

(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
2025年7月3日(03.07.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/143164 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 214/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/046265

(22) 国際出願日: 2024年12月26日(26.12.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-222139 2023年12月28日(28.12.2023) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 (JP).

(72) 発明者: ▲ 柳 ▼ 谷 碧 (YANAGIYA Aoi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 田村 翼 (TAMURA Tasuku); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 河合 剛 (KAWAI Tsuyoshi); 〒1008405 東京都千代田区

丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 田口 大輔 (TAGUCHI Daisuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 豊田 瑞菜 (TOYODA Mizuna); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 米田 利一 (YONEDA Toshikazu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番13号内神田中央ビル7階 (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLID COMPOSITION, SOLID COMPOSITION, AND CROSSLINKED RUBBER ARTICLE

(54) 発明の名称: 固体組成物の製造方法、固体組成物、架橋ゴム物品

(57) Abstract: Provided is a method for producing a solid composition, the method being capable of producing a solid composition substantially free from an emulsifier and excellent in crosslinking rate. This method for producing a solid composition involves polymerizing monomers including TFE and PAVE in an aqueous dispersion containing substantially no water-soluble emulsifier and containing an aqueous medium and a first fluorine-containing polymer containing a TFE unit and a PAVE unit to obtain an aqueous dispersion containing a second fluorine-containing polymer, subjecting the aqueous dispersion containing the second fluorine-containing polymer to a stirring treatment, and collecting a solid obtained after the stirring treatment to obtain a solid composition, wherein: the proportion of the PAVE unit is 5-80 mol% with respect to the total of the TFE unit and the PAVE unit in the first fluorine-containing polymer; the proportion of units based on PAVE is 15-95 mol% with respect to the total of the TFE unit and the units based on PAVE in the second fluorine-containing polymer; and the content of the first fluorine-containing polymer is 0.01-4.0 mass% with respect to the total mass of the aqueous dispersion before starting the polymerization of the monomers.

(57) 要約: 乳化剤を実質的に含まず、かつ、架橋速度に優れる固体組成物を製造できる、固体組成物の製造方法の提供。水溶性の乳化剤を実質的に含まず、TFE単位と、PAVE単位を含む第1含フッ素重合体、及び、水性媒体を含む、水性分散液中において、TFEと、PAVEとを含む単量体を重合し、得られた第2含フッ素重合体を含む水性分散液に攪拌処理を施して、攪拌処理後に得られる固形物を回収して固体組成物を得る、固体組成物の製造方法であって、第1含フッ素重合体における、TFE単位、及び、PAVE単位の合計に対して、PAVE単位が、5~80モル%であり、第2含フッ素重合体における、TFE単位、及び、PAVEに基づく単位の合計に対して、PAVEに基づく単位が、15~95モル%であり、単量体の重合を開始する前において、第1含フッ素重合体の含有量が、水性分散液の全質量に対して0.01~4.0質量%である、固体組成物の製造方法。

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 固体組成物の製造方法、固体組成物、架橋ゴム物品
技術分野

[0001] 本発明は、固体組成物の製造方法、固体組成物及び架橋ゴム物品に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素重合体を含む組成物を架橋して得られる架橋ゴム物品は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、耐候性等に優れているため種々の産業分野で用いられている。

このような含フッ素重合体の製造方法としては、乳化剤を使用し、水性媒体中で含フッ素モノマーを乳化重合する方法が挙げられる（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2022/052498号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1の含フッ素重合体の製造方法では、重合の際に乳化剤を使用しているが、乳化剤が含フッ素重合体を含む組成物を用いて製造される架橋ゴム物品に残存している場合、周辺の汚染等の悪影響を及ぼすおそれがあり、昨今では乳化剤の低減が要求されている。

また、架橋ゴム物品等の製造の際には、製造効率の点から、架橋速度が早いことが求められる。

つまり、昨今、乳化剤を実質的に含まず、かつ、架橋速度に優れる、含フッ素固体組成物が求められている。

[0005] 本発明は、上記問題に鑑みてなされ、乳化剤を実質的に含まず、かつ、架橋速度に優れる固体組成物を製造できる、固体組成物の製造方法の提供を課

題とする。また、本発明は、上記固体組成物の提供も課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、乳化剤を実質的に含まず、所定の第1含フッ素重合体を含む水性分散液中で単量体を重合した後、攪拌処理を施して固体組成物を回収する方法により、乳化剤、及び、架橋速度を低下させる成分を必須とせずに固体組成物が得られることを知見し、本発明に至った。

[0007] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

〔1〕 水溶性の乳化剤を実質的に含まず、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含む第1含フッ素重合体、及び、水性媒体を含む、水性分散液中において、

テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）とを含む単量体を重合し、得られた第2含フッ素重合体を含む水性分散液に攪拌処理を施して、上記攪拌処理後に得られる固形物を回収して固体組成物を得る、固体組成物の製造方法であって、

上記第1含フッ素重合体における、上記テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が、5～80モル%であり、

上記第2含フッ素重合体における、上記テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が、15～95モル%であり、

上記単量体の重合を開始する前において、上記第1含フッ素重合体の含有量が、上記水性分散液の全質量に対して0.01～4.0質量%である、固体組成物の製造方法。

〔2〕 上記固体組成物の、100℃における貯蔵弾性率が、300kP

a 以上である、〔1〕に記載の固体組成物の製造方法。

〔3〕 上記固体組成物が、乳化剤を含まないか、

上記固体組成物が上記乳化剤を含む場合には、上記乳化剤の合計含有量が、上記固体組成物の全質量に対して500ppb以下である、

〔1〕又は〔2〕に記載の固体組成物の製造方法。

〔4〕 上記固体組成物の金属の合計含有量が、上記固体組成物の全質量に対して、20質量ppm以下である、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の固体組成物の製造方法。

〔5〕 上記第2含フッ素重合体における、全単位に対して、上記テトラフルオロエチレンに基づく単位が、35～80モル%であり、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が、20～60モル%である、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の固体組成物の製造方法。

〔6〕 上記第2含フッ素重合体が、重合性不飽和結合、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び、ニトリル基からなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の固体組成物の製造方法。

〔7〕 上記固体組成物を洗浄する工程を有する、〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の固体組成物の製造方法。

〔8〕 テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含む含フッ素重合体を含む固体組成物であって、

乳化剤を実質的に含まず、

要件Xを満たす、固体組成物。

要件X：上記固体組成物と、pH6の水とを、上記固体組成物の質量に対して、上記水の質量が5倍となるように混合して得られる混合液において、上記混合してから24時間後の上記混合液の23℃でのpHが4以上である。

〔9〕

凝集剤を実質的に含まない、〔8〕に記載の固体組成物。

〔10〕

〔8〕又は〔9〕に記載の固体組成物を架橋させてなる、架橋ゴム物品。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、乳化剤を実質的に含まず、かつ、架橋速度に優れる固体組成物を製造できる、固体組成物の製造方法を提供できる。また、本発明によれば、上記固体組成物及び該固体組成物を架橋させてなる架橋ゴム物品も提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明における用語の意味は以下の通りである。

「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りがない限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

「単位」とは、単量体が重合して直接形成された、上記単量体1分子に由来する原子団と、上記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。「単量体に基づく単位」は、以下、単に「単位」ともいう。

重合体を含む全単位に対する、それぞれの単位の含有量（質量%又はモル%）は、重合体を固体核磁気共鳴スペクトル（NMR）法により分析して求

められるが、通常、各単量体の仕込み量から計算される各単位の含有量は、実際の各単位の含有量と略一致している。

[0010] [固体組成物の製造方法]

本発明の固体組成物の製造方法（以下、「本製造方法」ともいう。）は、水溶性の乳化剤を実質的に含まず、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）に基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、「PAVE」ともいう。）に基づく単位とを含む第1含フッ素重合体、及び、水性媒体を含む、水性分散液（以下、「第1水性分散液」ともいう。）中において、

TFEと、PAVEとを含む単量体を重合して、得られた第2含フッ素重合体を含む水性分散液（以下、「第2水性分散液」ともいう。）に攪拌処理を施して、上記攪拌処理後に得られる固形物を回収して固体組成物を得る、固体組成物の製造方法であって、

上記第1含フッ素重合体における、上記TFEに基づく単位、及び、上記PAVEに基づく単位の合計に対して、上記PAVEに基づく単位が、5～80モル%であり、

上記第2含フッ素重合体における、上記TFEに基づく単位、及び、上記PAVEに基づく単位の合計に対して、上記PAVEに基づく単位が、15～95モル%であり、

上記単量体の重合を開始する前において、上記第1含フッ素重合体の含有量が、上記水性分散液の全質量に対して0.01～4.0質量%である、固体組成物の製造方法である。

本製造方法によれば、乳化剤を実質的に含まず、かつ、架橋速度に優れる固体組成物を製造できる。この理由の詳細は不明であるが、所定の第1含フッ素重合体を所定量含む第1水性分散液中で重合することで、上記第1含フッ素重合体が重合場として機能し、乳化剤を使用せずに単量体が重合でき、実質的に乳化剤を含まない固体組成物が得られる。重合の際に乳化剤を使用する場合、重合後の水性分散液から固形物を回収する際に通常酸等の凝集剤

が必要であり、このような凝集剤が固体組成物に残存すると架橋反応が阻害され、架橋速度が低下する。本製造方法は、上述した通り乳化剤を実質的に含まない第1水性分散液中で重合するため、攪拌処理により固体組成物が得られる。このようにして得られた固体組成物は、架橋阻害を引き起こす成分が含まれないため、架橋速度にも優れると推測される。

本明細書において、第1水性分散液中において、TFEとPAVEとを含む単量体を重合して、第2含フッ素重合体を含む第2水性分散液を得る工程を「工程1」ともいい、第2水性分散液に攪拌処理を施して、固形物を回収して固体組成物を得る工程を「工程2」ともいう。第2含フッ素重合体を含む第2水性分散液を得る工程で用いるTFEとPAVEとを含む単量体は、以下、「特定単量体」ともいう。

以下、各工程について説明する。

[0011] <工程1>

本製造方法の工程1では、水溶性の乳化剤を実質的に含まず、かつ、第1含フッ素重合体及び水性媒体を含む第1水性分散液中で重合を行う。

[0012] (第1水性分散液)

—乳化剤—

第1水性分散液は、水溶性の乳化剤を用いず、水溶性の乳化剤を実質的に含まない。

「水溶性の乳化剤を実質的に含まない」とは、第1水性分散液中において、水溶性の乳化剤の含有量が、第1水性分散液の全質量に対して、10質量ppm以下であることを意味し、100質量ppb以下が好ましく、50質量ppb以下がより好ましい。また、実施例における測定方法の定量限界以下であることも好ましい。下限としては、1質量ppbが挙げられる。

水溶性の乳化剤の含有量は、液体クロマトグラフ質量分析計を用いて測定できる。具体的には、国際公開第2018/181904号の段落0721～0732に記載の測定方法が挙げられ、実施例で示す測定方法が好ましい。

[0013] 水溶性の乳化剤とは、25℃の水1000gに対する溶解度が100mg以上である乳化剤を意味する。

水溶性の乳化剤としては、フッ素原子を有する乳化剤及びフッ素原子を有さない乳化剤のうち、水溶性のものが挙げられる。なお、後述する第1含フッ素重合体及び第2含フッ素重合体は、いずれも乳化剤には該当しない。

水溶性の乳化剤は、イオン性及び非イオン性のいずれであってもよい。

[0014] フッ素原子を有する乳化剤としては、アニオン性含フッ素乳化剤が挙げられる。

アニオン性含フッ素乳化剤としては、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乳化剤、及び、アニオン性部分の分子量が800以下のフッ素を含む乳化剤が挙げられる。

[0015] フッ素原子を有さない乳化剤は、フッ素原子を有さず、アルキル基等の炭化水素基を有する。フッ素原子を有さない乳化剤の炭化水素基の水素原子をフッ素原子以外のハロゲン原子によって置換することも可能である。

フッ素原子を有さない乳化剤としては、イオン性炭化水素乳化剤及び非イオン性炭化水素乳化剤が挙げられる。

[0016] イオン性炭化水素乳化剤としては、アニオン性炭化水素乳化剤が挙げられる。

アニオン性炭化水素乳化剤とは、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基、ホスホン酸基、及び、リン酸基等の負に帯電している親水性部分と、疎水性部分としてアルキル基等の炭化水素部分とを有する炭化水素乳化剤である。

アニオン性炭化水素乳化剤の例としては、Resolution Performance ProductsによってVersatic（登録商標）10として供給されている、高度に分岐しているC10三級カルボン酸、BASFによってAvanel（登録商標）Sシリーズとして供給されている直鎖アルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、及び、AkzoNobel Surface Chemistry LLC. から入手可能なスルホサクシネート乳化剤Lankropol（登録商標）K8

