(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2月13日(13.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/033327 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 27/18 (2006.01) *C08F 216/12* (2006.01)
C08F 8/20 (2006.01) *C08F 216/14* (2006.01)
C08F 214/18 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) *C08L 29/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/027598

(22) 国際出願日： 2024年8月1日(01.08.2024)

(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 2023-129555 2023年8月8日(08.08.2023) JP
特願 2024-099098 2024年6月19日(19.06.2024) JP

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

(72) 発明者：柴崎 浩輔 (**SHIBASAKI, Kosuke**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 豊田 瑞菜 (**TOYODA, Mizuna**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 田口 大輔 (**TAGUCHI, Daisuke**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：弁理士法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2025/033327 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING POLYMER, AQUEOUS DISPERSION, PARTICLES, AND COMPOSITION

(54) 発明の名称： 含フッ素重合体の製造方法、水性分散液、粒子及び組成物

(57) **Abstract:** A composition comprising a first perfluoro polymer having a glass transition temperature of 10 ° C or less, and a second fluoro polymer different from the first perfluoro polymer and containing a structural unit based on tetrafluoroethylene and a structural unit based on perfluoro (alkyl vinyl ether). The content of the structural unit based on perfluoro (alkyl vinyl ether) with respect to the total content of all structural units of the first perfluoro polymer and the second fluoro polymer is 0.1-10.0 mol %.

(57) 要約：ガラス転移温度が１０℃以下である第１パーフルオロ重合体と、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位を含み、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体と、を含有し、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が０．１～１０．０モル％である、組成物。

明　細　書

発明の名称 ：

含フッ素重合体の製造方法、水性分散液、粒子及び組成物

技術分野

[0001]　本発明は、含フッ素重合体の製造方法、水性分散液、粒子及び組成物に関する。

背景技術

[0002]　テトラフルオロエチレン系共重合体等の含フッ素重合体は、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。

含フッ素重合体の製造方法として、含フッ素乳化剤を使用し、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２００７／０４６３７７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、水性媒体を使用するので環境負荷は小さいが、必須成分である含フッ素乳化剤が重合により得られた水性分散液に大量に残存する場合、用途によっては含フッ素乳化剤除去が必要になる。また、近年、含フッ素乳化剤の使用が制限される傾向にある。

[0005]　本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、含フッ素乳化剤を必須とせずに、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む組成物を提供することにある。

また、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、含フッ素乳化剤を必須とせずに、耐熱性に優れる含フッ素重合体を製造することが可能な含フッ素重合体の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む水性分散液を提供することにある。

さらに、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む粒子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の態様を含む。

［１］

ガラス転移温度が１０℃以下である第１パーフルオロ重合体と、

テトラフルオロエチレンに基づく構成単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位を含み、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体と、を含有し、

第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が０．１～１０．０モル％である、組成物。

［２］

第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体がいずれも官能基を含まないか、又は、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数の合計が１００個未満である、［１］に記載の組成物。

［３］

第１パーフルオロ重合体が、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位と、を含む、［１］又は［２］に記載の組成物。

［４］

第１パーフルオロ重合体における、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の合計に対して、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位が２０～７０モル％である、［３］に記載の組成物。

［５］

ガラス転移温度が１０℃以下である第１パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Ａを調製する工程と、

水性分散液Ａ中において、テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含む単量体を重合して、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体を製造する工程と、を含み、

単量体の重合を開始する前において、第１パーフルオロ重合体の含有量が、水性分散液Ａの全質量に対して０．０１～４．０質量％であり、

単量体の重合を開始する前において、水性分散液Ａが含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が、水性分散液Ａの全質量に対して、１００質量ｐｐｍ以下である、含フッ素重合体の製造方法。

［６］

単量体の使用量が、水性媒体の使用量１００質量部に対して、１～５０質量部である、［５］に記載の含フッ素重合体の製造方法。

［７］

水性分散液Ａを調製する工程が、第１パーフルオロ重合体の粒子、及び、水性媒体を含む水性分散液Ａを調整する工程であり、

第２フルオロ重合体を製造する工程が、単量体を重合して、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体を製造し、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を含む粒子を製造する工程であり、

第１パーフルオロ重合体の粒子の平均粒子径に対する、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径の比が、２以上である、［５］又は［６］に記載の含フッ素重合体の製造方法。

［８］

水性分散液Ａの粘度が、２．０ｍＰａ・ｓ以下である、［５］～［７］のいずれか１つに記載の含フッ素重合体の製造方法。

［９］

水性分散液Ａのチキソ比が、０．９～１．２である、［５］～［８］のい

ずれか１つに記載の含フッ素重合体の製造方法。

［１０］

重合開始剤の存在下で単量体を重合する、［５］～［９］のいずれか１つに記載の含フッ素重合体の製造方法。

［１１］

第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体に対してフッ素化処理を行う工程をさらに含む、［５］～［１０］のいずれか１つに記載の含フッ素重合体の製造方法。

［１２］

水性媒体と、溶融成形可能な粒子と、を含む水性分散液であって、

粒子の平均粒子径が、１μｍ以下であり、

粒子が１種以上の含フッ素重合体を含み、

含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンに基づく単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位を含み、

パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が、含フッ素重合体の全構成単位に対して、０．１～１０．０モル％であり、

粒子の含有量が水性分散液の全質量に対して１～５０質量％であり、

含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して１００質量ｐｐｍ以下である、水性分散液。

［１３］

粘度が、０．８～２．０ｍＰａ・ｓである、［１２］に記載の水性分散液。

［１４］

溶融成形可能な粒子であって、

粒子の平均粒子径が、１μｍ以下であり、

粒子が１種以上の含フッ素重合体を含み、

含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンに基づく構成単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位を含み、

パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が、含フッ素重合体の全構成単位に対して、０．１～１０．０モル％であり、

含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して１００質量ｐｐｍ以下であり、

含フッ素重合体に対して、式（Ｓ１）に表される化合物の含有量が１～１００００質量ｐｐｂであり、式（Ｓ２）に表される化合物の含有量が１００質量ｐｐｂ以下である、粒子。

式（Ｓ１）：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_n$－ＣＯＯＭ

式（Ｓ２）：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_m$－ＳＯ$_3$Ｍ

式（Ｓ１）及び式（Ｓ２）において、Ｍはそれぞれ独立に、水素原子、Ｎａ、Ｋ、又は、ＮＨ$_4$を表し、ｎは７～１１を表し、ｍは８～１２を表す。

発明の効果

[0007] 本発明の一実施形態によれば、含フッ素乳化剤を必須とせずに、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む組成物が提供される。

また、本発明の一実施形態によれば、含フッ素乳化剤を必須とせずに、耐熱性に優れる含フッ素重合体を製造することが可能な含フッ素重合体の製造方法が提供される。

さらに、本発明の一実施形態によれば、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む水性分散液が提供される。

さらに、本発明の一実施形態によれば、耐熱性に優れる含フッ素重合体を含む粒子が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの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、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置

き換えてもよい。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本開示において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、「工程」という語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0009] ［組成物］

本開示の組成物は、ガラス転移温度が１０℃以下である第１パーフルオロ重合体と、テトラフルオロエチレン（以下、「ＴＦＥ」ともいう。）に基づく構成単位（以下、「ＴＦＥ単位」ともいう。）及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、「ＰＡＶＥ」ともいう。）に基づく構成単位（以下、「ＰＡＶＥ単位」ともいう。）を含み、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体と、を含有し、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、ＰＡＶＥ単位の含有量が０．１～１０．０モル％である。

[0010] 本開示の組成物は、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を含み、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、ＰＡＶＥ単位の含有量が０．１～１０．０モル％であるため、耐熱性に優れる。

[0011] これに対して、特許文献１には、２種以上の含フッ素共重合体を含む組成物に着目した記載はない。

[0012] （第１パーフルオロ重合体）

第１パーフルオロ重合体は、ガラス転移温度が１０℃以下であるパーフルオロ重合体である。

本開示において、「パーフルオロ重合体」とは、重合体の構成単位中の炭

素原子に結合している水素原子の全てがフッ素原子に置換されている重合体を意味する。「フルオロ重合体」とは、重合体の構成単位中の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全てがフッ素原子に置換されている重合体を意味する。

[0013] 第１パーフルオロ重合体のガラス転移温度（以下、「Ｔｇ」ともいう。）は、１０℃以下である。

第１パーフルオロ重合体のＴｇは、後述する特定単量体を効率的に吸着する点から、５℃以下が好ましく、３℃以下がより好ましく、０℃以下が更に好ましい。

第１パーフルオロ重合体のＴｇは、成型加工後の熱安定性の点から、－５０℃以上が好ましく、－４５℃以上がより好ましく、－４０℃以上が更に好ましい。

[0014] 第１パーフルオロ重合体のＴｇは、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）法で測定される。

例えば、Ｔｇは、日立ハイテク社製のＮＥＸＴＡ　ＤＳＣ６００を用いて測定する。具体的には、アルミニウム製のサンプルパンに測定用のサンプルを５ｍｇ量り取り、窒素雰囲気下、１０℃／分の昇温速度で１００℃までサンプルを昇温する。その後、１０℃／分の速度で－６０℃まで冷却する。所定の温度に到達したら１００℃まで１０℃／分で再度昇温する。この２回目の昇温操作で確認された変曲点からＴｇを見積もる。

[0015] 第１パーフルオロ重合体のＴｇを上記範囲内にする方法としては、例えば、第１パーフルオロ重合体の製造に使用するモノマーの種類及び使用量を調整する方法が挙げられる。

