成に使用される開始剤または連鎖移動剤から生成するか、または連鎖移動反応中に生成する。

## 【0171】

フルオロポリマーは、53以下のイオン交換率(IXR)を有することが好ましい。上記IXRは、イオン性基に対するポリマー主鎖中の炭素原子数と定義される。加水分解によりイオン性となる前駆体基(たとえば、 $-SO_2F$ )は、IXRを決定する目的ではイオン性基と見なされない。

30

## 【0172】

IXRは、0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、3以上が更に好ましく、4以上が更に好ましく、5以上が殊更に好ましく、8以上が特に好ましい。また、IXRは43以下がより好ましく、33以下が更に好ましく、23以下が特に好ましい。

## 【0173】

フルオロポリマーのイオン交換容量としては、好ましい順に、 $0.80 \text{ meq/g}$ 以上、 $1.50 \text{ meq/g}$ 以上、 $1.75 \text{ meq/g}$ 以上、 $2.00 \text{ meq/g}$ 以上、 $2.20 \text{ meq/g}$ 以上、 $2.20 \text{ meq/g}$ 超、 $2.50 \text{ meq/g}$ 以上、 $2.60 \text{ meq/g}$ 以上、 $3.00 \text{ meq/g}$ 以上、 $3.50 \text{ meq/g}$ 以上である。イオン交換容量は、フルオロポリマーのイオン性基(アニオン性基)の含有量であり、フルオロポリマーの組成から計算により求められる。

40

## 【0174】

フルオロポリマーにおいて、イオン性基(アニオン性基)は、典型的に、ポリマー主鎖に沿って分布している。フルオロポリマーは、ポリマー主鎖を、この主鎖に結合された繰返し側鎖とともに含み、この側鎖はイオン性基を有することが好ましい。

## 【0175】

50

フルオロポリマーは、10未満、より好ましくは7未満のpKaを有するイオン性基を含むことが好ましい。フルオロポリマーのイオン性基は、好ましくは、スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、および、ホスファートからなる群から選択される。

【0176】

用語「スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、およびホスファート」は、それぞれの塩、または塩を形成し得るそれぞれの酸をいうことが意図される。塩が用いられる場合、好ましくは、その塩はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。好ましいイオン性基は、スルホナート基である。

【0177】

フルオロポリマーは、水溶性を有していることが好ましい。水溶性とは、容易に水性媒体に溶解または分散する性質を意味する。水溶性を有するフルオロポリマーは、たとえば、動的光散乱法(DLS)によって、粒子径を測定できない。一方、非水溶性を有するフルオロポリマーは、たとえば、動的光散乱法(DLS)によって、粒子径を測定することができる。

10

【0178】

フルオロポリマーおよび水性媒体を含有する水溶液も、種々の用途に利用することができる。水溶液中のフルオロポリマーの含有量としては、水溶液に対して、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは1.0質量%以上であり、さらに好ましくは1.5質量%以上であり、特に好ましくは2.0質量%以上であり、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下である。

20

【0179】

フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液は、単量体(I)のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないものであってよい。単量体(I)のダイマーおよびトリマーは、通常、単量体(I)を重合してフルオロポリマーを得る際に生じる。フルオロポリマー中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、フルオロポリマーに対して、1.0質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%以下であり、さらに好ましくは0.001質量%以下であり、特に好ましくは0.0001質量%以下である。

【0180】

フルオロポリマー中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーのゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)分析を行い、GPC分析により得られるクロマトグラムの各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合(面積百分率)を算出することにより、特定することができる。

30

【0181】

また、フルオロポリマー中のダイマーおよびトリマーの含有量が、フルオロポリマーに対して、0.5質量%未満の場合には、液体クロマトグラフィ-質量分析法(LC/MS)による測定により、特定することができる。

具体的には、単量体(I)の5水準以上の含有量の水溶液を作成し、それぞれの含有量のLC/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(ピークの積分値)との関係をプロットし、単量体(I)の検量線を作成する。さらに、単量体(I)の検量線から、単量体(I)のダイマーおよびトリマーの検量線を作成する。

40

フルオロポリマーにメタノールを加えて混合物を調製し、遠心分離により混合物から抽出液(上澄み液)を回収し、得られた抽出液をLC/MS分析する。

そして、検量線を用いて、単量体(I)のダイマーおよびトリマーのクロマトグラムのエリア面積(ピークの積分値)を、ダイマーおよびトリマーの含有量に換算することができる。