300が挙げられる。

[0017] 非イオン性炭化水素乳化剤は、水中でイオンに解離することなく界面活性を示し、疎水性部分としてアルキル基等の炭化水素基を有する乳化剤である。

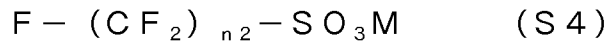
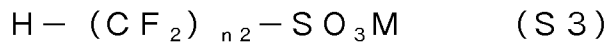
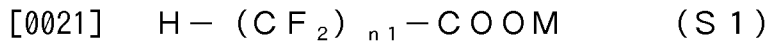
非イオン性炭化水素乳化剤の親水性部分としては、エチレンオキシドの重合から得られるポリエチレンオキシド鎖等の水溶性官能基が挙げられる。非イオン性炭化水素乳化剤としては、ポリアルキレンオキシドブロックコポリマー、例えば、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドを有するブロックコポリマーが挙げられる。

非イオン性炭化水素乳化剤としては、特表2016-537499号公報の段落[0043]～[0052]に記載の乳化剤が挙げられる。

[0018] フッ素原子を有する乳化剤及びフッ素原子を有さない乳化剤は、ケイ素原子を含んでもよい。ケイ素原子を含む乳化剤としては、シロキサン乳化剤が挙げられる。シロキサン乳化剤としては、米国特許第6,841,616号(Wi l l eら)及び同第7,977,438号(B r o t h e r sら)に記載の乳化剤が挙げられる。

[0019] フッ素原子を有する乳化剤及びフッ素原子を有さない乳化剤は、高分子乳化剤であってもよい。高分子乳化剤としては、水溶性であり、親水性基を側鎖に有する重合体が挙げられる。このような高分子乳化剤は、例えば、重合で反応可能な部位と親水性基とを有する化合物に基づく単位を含む重合体が挙げられる。また、重合時に親水性を有していなくとも、親水性基となり得る基を有する化合物に基づく重合体に加水分解等の後処理を施した重合体も挙げられる。

[0020] 第1水性分散液は、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。第1水性分散液に含まれる第1含フッ素重合体の製造時に乳化剤を使用しない場合、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される化合物の発生量を抑制でき、これらの化合物の含有量の調整が容易になる。



式 (S1) ~ 式 (S4) 中、

n_1 は 3 ~ 19 の整数であり、

n_2 は 4 ~ 20 の整数であり、

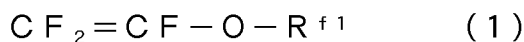
M は、それぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、 NH_4 である。

[0022] - 第 1 含フッ素重合体 -

第 1 含フッ素重合体は、TFE に基づく単位と、PAVE に基づく単位とを含む。

第 1 含フッ素重合体は、後述する特定単量体の重合時に、疎水部で特定単量体を吸着し取り込み、第 1 水性分散液が乳化剤を含まない場合であっても特定単量体を可溶化し、特定単量体の重合を進行させやすくすると推測される。また、第 1 含フッ素重合体は、第 1 水性分散液中における分散安定化にも寄与すると推測される。

[0023] PAVE は、第 1 含フッ素重合体を製造する際の重合反応性に優れる点、及び、第 2 含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、式 (1) で表される単量体が好ましい。



式 (1) 中、 R^{f1} は、炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基を示す。

R^{f1} の炭素数は、重合反応性がより優れる点から、1 ~ 8 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 5 が更に好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。

パーフルオロアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0024] PAVE の具体例としては、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (以下、「PMVE」ともいう。)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル)、及び、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (以下、「PPVE」ともいう。) が挙げられ、第 2 含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から

、PMVE又はPPVEが好ましく、PMVEがより好ましい。

[0025] 第1含フッ素重合体における、TFEに基づく単位（「TFE単位」ともいう。）及びPAVEに基づく単位（「PAVE単位」ともいう。）の合計に対して、TFE単位は、20～95モル%であり、40～85モル%が好ましく、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、50～75モル%がより好ましく、60～70モル%が更に好ましい。

第1含フッ素重合体における、TFE単位及びPAVE単位の合計に対して、PAVE単位は、5～80モル%であり、15～60モル%が好ましく、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、25～55モル%がより好ましく、30～40モル%が更に好ましい。PAVE単位として、PMVE単位又はPPVE単位を用いる場合も好適な使用量は同様である。

第1含フッ素重合体中における、TFE単位及びPAVE単位の合計含有量は、第1含フッ素重合体の全単位に対して、99.0～100.0モル%が好ましく、99.5～100.0モル%がより好ましく、99.9～100.0モル%が更に好ましい。

[0026] 第1含フッ素重合体は、TFE及びPAVE以外の他の単量体に基づく単位を含んでいてもよく、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、他の単量体に基づく単位を実質的に含まないことも好ましい。

他の単量体に基づく単位を実質的に含まないとは、他の単量体に基づく単位の含有量が、第1含フッ素重合体の全単位に対して、0.01モル%以下であることを意味し、0モル%であることが好ましい。

[0027] 特定単量体の重合を開始する前において、第1含フッ素重合体の含有量は、第1水性分散液の全質量に対して、0.01～4.0質量%であり、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、0.01～1.0質量%が好ましく、0.01～0.8質量%がより好ましい。

なお、本明細書において、特定単量体の重合を開始する前とは、重合開始時点の直前を意味する。ここで、「重合開始時点」とは、反応器内を重合温度以上にした後に、特定単量体（重合開始剤を使用する場合は重合開始剤及

び特定単量体)を反応器内に共存させた時点、及び、特定単量体(重合開始剤を使用する場合は重合開始剤及び特定単量体)を反応器内に共存させた後に反応器内を重合温度以上にした時点等が挙げられる。

[0028] 第1水性分散液中の第1含フッ素重合体の含有量(固形分濃度)は、例えば、以下の方法で測定できる。

第1水性分散液2.0gを170℃で20分間加熱した後、残渣の質量を秤量し、次の式によって固形分濃度を算出する。

「固形分濃度(質量%) = $100 \times \frac{\text{第1水性分散液の加熱残渣の質量(g)}}{\text{第1水性分散液の質量(2.0g)}}$ 」

[0029] 第1含フッ素重合体の製造方法としては、重合開始剤の存在下、水性媒体中でTFE及びPAVEを含む単量体を重合する方法が好ましい。これにより、水性媒体中に粒子状に分散した第1含フッ素重合体を得られる。

このようにして得られた第1含フッ素重合体の粒子が分散した水性媒体をそのまま上記第1水性分散液として用いてもよい。また、溶媒置換し、別の水性媒体に第1含フッ素重合体を分散させ、これを第1水性分散液として用いてもよい。

[0030] 第1含フッ素重合体の重合に用いる重合開始剤としては、水溶性重合開始剤が好ましい。水溶性重合開始剤の中でも、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、及び、過硫酸カリウム等の過硫酸類、又は、ジコハク酸過酸化物及びアゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等の有機系重合開始剤類がより好ましく、過硫酸類が更に好ましく、過硫酸類の中でも過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

[0031] 第1含フッ素重合体の製造に用いる水性媒体としては、水、及び、水と水溶性有機溶媒との混合溶媒が挙げられる。水溶性有機溶媒の具体例としては、tert-ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、及び、トリプロピレングリコールが挙げられる。

[0032] 第1含フッ素重合体の製造の際に、乳化剤を実質的に含まないことが好ま

しい。乳化剤（乳化剤の種類、及び、実質的に含まないの定義等）は、上述した通りである。

[0033] 第1含フッ素重合体を含む第1水性分散液は、重合開始剤及びその分解物を低減させる又は失活させる精製処理を実施した後に、特定単量体の重合に用いることが好ましい。精製処理で、第1含フッ素重合体を含む第1水性分散液に含まれ得る重合開始剤及びその分解物を除去することで、所望の物性値の固体組成物を得やすい。

精製処理の方法としては、例えば、加熱処理する方法、及び、イオン交換樹脂（好ましくはアニオン交換樹脂）を通液させる方法が挙げられる。

精製処理は複数回実施してもよい。

アニオン交換樹脂の総交換容量は、除去効率の点から、 0.1 eq/L-Resin 以上が好ましく、 0.3 eq/L-Resin 以上がより好ましく、 0.5 eq/L-Resin 以上が更に好ましく、 0.7 eq/L-Resin 以上が特に好ましい。アニオン交換樹脂の総交換容量は、 20 eq/L-Resin 以下であってよい。

アニオン交換樹脂は球状であることが好ましい。アニオン交換樹脂の平均粒子径は $0.1 \sim 5 \text{ mm}$ が好ましく、 $0.2 \sim 2 \text{ mm}$ がより好ましく、 $0.3 \sim 1.5 \text{ mm}$ が更に好ましい。アニオン交換樹脂の平均粒子径が上記範囲内であれば、アニオン交換樹脂が充填される際に閉塞しにくくなる。アニオン交換樹脂の平均粒子径は、ふるい分け法により求めた値である。具体的には、まず、ふるい振とう器にアニオン交換樹脂を取り、ふるい分けにより粒度分布を測定する。そして、残留分累計50質量%に対応するふるいの目の径を求め、これを平均粒子径とする。

アニオン交換樹脂は、ゲル型であってもよく、マクロポーラス型であってもよい。樹脂の母体構造はアクリル系であってもよく、スチレン系であってもよい。また、アニオン交換樹脂における官能基は強塩基性であっても弱塩基性であってもよいが、不純物の吸着効率の点から強塩基性が好ましい。アニオン交換樹脂の対アニオンは塩化物イオンであってもよく、水酸化物イオ

ンであってもよいが、水性分散液中の不純物濃度をより低減できる点から、水酸化物イオンが好ましい。

[0034] ー水性媒体ー

第1水性分散液に含まれる水性媒体の具体例としては、上述した第1含フッ素重合体の製造に用いられる水性媒体が挙げられる。

特定単量体の重合を開始する前において、水性媒体の含有量は、第1水性分散液の全質量に対して、60～99.9質量%が好ましく、96～99.9質量%がより好ましく、98～99.9質量%が更に好ましい。

[0035] ー他の成分ー

第1水性分散液は、第1含フッ素重合体及び水性媒体以外の他の成分を含んでいてもよい。

上記他の成分の具体例としては、還元剤、pH調整剤、及び、後述する連鎖移動剤が挙げられる。

pH調整剤の具体例としては、無機塩類及びアンモニアが挙げられる。無機塩類の具体例としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム等のリン酸塩、炭酸水素ナトリウム、及び、炭酸ナトリウム等の炭酸塩が挙げられる。リン酸塩のより好ましい具体例としては、リン酸水素二ナトリウム2水和物、及び、リン酸水素二ナトリウム12水和物が挙げられる。

第1水性分散液がpH調整剤を含む場合、pH調整剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.004～3.0質量部が好ましい。

[0036] (特定単量体)

特定単量体は、TFE及びPAVEを含む単量体である。特定単量体としてのTFE及びPAVEの好適態様は、上述した第1含フッ素重合体におけるTFE及びPAVEの好適態様と同じである。

TFE及びPAVEの合計の使用量は、特定単量体の使用量に対して、80～100モル%が好ましく、90～100モル%がより好ましく、95～100モル%が更に好ましい。

[0037] 特定単量体は、TFE及びPAVE以外の単量体（以下、「他の単量体」

ともいう。)を含んでいてもよい。

他の単量体の具体例としては、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体(以下、「BO」ともいう。)、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子を1個以上有する単量体(以下、「R_{Ha1}」ともいう。)、ニトリル基を有する単量体(以下、「R_{CN}」ともいう。)、及び、後述する式(6)で表される化合物(以下、「POAVE」ともいう。)が挙げられる。

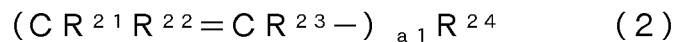
[0038] BOは、重合性不飽和結合を2個以上有する単量体である。

重合性不飽和結合の例としては、炭素原子-炭素原子の二重結合(C=C)、及び、炭素原子-炭素原子の三重結合(C≡C)が挙げられる。

BOが有する重合性不飽和結合の数としては、重合反応性がより優れる点で、2~6個が好ましく、2又は3個がより好ましく、2個が更に好ましい。

BOは、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、フッ素原子を有することが好ましい。

[0039] BOは、架橋ゴム物品の離型性がより優れる点から、式(2)で表される単量体であることが好ましい。



式(2)中、R²¹、R²²、及び、R²³はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基、又は、トリフルオロメチル基を示し、a1は2~6の整数を示し、R²⁴は、a1価の炭素数1~10のパーフルオロ炭化水素基、又は、a1価の炭素数1~10のパーフルオロ炭化水素基の末端若しくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。複数のR²¹、複数のR²²及び複数のR²³はそれぞれ、互いに同一であっても異なってもよく、互いに同一であるのが特に好ましい。

a1は2又は3が好ましく、2が特に好ましい。

BOの重合反応性がより優れる点から、R²¹、R²²、及び、R²³がフッ素原子又は水素原子であるのが好ましく、R²¹、R²²、及び、R²³の全てがフ

ッ素原子であるか又は全てが水素原子であるのがより好ましく、架橋ゴム物品の離型性がより優れる点から、 R^{21} 、 R^{22} 、及び、 R^{23} の全てがフッ素原子であるのが特に好ましい。