[0016] 第１パーフルオロ重合体は、Ｔｇを上記範囲に調整しやすい点、及び、耐熱性がより優れる点から、ＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位とを含むことが好ましい。

[0017] ＰＡＶＥは、第１パーフルオロ重合体を製造する際の重合反応性に優れる点から、式（１）で表される単量体が好ましい。

$CF_2=CF-O-R_{f1}$ …（１）

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。

[0018] 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）（以下、「ＰＥＶＥ」ともいう。）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、「ＰＰＶＥ」ともいう。）が挙げられる。

[0019] 中でも、第２フルオロ重合体をより効率よく製造できる点から、ＰＡＶＥは、ＰＭＶＥ、又はＰＰＶＥが好ましく、ＰＭＶＥがより好ましい。

[0020] 第１パーフルオロ重合体がＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含む場合、第１パーフルオロ重合体中において、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位の合計含有量に対するＰＡＶＥ単位の含有量は、Ｔｇを上記範囲に調整しやすい点から、２０．０～７０．０モル％が好ましく、２５．０～６５．０モル％がより好ましく、３０．０～６０．０モル％が更に好ましい。

[0021] 第１パーフルオロ重合体は、ＴＦＥ及びＰＡＶＥ以外の他の単量体に基づく構成単位を含んでいてもよい。第２フルオロ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構成単位は、第１パーフルオロ重合体の全構成単位に対して、２０．０モル％以下が好ましく、１５．０モル％以下がより好ましい。第１パーフルオロ重合体は、他の単量体に基づく構成単位を実質的に含まないことが更に好ましい。

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パーフルオロ重合体の全構成単位に対して、０．０１モル％以下であることを意味

し、０．００モル％がより好ましい。

他の単量体に基づく構成単位を含む場合、他の単量体としてはヘキサフルオロプロピレンが好ましい。

[0022] （第２フルオロ重合体）

第２フルオロ重合体は、第１パーフルオロ重合体とは異なるフルオロ重合体である。

第２フルオロ重合体は、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含む。

[0023] 第１パーフルオロ重合体がＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含む場合、第２フルオロ重合体に含まれるＰＡＶＥ単位の種類は、第１パーフルオロ重合体に含まれるＰＡＶＥ単位の種類と同じであってもよく、異なっていてもよい。ＰＡＶＥ単位の種類が同じである場合、例えば、第２フルオロ重合体に含まれるＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位とのモル比は、第１パーフルオロ重合体に含まれるＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位とのモル比と異なる。また、ＰＡＶＥ単位の種類が同じである場合、例えば、第２フルオロ重合体と第１パーフルオロ重合体とは、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位以外のその他の構成単位の種類又は含有量が異なる。

[0024] 第２フルオロ重合体に含まれるＰＡＶＥ単位において、ＰＡＶＥは、上記式（１）で表される単量体が好ましい。

[0025] 中でも、耐熱性により優れる点から、ＰＡＶＥは、ＰＭＶＥ、又はＰＰＶＥが好ましく、ＰＰＶＥがより好ましい。

[0026] 第２フルオロ重合体中において、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位の合計含有量に対するＰＡＶＥ単位の含有量は、耐熱性の観点から、０．１～１０．０モル％が好ましく、０．５～７．０モル％がより好ましく、１．０～５．０モル％が更に好ましい。

[0027] 第２フルオロ重合体は、ＴＦＥ及びＰＡＶＥ以外の他の単量体に基づく構成単位を含んでいてもよいが、耐熱性の観点から、他の単量体に基づく構成単位は、第２フルオロ重合体の全構成単位に対して、１０．０モル％以下が好ましく、５．０モル％以下がより好ましい。第２フルオロ重合体は、他の単量体に基づく構成単位を実質的に含まないことが更に好ましい。

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２フルオロ重合体の全構成単位に対して、０．０１モル％以

下であることを意味し、

０．００モル％がより好ましい。

他の単量体に基づく構成単位を含む場合、他の単量体としては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン等のフルオロオレフィン（ただし、ＴＦＥおよびＰＡＶＥを除く）；無水イタコン酸、無水シトラコン酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物等の酸無水物が挙げられる。

[0028] 本開示の組成物において、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、ＰＡＶＥ単位の含有量は０．１～１０．０モル％であり、０．５～７．０モル％が好ましく、１．０～５．０モル％がより好ましい。ＰＡＶＥ単位の含有量が０．１～１０．０モル％であるため、耐熱性に優れる。

[0029] 本開示の組成物の固形分量における、第１パーフルオロ重合体の含有量は、０．０１質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましい。

本開示の組成物における、第１パーフルオロ重合体の含有量は、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

[0030] 本開示の組成物の固形分量における、第２フルオロ重合体の含有量は、９０質量％以上が好ましく、９５質量％以上がより好ましい。

本開示の組成物における、第２フルオロ重合体の含有量は、９９．９９質量％以下が好ましく、９９．９質量％以下がより好ましい。

[0031] 本開示の組成物における、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する、第１パーフルオロ重合体の含有量の割合は、重合安定性の観点から、０．２質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましい。第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する、第１パーフルオロ重合体の含有量の割合は、耐熱性の観点から１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

[0032] 耐熱性により優れる点から、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体はいずれも官能基を含まないか、又は、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数の合計は１００個未

満であることが好ましく、５０個以下がより好ましく、３０個以下が更に好ましい。

[0033] 官能基の種類の同定、及び、官能基数の測定には、赤外分光分析法を用いることができる。

[0034] 官能基数は、以下の方法で測定される。

第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を３４０℃でプレス成形することで、厚さ２００μｍのフィルムを作製する。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置により１６回スキャンし、分析して赤外吸収スペクトルを得る。

第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体に、後述のフッ素化工程におけるフッ素化処理を長時間施して、完全にフッ素化された、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を得る。完全にフッ素化された、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を、３４０℃でプレス成形し、厚さ２００μｍの完全フッ素化フィルムを作製する。完全フッ素化フィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置により１６回スキャンし、分析してベーススペクトルを得る。

得られた赤外吸収スペクトルとベーススペクトルとの差スペクトルに現れる特定の官能基の吸収ピークから、下記式（Ａ）により、主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数Ｎを算出する。

Ｎ＝Ｉ×Ｋ／ｔ　　…（Ａ）

Ｉ：吸光度

Ｋ：補正係数

ｔ：フィルムの厚さ（ｍｍ）

[0035] 表１に、－ＣＦ$_2$Ｈ等の特定官能基について、吸収周波数、モル吸光係数、及び補正係数を示す。特定官能基のモル吸光係数は、低分子モデル化合物のＦＴ－ＩＲ測定データから決定される。

[0036]

[表1]

官能基	吸収周波数 (cm^{-1})	モル吸光係数 (l/cm/mol)	補正係数	モデル化合物
-COF	1883	600	388	$C_7F_{15}COF$
-COOH free	1815	530	439	$H(CF_2)_5COOH$
-COOH bonded	1779	530	439	$H(CF_2)_5COOH$
$-COOCH_3$	1795	660	342	$C_7F_{15}COOCH_3$
$-CONH_2$	3436	506	460	$C_7H_{15}CONH_2$
$-CH_2OH$, -OH	3648	104	2236	$C_7H_{15}CH_2OH$
$-CF_2H$	3020	8.8	26485	$H(CF_2CF_2)_3CH_2OH$
$-CF=CF_2$	1795	635	366	$CF_3=CF_2$

[0037] なお、共重合体において、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｈ、－ＣＨ$_2$ＣＯＦ、－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨ、－ＣＨ$_2$ＣＯＯＣＨ$_3$、及び－ＣＨ$_2$ＣＯＮＨ$_2$の吸収周波数は、表中に示す－ＣＦ$_2$Ｈ、－ＣＯＦ、－ＣＯＯＨ（ｆｒｅｅ及びｂｏｎｄｅｄ）、－ＣＯＯＣＨ$_3$並びに－ＣＯＮＨ$_2$のそれぞれの吸収周波数から、数十カイザー（ｃｍ$^{-1}$）低くなる。

例えば、－ＣＯＦの数は、－ＣＦ$_2$ＣＯＦに起因する吸収周波数１８８３ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークから求めた官能基の数と、－ＣＨ$_2$ＣＯＦに起因する吸収周波数１８４０ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークから求めた官能基の数との合計である。

[0038] 第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体中の官能基は、各重合体の主鎖末端又は側鎖末端に存在する官能基、及び、主鎖中又は側鎖中に存在する官能基である。

官能基としては、－ＣＦ＝ＣＦ$_2$、－ＣＦ$_2$Ｈ、－ＣＯＦ、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＣＨ$_3$、－ＣＯＮＨ$_2$、及び－ＣＨ$_2$ＯＨが挙げられる。

[0039] 官能基数は、－ＣＦ＝ＣＦ$_2$、－ＣＦ$_2$Ｈ、－ＣＯＦ、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＣＨ$_3$、－ＣＯＮＨ$_2$、及び－ＣＨ$_2$ＯＨの合計数であってもよい。

[0040] 上記官能基は、例えば第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を製造する際に用いた連鎖移動剤又は重合開始剤によって導入される。また、官能基を有する単量体を重合することによって、上記官能基が重合体の側鎖末端に導入される。

[0041] 官能基を有する重合体に対してフッ素化処理を行うことによって、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数の合計を１００個未満とすることができる。すなわち、本開示の組成物は、フッ素化処理が行われた重合体を含む組成物であることが好ましい。