【0182】

フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、フルオロポリマーに対して、3.7%以下であってよく、好ましくは3.2%以下であり、さらに好ましくは2.7%以下であり、なお更に好ましくは1.7%

50

以下であり、殊更に好ましくは1.2%以下であり、特に好ましくは1.0%以下であり、最も好ましくは0.6%以下である。分子量3000以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、0.01%である。

【0183】

分子量3000以下の画分の含有量はGPCのピーク面積により算出することができる。分子量3000以下の画分には、分子量3000以下の全ての化合物が含まれる。

【0184】

フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液は、好適には、含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない。本開示において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない」とは、フルオロポリマー中または水溶液中の含フッ素界面活性剤の含有量が、10質量ppm以下であることを意味し、好ましくは1質量ppm以下であり、より好ましくは100質量ppb以下であり、更に好ましくは10質量ppb以下であり、更に好ましくは1質量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)による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界未満である。

【0185】

含フッ素界面活性剤の含有量は、公知な方法で定量できる。例えば、LC/MS分析にて定量することができる。

まず、フルオロポリマーまたは水溶液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分析する。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。

【0186】

フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液は、種々の用途に利用することができる。フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液は、フルオロポリマーが高い分子量を有していることから、たとえば、コーティング組成物の成分として好適に利用することができる。

【0187】

コーティング組成物は、フルオロポリマーと、水およびアルコールからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤と、からなる組成物であることが好ましい。このようなコーティング組成物を用いることにより、優れた反射防止効果を示すコーティング膜を形成することができる。コーティング組成物に含まれるフルオロポリマーが、たとえば、重量平均分子量(Mw)が $38.0 \times 10^4$ 以上であるフルオロポリマーなどの十分に高い分子量を有するフルオロポリマーである場合には、所望の膜厚を有する均一なコーティング膜を容易に形成できるとともに、得られるコーティング膜の反射防止効果および親水性を高めることができ、十分な現像液溶解速度を得ることができる。また、フルオロポリマー中の重合単位(I)の含有量が多いほど、コーティング膜に、低屈折率性および優れた現像液溶解性を付与することができることから、好ましい。

【0188】

コーティング組成物に含まれる溶剤は、水およびアルコールからなる群より選択される少なくとも1種である。アルコールとしては、炭素数1~6の低級アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノールおよびブチルアルコール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。

【0189】

コーティング組成物は、さらに、水に可溶性有機溶媒(ただし、アルコールを除く)、

10

20

30

40

50

アンモニアまたは有機アミン類から選択される少なくとも1種の塩基性物質、界面活性剤、酸、水溶性ポリマー、光酸発生剤、消泡剤、吸光剤、保存安定剤、防腐剤、接着助剤、染料などを含有してもよい。

【0190】

コーティング組成物中のフルオロポリマーの含有量としては、コーティング組成物に対して、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは1～20質量%、特に好ましくは2～10質量%である。

【0191】

コーティング組成物を基材に塗布することにより、コーティング膜を作製することができる。コーティング組成物の塗布方法としては、特に限定されないが、ロールコート法、キャスト法、ディップ法、スピンコート法、水上キャスト法、ダイコート法、ラングミュア・プロジェクト法などの方法が挙げられる。

10

【0192】

コーティング組成物を塗布する基材としては、シリコンウエハ、石英ガラスなどが挙げられる。

【0193】

特に、厳密な膜厚の制御が要求される場合には、スピンコート法による塗布が好適である。スピンコート法を用いる場合、コーティング膜の膜厚は、基材の回転数、回転時間、コーティング組成物の粘度などによって決まる。装置（スピンコーター）の特性上、回転速度が遅すぎたり、回転時間が短すぎたりすると、膜厚ムラを生じやすいため、高い回転速度で、ある程度の時間をかけて、塗布することが一般的である。

20

しかしながら、高い回転速度で、ある程度の時間をかけて、コーティング組成物を塗布すると、得られる膜厚は小さくなる。したがって、スピンコート法を用いて、膜厚ムラを抑制しながら、比較的厚い膜を作製することは容易ではない。本開示のコーティング組成物は、フルオロポリマー中の重合単位（I）の含有量が多い場合であっても、フルオロポリマーが高い分子量を有していることから、コーティング膜に親水性などの優れた効果を付与できると同時に、膜厚ムラを抑制しながら、比較的厚い膜を容易に作製することができる。