R^{24} は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状が特に好ましい。 R^{24} の炭素数は、2～8が好ましく、3～7がより好ましく、3～6が更に好ましく、3～5が特に好ましい。

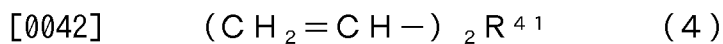
R^{24} は、エーテル性酸素原子を有していても、有していなくてもよいが、架橋反応性やゴム物性がより優れる点から、エーテル性酸素原子を有しているのが好ましい。

R^{24} におけるエーテル性酸素原子の数は1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1又は2が特に好ましい。 R^{24} におけるエーテル性酸素原子は、 R^{24} の末端に存在していることが好ましい。

[0040] 式(2)で表される単量体のうち、好適な単量体の具体例としては、式(3)で表される単量体及び式(4)で表される単量体が挙げられる。



式(3)中、 R^{31} は、2価の炭素数1～10のパーフルオロ炭化水素基、又は2価の炭素数1～10のパーフルオロ炭化水素基の末端若しくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。



式(4)中、 R^{41} は、2価の炭素数1～10のパーフルオロ炭化水素基、又は2価の炭素数1～10のパーフルオロ炭化水素基の末端若しくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。

[0043] 式(3)で表される単量体の具体例としては、 $CF_2=CF O (CF_2)_2 O$
 $CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF O (CF_2)_3 O CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF O (CF_2)_4 O CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF O (CF_2)_6 O CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF O (CF_2)_8 O CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF O (CF_2)_2 O CF (CF_3)$
 $CF_2 O CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF O (CF_2)_2 O (CF (CF_3) CF_2 O$

) ${}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{O})_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が挙げられる。

式(3)で表される単量体のうち、より好適な単量体の具体例としては、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (以下、「C3DVE」ともいう。)、及び、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$ (以下、「C4DVE」ともいう。)が挙げられる。

式(4)で表される単量体の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、及び、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

式(4)で表される単量体のうち、より好適な単量体の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ (以下、「C6DV」ともいう。)が挙げられる。

中でも、BOは、C3DVE又はC4DVEが好ましい。

[0044] R_{Ha1} のより好適な単量体の具体例としては、臭素原子を有する単量体及びヨウ素原子を有する単量体が挙げられる。

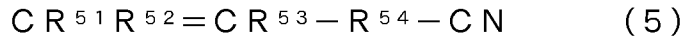
臭素原子を有する単量体の具体例としては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、ブロモトリフルオロエチレン、4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1(BTFB)、臭化ビニル、1-ブromo-2,2-ジフルオロエチレン、パーフルオロアリルブロミド、4-ブromo-1,1,2-トリフルオロブテン-1、4-ブromo-1,1,3,3,4,4-ヘキサフルオロブテン、4-ブromo-3-クロロ-1,1,3,4,4-ペンタフルオロブテン、6-ブromo-5,5,6,6-テトラフルオロヘキセン、及び、4-ブromoパーフルオロブテン-1、3,3-ジフルオロアリルブロミドが挙げられる。また、2-ブromoパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル及び $\text{CF}_2\text{Br}-R_f-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (R_f は、パー

フルオロアルキレン基である)等のフッ素化合物、例えば、 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{ROCF}=\text{CFBr}$ 、及び、 $\text{ROCF}=\text{CF}_2$ (Rは、低級アルキル基又はフルオロアルキル基である)等のフルオロビニルエーテル、具体的には、 $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ 及び $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$ が挙げられる。

ヨウ素原子を有する単量体の具体例としては、式： $\text{CHR}=\text{CH}-\text{Z}-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{I}$ (式中、Rは $-\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ であり；Zは、1個以上のエーテル性酸素原子を場合によって含有する、直鎖状若しくは分岐鎖状の $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ (パー)フルオロアルキレン基、又は米国特許第5674959号明細書に開示されている (パー)フルオロポリオキシアルキレン基である)のヨウ素化オレフィンが挙げられる。また、米国特許第5717036号明細書に開示されている、式： $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ 及び $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ など (式中、 $n=1\sim 3$ である)の不飽和エーテルが挙げられる。また、米国特許第4694045号明細書に開示されている、ヨードエチレン、4-ヨード-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1 (ITFB)、3-クロロ-4-ヨード-3,4,4-トリフルオロブテン、2-ヨード-1,1,2,2-テトラフルオロ-1-(ビニルオキシ)エタン、2-ヨード-1-(パーフルオロビニルオキシ)-1,1,-2,2-テトラフルオロエチレン、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヨード-1-(パーフルオロビニルオキシ)プロパン、2-ヨードエチルビニルエーテル、3,3,4,5,5,5-ヘキサフルオロ-4-ヨードペンテン、及び、ヨードトリフルオロエチレンが挙げられる。また、ヨウ化アリル及び2-ヨード-パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテルが挙げられる。

[0045] R_{CN} は、重合反応性の点から、重合性不飽和結合を有することが好ましく、重合性不飽和結合を1個有することがより好ましい。重合性不飽和結合の具体例としては、炭素原子-炭素原子の二重結合 ($\text{C}=\text{C}$)、及び、炭素原子-炭素原子の三重結合 ($\text{C}\equiv\text{C}$)が挙げられる。

[0046] R_{CN} は、固体組成物の離型性及び耐熱性がより優れる点から、下式(5)で表される単量体であることが好ましい。



式(5)中、 R^{51} 、 R^{52} 、及び、 R^{53} はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、メチル基を示し、 R^{54} は、2価の炭素数1~10のパーフルオロ炭化水素基、又は2価の炭素数1~10のパーフルオロ炭化水素基の末端若しくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。

R_{CN} の重合反応性が優れる点から、 R^{51} 、 R^{52} 、及び、 R^{53} がフッ素原子又は水素原子であるのが好ましく、 R^{51} 、 R^{52} 、及び、 R^{53} の全てがフッ素原子であるか又はそれら全てが水素原子であるのがより好ましく、架橋ゴム物品の離型性及び耐熱性がより優れる点から、 R^{51} 、 R^{52} 、及び、 R^{53} の全てがフッ素原子であるのが特に好ましい。

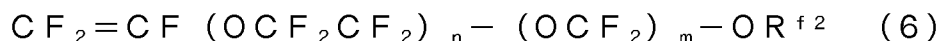
R^{54} は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。 R^{54} の炭素数は、2~8が好ましく、3~7がより好ましく、3~6が更に好ましく、3~5が特に好ましい。

R^{54} は、エーテル性酸素原子を有していても、有していなくてもよいが、ゴム物性がより優れる点から、エーテル性酸素原子を有しているのが好ましい。

R^{54} におけるエーテル性酸素原子の数は1~3が好ましく、1又は2が特に好ましい。

式(5)で表される単量体の具体例としては、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ (以下、「8CNVE」ともいう。)、 $CF_2=CFOC(CF_2)_5CN$ (以下、「MV5CN」ともいう。)、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CN$ 、及び、 $CF_2=CFOC(CF_2)_3CN$ が挙げられ、固体組成物の離型性及び耐熱性がより優れる点から、8CNVE又はMV5CNが好ましい。

[0047] POAVEは、式(6)で表される化合物である。



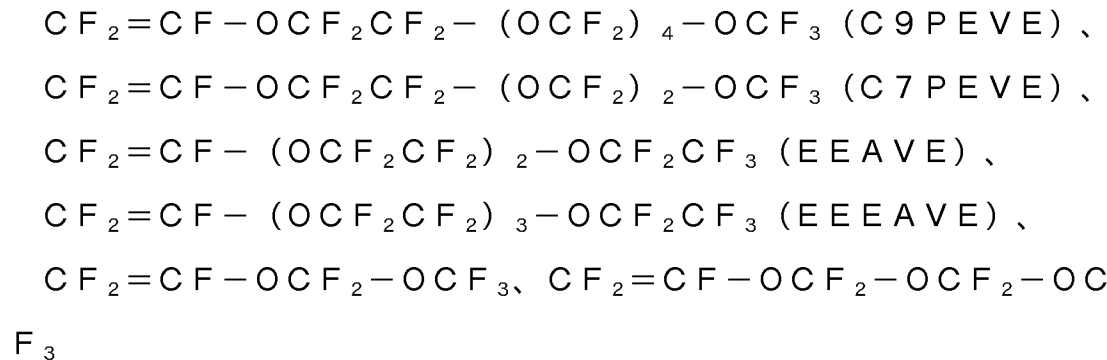
式(6)中、 R^{f2} は、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基を示し、 n は、0~3の整数を示し、 m は、0~4の整数を示し、 $n+m$ は、1~7の整数を示す。

[0048] R^{f2} において、パーフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 R^{f2} の炭素数は、1~3が好ましい。

n が0のとき、 m は1又は2が好ましい。 n が1のとき、 m は2~4の整数が好ましい。 n が2又は3のとき、 m は0が好ましい。 n は、1~3の整数が好ましい。

R^{f2} の炭素数、 n 、及び、 m が上記範囲内の場合、架橋ゴム物品の低温特性が優れ、また、固体組成物の生産性が向上する。

[0049] POAVEの具体例としては、下記のもものが挙げられる。なお、式の後のカッコ内の記載は、その化合物の略称である。



POAVEとしては、架橋ゴム物品の低温特性及び固体組成物の生産性がより優れる点から、C9PEVE、C7PEVE、EEAVE、又はEEEEAVEが好ましい。

なお、これらの化合物は、対応するアルコールを原料として、国際公開第00/056694号に記載の方法によって製造できる。

[0050] 他の単量体の使用量は、特定単量体の使用量に対して、0~20モル%が好ましく、0~10モル%がより好ましく、0~5モル%が更に好ましい。

[0051] 特定単量体は、TFE及びPAVEのみからなるか、又は、TFE及びPAVEを含み、かつ、BO、 R_{Ha1} 、並びに、 R_{CN} からなる群から選択される少なくとも1種の単量体を含むことが好ましい。

[0052] (重合開始剤)

本製造方法の工程 1 において、特定単量体は、重合開始剤の存在下で重合されることが好ましい。

重合開始剤としては、油溶性ラジカル開始剤、水溶性ラジカル開始剤、又は、水溶性酸化還元系触媒が好ましい。

油溶性ラジカル開始剤の具体例としては、*t e r t*-ブチルパーオキシピバレート、及び、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等の油溶性有機過酸化物が挙げられる。

水溶性ラジカル開始剤の具体例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ジコハク酸過酸化物、ビスグルタル酸過酸化物、及び、*t e r t*-ブチルヒドロペルオキシド等の水溶性有機過酸化物が挙げられる。

水溶性酸化還元系触媒としては、臭素酸又はその塩、塩素酸又はその塩、過硫酸又はその塩、過マンガン酸又はその塩、過酸化水素等の酸化剤と、亜硫酸又はその塩、亜硫酸水素又はその塩、チオ硫酸又はその塩、有機酸、無機塩等の還元剤と、の組み合わせが好ましい。過硫酸塩としては、過硫酸カリウム、又は、過硫酸アンモニウムが好ましい。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウムが好ましい。無機塩としては、硫酸アニオン、亜硫酸アニオン又は塩化物アニオンと、金属イオンとの組み合わせが挙げられる。金属イオンとしては、遷移金属が好ましく、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セリウム及び銀イオンが挙げられ、鉄イオンが好ましい。無機塩としては、硫酸鉄(II)が好ましい。

重合開始剤は、油溶性ラジカル開始剤又は水溶性ラジカル開始剤が好ましく、含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、水溶性ラジカル開始剤がより好ましく、過硫酸塩又は水溶性有機過酸化物が更に好ましい。

重合開始剤は、2種以上を併用してもよい。

[0053] 重合開始剤の使用量は、特定単量体の使用量 100 質量部に対して、0.01~5 質量部が好ましく、0.01~3 質量部がより好ましく、0.01

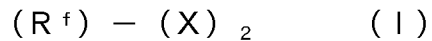
～2質量部が更に好ましい。

[0054] (連鎖移動剤)

本製造工程の工程1において、特定単量体は、連鎖移動剤の存在下で重合されることも好ましい。

連鎖移動剤の具体例としては、ヨウ素原子を有する連鎖移動剤、酢酸エチル、メタノール、エタノール、*t*-ブチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、*n*-ペンタン、シクロヘキサン、メタン、及び、プロパンが挙げられ、ヨウ素原子を有する連鎖移動剤が好ましい。ヨウ素原子を有する連鎖移動剤を用いて特定単量体を重合することで、末端にヨウ素原子を有する含フッ素重合体が製造できる。