[0042] 本開示の組成物は、粒子であってもよく、複数の粒子を含む粉体組成物であってもよく、液状組成物であってもよい。また、本開示の組成物が液状組成物である場合、本開示の組成物は、粒子が水や有機溶媒に分散した分散液であってもよい。

本開示の組成物が粒子である場合、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を含み、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、ＰＡＶＥ単位の含有量が０．１～１０．０モル％である粒子（以下、「本粒子」とも記す。）であることが好ましい。

[0043] 本開示の組成物が粉体組成物又は液状組成物である場合、本粒子を含むことが好ましい。

本粒子の平均粒子径は、１μｍ以下が好ましく、７００ｎｍ以下がより好ましく、５００ｎｍ以下がさらに好ましい。本粒子の平均粒子径の下限値は、凝集性の観点から、３０ｎｍが好ましい。

また、本開示の組成物は、ペレットであってもよく、フィルムやチューブ等の成形品であってもよい。

[0044] 本開示の組成物が粒子又は粉体組成物である場合、本粒子の平均粒子径とは、本粒子を走査電子顕微鏡によって撮影して、得られるＳＥＭ像から異なる５個の粒子の粒子径を求めて、これを算術平均した値を意味する。

本開示の組成物が液状組成物である場合、本粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を１００％として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が５０％となる点の粒子径（Ｄ５０）である。

[0045] 本開示の組成物が分散液である場合、取り扱い易さの観点から、分散液の粘度は０．８～２．０ｍＰａ・ｓが好ましく、１．０～１．５ｍＰａ・ｓが

より好ましい。

分散液の粘度は、Ｂ型粘度計を用いて、室温下（２５℃）で回転数が３０ｒｐｍの条件下で測定される値である。測定を３回繰り返し、３回分の測定値の平均値とする。

[0046] 本開示の組成物は、含フッ素乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。含フッ素乳化剤の詳細は、後述のとおりである。

本開示の組成物は、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の含有量の合計に対して１００質量ｐｐｍ以下が好ましく、１０質量ｐｐｍ以下がより好ましく、５質量ｐｐｍ以下がさらに好ましく、１質量ｐｐｍ以下が特に好ましい。

[0047] 第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する含フッ素乳化剤の含有量は、国際公開第２０２１／０４５２２７号の［０３６４］～［０３６９］段落に記載された、液体クロマトグラフィー－質量分析法による含フッ素界面活性剤の含有量の測定方法と同様の方法で求められる。

[0048] 本開示の組成物における、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する下式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、加工性の観点から、含フッ素重合体に対して、１質量ｐｐｂ以上が好ましく、１０質量ｐｐｂ以上がより好ましい。

[0049] 本開示の組成物における、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する下式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、本開示の組成物の耐熱性等の物性低下を抑制する観点から、１００００質量ｐｐｂ以下が好ましく、１０００質量ｐｐｂ以下がより好ましく、１００質量ｐｐｂ以下がさらに好ましい。

[0050] 本開示の組成物における、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体合計含有量に対する下式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、加工性の観点から、含フッ素重合体に対して、０．１質量ｐｐｂ以上が好ましく、１

質量ｐｐｂ以上がより好ましい。

[0051] 本開示の組成物における、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する下式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、本開示の組成物の耐熱性等の物性低下を抑制する観点から、５０質量ｐｐｂ以下が好ましく、２５質量ｐｐｂ以下がより好ましい。

式（Ｓ１）：Ｈ－（CF_2）$_n$－ＣＯＯＭ

式（Ｓ２）：Ｈ－（CF_2）$_m$－SO_3M

式（Ｓ１）及び式（Ｓ２）において、Ｍはそれぞれ独立に、水素原子、Ｎａ、Ｋ、又は、NH_4を表し、ｎは７～１１を表し、ｍは８～１２を表す。

[0052] 第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、国際公開第２０１８／１８１９０４号の［０７１０］～［０７２０］段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出できる。

[0053] 第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する、式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、国際公開第２０１８／１８１９０４号の［０７２１］～［０７３２］段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出できる。

[0054] 本開示の組成物は、フッ素化処理を行って、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量を調節してもよい。フッ素化処理の方法としては、後述の方法が挙げられる。

本開示の組成物をフッ素化すれば、本開示の粒子における、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量を低下できる。

[0055] ［含フッ素重合体の製造方法］

本開示の含フッ素重合体の製造方法は、Ｔｇが１０℃以下である第１パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Ａを調製する工程と、上記水性分散液Ａ中において、ＴＦＥ及びＰＡＶＥを含む単量体（以下、「特

定単量体」ともいう）を重合して、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体を製造する工程と、を含む。特定単量体の重合を開始する前において、第１パーフルオロ重合体の含有量が、水性分散液Ａの全質量に対して０．０１～４．０質量％であり、特定単量体の重合を開始する前において、水性分散液Ａが含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が、水性分散液Ａの全質量に対して、１００質量ｐｐｍ以下である。

[0056] 本開示において、「特定単量体の重合を開始する前」とは、特定単量体の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及び重合開始剤を反応器内に共存させた時点、及び、特定単量体と重合開始剤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。

[0057] 本開示の含フッ素重合体の製造方法では、Ｔｇが１０℃以下である第１パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Ａ中において、ＴＦＥ及びＰＡＶＥを含む単量体を重合することで、含フッ素乳化剤の含有量が水性分散液Ａの全質量に対して、１００質量ｐｐｍ以下であっても、効率良く第２フルオロ重合体を製造できる。

[0058] 本開示の含フッ素重合体の製造方法は、水性分散液Ａを調製する工程と、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体を製造する工程とをこの順に有することが好ましい。

[0059] ＜水性分散液Ａ調製工程＞

本開示の含フッ素重合体の製造方法は、Ｔｇが１０℃以下である第１パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Ａを調製する工程（以下、「水性分散液Ａ調製工程」ともいう）を含む。

[0060] （第１パーフルオロ重合体）

水性分散液Ａ調製工程で調製される水性分散液Ａに含まれる、Ｔｇが１０℃以下である第１パーフルオロ重合体の詳細は上記のとおりである。

[0061] 第１パーフルオロ重合体は、粒子の形態で水性媒体中に分散していることが好ましい。

第１パーフルオロ重合体の平均粒子径は、第２フルオロ重合体をより効率よく製造できる点から、１～２００ｎｍが好ましく、１０～１５０ｎｍがより好ましく、３０～１２０ｎｍが更に好ましい。

[0062] 第１パーフルオロ重合体の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を１００％として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が５０％となる点の粒子径（Ｄ５０）である。

[0063] 第１パーフルオロ重合体は、例えば、重合開始剤の存在下に、重合溶媒中で単量体（好ましくは、ＴＦＥ及びＰＡＶＥを含む単量体の混合物）を重合することにより製造できる。これにより、重合溶媒中で粒子状に分散した第１パーフルオロ重合体の分散液が得られる。

[0064] 第１パーフルオロ重合体を得るために単量体を重合する場合の、重合を開始する前における、単量体及び重合溶媒を含む反応系のｐＨは、重合を効率的に進行させるという観点から、６．５以上が好ましく、７．０以上がより好ましい。反応系のｐＨは、第１パーフルオロ重合体の安定性を向上させる観点から、１０．５以下が好ましく、１０以下がより好ましい。

反応系のｐＨは、ｐＨ調整剤を用いて調整できる。ｐＨ調整剤としては、後述の水性分散液Ａが含んでもよいｐＨ調整剤及びアンモニアが挙げられ、アンモニアが好ましい。

[0065] このようにして得られた第１パーフルオロ重合体の分散液を、そのまま上記水性分散液Ａとして用いてもよい。第１パーフルオロ重合体の分散液に別の水性媒体を加えて、これを上記水性分散液として用いてもよい。また、溶媒置換して別の水性媒体に第１パーフルオロ重合体を分散させて、これを上記水性分散液Ａとして用いてもよい。

[0066] 第１パーフルオロ重合体の製造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く、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；ジコハク酸過酸化物等の過酸化物；アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等のアゾ化合物がより好ましく、過硫酸塩が更に好ましく、

過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

[0067] 重合溶媒としては、水、又は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。水溶性有機溶剤の具体例としては、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、トリプロピレングリコールが挙げられる。

[0068] 第１パーフルオロ重合体の製造方法は、第１パーフルオロ重合体が分散した分散液を得た後に、これを加熱する加熱工程をしていてもよい。

[0069]（水性媒体）

水性分散液Ａ調製工程で調製される水性分散液Ａに含まれる水性媒体は、第１パーフルオロ重合体の製造時に使用した重合溶媒であってもよい。

水性分散液Ａに含まれる水性媒体の具体例は、第１パーフルオロ重合体の製造に用いる重合溶媒の具体例と同様である。

第２パーフルオロ重合体の重合に用いる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、水性分散液Ａの全質量に対して、６０．０～９９．９質量％が好ましく、９６．０～９９．９質量％がより好ましく、９８．０～９９．９質量％が更に好ましい。

[0070]（他の成分）

水性分散液Ａは、第１パーフルオロ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。

水性分散液Ａが含み得る他の成分の具体例としては、連鎖移動剤、含フッ素乳化剤以外の乳化剤、ｐＨ調整剤、及びワックスが挙げられる。

[0071] 本開示において、乳化剤とは、親水性部位及び疎水性部位を有する化合物である。

[0072] 乳化剤としては、炭化水素含有界面活性剤、含フッ素乳化剤、及び、高分子乳化剤が挙げられる。

第１パーフルオロ重合体、及び、第２フルオロ重合体は、いずれも乳化剤には該当しない。

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。

[0073] 炭化水素含有界面活性剤とは、炭化水素基を含む界面活性剤である。より具体的には、炭化水素含有界面活性剤は、炭化水素基を含む限り、フッ素原子及び塩素原子等のハロゲン原子による置換が含まれていてもよい。炭化水素含有界面活性剤においては、炭化水素基の炭素原子に結合する原子又は１価の基の７５％以上が水素原子であることが好ましく、８５％以上がより好ましく、９５％以上が更に好ましい。