【0194】

コーティング組成物から得られるコーティング膜は、たとえば、ペリクル、反射防止膜として好適である。たとえば、フォトレジスト層上にコーティング組成物を塗布することにより、フォトレジスト層および反射防止膜を備えるフォトレジスト積層体を作製することができる。

30

【0195】

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】

【0196】

つぎに本開示の実施形態について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。

40

【0197】

実施例の各数値は以下の方法により測定した。

【0198】

（反応器内の酸素濃度）

反応器内液を窒素バブリングした状態で排ガスラインから出てきたガスについて、低濃度酸素分析計（商品名「PS-820-L」、飯島電子工業社製）を用いて測定および分析することにより、反応時における酸素濃度を求めた。

【0199】

（水溶液中のフルオロポリマーの濃度（固形分濃度））

フルオロポリマーを含有する水溶液約1gを、減圧乾燥機中で60、60分の条件で

50

乾燥し、加熱残分の質量を測定し、水溶液の質量 ( 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した。

【 0 2 0 0 】

( 重量平均分子量 ( M w )、数平均分子量 ( M n ) の測定方法 )

フルオロポリマーの M w、M n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ ( G P C ) により、Agilent Technologies 社製の 1 2 6 0 Infinity I I を用い、東ソー社製のカラム ( T S K g e l G 3 0 0 0 P W x L を 1 本、T S K g e l G M P W x L を 1 本直列に接続 ) を使用し、溶媒としてトリス緩衝液とアセトニトリルの混合溶媒 ( トリス緩衝液 : アセトニトリル = 8 : 2 ( v / v ) ) を流速 0 . 5 m l / 分 で流して測定し、単分散ポリエチレンオキサイド ( P E O )、ポリエチレングリコール ( P E G ) を標準として分子量を算出することにより求めた。

10

【 0 2 0 1 】

( フルオロポリマー中の単量体のダイマーおよびトリマーの含有量の測定方法 )

( 1 ) 水溶液からの抽出

フルオロポリマーの水溶液の固形分を測定し、フルオロポリマーの固形分 0 . 2 g に相当する量の水溶液を秤量した。その後、水溶液中に含まれている水と合わせ、水とメタノールとの体積比が 5 0 / 5 0 ( 体積 % ) となるように、水とメタノールを加え、フルオロポリマーならびに水およびメタノールを含有する混合液を得た。その後、得られた混合液を用いて、4 0 0 0 r p m で 1 時間遠心分離を行い、フルオロポリマーを含む上澄み液を抽出液として回収した。

20

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、抽出液の分析を行い、抽出液のクロマトグラムを得た。

抽出液に含まれる単量体のダイマーおよびトリマーの含有量は、抽出液のクロマトグラムに現れる単量体のダイマーおよびトリマーに由来するピークの積分値を、類縁体であるモノマーの検量線を用いて、単量体のダイマーおよびトリマーの含有量に換算することにより求めた。

【 0 2 0 2 】

( 2 ) 単量体の検量線

1 n g / m L ~ 1 0 0 n g / m L の含有量既知の単量体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。それぞれの単量体の含有量と、その含有量に対するピークの積分値との関係をプロットし、各単量体の検量線 ( 一次近似 ) を作成した。次に、各単量体の検量線 ( 一次近似 ) を用いて、各単量体のダイマーおよびトリマーの検量線を作成した。

30

【 0 2 0 3 】

測定機器構成と L C - M S 測定条件

40

50



間攪拌したところで反応を終了した。反応器内の酸素濃度は250体積ppmから350体積ppmの範囲で推移した。

【0206】

得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に水を加えて、フルオロポリマーの濃度を2.0質量%に調整した後、限外ろ過膜(分画分子量50000Da、ポリアクリロニトリル製)に、25で、0.1MPaの水圧で接触させ、限外濾過を実施した。適宜注水を行いながら最終的に水溶液に対して7倍量の水の濾過液が溶出するまで限外濾過を継続し、フルオロポリマーの水溶液を得た。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.1質量%であった。

【0207】

限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)は $40.8 \times 10^4$ 、数平均分子量(Mn)は $10.2 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。

【0208】

<実施例2>

反応器に、1650gのパーフルオロ-(6,6-ジハイドロ-2-トリフルオロメチル-3-オキサ-5-ヘキセン酸)、3850gの水を加え、反応器内液をN<sub>2</sub>バブリングしながら30分間室温で攪拌した。52で攪拌しながら、過硫酸アンモニウム(APS)を、パーフルオロ-(6,6-ジハイドロ-2-トリフルオロメチル-3-オキサ-5-ヘキセン酸)の量に対して0.5モル%に相当する量添加し、反応を開始した。23時間攪拌したところで反応を終了した。反応器内の酸素濃度は11体積ppmから20体積ppmの範囲で推移した。