[0055] ヨウ素原子を有する連鎖移動剤としては、式(1)で表される化合物が好ましい。



式(1)中、

R^f は、炭素数1～16のフルオロアルキレン基、又は、芳香環基であり、

X は、ヨウ素原子又は臭素原子であり、少なくとも1つはヨウ素原子である。

R^f のフルオロアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 R^f としては、パーフルオロアルキレン基が好ましい。

X としては、全てヨウ素原子が好ましい。

[0056] 式(1)で表される化合物の具体例としては、1, 2-ジヨードペルフルオロエタン、1, 3-ジヨードペルフルオロプロパン、1, 4-ジヨードペルフルオロブタン(以下、「C4DI」ともいう。)、1, 5-ジヨードペルフルオロペンタン、1, 6-ジヨードペルフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードペルフルオロオクタン、1, 3-ジヨード-2-クロロペルフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロペルフルオロペンタン、1, 12-ジヨードペルフルオロドデカン、1, 16-ジヨードペル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、ベンゼンの（2—ヨードエチル）置換体、1—ヨード—4—ブロモペルフルオロブタン、1—ヨード—6—ブロモペルフルオロヘキサン、1—ヨード—8—ブロモペルフルオロオクタン、1—ブロモ—2—ヨードペルフルオロエタン、1—ブロモ—3—ヨードペルフルオロプロパン、2—ブロモ—3—ヨードペルフルオロブタン、3—ブロモ—4—ヨードペルフルオロブテン—1、2—ブロモ—4—ヨードペルフルオロブテン—1、ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、及び、ジヨードモノブロモ置換体が挙げられる。

式（1）で表される化合物としては、C₄D₁が好ましい。

[0057] 連鎖移動剤の使用量は、特定単量体の使用量100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましく、0.1～1質量部が更に好ましい。

[0058] 得られる固体組成物の架橋性がより優れる点から、本製造方法は、特定単量体が、B_O、R_{Hal}、及び、R_{CN}からなる群から選択される少なくとも1種の単量体を含むか、又は、第1水性分散液が、ヨウ素原子を含む連鎖移動剤を含むことが好ましい。

[0059] （手段）

工程1は、上述した第1水性分散液中において、上述した特定単量体を重合して、第2含フッ素重合体を含む第2水性分散液を得る工程である。

特定単量体は、常法により、反応系（つまり、重合反応容器）に投入される。例えば、重合圧力が所定の圧力となるように、特定単量体を連続的又は断続的に反応系に投入してもよい。また、特定単量体を水性媒体に溶解させて、得られた溶液を連続的又は断続的に反応系に投入してもよい。

重合開始剤を用いる場合、重合開始剤は反応系に一括して添加されてもよいし、分割して添加されてもよい。また、上記以外の他の成分（例えば、連鎖移動剤）を用いる場合、他の成分は反応系に一括して添加されてもよいし、分割して添加されてもよい。

[0060] 重合温度は、10～95℃が好ましく、15～90℃がより好ましい。

重合圧力は、0.5～4.0 MPa Gが好ましく、0.6～3.5 MPa Gがより好ましい。

重合時間は、バッチ処理の場合、90～1,000分が好ましく、90～700分がより好ましい。

[0061] 特定単量体の重合は、乳化剤が実質的に存在しない下で実施することが好ましい。

乳化剤としては、上述した乳化剤が挙げられる。

「乳化剤が実質的に存在しない」とは、乳化剤の含有量が、上記第1水性分散液に含まれる水性媒体の全質量に対して0.03質量ppm以下である環境を意味し、0.02質量ppm以下が好ましく、0質量ppmがより好ましい。

[0062] (第2含フッ素重合体)

本製造方法の工程1により、第2含フッ素重合体が製造される。第2含フッ素重合体は、特定単量体に基づく単位を含む。

第2含フッ素重合体中における、TFE単位及びPAVE単位の合計に対して、TFE単位は、5～85モル%であり、40～80モル%が好ましく、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、50～75モル%がより好ましく、60～70モル%が更に好ましい。

第2含フッ素重合体中における、TFE単位及びPAVE単位の合計に対して、PAVE単位は、15～95モル%であり、20～60モル%が好ましく、第2含フッ素重合体をより効率よく製造できる点から、25～50モル%がより好ましく、30～40モル%が更に好ましい。PAVE単位として、PMVE単位又はPPVE単位を用いる場合も好適な使用量は同様である。

第2含フッ素重合体中における、TFE単位及びPAVE単位の合計含有量は、第2含フッ素重合体の全単位に対して、80～100モル%が好ましく、90～100モル%がより好ましく、95～100モル%が更に好ましい。

[0063] 第2含フッ素重合体は、TFE単位及びPAVE単位を含み、更に、他の単量体に基づく単位を含むことも好ましい。他の単量体に基づく単位としては、上述した特定単量体における他の単量体に基づく単位が挙げられる。

第2含フッ素重合体における、全単位に対して、TFE単位は、35～80モル%が好ましく、47～75モル%がより好ましく、59～70モル%が更に好ましい。

第2含フッ素重合体における、全単位に対して、PAVE単位は、20～60モル%が好ましく、25～50モル%がより好ましく、30～40モル%が更に好ましい。

第2含フッ素重合体における、全単位に対して、他の単量体に基づく単位は、0.01～5モル%が好ましく、0.05～3モル%がより好ましく、0.10～1モル%が更に好ましい。

[0064] 第2含フッ素重合体は、固体組成物の架橋性がより優れる点で、重合性不飽和結合、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び、ニトリル基からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、重合性不飽和結合、ヨウ素原子、及び、ニトリル基からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

なかでも、第2含フッ素重合体の末端及び側鎖の少なくとも1つに、上記から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0065] 工程1により、第2含フッ素重合体が生成し、水性媒体中に第2含フッ素重合体を含む粒子が分散した第2水性分散液が得られる。

[0066] (第2水性分散液)

第2水性分散液は、工程1により得られる第2含フッ素重合体を含む水性分散液である。換言すれば、第2水性分散液は、含フッ素重合体を含む粒子(以下、「特定粒子」ともいう。)が水性媒体中に分散した水性分散液であり、上記含フッ素重合体は、第2含フッ素重合体を含む。

特定粒子は、第1含フッ素重合体を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

第2水性分散液は、粒子状に分散した第1含フッ素重合体を含んでいてもよい。

[0067] ー特定粒子ー

特定粒子が含む含フッ素重合体の好適態様は、上述した第2含フッ素重合体と同じである。

第2水性分散液中の特定粒子の含有量は、第2水性分散液の全質量に対して、特定粒子の分散安定性の点で、1～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましく、15～30質量%が更に好ましい。

第2水性分散液中の特定粒子の含有量（固形分濃度）は、例えば、以下の方法で測定できる。

第2水性分散液2.0gを170℃で20分間加熱した後、残渣の質量を秤量し、次の式によって固形分濃度を算出する。

「固形分濃度（質量%）＝100×第2水性分散液の加熱残渣の質量（g）
／第2水性分散液の質量（2.0g）」

[0068] 特定粒子の平均粒子径は、1μm以下が好ましく、特定粒子の分散安定性の点から、500nm以下がより好ましく、400nm以下が更に好ましい。

特定粒子の平均粒子径は、後述する工程2における回収効率の点から、50nm以上が好ましく、60nm以上がより好ましく、80nm以上が更に好ましい。

特定粒子の平均粒子径は、動的光散乱法によって取得された自己相関関数を単分散のキュムラント法で解析することによって算出される粒子径である。

[0069] ー水性媒体ー

第2水性分散液が含む水性媒体の具体例は、上述した第1水性分散液が含む水性媒体の具体例と同様である。

水性媒体の含有量は、第2水性分散液の全質量に対して、特定粒子の分散安定性の点で、50～99質量%が好ましく、60～99質量%がより好ま

しく、70～99質量%が更に好ましい。

[0070] ー乳化剤ー

第2水性分散液における乳化剤の含有量は、第2水性分散液の全質量に対して、本発明の効果がより優れる点で、100質量ppm以下が好ましく、75質量ppm以下がより好ましく、50質量ppm以下が更に好ましく、1質量ppm以下が更にまた好ましく、25質量ppb以下が特に好ましい。また、実施例における測定方法の定量限界以下も好ましい。下限としては、1質量ppbが挙げられる。第2水性分散液には乳化剤を用いないことが好ましい。

乳化剤の含有量は、上述した第1水性分散液と同様の方法により測定できる。

乳化剤の具体例は、上述した通りである。なお、第2水性分散液における乳化剤は、水溶性であっても、水溶性でなくてもよい。

[0071] <工程2>

本製造方法の工程2では、工程1で得られた第2水性分散液に攪拌処理を施して、固形物を回収して固体組成物を得る。

[0072] (攪拌処理)

攪拌処理の具体的な方法としては、例えば、攪拌翼を備える攪拌軸を回転させる攪拌装置を用いる方法が挙げられる。

上記攪拌翼の形状の具体例としては、パドル翼、傾斜パドル翼、プロペラ翼、ディスク翼、3枚後退翼、アンカー翼、タービン翼、及び、ディスクタービン翼が挙げられ、攪拌効率が優れる点で、パドル翼又はディスクタービン翼が好ましい。

上記攪拌翼の数は、1～10が好ましく、2～4がより好ましい。

上記攪拌処理の際の槽の形状の具体例としては、円筒形、円錐形、楕円筒形、角筒形、及び、角錐形が挙げられ、混合性及び流動性の点から、円筒形が好ましい。

攪拌装置には、邪魔板を設けてもよい。

[0073] 攪拌時間は、0.1～24時間が好ましく、0.1～12時間がより好ましく、0.1～6時間が更に好ましい。

攪拌の周速度は2～50 m/sが好ましく、3～30 m/sがより好ましく、5～30 m/sが更に好ましい。周速度は、攪拌中に一定であってもよく、攪拌中に変化してもよい。上記周速度は、工程1における周速度よりも早いことも好ましい。上記攪拌の周速度は、攪拌翼先端での翼の速度を表している。

攪拌処理中の水性分散液の温度は、10～90℃が好ましく、10～80℃がより好ましく、15～70℃が更に好ましい。

[0074] (固形物)

固形物は、上記攪拌処理によって得られる固形物であり、含フッ素重合体を含む。

なお、本明細書において、固形物とは水性媒体に安定に分散していない状態の固体を意図し、水性媒体に安定に分散した分散質は、水性媒体に不溶の固体であっても固形物ではないものとみなす。例えば、攪拌後の第2水性分散液に含まれる不溶成分（例えば、特定粒子）のうち、水性媒体に安定に分散した分散質は固形物に含まれず、沈降物及び浮揚物等は固形物に含まれる。上記固形物としては、例えば、特定粒子の凝集物が挙げられる。

上記安定に分散している分散質とは、例えばJIS P 3801〔ろ紙（化学分析用）〕に規定される5種Aのろ紙を通過する分散質が挙げられる。

[0075] 上記固形物を回収することで本発明の固体組成物が得られる。

固形物を回収する方法の具体例としては、濾過及び遠心分離が挙げられ、濾過が好ましい。

[0076] <洗浄>

本製造方法は、回収した固体組成物を洗浄する工程（以下「工程3」ともいう。）を更に含むことが好ましい。

工程3により、固体組成物に含まれる含フッ素重合体以外の他の成分（例

例えば、乳化剤、単量体、及び、重合開始剤、並びにこれらの反応物)を除去でき、所望の物性の架橋ゴム物品が得やすい。

洗浄工程における洗浄液としては、上述した水性媒体が挙げられ、水が好ましく、架橋阻害の原因となり得る不純物の含有量が少ないことから、超純水がより好ましい。

[0077] 洗浄方法の具体例としては、固体組成物を洗浄液に浸漬して攪拌する方法、及び、固体組成物に洗浄液をシャワーする方法等が挙げられる。固体組成物の洗浄と脱水を複数回繰り返してもよい。脱水方法の具体例としては、圧搾及び遠心分離が挙げられる。

洗浄工程における洗浄液の量は、固体組成物の全質量に対して、1～20倍が好ましく、1～10倍がより好ましく、1～5倍が更に好ましい。

洗浄工程における洗浄液の温度は5～80℃が好ましく、10～70℃がより好ましく、20～60℃がより好ましい。

[0078] [固体組成物]

本製造方法により、固体組成物が得られる。

本発明の固体組成物（以下、「本固体組成物」ともいう。）は、TFE単位と、PAVE単位とを含む含フッ素重合体を含み、乳化剤を実質的に含まず、後述する要件Xを満たす。

なお、本明細書において、固体組成物とは、固形分質量が99質量%以上である組成物を意味する。固形分質量は、加熱前後の質量に基づいて以下の方法によって算出される。

固体組成物2.0gを170℃で20分間加熱した後、残渣の質量を秤量して、下記式によって固形分質量を算出する。

固形分質量（質量%）＝100×（残渣の質量）／（固体組成物の質量）

[0079] <含フッ素重合体>

本固体組成物が含む含フッ素重合体は、TFE単位及びPAVE単位を含む。

TFE単位及びPAVE単位の詳細は、それぞれ、上述した第1含フッ素

重合体における T F E 単位及び P A V E 単位と同様であり、好適態様も同様である。

本固体組成物が含む含フッ素重合体は、第 2 含フッ素重合体を含むことが好ましく、第 2 含フッ素重合体であることがより好ましい。すなわち、本固体組成物が含む含フッ素重合体の好適態様は、上述した第 2 含フッ素重合体と同じである。