[0074] 炭化水素含有界面活性剤としては、炭化水素界面活性剤及びシロキサン界面活性剤が挙げられる。炭化水素界面活性剤とは、ケイ素原子を含まず、炭化水素基の炭素原子に結合する原子又は１価の基の１００％が水素原子であるので、塩素原子及びフッ素原子等のハロゲン原子を含まない界面活性剤を意味する。シロキサン界面活性剤とは、多数のシロキサン単位を含むシロキサン骨格を含む疎水性基を有する炭化水素含有界面活性剤を意味する。

[0075] 炭化水素界面活性剤としては、アニオン性炭化水素界面活性剤が挙げられる。

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

アニオン性炭化水素界面活性剤の一例としては、Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｐｒｏｄｕｃｔｓによって Ｖｅｒｓａｔｉｃ（登録商標）１０として供給されている、高度に分岐しているＣ１０三級カルボン酸が挙げられる。アニオン性炭化水素界面活性剤の他の例としては、ＢＡＳＦによってＡｖａｎｅｌ（登録商標）Ｓシリーズとして供給されている直鎖アルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

[0076] アニオン性炭化水素界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウムも挙げられる。

[0077] アニオン性炭化水素界面活性剤の別の例としては、Ａｋｚｏ Ｎｏｂｅｌ Ｓｕｒｆａｃｅ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ＬＬＣ．から入手可能なスルホサ

クシネート界面活性剤Ｌａｎｋｒｏｐｏｌ（登録商標）Ｋ８３００が挙げられる。

[0078] 炭化水素界面活性剤としては、非イオン性炭化水素界面活性剤も挙げられる。

非イオン性炭化水素界面活性剤は、荷電基を有さないが、長鎖炭化水素であることが多い疎水性部分を有する。非イオン性炭化水素界面活性剤の親水性部分としては、エチレンオキシドの重合から得られるポリエチレンオキシド鎖等の水溶性官能基が挙げられる。非イオン性炭化水素界面活性剤としては、様々な種類のポリアルキレンオキシドブロック、例えば、ポリエチレンオキシド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。

[0079] 非イオン性炭化水素界面活性剤としては、特表２０１６－５３７４９９号公報の段落［００４３］～［００５２］に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0080] シロキサン界面活性剤としては、米国特許第６，８４１，６１６号（Ｗｉｌｌｅら）及び同第７，９７７，４３８号（Ｂｒｏｔｈｅｒｓら）に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0081] 含フッ素乳化剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤が挙げられる。

アニオン性含フッ素界面活性剤としては、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界面活性剤、及び、アニオン性部分の分子量が８００以下のフッ素を含む界面活性剤が挙げられる。なお、上記「アニオン性部分」は、含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。

[0082] 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構成単位を含む重合体が挙げられる。また、親水性基となり得る基を有する化合物に基づく構成単位を含む重合体に対して加水分解等の後処理をした重合体も挙げられる。

[0083] 連鎖移動剤の具体例としては、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る。少量で分子量を制御できる観点から、連鎖移動剤は、ｔ－ブチルメチルエーテル又はメタンが好ましく、ｔ－ブチルメチルエーテルがより好ましい。

[0084] ｐＨ調整剤の具体例としては、無機塩類が挙げられる。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、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、リン酸水素二ナトリウム１２水和物等が挙げられる。

[0085] ワックスの具体例としては、Ｐａｒａｆｆｆｉｎ　Ｗａｘ－１５５、及びＰａｒａｆｆｆｉｎ　Ｗａｘ－１５０（いずれも日本精蝋社製）が挙げられる。

[0086] 水性分散液Ａが連鎖移動剤を含む場合、連鎖移動剤の含有量は、水性媒体の１００質量部に対して、０．１～５．０質量部が好ましい。また、連鎖移動剤の使用量は、後述の特定単量体の使用量１００質量部に対して、０．１～２０．０質量部が好ましく、０．１～１５．０質量部がより好ましく、０．１～１０．０質量部が更に好ましい。

水性分散液Ａが含フッ素乳化剤以外の乳化剤を含む場合、含フッ素乳化剤以外の乳化剤の含有量は、水性媒体の１００質量に対して、０．０１～５．０質量部が好ましい。

[0087] 水性分散液Ａ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、０．０１～３．０質量部が好ましい。

[0088] 水性分散液ＡのｐＨは、第２フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、１．０以上が好ましく、２．０以上がより好ましい。水性分散液ＡのｐＨは、第２フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、１１以下が好ましく、１０．５以下がより好ましい。

水性分散液Ａがワックスを含む場合、ワックスの含有量は、水性媒体の１００質量部に対して、１～１０質量部が好ましい。

[0089] 水性分散液Ａの粘度は、第２フルオロ重合体を安定して重合できる観点か

ら、２．０ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、１．９ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、１．７ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましい。水性分散液Ａの粘度は、第２フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、０．８５ｍＰａ・ｓ以上が好ましく、０．９ｍＰａ・ｓ以上がより好ましい。

[0090] 水性分散液Ａのチキソ比は、第２フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、０．９以上が好ましく、０．９５以上がより好ましい。水性分散液Ａのチキソ比は、第２フルオロ重合体を安定して重合できる観点から、１．２以下が好ましく、１．１以下がより好ましい。

水性分散液Ａの粘度は、Ｂ型粘度計を用いて、室温下（２５℃）で回転数が３０ｒｐｍの条件下で測定される値である。測定を３回繰り返し、３回分の測定値の平均値とする。

水性分散液Ａのチキソ比は、回転数が３０ｒｐｍの条件で測定される水性分散液Ａの粘度を、回転数が６０ｒｐｍの条件で測定される水性分散液Ａの粘度で除した値とする。

[0091] ＜第２フルオロ重合体製造工程＞

本開示の含フッ素重合体の製造方法は、水性分散液Ａ中において、特定単量体を重合して、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体を製造する工程（以下、「第２フルオロ重合体製造工程」ともいう）を含む。

[0092] 第２フルオロ重合体の詳細は、上記のとおりである。

[0093] 特定単量体の重合を開始する前において、第１パーフルオロ重合体の含有量は、水性分散液Ａの全質量に対して０．０１～４．０質量％であり、０．０５～３．０質量％が好ましく、０．１～２．０質量％がより好ましい。第１パーフルオロ重合体の含有量が０．０１質量％以上であると、重合安定性（生産性）に優れ、第１パーフルオロ重合体の含有量が４．０質量％以下であると、重合によって得られるポリマー（すなわち、第１パーフルオロ重合体と第２フルオロ重合体との混合物）の耐熱性に優れる。

[0094] 特定単量体の重合を開始する前において、水性分散液Ａは含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量は、水性分散液Ａの全質量に

対して、１００質量ｐｐｍ以下であり、５０質量ｐｐｍ以下が好ましく、２５質量ｐｐｍがより好ましく、５質量ｐｐｍ以下が更に好ましい。下限としては、０質量ｐｐｍが挙げられる。

本開示の含フッ素重合体の製造方法では、含フッ素乳化剤の含有量が１００質量ｐｐｍ以下であっても、効率良く第２フルオロ重合体を製造できる。

[0095] 特定単量体の重合を開始する前において、フッ化物イオンの濃度は、水性分散液Ａの全質量に対して、重合安定性の点から、１００質量ｐｐｍ以下が好ましく、５０質量ｐｐｍ以下がより好ましい。下限としては、０質量ｐｐｍが挙げられる。

フッ化物イオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第１パーフルオロ重合体の製造時にアニオン交換樹脂を用いて硫酸イオンを除去する方法が挙げられる。

ここで、フッ化物イオンは、重合開始剤（例えば、過硫酸アンモニウム）と、第１含フッ素重合体の製造に使用する単量体と、の反応によって生じて、水性分散液中に含まれる場合がある。

[0096] 特定単量体の重合を開始する前において、硫酸イオンの濃度は、水性分散液中の水性媒体の全質量に対して、第２含フッ素重合体の着色が抑制される点から、１０質量ｐｐｍ以下が好ましく、５質量ｐｐｍ以下がより好ましい。下限としては、０質量ｐｐｍが挙げられる。

[0097] 硫酸イオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第１パーフルオロ重合体の製造時にアニオン交換樹脂を用いて硫酸イオンを除去する方法が挙げられる。

[0098] ここで、硫酸イオンは、例えば、第１パーフルオロ重合体の製造時に使用する重合開始剤（特に、過硫酸アンモニウム）を由来としており、第１パーフルオロ重合体を含む水性分散液中に含まれる場合がある。硫酸イオンの含有量が１０質量ｐｐｍ以下（特に５質量ｐｐｍ以下）であることで、耐熱性の低い末端基が第２フルオロ重合体に形成されることを抑制できる結果、第２フルオロ重合体の着色が抑制されると推測される。

[0099] 特定単量体の重合を開始する前において、アンモニウムイオンの濃度は、水性分散液中の水性媒体の全質量に対して、第２フルオロ重合体の凝集が抑制される点から、２０質量ｐｐｍ以下が好ましく、１０質量ｐｐｍ以下がより好ましい。下限としては、０質量ｐｐｍが挙げられる。