【0209】

得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に対して、実施例1と同様に、限外濾過を実施した。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.1質量%であった。

限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)は $46.0 \times 10^4$ 、数平均分子量(Mn)は $12.2 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。

【0210】

<比較例1>

パーフルオロ-(6,6-ジハイドロ-2-トリフルオロメチル-3-オキサ-5-ヘキセン酸)の量を17.5g、水の量を32.5g、温度を56に変更し、反応器内の酸素濃度が最大で9400体積ppmとなるように推移させた以外は、実施例1と同様にして、フルオロポリマーを得た。

【0211】

得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に対して、実施例1と同様に、限外濾過を実施した。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.0質量%であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)は $19.6 \times 10^4$ 、数平均分子量(Mn)は $6.2 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下質量%であった。

【0212】

<比較例2>

温度を80に変更した以外は、比較例1と同様にしてフルオロポリマーを得た。

【0213】

得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に対して、実施例1と同様に、限外濾過を実施した。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.0質量%であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマー

10

20

30

40

50

の重量平均分子量 (Mw) が  $9.6 \times 10^4$ 、数平均分子量 (Mn) が  $4.3 \times 10^4$  であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下質量%であった。

【0214】

<実験例1 (コーティング膜の作製)>

基板上に1 $\mu$ mの厚みの膜を形成する目的で、実施例1において限外濾過を実施することにより得られた水溶液(フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が $40.8 \times 10^4$ )の濃度を調整し、フルオロポリマーの濃度が2質量%のポリマー溶液を作製した。24時間、スターラーで攪拌した後、孔径0.2 $\mu$ mのディスポーザブルシリンジフィルターでろ過し、スピンコート溶液とした。

10

【0215】

得られたスピンコート溶液、および、市販のプログラム式のスピンコーターを用いて、シリコンウェハ基板上に、以下の条件でスピンコートをおこなった。回転数200rpmで10秒間基板を回転させながら、スピンコート溶液を基板上に塗布した後、続いて、2000rpmで50秒間基板を回転させながら、スピンコート溶液を基板上に塗布した。製膜後、すぐに、温度50の送風型電気炉内で8時間乾燥させて、コーティング膜が形成された基板を取り出した。コーティング膜の膜厚をデジタル膜厚計で5点測定した。コーティング膜の平均膜厚は1.03 $\mu$ mであり、目的としていた膜厚を有するコーティング膜を均一に形成できた。

【0216】

<比較実験例1>

比較例1において限外濾過を実施することにより得られた水溶液(フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が $19.6 \times 10^4$ )を用いる以外は、実験例1と同様にして、コーティング膜が形成された基板を作製した。得られたコーティング膜の平均膜厚は10.5 $\mu$ mであり、目的の厚みの膜が得られなかった。

20

【0217】

<比較実験例2>

ポリマー溶液のフルオロポリマーの濃度を10質量%に変更した以外は、比較実験例1と同様にして、コーティング膜が形成された基板を作製した。得られたコーティング膜の平均膜厚は約1 $\mu$ mとなったが、膜厚のムラを生じていた。

30

【0218】

<比較実験例3>

回転数および回転時間を変更して、200rpmで60秒間基板を回転させながら、スピンコート溶液を基板上に塗布した以外は、比較実験例1と同様にして、コーティング膜が形成された基板を作製した。得られたコーティング膜の平均膜厚は約1 $\mu$ mとなったが、膜厚のムラを生じていた。

40

50

## フロントページの続き

大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社  
内

(72)発明者 石原 寿美

大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社  
内

(72)発明者 仲西 佳菜子

大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社  
内

(72)発明者 岸川 洋介

大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社  
内

審査官 前田 直樹

(56)参考文献 国際公開第2019/168183(WO, A1)

特開2017-132895(JP, A)

特開昭50-116579(JP, A)

特表2016-511320(JP, A)

特開2005-162834(JP, A)

特開2015-113380(JP, A)

特開2013-237802(JP, A)

特表2008-513577(JP, A)

特開2007-249154(JP, A)

特開2011-215546(JP, A)

国際公開第2020/218619(WO, A1)

特開2009-122700(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 2/10

C08F 16/24

C09D 5/02

C09D 129/10