本固体組成物は、第 1 含フッ素重合体を含んでいても含んでいなくてもよい。

なお、本明細書において、含フッ素重合体が 1 種類のみである場合には、「含フッ素重合体の全単位」とはその 1 種の含フッ素重合体に含まれる全ての単位を意味する。また、特定粒子に含まれる含フッ素重合体が 2 種以上である場合には、「含フッ素重合体の全単位」とは、2 種以上の含フッ素重合体に含まれる全ての単位を意味する。

[0080] 本固体組成物が含む含フッ素重合体は、T F E 単位及び P A V E 単位以外の他の単量体に基づく単位を含んでいてもよい。例えば上述した特定単量体における他の単量体に基づく単位が挙げられる。

[0081] 本固体組成物が含む含フッ素重合体は、架橋性がより優れる点で、重合性不飽和結合、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び、ニトリル基からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、重合性不飽和結合、ヨウ素原子、及び、ニトリル基からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことがより好ましい。なかでも、含フッ素重合体の末端及び側鎖の少なくとも 1 つに、上記から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

特定単量体として、T F E 及び P A V E に加えて、上述した他の単量体を用いることで、含フッ素重合体の側鎖又は末端に重合性不飽和結合、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びニトリル基のいずれかを導入できる。また、ヨウ素原子を有する連鎖移動剤を用いて特定単量体を重合することで、含フッ素重合体の末端にヨウ素原子を導入できる。

特定粒子が含む含フッ素重合体がヨウ素原子を有する場合、ヨウ素原子の割合は、含フッ素重合体の全質量に対して、0.01～5.00質量%が好ましく、0.01～2.00質量%がより好ましく、0.01～1.00質量%が更に好ましい。

[0082] 含フッ素重合体の含有量は、固体組成物の全質量に対して、99.0～100質量%が好ましく、99.5～100質量%がより好ましく、99.8～100質量%が更に好ましい。

[0083] <乳化剤>

固体組成物は、乳化剤を実質的に含まない。

「固体組成物が乳化剤を実質的に含まない」とは、固体組成物の製造工程において乳化剤を使用せず、固体組成物が乳化剤を含まないか、固体組成物が上記乳化剤を含む場合には、乳化剤の合計含有量が、固体組成物の全質量に対して500ppb以下であることを意図する。

固体組成物が、乳化剤を含む場合、乳化剤の合計含有量は、固体組成物の全質量に対して、250質量ppb以下が好ましく、100質量ppb以下がより好ましく、50質量ppb以下が更に好ましい。また、実施例における測定方法の定量限界以下も好ましい。下限としては、0質量ppb超が挙げられる。

なお、上記において、固体組成物が含む乳化剤の種類数は、乳化剤の含有量が定量限界超である、乳化剤の種類数であり、定量限界以下の乳化剤は計数しない。具体的には、固体組成物中の乳化剤X、乳化剤Y、及び、乳化剤Zの含有量について測定した際に、乳化剤X及び乳化剤Yの含有量がいずれも定量限界超であり、乳化剤Zの含有量が定量限界以下である場合、その固体組成物は、乳化剤X及び乳化剤Yの2種の乳化剤を含むことを意味する。

乳化剤の含有量は、上述の固体組成物の製造方法における乳化剤の含有量の測定方法により測定できる。

固体組成物が含む得る乳化剤は、上述した通りである。

[0084] 固体組成物は、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される化合物(乳化剤)を実質的に含まないことが好ましい。第1水性分散液に含まれる第1含フッ素重合体の製造時に乳化剤を使用しない場合、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される化合物の発生量を抑制でき、これらの化合物の含有量の調整が容易になる。

[0085] $H - (CF_2)_{n_1} - COOM$ (S1)

$F - (CF_2)_{n_1} - COOM$ (S2)

$H - (CF_2)_{n_2} - SO_3M$ (S3)

$F - (CF_2)_{n_2} - SO_3M$ (S4)

式(S1)～式(S4)中、

n_1 は3～19の整数であり、

n_2 は4～20の整数であり、

Mは、それぞれ独立に、水素原子、Na、K、又は、 NH_4 である。

本発明の固体組成物は、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される化合物の合計含有量は、固体組成物の全質量に対して、25質量ppb以下が好ましく、20質量ppb以下がより好ましい。また、実施例における測定方法の定量限界以下も好ましい。下限としては、0質量ppb超が挙げられる。

[0086] <要件X>

本発明の固体組成物は、要件Xを満たす。要件Xを満たす場合、固体組成物は架橋阻害する成分の含有量が低く、本発明の効果が優れる。

要件X：固体組成物と、pH6の水とを、固体組成物の質量に対して、水の質量が5倍となるように混合して得られる混合液において、混合してから24時間後の混合液の23℃でのpHが4以上である。

[0087] 上記混合液の、混合してから24時間後の23℃でのpHは、4以上であり、5以上がより好ましい。また、上記pHは、12以下が好ましく、10以下がより好ましい。

上記混合液のpHは、固体組成物と水とを混合した後、23℃にて24時

間静置した後に測定する。上記 pH は、公知の pH メーターを用いて測定できる。

上記要件 X を満たす固体組成物を得る方法の一例としては、凝集剤を用いずに上記攪拌処理条件を調整する方法が挙げられる。

[0088] <凝集剤>

本製造方法では、水性分散液に攪拌処理を施して、水性分散液中の固形物を回収して固体組成物を得ることから、酸凝集、塩基凝集及び凝析剤を用いた凝集を行わない。すなわち、酸凝集、塩基凝集及び凝析剤を用いた凝集で使用される凝集剤の残留物を固体組成物中に含まないことから、上記要件 X を満たすことができる。

凝集剤としては、酸凝集の場合、酸を含む溶液を添加する方法が採用され、添加する酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、シュウ酸、フッ化水素酸が挙げられ、硝酸が挙げられる。

塩基凝集としては、塩基を含む溶液を添加する方法が採用され、塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム等が挙げられる。

凝析剤による凝集としては、公知の凝析剤が使用され、公知の凝析剤としては、アルミニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩が挙げられる。具体的には、炭酸アンモニウム、硫酸アルミニウム、一般式 $M'Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [式中、 M' はリチウム以外の一価カチオンである。] で表されるミョウバン、硝酸カルシウム、硫酸マグネシウムが挙げられる。

本発明の固体組成物は、凝集剤を実質的に含まない。

「固体組成物が凝集剤を実質的に含まない」とは、固体組成物の製造工程において凝集剤を使用せず、固体組成物が乳化剤を含まないか、固体組成物が上記凝集剤を含む場合には、凝集剤の合計含有量が、固体組成物の全質量に対して 25 質量 ppm 以下であることを意図する。

固体組成物が、凝集剤を含む場合、凝集剤の合計含有量は、固体組成物の

全質量に対して、25質量ppb以下が好ましく、20質量ppb以下がより好ましい。下限としては、0質量ppb超が挙げられる。

[0089] <貯蔵弾性率>

固体組成物の、100℃、50cpmにおける貯蔵弾性率G'は、300kPa以上が好ましく、350kPa以上がより好ましい。上記貯蔵弾性率G'は、架橋ゴム物品の成形性の点から、850kPa以下が好ましく、800kPa以下がより好ましい。

上記100℃における50cpmにおける貯蔵弾性率G'は、ASTM D5289及びASTM D6204に準拠して測定される値であり、詳細な測定条件は実施例に示す通りである。

上記貯蔵弾性率を調整する方法の一例としては、上述した各単量体の使用量及び使用順序等を調整する方法が挙げられる。

[0090] 固体組成物は、含フッ素エラストマーであることも好ましい。

「含フッ素エラストマー」とは、ASTM D6204に準じて測定される、100℃、50cpmにおける貯蔵弾性率G'が80以上を示す、融点を持たない弾性の含フッ素重合体であり、フッ素樹脂とは区別される。

[0091] <金属含有量>

固体組成物の金属の合計含有量は、使用時の周辺汚染を低減する点から、固体組成物の全質量に対して、50質量ppm以下が好ましく、20質量ppm以下がより好ましく、10質量ppm以下が更に好ましい。また、後述する実施例の測定方法の測定限界以下であることも好ましい。下限としては、0.1質量ppmが挙げられる。

上記金属含有量は、誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて、絶対検量線法によって測定される29種類の金属元素（Fe、Na、K、Li、Be、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Pb、及び、Bi）の含有量の合計値である。

固体組成物の金属含有量の測定方法としては、固体組成物を灰化处理し、

得られた灰分を酸で溶解させた液について、誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて測定する方法が挙げられ、詳細な測定条件は実施例に示す通りである。

本製造方法により製造される固体組成物は、回収の際に金属を含む凝集剤を用いる必要がなく、金属含有量を上記範囲に容易に調整できる。

[0092] [用途]

本製造方法は、架橋ゴム物品の製造に用いられることが好ましい。すなわち、本製造方法により得られる固体組成物は、架橋ゴム物品の製造に用いられることが好ましい。

[0093] 本架橋ゴム物品の具体例としては、リング、パッキン、オイルシール、ガスケット、ダイヤフラム、シート等のシール材やクッション材が挙げられる。また、半導体装置用シール材、石油掘削用部材、電線被覆材、耐熱性耐薬品性シール材、耐熱性耐油性シール材、耐蝕性ゴム塗料、耐ウレア系グリース用シール材、ゴム塗料、接着ゴム、ホース、チューブ、カレンダーシート（ロール）、スポンジ、ゴムロール、放熱シート、溶液架橋体、ゴムスポンジ、ベアリングシール、ライニング、自動車用絶縁シート、電子機器向け絶縁シート、ゴムバンド、パッキン／弁、防舷材、繊維・不織布、基盤シール材、ゴム手袋、一軸偏心ねじポンプのステータ、尿素SCRシステム用部品、防振剤、制振剤、シーリング剤、等の用途における物品が挙げられる。

[0094] 上記のリング、パッキン及びシールの断面形状は、特に限定されるものではなく、例えば、O字、四角、ヘルール等の形状が挙げられ、また、D字、X字、Y字L字、T字、V字、等の異形状であってもよい。

[0095] フッ素ゴム物品が用いられる分野としては、例えば、半導体関連、飲料食品製造装置、医薬品製造装置、医療部品、化学薬品輸送用機器、原子力プラント機器、鉄板加工設備、一般工業、電気、燃料電池、電子部品、光学機器部品、宇宙用機器部品、石油化学プラント機器、石油及びガス等のエネルギー資源探索採掘機器部品、石油精製、石油輸送機器部品、自動車、航空機、宇宙・ロケット、船舶、化学プラント等の化学工業、医薬品等の薬品、現像

機等の写真、印刷機械、塗装設備、分析機器、計器等の分析・理化学機械、食品プラント用及び家庭用品用等の食品機器などの分野が挙げられる。

[0096] 上記の半導体関連分野では、例えば、半導体製造装置、液晶パネル製造装置、プラズマパネル製造装置、プラズマディスプレイパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル製造装置、有機エレクトロルミネッセンス（EL）パネル製造装置、フィールドエミッションディスプレイパネル製造装置、太陽電池基板製造装置、半導体搬送装置等に用いることができる。より具体的には、化学気相成長（CVD）装置、半導体用ガス制御装置等のガス制御装置、ドライエッチング装置、ウェットエッチング装置、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、反応性イオンビームエッチング装置、スパッタエッチング装置、イオンビームエッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、プラズマアッシング装置、洗浄装置、イオン注入装置、プラズマCVD装置、排気装置、露光装置、研磨装置、成膜装置、乾式エッチング洗浄装置、紫外線（UV）／オゾン洗浄装置、イオンビーム洗浄装置、レーザービーム洗浄装置、プラズマ洗浄装置、ガスエッチング洗浄装置、抽出洗浄装置、ソックスレー抽出洗浄装置、高温高圧抽出洗浄装置、マイクロウェーブ抽出洗浄装置、超臨界抽出洗浄装置、フッ酸、塩酸、硫酸、オゾン水等を用いる洗浄装置、ステッパー、コータ・デベロッパ、化学機械研磨（CMP）装置、エキシマレーザー露光機、薬液配管、ガス配管、プラズマ処理装置（例えば、三フッ化窒素（ NF_3 ）プラズマ処理、酸素プラズマ処理、フッ素プラズマ処理等）、熱処理成膜装置、ウエハ搬送機器、ウエハ洗浄装置、シリコンウエハ洗浄装置、シリコンウエハ処理装置、減圧CVD（LPCVD）装置、ランプアニーリング装置、リフロー装置などが挙げられる。