[0100] アンモニウムイオンの濃度を上記値にする方法の一例としては、第１パーフルオロ重合体の製造時にカチオン交換樹脂を用いてアンモニウムイオンを除去する方法が挙げられる。

ここで、アンモニウムイオンは、例えば、第１パーフルオロ重合体の製造時に使用する開始剤（特に、過硫酸アンモニウム）を由来としており、第１パーフルオロ重合体を含む水性分散液中に含まれる場合がある。アンモニウムイオンの含有量が２０質量ｐｐｍ以下であることで、水性媒体中のイオン強度が減少する結果、第２フルオロ重合体の製造効率が向上すると推測される。

[0101]（特定単量体）

特定単量体は、ＴＦＥ及びＰＡＶＥを含む。

[0102] ＰＡＶＥは、上記式（１）で表される単量体が好ましい。

[0103] 中でも、耐熱性により優れる点から、ＰＡＶＥは、ＰＭＶＥ、又はＰＰＶＥが好ましく、ＰＰＶＥがより好ましい。

[0104] ＴＦＥ及びＰＡＶＥの合計使用量に対するＰＡＶＥの使用量は、耐熱性の観点から、０．１～１０．０モル％が好ましく、０．５～７．０モル％がより好ましく、１．０～５．０モル％が更に好ましい。

[0105] 特定単量体は、ＴＦＥ及びＰＡＶＥ以外の他の単量体を含んでいてもよい。耐熱性の観点から、他の単量体の使用量は、特定単量体の全使用量に対して、１０．０モル％以下が好ましく、５．０モル％以下がより好ましい。特定単量体は、他の単量体を実質的に含まないことが更に好ましい。

他の単量体を実質的に含まないとは、他の単量体の使用量が、特定単量体の全使用量に対して、０．０１モル％以下であることを意味し、０．００モル％であってもよい。

他の単量体としては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン等のフルオロオレフィン（ただし、ＴＦＥおよびＰＡＶＥを除く）；無水イタコン酸、無水シトラコン酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物等の酸無水物が挙げられる。

[0106] 特定単量体の使用量は、水性分散液Ａに含まれる水性媒体の使用量１００質量部に対して、１～５０質量部が好ましく、１～４０質量部がより好ましく、１～３０質量部が更に好ましい。

[0107]（重合開始剤）

第２フルオロ重合体製造工程では、重合開始剤の存在下で特定単量体を重合することが好ましい。

[0108] 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。

[0109] 油溶性ラジカル開始剤としては、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート（以下、「ＰＢＰＶ」ともいう。）、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート（以下、「ＩＰＰ」ともいう。）等の油溶性有機過酸化物が挙げられる。

[0110] 水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ジコハク酸過酸化物、ビスグルタル酸過酸化物、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド（以下、「ＴＢＨＰ」ともいう。）等の水溶性有機過酸化物が挙げられる。

[0111] 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、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、亜硫酸アニオン及び塩化物アニオンと、金属イオンの組み合わせが挙げられる。金属イオンとしては、遷移金属のイオンが好ましく、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜

鉛、セリウム及び銀のイオンが挙げられ、中でも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。

[0112] 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、油溶性ラジカル開始剤がより好ましく、油溶性有機過酸化物が更に好ましい。

重合開始剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0113] 重合開始剤の使用量は、特定単量体の使用量に対して１～１０００質量ｐｐｍが好ましく、５～７５０ｐｐｍがより好ましく、１０～５００ｐｐｍが更に好ましい。

[0114]（他の成分）

特定単量体の重合の際に、上記以外の成分（以下、「他の成分」ともいう。）を更に用いてもよい。他の成分の具体例としては、還元剤が挙げられる。

他の成分の使用量は、特定単量体の使用量に対して、１～２０００質量ｐｐｍが好ましい。

[0115]（製造方法）

第２フルオロ重合体製造工程で得られる第２フルオロ重合体は、第１パーフルオロ重合体と共重合していてもよい。

[0116] 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。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。

[0117] 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、０．５～４．０ＭＰａＧが好ましく、０．６～３．５ＭＰａＧがより好ましい。

重合時間は、バッチ処理の場合、９０～１０００分が好ましく、９０～７

００分がより好ましい。

[0118] 第１パーフルオロ重合体が粒子状である場合、特定単量体の重合時に第１パーフルオロ重合体の粒子内又は粒子近傍で特定単量体が重合すると推測されるので、本開示の含フッ素重合体の製造方法では、第１パーフルオロ重合体と第２フルオロ重合体とを含む粒子が生成すると考えられる。すなわち、第２フルオロ重合体は、第１パーフルオロ重合体と第２フルオロ重合体を含む粒子の形態で得られると推定される。この場合、第１パーフルオロ重合体と第２フルオロ重合体を含む粒子が上記水性媒体中に分散した水性分散液が得られる。

[0119] 本開示の含フッ素重合体の製造方法では、第１パーフルオロ重合体と第２フルオロ重合体を含む粒子を得ることが好ましい。

すなわち、本開示の含フッ素重合体の製造方法は、

ガラス転移温度が１０℃以下である第１パーフルオロ重合体の粒子、及び、水性媒体を含む水性分散液Ａを調製する工程と、

水性分散液Ａ中において、テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含む単量体を重合して、第１パーフルオロ重合体と、第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体とを含む粒子を製造する工程と、を含み、

単量体の重合を開始する前において、第１パーフルオロ重合体の含有量が、水性分散液Ａの全質量に対して０．０１～４．０質量％であり、

単量体の重合を開始する前において、水性分散液Ａが含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が、水性分散液Ａの全質量に対して、１００質量ｐｐｍ以下である、含フッ素重合体の製造方法であることが好ましい。

第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径は、重合安定性の観点から、１μｍ以下が好ましく、７００ｎｍ以下が好ましく、５００ｎｍ以下がより好ましい。第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径の下限値は、凝集性の観点から、３０

ｎｍが好ましい。

[0120] 本開示の含フッ素重合体の製造方法において、粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を１００％として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が５０％となる点の粒子径である。

[0121] 第１パーフルオロ重合体が粒子状であり、本開示の含フッ素重合体の製造方法で第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を含む粒子を得る場合、第１パーフルオロ重合体の粒子の平均粒子径に対する、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径の比は、２以上が好ましく、３以上がより好ましい。平均粒子径の比は、重合安定性の観点から、１０以下が好ましく、８以下がより好ましい。上記比が２以上であると、第２フルオロ重合体の物性を反映した、耐熱性に優れた粒子を得られる。

[0122] ＜フッ素化工程＞

本開示の含フッ素重合体の製造方法は、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体に対してフッ素化処理を行う工程（以下、「フッ素化工程」ともいう）をさらに含むことが好ましい。

[0123] フッ素化処理の方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により行うことができる。例えば、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体にフッ素ガスを接触させることにより、フッ素化を行うことができる。

フッ素ガスは、不活性ガスで希釈して使用してもよい。

不活性ガスとしては、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス等の希ガス、及び窒素ガスが挙げられ、窒素ガス、又はヘリウムガスが好ましく、経済的に有利である点から窒素ガスがより好ましい。フッ素ガスの割合は、フッ素ガスと不活性ガスとの合計１００体積％中、１０～６０体積％が好ましい。

[0124] フッ素化処理の温度は、例えば、１００～２５０℃である。

フッ素化処理の時間は、例えば、１～１５時間である。

[0125] フッ素化工程を行うことにより、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体に含まれる官能基がフッ素化される。フッ素化されることにより、耐熱性が向上する。

第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数の合計は１００個未満であることが好ましく、５０個以下がより好ましく、３０個以下が更に好ましい。官能基数の下限は０個である。

[0126] ［水性分散液］

本開示の水性分散液は、水性媒体と、溶融成形可能な粒子と、を含む水性分散液であって、粒子の平均粒子径が、１μｍ以下であり、粒子が１種以上の含フッ素重合体を含み、含フッ素重合体がＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含み、ＰＡＶＥ単位の含有量が、含フッ素重合体の全構成単位に対して、０．１～１０．０モル％であり、粒子の含有量が水性分散液の全質量に対して１～５０質量％であり、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して１００質量ｐｐｍ以下である。

[0127] 本開示の水性分散液は、例えば、本開示の含フッ素重合体の製造方法によって得ることができる。

上記水性分散液Ａは、本開示の含フッ素重合体の製造方法の途中で得られる水性分散液であり、本開示の水性分散液とは異なる。

[0128] ＜溶融成形可能な粒子＞

本開示の水性分散液は、溶融成形可能な粒子を含む。

[0129] 本開示において、「溶融成形可能である」とは、メルトフローレート（ＭＦＲ）が０．１～１０００ｇ／１０分であることを意味する。

粒子のＭＦＲは、０．１～１００ｇ／１０分が好ましく、１～８０ｇ／１０分がより好ましい。

本開示において、ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ３３０７に準拠して、温度３７２℃、荷重４９Ｎの条件下で測定され、直径２ｍｍ、長さ８ｍｍのオリフィスから１０分間に流れ出す質量で測定される。

[0130] 粒子の平均粒子径は、１μｍ以下であり、分散性の観点から、７００ｎｍ以下が好ましく、５００ｎｍ以下がより好ましい。粒子の平均粒子径の下限値は、凝集性の観点から、３０ｎｍが好ましい。

[0131] 本開示において、粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を１００％として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が５０％となる点の粒子径である。

[0132] 粒子の含有量は、分散安定性の観点から、本開示の水性分散液の全質量に対して１～５０質量％であり、２～４５質量％が好ましく、３～４０質量％がより好ましい。