上記の半導体関連分野では、例えば、半導体製造装置、有機エレクトロルミネッセンス（EL）パネル製造装置、フィールドエミッションディスプレイパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル製造装置、プラズマディスプレイパネル製造装置、液晶パネル製造装置、太陽電池基板製造装置、プラ

ズマパネル製造装置、半導体搬送装置等に用いることができる。より具体的には、反応性イオンビームエッチング装置、イオンビームエッチング装置、スパッタエッチング装置、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、ドライエッチング装置、ウェットエッチング装置、化学気相成長（CVD）装置、半導体用ガス制御装置等のガス制御装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、プラズマアッシング装置、アッシング装置、洗浄装置、イオン注入装置、プラズマCVD装置、排気装置、露光装置、研磨装置、成膜装置、乾式エッチング洗浄装置、紫外線（UV）／オゾン洗浄装置、イオンビーム洗浄装置、レーザービーム洗浄装置、プラズマ洗浄装置、ガスエッチング洗浄装置、抽出洗浄装置、ソックスレー抽出洗浄装置、高温高压抽出洗浄装置、マイクロウェーブ抽出洗浄装置、超臨界抽出洗浄装置、フッ酸、塩酸、硫酸、オゾン水等を用いる洗浄装置、ステッパー、コータ・デベロッパ、化学機械研磨（CMP）装置、エキシマレーザー露光機、薬液配管、ガス配管、プラズマ処理装置（例えば、三フッ化窒素（NF₃）プラズマ処理、酸素プラズマ処理、フッ素プラズマ処理等）、熱処理成膜装置、ウエハ搬送機器、ウエハ洗浄装置、シリコンウエハ洗浄装置、シリコンウエハ処理装置、減圧CVD（LPCVD）装置、ランプアニーリング装置、リフロー装置などが挙げられる。

[0097] 半導体関連分野での使用形態としては、例えば、ゲートバルブ、クォーツウィンドウ、チャンバー、チャンバーリット、ゲート、ベルジャー、カップリング、ポンプのOリングやガスケット等の各種シール材；レジスト現像液や剥離液用のOリング等の各種シール材、ホースやチューブ；レジスト現像液槽、剥離液槽、ウエハ洗浄液槽、ウェットエッチング槽のライニングやコーティング；ポンプのダイヤフラム；ウエハ搬送用のロール；ウエハ洗浄液用のホースチューブ；クリーンルーム等のクリーン設備用シーラント；半導体製造装置やウエハ等のデバイス保管庫用のシーリング材；半導体製造工程における薬液移送用ダイヤフラムなどが挙げられる。

半導体関連分野での使用形態としては、例えば、ウエハ洗浄液用のホース

チューブ、レジスト現像液槽、剥離液槽、ウエハ洗浄液槽、ウェットエッチング槽のライニングやコーティング、ポンプのダイヤフラム、ウエハ搬送用のロール、ゲートバルブ、クォーツウィンドウ、チャンバー、チャンバーリット、ゲート、ベルジャー、カップリング、ポンプのOリングやガスケット等の各種シール材、レジスト現像液や剥離液用のOリング等の各種シール材、ホースやチューブ、クリーンルーム等のクリーン設備用シーラント、半導体製造装置やウエハ等のデバイス保管庫用のシーリング材、半導体製造工程における薬液移送用ダイヤフラムなどが挙げられる。

[0098] 上記架橋ゴム物品は、本発明の固体組成物を架橋して製造できる。

架橋方法としては、例えば、架橋剤を添加して混練又は成形する方法が挙げられる。

架橋剤の具体例としては、有機過酸化物、ポリオール、アミン、トリアジンが挙げられ、架橋ゴム物品の生産性、耐熱性、耐薬品に優れる点から、有機過酸化物が好ましい。

有機過酸化物の具体例としては、ジアルキルパーオキシド類、 α 、 α' -ビス (tert-ブチルパーオキシ) -p-ジイソプロピルベンゼン、 α 、 α' -ビス (tert-ブチルパーオキシ) -m-ジイソプロピルベンゼン、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサンが挙げられる。

ジアルキルパーオキシド類の具体例としては、1, 1-ジ (tert-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロキシパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) -3-ヘキシン、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシソプロピルカーボネートが挙げられる。

[0099] 架橋ゴム物品の製造に際しては、架橋剤以外の他の成分を使用してもよい

。他の成分としては、例えば、触媒、架橋助剤、受酸剤、充填剤及び補強材、スコーチ遅延剤、クラウンエーテル、及び、離型剤が挙げられる。

[0100] 上記成形方法としては、射出成形、押出成形、共押出成形、ブロー成形、圧縮成形、インフレーション成形、トランスファー成形、及び、カレンダー成形等が挙げられる。

実施例

[0101] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1～3は実施例であり、例4～5は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。

水性分散液中の粒子の平均粒子径は、後述の各例の水性分散液を試料とし、動的光散乱法粒子径測定装置（大塚電子株式会社、ELS Z）を用いて測定した。

[0102] [固体組成物の製造]

<原料液Aの製造>

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に超純水（1130g）、30質量%アンモニア水溶液（30mg）、PMVE（72g）、及び、TFE（14g）を仕込み、600rpmで攪拌しながら90℃に昇温した。次に、過硫酸アンモニウム水溶液（5.0質量%、30cc）添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFEを添加し、圧力を一定に保った。TFEを4g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合開始前に添加した単量体の合計は、TFEが14g、PMVEが72gであった。重合開始後に添加した単量体の合計は、TFEが4g、PMVEが0gであった。TFEの総添加量は18g、PMVEの総添加量は72gであった。反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を原料液Aとした。

原料液Aを凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体1AをNMRで分析した結果、PAVE単位/TFE単位=34/66（モル比）であった。

[0103] <原料液Bの製造>

HPR4002C1 (DuPont社製、スチレン系ゲル型強塩基性アニオン交換樹脂) 1000gに対して8質量%水酸化ナトリウム水溶液を2000g加え、60分間攪拌することで樹脂中の塩化物イオンを水酸化物イオンに交換した。なお、上記アニオン交換樹脂の総交換容量は1.25 eq/L-Resin、平均径は0.50~0.65mmであった。得られたアニオン交換樹脂(200g)を上記原料液Aに加え、攪拌を開始した。攪拌を開始してから150分後、濾過することで原料液とイオン交換樹脂とを濾別した。次に濾液に対してAmberLite (登録商標) HPR650H (DuPont社製、カチオン交換樹脂、50g)を加えた。攪拌を開始してから60分後、濾過することで原料液とイオン交換樹脂とを濾別し、原料液Bを得た。原料液Bは、含フッ素重合体1Aの粒子が水性媒体中に分散しており、含フッ素重合体1Aの含有量は、原料液Bの全質量に対して0.6質量%であった。

[0104] <例1>

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に原料液B(1000g)及び超純水(175g)を仕込み、水性分散液1-1を得た。なお、含フッ素重合体1Aの含有量は、水性分散液1-1の全質量に対して0.4質量%であった。

水性分散液1-1にパーフルオロ1,4-ジヨードブタン(1.25g)、PMVE(90g)、及び、TFE(14g)を仕込み、600rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。反応器の圧力が1.5MPa [gauge]になるまでTFEとPMVEを圧入し、過硫酸アンモニウム水溶液(APS水溶液、1.0質量%、20ml、過硫酸アンモニウムは0.2g)を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFE/PMVEを65/35(モル比)で圧入し、圧力を一定に保った。TFEを256g、PMVEを217g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は380分だった。重合開始前に添加した単量体の合計は、TFEが14g、PMVEが90gであった。重合開始後に添加

した単量体の合計は、TFEが256g、PMVEが217gであった。TFEの総添加量は270g、PMVEの総添加量は307gであった。

[0105] 上述の水性分散液1-1には、実質的に水溶性の乳化剤が含まれていなかった。具体的には、後述する乳化剤A及び式(S1)～式(S4)で表される各化合物の含有量を以下の方法で測定した。なお、水性分散液1-1の製造にあたって、乳化剤A及び式(S1)～式(S4)で表される化合物以外の乳化剤は、水性分散液1-1の製造に使用した成分からは生成されず、使用もしていないので、水性分散液1-1には含まれない。

水性分散液1-1の固形分含有量を測定し、固形分0.05gに相当する量の水性分散液1-1を100mLスクリー管に秤量した。その後、秤量した水性分散液1-1において、40gの水/メタノール=50/50体積%となるように水とメタノールを加えた。その後、凝析するまでよく振とうした。固形分を取り除き、液相を4000rpmで1時間遠心分離を行い、上澄み液を抽出した。試料の調整方法以外は、下述の<乳化剤の含有量>の測定方法と同様の方法で測定した結果、式(S1)～式(S4)のいずれかで表される化合物の含有量も、水性分散液1-1に対して、定量限界以下であった。

[0106] 反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液2-1とした。水性分散液2-1は、含フッ素重合体を含む粒子(平均粒子径92.7nm)が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が20.5質量%であった。

上記水性分散液2-1を円筒形の槽に入れ、8枚の羽根板が円盤の外周に等間隔で直角に取り付けられたディスクタービン翼で150分間、5m/sで攪拌した後、固形物を濾別して回収した。回収した固体を、40℃の2,000gの超純水で水洗し、乾燥して、ゴム状の固体組成物1を得た。なお、上記攪拌の周速度(m/s)は、攪拌翼先端での翼の速度である。

得られた固体組成物1に含まれる含フッ素重合体をNMRで分析した結果、PAVE単位/TFE単位=34/66(モル比)であった。

[0107] <原料液Cの製造>

各成分の使用量を適宜変更した以外は、原料液Aの製造と同様の手順で含フッ素重合体1Cを重合し、この液を原料液Cとした。原料液Cを凍結凝集した後、濾別し、得られた含フッ素重合体1CをNMRで分析した結果、P A V E 単位 / T F E 単位 = 3 2 / 6 8 (モル比)であった。

[0108] <原料液Dの製造>

原料液Aの代わりに原料液Cを用いた以外は、原料液Bと同様の手順で、原料液Dを製造した。原料液Dは、含フッ素重合体1Cの粒子が水性媒体中に分散しており、含フッ素重合体1Cの含有量は、原料液Dの全質量に対して0.6質量%であった。

[0109] <例2>

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に原料液D(1000g)及び超純水(175g)を仕込み、水性分散液1-2を得た。なお、含フッ素重合体1Cの含有量は、水性分散液1-2の全質量に対して0.4質量%であった。水性分散液1-2には、実質的に水溶性の乳化剤が含まれていなかった。乳化剤の含有量は、上述した水性分散液1-1と同様の方法により確認した。

水性分散液1-2にPMVE(72g)、パーフルオロ1,4-ジヨードブタン(2.0g)、TFE(14g)を仕込み、600rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。反応器の圧力が1.5MPa [gauge]になるまでTFEとPMVEを圧入し、APS水溶液(0.5質量%、16ml、過硫酸アンモニウムは0.08g)を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFE/PMVEを65/35(モル比)で圧入し、圧力を一定に保った。TFEを256g、PMVEを217g添加したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は290分だった。重合開始前に添加した単量体の合計は、TFEが14g、PMVEが72gであった。重合開始後に添加した単量体の合計は、TFEが256g、PMVEが217gであった。TFEの総添加量は270g、PMV

Eの総添加量は289gであった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液2-2とした。水性分散液2-2は、含フッ素重合体を含む粒子（平均粒子径140.3nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が28.6質量%であった。

上記水性分散液2-2をパドル翼で150分間、10m/sで攪拌した後、固形物を濾別して回収した。回収した固体を、40℃の2,000gの超純水で水洗し、乾燥して、ゴム状の固体組成物2を得た。

得られた固体組成物2に含まれる含フッ素重合体をNMRで分析した結果、PAVE単位/TFE単位=35/65（モル比）であった。

[0110] <例3>

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器に原料液D（1000g）及び超純水（175g）を仕込み、水性分散液1-3を得た。なお、含フッ素重合体1Cの含有量は、水性分散液1-3の全質量に対して0.4質量%であった。水性分散液1-3には、実質的に水溶性の乳化剤が含まれていなかった。乳化剤の含有量は、上述した水性分散液1-1と同様の方法により確認した。

水性分散液1-3に、PMVE（72g）、TFE（14g）を仕込み、600rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。反応器の圧力が1.5MPa [gauge] になるまでTFEとPMVEを圧入し、APS水溶液（0.5質量%、16ml、過硫酸アンモニウムは0.08g）を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFE/PMVEを65/35（モル比）で圧入し、圧力を一定に保った。TFEを6g添加したところで、パーフルオロ1,4-ジヨードブタン（2.0g）を圧入した。TFEを256g、PMVEを217g添加したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は290分だった。重合開始前に添加した単量体の合計は、TFEが14g、PMVEが72gであった。重合開始後に添加した単量体の合計は、TFEが256g、PMVEが217gで