[0133] 本開示の水性分散液に含まれる粒子は、１種以上の含フッ素重合体を含む。

含フッ素重合体は、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含む。

[0134] 粒子が２種以上の含フッ素重合体を含む場合、粒子には、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含む含フッ素重合体が含まれていればよく、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含む含フッ素重合体に該当しない含フッ素重合体が含まれていてもよい。

[0135] また、粒子が２種以上の含フッ素重合体を含む場合、粒子が溶融成形可能であれば、粒子に含まれる含フッ素重合体のうちいずれかの含フッ素重合体が溶融成形できなくてもよい。

[0136] ＰＡＶＥ単位の含有量は、含フッ素重合体の全構成単位に対して、０．１～１０．０モル％であり、０．５～７．０モル％が好ましく、１．０～５．０モル％がより好ましい。ＰＡＶＥ単位の含有量が０．１～１０．０モル％であるため、耐熱性に優れる。

[0137] 粒子が２種以上の含フッ素重合体を含む場合、「含フッ素重合体の全構成単位」とは、２種以上の含フッ素重合体における全構成単位を意味する。

[0138] ＰＡＶＥ単位において、ＰＡＶＥは、上記式（１）で表される単量体が好ましい。

[0139] 中でも、耐熱性により優れる点から、ＰＡＶＥは、ＰＭＶＥ及びＰＰＶＥ

からなる群よ

り選択される少なくとも１種が好ましく、ＰＭＶＥ及びＰＰＶＥの組み合わせがより好ましい。

[0140] 粒子は、上記第１パーフルオロ重合体及び上記第２フルオロ重合体を含むことが好ましい。第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の詳細は、上記のとおりである。

[0141] 粒子における、第１パーフルオロ重合体の含有量は、０．０１質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましい。

粒子における、第１パーフルオロ重合体の含有量は、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

[0142] 粒子における、第２フルオロ重合体の含有量は、９０質量％以上が好ましく、９５質量％以上がより好ましい。

粒子における、第２フルオロ重合体の含有量は、９９．９９質量％以下が好ましく、９９．９質量％以下がより好ましい。

[0143] 粒子における、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する、第１パーフルオロ重合体の含有量の割合は、耐熱性等の物性向上の観点から、０．０１質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましい。

粒子における、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体合計含有量に対する、第１パーフルオロ重合体の含有量の割合は、耐熱性等の物性向上の観点から１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

[0144] ＜水性媒体＞

本開示の水性分散液に含まれる水性媒体の具体例は、上述の第１パーフルオロ重合体の製造に用いる水性媒体の具体例と同様である。

[0145] 水性媒体の含有量は、本開示の水性分散液の全質量に対して、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。

[0146] ＜その他＞

本開示の水性分散液は、含フッ素乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。含フッ素乳化剤の詳細は、上記のとおりである。

本開示の水性分散液は、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が、含フッ素重合体の含有量に対して１００質量ｐｐｍ以下であり、１０質量ｐｐｍ以下が好ましく、５質量ｐｐｍ以下がより好ましく、１質量ｐｐｍ以下がさらに好ましい。

含フッ素重合体の含有量に対する含フッ素乳化剤の含有量は、国際公開第２０２１／０４５２２７号の［０３６４］～［０３６９］段落に記載された、液体クロマトグラフィー－質量分析法による含フッ素界面活性剤の含有量の測定方法と同様の方法で求められる。

[0147] 本開示の水性分散液の粘度は、加工性の観点から、０．８～２．０ｍＰａ・ｓが好ましく、１．０～１．５ｍＰａ・ｓがより好ましい。

水性分散液の粘度は、Ｂ型粘度計を用いて、室温下（２５℃）で回転数が３０ｒｐｍの条件下で測定される値である。測定を３回繰り返し、３回分の測定値の平均値とする。

[0148] 本開示の水性分散液における、含フッ素重合体に対する下式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、水性分散液中の含フッ素重合体を安定させる観点から、含フッ素重合体に対して、１質量ｐｐｂ以上が好ましく、１０質量ｐｐｂ以上がより好ましい。

本開示の水性分散液における、含フッ素重合体に対する下式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、物性低下の観点から、１００００質量ｐｐｂ以下が好ましく、１０００質量ｐｐｂ以下がより好ましく、１００質量ｐｐｂ以下がさらに好ましい。

[0149] 本開示の水性分散液における、含フッ素重合体に対する下式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、水性分散液中の含フッ素重合体を安定化させる観点から、含フッ素重合体に対して、０．１質量ｐｐｂ以上が好ましく、１質量ｐｐｂ以上がより好ましい。

本開示の水性分散液における、含フッ素重合体に対する下式（Ｓ２）で表

される化合物の含有量は、物性低下の観点から、５０質量ｐｐｂ以下が好ましく、２５質量ｐｐｂ以下がより好ましい。

式（Ｓ１）：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_n$－ＣＯＯＭ

式（Ｓ２）：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_m$－ＳＯ$_3$Ｍ

式（Ｓ１）及び式（Ｓ２）において、Ｍはそれぞれ独立に、水素原子、Ｎａ、Ｋ、又は、ＮＨ$_4$を表し、ｎは７～１１を表し、ｍは８～１２を表す。

[0150] 含フッ素重合体に対する、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、国際公開第２０１８／１８１９０４号の［０７１０］～［０７２０］段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出できる。

[0151] 含フッ素重合体に対する、式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、国際公開第２０１８／１８１９０４号の［０７２１］～［０７３２］段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液を用いた方法によって算出できる。

[0152] 式（Ｓ１）で表される化合物及び式（Ｓ２）で表される化合物は、重合開始剤、連鎖移動剤及び含フッ素乳化剤の存在下で、上述の特定単量体（特に、ＴＦＥ）を重合する際に生じ得る成分である。したがって、本開示の含フッ素重合体の製造方法において、含フッ素乳化剤を使用しない場合には、式（Ｓ１）で表される化合物及び式（Ｓ２）で表される化合物の発生量を抑制できるので、これらの化合物の含有量を上記の範囲内にすることが容易である。

[0153] ＜用途＞

本開示の水性分散液は、上述したように、含フッ素乳化剤を必須としないため、溶媒置換により例えばＮ－メチルピロリドン、アセトン等の有機溶媒の分散液とすることも容易である。

例えば、本開示の水性分散液を有機溶媒と混合し、蒸発又は無水硫酸ナトリウム等を用いて脱水することにより、有機溶媒の分散液とすることができる。

[0154] 本開示の水性分散液は、含フッ素乳化剤を含まなくても含フッ素重合体が安定して分散する。そのため、コーティング用途、バインダー等に好適に使用できる。

[0155] また、本開示の水性分散液から粒子を凝集させることにより、粉末を得ることができる。

[0156] 凝集方法としては、凍結凝集、酸凝集、塩基凝集及び凝析剤を用いた凝集が挙げられるがこれに限られない。

凍結凝集の場合、凝集温度は－２０～０℃が好ましい。凝集時間は１時間以上が好ましく、２時間以上がより好ましい。

酸凝集の場合、酸を含む溶液を本開示の水性分散液に添加する方法が好ましい。添加する酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、シュウ酸、フッ化水素酸等が挙げられ、塩酸が好ましい。酸を含む溶液中の酸の濃度は０．１～５０質量％が好ましく、１～３０質量％がより好ましく、１～１０質量％が更に好ましい。

塩基凝集としては、塩基を含む溶液を本開示の水性分散液に添加する方法が好ましい。添加する塩基としては、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、水酸化ナトリウムが好ましい。塩基を含む溶液中の塩基の濃度は０．１～５０質量％が好ましく、１～３０質量％がより好ましく、１～１０質量％が更に好ましい。

凝析剤による凝集としては、公知の凝析剤が使用できる。公知の凝析剤としては、アルミニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。具体的には、硫酸アルミニウム、一般式M’ＡＩ（SO_4）$_2$・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、ミョウバンが好ましく、Mがカリウムであるカリミョウバンがより好ましい。

凝集方法としては、凝集が特に進みやすいことから塩基凝集が好ましい。

[0157] ［粒子］

本開示の粒子は、溶融成形可能な粒子であって、

粒子の平均粒子径が、１μｍ以下であり、

粒子が１種以上の含フッ素重合体を含み、

含フッ素重合体がＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含み、

ＰＡＶＥ単位の含有量が、含フッ素重合体の全構成単位に対して、０．１～１０．０モル％であり、

含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して１００質量ｐｐｍ以下であり、

含フッ素重合体に対して、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量が１～１００００質量ｐｐｂであり、式（Ｓ２）で表される化合物の含有量が１００質量ｐｐｂ以下である。

式（Ｓ１）：Ｈ－（CF_2）$_n$－ＣＯＯＭ

式（Ｓ２）：Ｈ－（CF_2）$_m$－SO_3M

式（Ｓ１）及び式（Ｓ２）において、Ｍはそれぞれ独立に、水素原子、Ｎａ、Ｋ、又は、NH_4を表し、ｎは７～１１を表し、ｍは８～１２を表す。

本開示の粒子は、例えば、本開示の含フッ素重合体の製造方法によって得ることができる。また、本開示の粒子は、本開示の水性分散液から粒子を凝集させることにより得てもよい。

[0158] ＜溶融成形可能な粒子＞

本開示の粒子における、溶融成型可能な粒子の定義は、好適な態様及びその範囲も含めて、本開示の水性分散液におけるそれと同様である。

ただし、本開示の粒子において、粒子の平均粒子径は、粒子を走査電子顕微鏡によって撮影して、得られるＳＥＭ像から異なる５個の粒子の粒子径を求めて、これを算術平均した値を意味する。