あった。TFEの総添加量は270g、PMVEの総添加量は289gであった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液2-3とした。水性分散液2-3は、含フッ素重合体を含む粒子（平均粒子径96nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が27.6質量%であった。

上記水性分散液2-3を6枚タービン翼で150分間、30m/sで撹拌した後、固形物を濾別して回収した。回収した固体を、25℃の2,000gの超純水で水洗し、乾燥して、ゴム状の固体組成物3を得た。

得られた固体組成物3に含まれる含フッ素重合体をNMRで分析した結果、PAVE単位/TFE単位=34/65（モル比）であった。

[0111] <例4>

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器を脱気した後、超純水（1004g）、乳化剤として $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ （乳化剤A）の30質量%溶液（80.1g）、及び、リン酸水素二ナトリウム・12水和物の5質量%水溶液（10.49g）を仕込み、気相を窒素置換した。アンカー翼を用いて600rpmの速度で撹拌しながら、PMVE（72g）、TFE（14g）を容器内に圧入した後、内温を80℃まで昇温した。次に、APS水溶液（1.0質量%、20ml）を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFE/PMVEを65/35（モル比）で圧入し、圧力を1.2MPa [gauge] 一定に保った。TFEを160g、PMVEを133g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は262分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液4とした。水性分散液4は、含フッ素重合体を含む粒子（平均粒子径84nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が21.1質量%であった。

上記水性分散液4に、硫酸アルミニウム水溶液（5%、2,000g）を添

加し、凝集物を濾別して回収した。回収した凝集物を、40℃の2000gの超純水で水洗した後、固形物を濾別して回収した。回収した固体を、乾燥して、ゴム状の固体組成物4を得た。

得られた固体組成物4に含まれる含フッ素重合体をNMRで分析した結果、PAVE単位/TFE単位=35/65（モル比）であった。

[0112] <例5>

アンカー翼を備えた内容積2.2Lのステンレス製耐圧反応器を脱気した後、超純水（1004g）、乳化剤として $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ （乳化剤A）の30質量%溶液（80.1g）、及び、リン酸水素二ナトリウム・12水和物の5質量%水溶液（10.49g）を仕込み、気相を窒素置換した。アンカー翼を用いて600rpmの速度で攪拌しながら、PMVE（72g）、TFE（14g）を容器内に圧入した後、内温を80℃まで昇温した。次に、APS水溶液（1.0質量%、20ml、過硫酸アンモニウムは0.1g）を添加し、重合を開始した。重合開始に伴い反応器内の圧力が低下するためTFE/PMVEを65/35（モル比）で圧入し、圧力を1.2MPa [gauge] 一定に保った。TFEを160g、PMVEを133g圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。重合時間は280分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出した。この液を水性分散液5とした。水性分散液5は、含フッ素重合体1Gを含む粒子（平均粒子径98.6nm）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が20.1質量%であった。

上記水性分散液5を硝酸水溶液（3質量%、2,500g）に加えて攪拌した後、固形物を濾別して回収した。回収した固体を、60℃の2,000gの超純水で水洗し、乾燥して、ゴム状の固体組成物5を得た。

得られた固体組成物5に含まれる含フッ素重合体をNMRで分析した結果、PAVE単位/TFE単位=35/65（モル比）であった。

[0113] [測定及び評価方法]

各種測定方法及び評価方法は下記のとおりである。

[0114] <要件 X>

各例で得られた各固体組成物を下記表に示す量秤量し、下記表に示す量（固体組成物に対して5倍の質量）の、23℃、pH6に調整した水と混合し、24時間後の混合液について、23℃におけるpHを卓上型pHメーター（HORIABA製、LAQUA）を用いて測定した。

[0115] <架橋速度 t_{50} 及び t_{90} >

各例で得られた各固体組成物を用いて、下記表1に示す組成の架橋速度評価用組成物を配合し、2本ロールを用いて23℃にて10分間混練した。混練後、2本ロールのギャップを調整し、厚み3mmの架橋速度評価用シートを得た。

下記表中、各成分及び略称は以下の通りである。

- ・CB：MTカーボンN990、バンダービルド社製
- ・架橋助剤：TAIC-WH60、三菱ケミカル製、トリアリルイソシアヌレート60%シリカ希釈品
- ・架橋剤：パーヘキサ25B、日油製、2，5-ジメチル-2，5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン
- ・離型剤：ノンサールSN-1、日油製、ステアリン酸ナトリウム

[0116] [表1]

表1	配合量(質量部)
固体組成物	100
CB	10
架橋助剤	5
架橋剤	1
離型剤	1

[0117] 得られた架橋速度評価用シートを10gとなるように断裁して断裁シートを得た。断裁シートを、主面の両側から2枚のポリエステルフィルム（ALFA Technologies、PART#F0311-S、130mm×130mm×24μm）で挟み、測定用サンプルを得た。測定用サンプル

について、測定装置：PREMIER RPA（アルファテクノロジーズ社製）、ダイ形状：D0380、150℃、12分間、100cpm、Angle：3.00deg.の条件で、トルク（dNm）を測定した。得られたトルクの最低値を0%とし、トルクの最高値を100%とした際に、50%のトルク値となる処理時間を t_{50} 、90%であるトルク値となる処理時間を t_{90} とした。

[0118] <乳化剤の含有量>

（測定用サンプルの準備）

後述の各例で得られた固体組成物を、凍結粉砕機フリーザーミル6775（SPEX社製）を用いて下記条件で凍結粉砕した。凍結粉砕に供する際に、予め固体組成物の全質量に対して10質量%のジブチルヒドロキシルエン（BHT）を添加して、粉砕パウダーを得た。凍結粉砕の条件は、固体組成物：3g、BHT：0.3g、Runtime：5mins、Rate：15cps、Cycle：3とした。

得られた粉砕パウダー0.25gにメタノール5mL加えて、50℃で2時間の超音波処理を行い、遠心分離（5000rpm、5分）を行って各含フッ素重合体を沈降させ、上澄み液を抽出液とした。得られた抽出液をLC/MS/MS測定した。抽出液中のフッ素原子を有する乳化剤および炭化水素乳化剤について、液体クロマトグラフ質量分析計を用いて測定を行った。測定機器構成とLC-MS測定条件を表1に示す。濃度既知のフッ素原子を有する乳化剤及び炭化水素乳化剤の水溶液を用いて、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、検量線を描いた。上記検量線を用いて、抽出液中のフッ素原子を有する乳化剤及び炭化水素乳化剤のLC/MSクロマトグラムエリア面積を、フッ素原子を有する乳化剤及び炭化水素乳化剤の含有量に換算した。

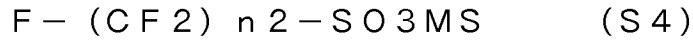
[0119]

[表2]

LC部	
装置	島津製作所製, CTO-40C
カラム名	Shim-pack Velox SP-C18 2.7 μ m, 150mm \times 2.1mm
移動相	A 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O B CH ₃ OH
	0 \rightarrow 0.5min A:B=80:20 \rightarrow A:B=75:25 Linear gradient
	0.5 \rightarrow 3.5min A:B=75:25 \rightarrow A:B=70:30 Linear gradient
	3.5 \rightarrow 5.0min A:B=70:30 \rightarrow A:B=40:60 Linear gradient
	5.0 \rightarrow 9.5min A:B=40:60 \rightarrow A:B=20:80 Linear gradient
	9.5 \rightarrow 10.0min A:B=20:80 \rightarrow A:B=2:98 Linear gradient
	10.0 \rightarrow 20.0min A:B=2:98
	20.0 \rightarrow 20.1min A:B=2.0:98.0 \rightarrow A:B=80:20 Linear gradient
	20.1 \rightarrow 25.0min A:B=80:20
流量	0.25mL/min
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
試料注入量	2 μ L
MS部	
装置	島津製作所製, LCMS-8060NX
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring) ESI(Electrospray ionization)
イオン化法	ネガティブモード

[0120] MRM測定パラメータは測定対象であるフッ素原子を有する乳化剤及び炭化水素乳化剤の構造に応じて適切に選択する。MRMのパラメータは文献値を使用することもできるし、LC-MS装置で算出してもよい。LC-MS装置でMRMパラメータを決定する場合は具体的には下記の通りである。LC/MS装置（島津製作所、LCMS-8060NX）を用いてプロダクトイオンの探索を選択し、測定対象のフッ素原子を有する乳化剤および炭化水素乳化剤の分子量を入力し、プリカーサイオン、プリカーサ調整、電圧最適化、プロダクトm/zの最適化を行う。算出されたMRM測定パラメータを使用する。一例として、フッ素原子を有する乳化剤である化合物（S2）及び（S4）のMRM測定パラメータを表に示す。なお、式（S2）及び式（S4）中、MSは、水素原子、金属原子、NR₄（Rは、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数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を表す。



ただし、 $n1$ は3～17、 $n2$ は4～12の整数である。

[0121] [表3]

化合物	炭素数	n =	プリカーサー	プロダクト
パーフルオロブタン酸	4	3	213	169
パーフルオロペンタン酸	5	4	263	219
パーフルオロヘキサン酸	6	5	313	269
パーフルオロヘプタン酸	7	6	363	319
パーフルオロオクタン酸	8	7	413	369
パーフルオロノナン酸	9	8	463	419
パーフルオロデカン酸	10	9	513	469
パーフルオロウンデカン酸	11	10	563	519
パーフルオロドデカン酸	12	11	613	569
パーフルオロトリデカン酸	13	12	663	619
パーフルオロテトラデカン酸	14	13	713	669
パーフルオロヘキサデカン酸	16	15	813	769
パーフルオロオクタデカン酸	18	17	913	869

[0122] [表4]

化合物	炭素数	n =	プリカーサー	プロダクト
パーフルオロブタンスルホン酸	4	4	299	99
パーフルオロペンタンスルホン酸	5	5	349	99
パーフルオロヘキサンスルホン酸	6	6	399	99
パーフルオロペンタンスルホン酸	7	7	449	99
パーフルオロオクタンスルホン酸	8	8	499	99
パーフルオロノナンスルホン酸	9	9	549	99
パーフルオロデカンスルホン酸	10	10	599	99
パーフルオロドデカンスルホン酸	12	12	699	99

[0123] (固体組成物中に含まれるフッ素原子を有する乳化剤および炭化水素乳化剤の定量)

具体的には、まず、1～180 ng/gの濃度既知のフッ素原子を有する乳化剤と炭化水素乳化剤のメタノール標準溶液をそれぞれ5水準調製し、そ

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、式 (A 1 - 1) により、a を求めた。

$$A = a \times X \quad (A 1 - 1)$$

A : 各乳化剤のピーク面積、X : 各乳化剤の濃度 (ng / g)

[0124] 続いて、式 (A 1 - 2) を用いて抽出液中に含まれる乳化剤量を算出した。なお、式 (A 1 - 2) の a は、上記式 (A 1 - 1) により求めた a を意味する。

$$X C m = A C m / a \quad (A 1 - 2)$$

X C m : 各抽出液中の乳化剤の含有量 (ng / g)

A C m : 各抽出液中の乳化剤のピーク面積

なお、この測定における定量限界は 1 ng / g である。

[0125] 固体組成物中、固体組成物の全質量に対する乳化剤の含有量 (Z C m) は、下式 (A 1 - 3) によって求めた。

$$Z C m = X C m \times \rho 1 \times L a / W 1 \quad (A 1 - 3)$$

Z C m : 固体組成物に含まれる乳化剤の含有量

$\rho 1$: 抽出溶媒 (各例ではメタノール) の密度

L a : 抽出溶媒の体積 (各例では 5 mL)

W 1 : 抽出に使用したサンプル質量 (各例では固体組成物 2.5 g)

[0126] <固体組成物に含まれる式 (S 1)、式 (S 3) の定量方法>

後述の各例で得られた固体組成物を、凍結粉砕機フリーザーミル 6775 (SPEX社製) を用いて下記条件で凍結粉砕した。凍結粉砕に供する際に、予め固体組成物の全質量に対して 10 質量% のジブチルヒドロキシルエン (BHT) を添加して、粉砕パウダーを得た。凍結粉砕の条件は、固体組成物 : 3 g、BHT : 0.3 g、Run time : 5 分、Rate : 15 cps、Cycle : 3 とした。

得られた粉砕パウダー 2.5 g にメタノール 5 mL 加えて、50°C で 2 時間の超音波処理を行い、遠心分離 (5000 rpm、5 分) を行って各含フッ素重合体を沈降させ、上澄み液を抽出液とした。

得られた抽出液をLC/MS/MS測定した。抽出液中のフッ素原子を有する乳化剤について、液体クロマトグラフ質量分析計を用いて測定を行った。測定機器構成とLC-MS測定条件は前述の通りである。濃度既知のフッ素原子を有する乳化剤の水溶液を用いて、5水準以上の含有量のメタノール溶液を作製し、それぞれの含有量のメタノール溶液のLC/MS分析を行い、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、検量線を描いた。上記検量線を用いて、抽出液中のフッ素原子を有する乳化剤のLC/MSクロマトグラムエリア面積を、フッ素原子を有する乳化剤の含有量に換算した。