[0159] ＜その他＞

本開示の粒子は、含フッ素乳化剤を実質的に含まないことが好ましい。含フッ素乳化剤の詳細は、上記のとおりである。

本開示の粒子は、含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が含フッ素重合体の含有量に対して１００質量ｐｐｍ以下であり、１

０質量ｐｐｍ以下が好ましく、５質量ｐｐｍ以下がより好ましく、１質量ｐｐｍ以下がさらに好ましい。

含フッ素重合体の含有量に対する含フッ素乳化剤の含有量は、国際公開第２０２１／０４５２２７号の［０３６４］～［０３６９］段落に記載された、液体クロマトグラフィー－質量分析法による含フッ素界面活性剤の含有量の測定方法と同様の方法で求められる。

[0160] 本開示の粒子は、含フッ素重合体に対して、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量が１～１００００質量ｐｐｂであり、式（Ｓ２）で表される化合物の含有量が１００質量ｐｐｂ以下である。

式（Ｓ１）で表される化合物及び式（Ｓ２）で表される化合物は、重合開始剤、連鎖移動剤及び乳化剤の存在下で、上述の特定単量体（特に、ＴＦＥ）を重合する際に生じ得る成分である。したがって、本開示の含フッ素重合体の製造方法において、乳化剤を使用しない場合には、式（Ｓ１）で表される化合物及び式（Ｓ２）で表される化合物の発生量を抑制できるので、これらの化合物の含有量を上記の範囲内にすることが容易である。

[0161] 本開示の粒子における、含フッ素重合体に対する式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、加工性の観点から、含フッ素重合体に対して、１０質量ｐｐｂ以上が好ましい。

本開示の粒子における、含フッ素重合体に対する式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、耐熱性等の物性低下を抑制する観点から、１０００質量ｐｐｂ以下が好ましく、１００質量ｐｐｂ以下がより好ましい。

[0162] 本開示の粒子における、含フッ素重合体に対する式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、加工性の観点から、含フッ素重合体に対して、０．１質量ｐｐｂ以上が好ましく、１質量ｐｐｂ以上がより好ましい。

本開示の粒子における、含フッ素重合体に対する式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、耐熱性等の物性低下を抑制する観点から、５０質量ｐｐｂ以下が好ましく、２５質量ｐｐｂ以下がより好ましい。

[0163] 含フッ素重合体に対する、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、国際

公開第２０１８／１８１９０４号の［０７１０］～［０７２０］段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、粉末を用いた方法によって算出できる。

[0164] 含フッ素重合体に対する、式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、国際公開第２０１８／１８１９０４号の［０７２１］～［０７３２］段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、粉末を用いた方法によって算出できる。

[0165] 本開示の粒子は、さらにフッ素化処理を行って、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量を調節してもよい。フッ素化処理の方法としては、上述の方法が挙げられる。

本開示の粒子をフッ素化すれば、本開示の粒子における、式（Ｓ１）で表される化合物の含有量を低下できる。

[0166] また、本開示の粒子の含フッ素重合体の主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数の合計は１００個未満であることが好ましく、５０個以下がより好ましく、３０個以下が更に好ましい。官能基数の下限は０個である。

官能基としては、上述のものが挙げられ、官能基数の測定方法も上述の通りである。

[0167] ＜用途＞

本開示の粒子は、乳化剤を実質的に含まないため、例えばＮ－メチルピロリドン、アセトン等の有機溶媒の分散液とすることも容易である。

本開示の粒子は、粉体組成物として用いてもよい。

実施例

[0168] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例１及び例４は実施例であり、例２及び例３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。

[0169] ［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。

[0170] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

Ｔｇは、日立ハイテク社製のＮＥＸＴＡ　ＤＳＣ６００を用いて測定した。具体的には、アルミニウム製のサンプルパンに測定用のサンプルを５ｍｇ量り取り、窒素雰囲気下、１０℃／分の昇温速度で１００℃までサンプルを昇温した。その後、１０℃／分の速度で－６０℃まで冷却した。所定の温度に到達したら１００℃まで１０℃／分で再度昇温した。この２回目の昇温操作で確認された変曲点からＴｇを見積もった。

[0171] ＜液中の粒子の平均粒子径＞

原料液を室温（２５℃）で５分間脱気し、窒素を０．２ＭＰａＧまで加圧した後、パージし、大気圧として、測定用のサンプルを得た。得られたサンプルの粒径をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（大塚電子株式会社、ＥＬＳＺ）を用いて積算回数１００回に設定し、測定を開始した。１～３００ｎｍの範囲で測定された粒子径からＤ５０を算出し、これを原料液中の粒子の平均粒子径とした。

なお、原料液に対応する水性分散液中の粒子の平均粒子径を原料液と同様の方法で測定すると、原料液中の粒子の平均粒子径と同一であった。ここで、原料液に対応する水性分散液とは、後述の例１の場合、原料液Ｔ２に対応する水性分散液Ａ１を意味する。後述の例４の場合、原料液Ｔ２に対応する水性分散液Ａ２を意味する。

また、原料液に対応する水性分散液を用いて得られる各例の水性分散液中の粒子の平均粒子径（Ｄ５０）については、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（大塚電子株式会社、ＥＬＳＺ）を用いて測定した。ただし、測定対象とする粒子径の範囲については、原料液中の粒子の平均粒子径の測定方法とは異なり、限定しなかった。ここで、原料液に対応する水性分散液を用いて得られる各例の水性分散液とは、後述の例１の場合、水性分散液Ａ１を用いて得られる水性分散液１を、例４の場合、水性分散液Ａ２を用いて得られる水性分散液４を意味する。

[0172] ＜乾燥後の粒子の平均粒子径＞

各例において得られた第２含フッ素重合体を含む水性分散液を凝集し、濾

別した後に乾燥して得られた粒子を、走査電子顕微鏡（例えば、日本電子社製、ＪＳＭ－ＩＴ７００ＨＲ　ＩｎＴｏｕｃｈＳｃｏｐｅ）によって撮影した。得られたＳＥＭ像から測定される異なる５個の粒子の粒子径を求めて、これを算術平均した。

[0173] ＜重合体における各構成単位の割合＞

重合体における各構成単位の割合は、^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析、赤外吸収スペクトル分析から求めた。

[0174] ＜含フッ素乳化剤の含有量＞

含フッ素重合体の含有量に対する、含フッ素乳化剤の含有量は、国際公開第２０２１／０４５２２７号の［０３６４］～［０３６９］段落に記載された、液体クロマトグラフィー－質量分析法による含フッ素界面活性剤の含有量の測定方法と同様の方法で求めた。

[0175] ＜式（Ｓ１）で表される化合物の含有量＞

含フッ素重合体の含有量に対する、上記式（Ｓ１）で表される化合物の含有量は、国際公開第２０１８／１８１９０４号の［０７１０］～［０７２０］段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液又は粉体組成物を用いた方法によって算出した。なお、装置はＡｇｉｌｅｎｔ　１２６０シリーズＨＰＬＣ／６４６０Ｓを使用し、カラムはＩｍｔａｋｔ製ｃａｄｅｎｚａ　ＣＤ－Ｃ１８を使用した。

[0176] ＜式（Ｓ２）で表される化合物の含有量＞

含フッ素重合体の含有量に対する、上記式（Ｓ２）で表される化合物の含有量は、国際公開第２０１８／１８１９０４号の［０７２１］～［０７３２］段落に記載された液体クロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法のうち、水性分散液又は粉体組成物を用いた方法によって算出した。なお、装置はＡｇｉｌｅｎｔ　１２６０シリーズＨＰＬＣ／６４６０Ｓを使用し、カラムはＩｍｔａｋｔ製ｃａｄｅｎｚａ　ＣＤ－Ｃ１８を使用した。

[0177] ［原料液Ｔ１の製造］

１．３Ｌのステンレス製耐圧反応器に超純水（７１７ｇ）、ＰＭＶＥ（５

０ｇ）、ＴＦＥ（８ｇ）を仕込み、５００ｒｐｍ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（３．６質量％、５ｍＬ）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を添加し、圧力を一定に保った。ＴＦＥを１ｇ圧入したところで反応器を冷却し、重合反応を終了した。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Ｔ１とした。

原料液Ｔ１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、ＴＦＥ単位／ＰＭＶＥ単位＝５２／４８（モル比）であり、Ｔｇは－５．９℃であった。

[0178] ［原料液Ｔ２の製造］

上記原料液Ｔ１（４９０ｇ）にＤｏｗｅｘ　Ｍｏｎｏｓｐｈｅｒｅ　６５０Ｃ（ＤｕＰｏｎｔ社製、カチオン交換樹脂、２０ｇ）を加えた。攪拌を開始してから６０分後、ろ過

することで原料液とイオン交換樹脂を濾別した。濾別した原料液に対してＰｕｒｏｌｉｔｅ　Ａ３００（Ｐｕｒｏｌｉｔｅ社製、アニオン交換樹脂、２０ｇ）を加えた。攪拌を開始してから６０分後、ろ過することで原料液とイオン交換樹脂とを濾別して、原料液Ｔ２を得た。

原料液Ｔ２は、含フッ素重合体１Ａの粒子（平均粒子径５２ｎｍ）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Ｔ２の全質量に対して０．４質量％であった。