各抽出液に含まれる式(S1)で表される化合物の含有量について、式(S1)中の $n_1 = 3 \sim 13$ である各化合物は、炭素数が同一のパーフルオロカルボン酸(式(S2))に換算することにより求めた。また、各抽出液に含まれる式(S3)で表される化合物の含有量について、式(S3)中の $n_2 = 4 \sim 10$ である各化合物は、炭素数が同一のパーフルオロスルホン酸(式(S4))に換算することにより求めた。式(S1)と式(S3)のMRMパラメータは表5、表6の通りである。

具体的には、まず、 $1 \sim 180 \text{ ng/g}$ の濃度既知のパーフルオロカルボン酸とパーフルオロスルホン酸のメタノール標準溶液を5水準調製し、それぞれのサンプル濃度とピークの積分値から1次近似を用い、式(A2-1)と式(A2-1')とにより a と a' を求めた。

$$A = a \times X \quad (\text{A2-1})$$

A : パーフルオロカルボン酸のピーク面積、 X : パーフルオロカルボン酸の濃度 (ng/g)

$$A' = a' \times X' \quad (\text{A2-1'})$$

A' : パーフルオロスルホン酸のピーク面積、 X' : パーフルオロスルホン酸の濃度 (ng/g)

[表5]

式(S1)で表される化合物の種類 (式(S1)中のn1の値)	炭素数	ポリカーサーイオン	プロダクトイオン
3	4	195	131
4	5	245	181
5	6	295	231
6	7	345	281
7	8	395	331
8	9	445	381
9	10	495	431
10	11	545	481
11	12	595	531
12	13	645	581
13	14	695	631

[0128] [表6]

式(S3)で表される化合物の種類 (式(S3)中のn2の値)	炭素数	ポリカーサーイオン	プロダクトイオン
4	4	281	99
5	5	331	99
6	6	381	99
7	7	431	99
8	8	481	99
9	9	531	99
10	10	581	99

[0129] 具体的には、まず、上記液体クロマトグラフ質量分析装置を用いて、上記各抽出液に含まれる式(S1)及び式(S3)で表される化合物のピーク面積を求めた。

[0130] 続いて、式(S1)で表される化合物及び式(S3)で表される化合物の含有量は式(A2-2)と(A2-2')とを用いてそれぞれ算出した。なお、式(A2-2)のaは、上記式(A2-1)により求めたaを意味し、式(A2-2')のa'は、上記式(A2-1')により求めたa'を意味する。

$$XC_m = AC_m / a \quad (A2-2)$$

XC_m : 各抽出液中の炭素数(n+1)の式(S1)で表される化合物の含有量 (ng/g)

AC_m : 各抽出液中の炭素数(n+1)の式(S1)で表される化合物のピ

ーク面積

$$X C m' = A C m' / a' \quad (A 2 - 2')$$

$X C m'$: 各抽出液中の炭素数 n の式 (S 3) で表される化合物の含有量
($n g / g$) $A C m'$: 各抽出液中の炭素数 n の式 (S 3) で表される化合物のピーク面積

なお、この測定における定量限界は $1 n g / g$ である。

[0131] 固形物中、固形物の全質量に対する式 (S 1) の含有量 ($Z C m$) は、下式 (A 2 - 3) によって求めた。

$$Z C m = X C m \times \rho 1 \times L a / W 1 \quad (A 2 - 3)$$

$Z C m$: 固形物中に含まれる炭素数 ($n + 1$) の式 (S 1) で表される化合物の含有量 $\rho 1$: 抽出溶媒 (各例ではメタノール) の密度

$L a$: 抽出溶媒の体積 (各例では $5 m L$)

$W 1$: 抽出に使用したサンプル質量 (各例では固形物 $2.5 g$)

[0132] 固形物中、固形物の全質量に対する式 (S 3) の含有量 ($Z C m'$) は、下式 (A 2 - 4) によって求めた。

$$Z C m' = X C m' \times \rho 1 \times L a / W 1 \quad (A 2 - 4)$$

$Z C m'$: 固形物中に含まれる炭素数 n の式 (S 3) で表される化合物の含有量

$\rho 1$: 抽出溶媒 (各例ではメタノール) の密度

$L a$: 抽出溶媒の体積 (各例では $5 m L$)

$W 1$: 抽出に使用したサンプル質量 (各例では固形物 $2.5 g$)

例 1 ~ 例 5 のそれぞれに記載された乳化剤含有量は、それぞれ、各個体組成物の全質量に対する乳化剤 A、及び、上述の式 (S 1) ~ 式 (S 4) で表される各化合物の合計の含有量を示す。(例 1 ~ 例 3 は乳化剤 A を使用しておらず、実質的に上述の式 (S 1) ~ 式 (S 4) で表される各化合物の合計の含有量を示す。)

[0133] <金属含有量>

各例で得られた各固体組成物を白金ルツボに入れて高温電気加熱炉で灰化

した後、硫酸白煙処理した。その後希硝酸に溶解した液について、誘導結合プラズマ質量分析装置（Agilent Technologies社製、ICP-MS 7500cs）を用いて、絶対検量線法によって測定した29種類の金属元素（Fe、Na、K、Li、Be、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、Pb、Bi）の含有量を求め、それらの合計の含有量を算出した。

下記表中、金属の含有量は、上記29種類の金属元素の合計の含有量を示す。

[0134] <貯蔵弾性率G'>

測定装置としてゴム加工性解析装置「PREMIER RPA（アルファテクノロジーズ社製、ダイ形状：D0380）」を用いた。

各例で得られた固体組成物を、2本ロールにより室温（23℃）にて10分間混練し、厚み3mmのシートを作製した。シートの厚みは2本ロールのギャップを調節することで調整した。

得られたシートを、重量が約10gとなるように断裁して断裁シートを得た。断裁シートを2枚のポリエステルフィルム（ALFA Technologies PART#F0311-S、130mm×130mm×24μm）で挟み、測定用サンプルを得た。上記測定装置のダイ上にサンプルを載せた。ダイの温度は予め100℃に設定した。

次に、サンプルを100℃、周波数30cpm、振幅角0.2degの条件で2分間保持した後、振幅角を0.5degにし、周波数を10cpm、20cpm、50cpmと上げて貯蔵弾性率を測定した。このときの周波数50cpm、100℃での貯蔵弾性率を、サンプルの貯蔵弾性率G'（単位：kPa）とした。

[0135]

[表7]

表7		例1	例2	例3	例4	例5	
凝集剤		—	—	—	金属塩	酸	
要件X	固体組成物の量	g	280	280	280	280	280
	水の量	g	1400	1400	1400	1400	1400
	水のpH		6	6	6	6	6
	混合液のpH		4	5	4	4	2.5
測定結果	加硫速度 t_{90}	min	3.6	4.0	3.2	4.4	4.5
	加硫速度 t_{50}	min	1.3	1.6	1.5	1.8	1.9
	金属含有量	質量ppm	<20	<20	<20	60	<20
	乳化剤A含有量	質量ppb	0	0	0	>250	>250
	式(S1)含有量	質量ppb	6	22	8	12	9
	式(S2)含有量	質量ppb	0	0	0	0	0
	式(S3)含有量	質量ppb	0	0	0	0	0
	式(S4)含有量	質量ppb	0	0	0	0	0
	G'	kPa	501	473	384	450	390

[0136] 例1～3の評価結果から、本発明の製造方法によれば、加硫速度を低下させる乳化剤及び凝集剤を実質的に含まないことから架橋速度に優れる固体組成物を製造できることが示された。

例4及び例5は、乳化剤を含む水溶液を用いて重合し、固体組成物を得る際に凝集剤を使用した製造方法であり、得られる固体組成物が乳化剤を含み、得られる固体組成物の架橋速度が劣っていた。

[0137] なお、2023年12月28日に出願された日本特許出願2023-222139号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 水溶性の乳化剤を実質的に含まず、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含む第1含フッ素重合体、及び、水性媒体を含む、水性分散液中において、

テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）とを含む単量体を重合し、得られた第2含フッ素重合体を含む水性分散液に攪拌処理を施して、前記攪拌処理後に得られる固形物を回収して固体組成物を得る、固体組成物の製造方法であって、

前記第1含フッ素重合体における、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が、5～80モル%であり、

前記第2含フッ素重合体における、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位、及び、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位の合計に対して、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が、15～95モル%であり、

前記単量体の重合を開始する前において、前記第1含フッ素重合体の含有量が、前記水性分散液の全質量に対して0.01～4.0質量%である、固体組成物の製造方法。

[請求項2] 前記固体組成物の、100℃における貯蔵弾性率が、300kPa以上である、請求項1に記載の固体組成物の製造方法。

[請求項3] 前記固体組成物が、乳化剤を含まないか、

前記固体組成物が前記乳化剤を含む場合には、前記乳化剤の合計含有量が、前記固体組成物の全質量に対して500ppb以下である、請求項1又は2に記載の固体組成物の製造方法。

[請求項4] 前記固体組成物の金属の合計含有量が、前記固体組成物の全質量に対して、20質量ppm以下である、請求項1又は2に記載の固体組

成物の製造方法。

- [請求項5] 前記第2含フッ素重合体における、全単位に対して、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位が、35～80モル%であり、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位が、20～60モル%である、請求項1又は2に記載の固体組成物の製造方法。
- [請求項6] 前記第2含フッ素重合体が、重合性不飽和結合、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び、ニトリル基からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載の固体組成物の製造方法。
- [請求項7] 前記固体組成物を洗浄する工程を有する、請求項1又は2に記載の固体組成物の製造方法。
- [請求項8] テトラフルオロエチレンに基づく単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを含む含フッ素重合体を含む固体組成物であって、
乳化剤を実質的に含まず、
要件Xを満たす、固体組成物。
要件X：前記固体組成物と、pH6の水とを、前記固体組成物の質量に対して、前記水の質量が5倍となるように混合して得られる混合液において、前記混合してから24時間後の前記混合液の23℃でのpHが4以上である。
- [請求項9] 凝集剤を実質的に含まない、請求項8に記載の固体組成物。
- [請求項10] 請求項8又は9に記載の固体組成物を架橋させてなる、架橋ゴム物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/046265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F 214/18(2006.01)i FI: C08F214/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F6/00-246/00; 301/00; C08J3/00-3/28; 99/00		
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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025		
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.
A	JP 2016-500390 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 12 January 2016 (2016-01-12) entire text	1-10
A	JP 2014-240475 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 25 December 2014 (2014-12-25) entire text	1-10
A	WO 2016/170918 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 27 October 2016 (2016-10-27) entire text	1-10
P, A	WO 2024/128265 A1 (AGC INC.) 20 June 2024 (2024-06-20) entire text	1-10
E, A	WO 2025/018379 A1 (AGC INC.) 23 January 2025 (2025-01-23) entire text	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 March 2025		Date of mailing of the international search report 25 March 2025
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/046265

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-500390 A	12 January 2016	US 2015/0210787 A1 entire text WO 2014/099453 A1 EP 2935370 A1	
JP 2014-240475 A	25 December 2014	(Family: none)	
WO 2016/170918 A1	27 October 2016	US 2018/0037689 A1 entire text EP 3287474 A1	
WO 2024/128265 A1	20 June 2024	(Family: none)	
WO 2025/018379 A1	23 January 2025	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 214/18(2006.01)i FI: C08F214/18		
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）） C08F6/00-246/00; 301/00; C08J3/00-3/28; 99/00 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 1971-2025年 日本国実用新案登録公報 1996-2025年 日本国登録実用新案公報 1994-2025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
A	JP 2016-500390 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 12.01.2016 (2016-01-12) 全文	1-10
A	JP 2014-240475 A (ダイキン工業株式会社) 25.12.2014 (2014-12-25) 全文	1-10
A	WO 2016/170918 A1 (旭硝子株式会社) 27.10.2016 (2016-10-27) 全文	1-10
P, A	WO 2024/128265 A1 (AGC株式会社) 20.06.2024 (2024-06-20) 全文	1-10
E, A	WO 2025/018379 A1 (AGC株式会社) 23.01.2025 (2025-01-23) 全文	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 12.03.2025	国際調査報告の発送日 25.03.2025	
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） 藤井 明子 4J 5813 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/046265

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-500390	A	12.01.2016	US	2015/0210787	A1	
				全文			
				WO	2014/099453	A1	
				EP	2935370	A1	

JP	2014-240475	A	25.12.2014	(ファミリーなし)			

WO	2016/170918	A1	27.10.2016	US	2018/0037689	A1	
				全文			
				EP	3287474	A1	

WO	2024/128265	A1	20.06.2024	(ファミリーなし)			

WO	2025/018379	A1	23.01.2025	(ファミリーなし)			