[0179] ＜例１＞

１．０Ｌのステンレス製耐圧反応器に超純水（１２１ｇ）、原料液Ｔ２（４７５ｇ）、ｔ－ＢｕＯＭｅ（０．５ｇ）を仕込み、水性分散液Ａ１を得た。水性分散液Ａ１のｐＨは４．７、粘度は１．１ｍＰａ・ｓ、チキソ比は１．０であった。水性分散液Ａ１にＰＰＶＥ（２０ｇ）を添加し２６０ｒｐｍで攪拌しながら７０℃に昇温した。反応器の圧力が１．０ＭＰａＧになるまでＴＦＥを圧入し、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）水溶液（１．９質量％、４ｍＬ）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を添加し、圧力を一定に保った。ＴＦＥを６０ｇ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２３８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１とした。水性分散液１は、含フッ素重合体１Ａを含む粒子（平均粒子径１６５ｎｍ）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が７．０質量％、ｐＨが２．０、粘度が１．４ｍＰａ・ｓであった。得られた粒子は、ＴＦＥ単位及びＰＭＶＥ単位を含む第１パーフルオロ重合体と、ＴＦＥ単位及びＰＰＶＥ単位を含む第２フルオロ重合体と、を同一粒子内に含んでいた。原料液Ｔ２に含まれていた含フッ素重合体１Ａの粒子の平均粒子径に対する、得られた粒子の平均粒子径の比は、３．２であった。水性分散液１は、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対する含フッ素乳化剤の含有量が２５質量ｐｐｂ未満であった。

得られた粒子を凝集し、乾燥して、粒子１（平均粒子径１６０ｎｍ）を得た。粒子１について、ＮＭＲを用いて組成を算出した結果、ＴＦＥ単位／ＰＰＶＥ単位／ＰＭＶＥ単位＝９７．５／１／１．５（モル比）であった。ＭＦＲは６．５ｇ／１０分であった。

[0180] 粒子１は、ＴＦＥ単位及びＰＭＶＥ単位を含む第１パーフルオロ重合体と、ＴＦＥ単位及びＰＰＶＥ単位を含む第２フルオロ重合体と、を同一粒子内に含んでおり、第１パーフルオロ重合体の含有割合は９６．１質量％、第２フルオロ重合体の含有割合は３．９質量％であった。

[0181] 粒子１は、含フッ素乳化剤の含有量が、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対して２５質量ｐｐｂ未満であった。

[0182] 粒子１は、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対して、上記式（Ｓ１）で表される化合物の含有量が２５０質量ｐｐｂであり、上記式（Ｓ２）で表される化合物の含有量が２５質量ｐｐｂ未満であった。

[0183] ＜例２＞

１．０Ｌのステンレス製耐圧反応器に超純水（５９６ｇ）、ＰＰＶＥ（２

０ｇ）、ｔ－ＢｕＯＭｅ（０．５ｇ）を仕込み、水性分散液Ｃを得た。水性分散液Ｃを２６０ｒｐｍで攪拌しながら７０℃に昇温した。反応器の圧力が１．０ＭＰａＧになるまでＴＦＥを圧入し、ＡＰＳ水溶液（１．９質量％、４ｍＬ）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を添加し、圧力を一定に保った。ＴＦＥを７０ｇ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２７７分だった。

反応器内に残存するガスを回収した後、液を抜き出したが全て凝集しており、含フッ素重合体の粒子が水性媒体に分散した水性分散液を得ることができなかった。

[0184] ＜例３＞

１．３Ｌのステンレス製耐圧反応器に超純水（７７０ｇ）、ＰＰＶＥ（３０ｇ）、含フッ素乳化剤（$C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COOH$のアンモニウム塩、３０質量％、１６ｇ）、ｔ－ＢｕＯＭｅ（１．２ｇ）を仕込み、水性分散液Ｄを得た。水性分散液Ｄを４００ｒｐｍで攪拌しながら７０℃に昇温した。反応器の圧力が１．５ＭＰａＧになるまでＴＦＥを圧入し、ＡＰＳ水溶液（１０質量％、５ｍＬ）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を添加し、圧力を一定に保った。ＴＦＥを１２０ｇ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５４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３とした。水性分散液３は固形分濃度が１６．０質量％であった。

得られた粒子を凝集し、乾燥して、粒子３を得た。粒子３について、ＮＭＲを用いて組成を算出した結果、ＴＦＥ単位／ＰＰＶＥ単位＝９９／１（モル比）であった。ＭＦＲは２．８ｇ／１０分であった。

[0185] 粒子３は、含フッ素乳化剤の含有量が、ＴＦＥ単位及びＰＰＶＥ単位を有する含フッ素重合体の含有量に対して２０００質量ｐｐｂであった。

[0186] 粒子３は、ＴＦＥ単位及びＰＰＶＥ単位を有する含フッ素重合体の含有量に対して、上記式（Ｓ１）で表される化合物の含有量が１２００質量ｐｐｂ

であり、上記式（Ｓ２）で表される化合物の含有量が２５質量ｐｐｂ未満であった。

[0187] ＜例４＞

１．０Ｌのステンレス製耐圧反応器に超純水（１２１ｇ）、原料液Ｔ２（４７５ｇ）、ｔ－ＢｕＯＭｅ（０．５ｇ）を仕込み、水性分散液Ａ２を得た。水性分散液Ａ２のｐＨは４．０、粘度は１．１ｍＰａ・ｓ、チキソ比は１．０であった。水性分散液Ａ２にＰＰＶＥ（２０ｇ）、ＰＭＶＥ（１０ｇ）、ＴＦＥ（２７ｇ）を添加し２６０ｒｐｍで攪拌しながら７０℃に昇温した。過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）水溶液（１．９質量％、４ｍＬ）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を添加し、圧力を一定に保った。ＴＦＥを１２０ｇ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。

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２Ａを含む粒子（平均粒子径２２０ｎｍ）が水性媒体中に分散した分散液であり、固形分濃度が１８質量％、粘度が１．４ｍＰａ・ｓであった。得られた粒子は、ＴＦＥ単位及びＰＭＶＥ単位を含む第１パーフルオロ重合体と、ＴＦＥ単位及びＰＰＶＥ単位を含む第２フルオロ重合体と、を同一粒子内に含んでいた。原料液Ｔ２に含まれていた含フッ素重合体１Ａの粒子の平均粒子径に対する、得られた粒子の平均粒子径の比は、４．２であった。水性分散液４は、第１パーフルオロ重合体と第２フルオロ重合体の含有量の合計に対する含フッ素乳化剤の含有量が２５質量ｐｐｂ未満であった。

得られた粒子を凝集し、乾燥して、粒子４（平均粒子径２１０ｎｍ）を得た。粒子４について、ＮＭＲを用いて組成を算出した結果、ＴＦＥ単位／ＰＰＶＥ単位／ＰＭＶＥ単位＝９７／１／２．０（モル比）であった。ＭＦＲは１２．３ｇ／１０分であった。

[0188] 粒子４は、ＴＦＥ単位及びＰＭＶＥ単位を含む第１パーフルオロ重合体と、ＴＦＥ単位、ＰＰＶＥ単位及びＰＭＶＥ単位を含む第２フルオロ重合体と

、を同一粒子内に含んでおり、第１パーフルオロ重合体の含有割合は９８．６質量％、第２フルオロ重合体の含有割合は１．４質量％であった。

[0189] 粒子４は、含フッ素乳化剤の含有量が、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対して２５質量ｐｐｂ未満であった。

[0190] 粒子４は、第１パーフルオロ重合体及び第２フルオロ重合体の合計含有量に対して、上記式（Ｓ１）で表される化合物の含有量が９８質量ｐｐｂであり、上記式（Ｓ２）で表される化合物の含有量が２５質量ｐｐｂ未満であった。

[0191] ［評価］

（フッ素化処理）

粒子１、粒子３及び粒子４を真空振動反応装置に入れ、２１０℃に昇温した。真空引き後、窒素ガスで２０体積％に希釈したフッ素ガスを導入した。２時間後、反応器内を窒素ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了した。フッ素化した粒子を分析し、末端官能基数を算出した。

[0192] （主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数）

フッ素化した、粒子１、粒子３及び粒子４を、それぞれ３４０℃でプレス成形することで厚さ２００μｍのフィルムを作製した。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置により１６回スキャンし、分析して赤外吸収スペクトルを得た。フッ素化した、粒子１、粒子３及び粒子４を、真空振動反応装置に入れ、２１０℃に昇温した。真空引き後、窒素ガスで２０体積％に希釈したフッ素ガスを導入した。１０時間後、反応器内を窒素ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了し、完全にフッ素化した、粒子１、粒子３及び粒子４を得た。完全にフッ素化した、粒子１、粒子３及び粒子４を、それぞれ３４０℃でプレス成形することで、厚さ２００μｍの完全フッ素化フィルムを作製した。完全フッ素化フィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置により１６回スキャンし、分析してベーススペクトルを得た。

得られた赤外吸収スペクトルとベーススペクトルとの差スペクトルに現れる特定の官能基の吸収ピークから、下記式（Ａ）により、フッ素化した、粒

子１、粒子３及び粒子４の、主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数Ｎを算出した。

Ｎ＝Ｉ×Ｋ／ｔ　　…（Ａ）

Ｉ：吸光度

Ｋ：補正係数

ｔ：フィルムの厚さ（ｍｍ）

[0193] 表２に、－ＣＦ$_2$Ｈ等の特定官能基について、吸収周波数、モル吸光係数および補正係数を示す。特定官能基のモル吸光係数は、低分子モデル化合物のＦＴ－ＩＲ測定データから決定される。

[0194] [表2]

官能基	吸収周波数 (cm^{-1})	モル吸光係数 (l/cm/mol)	補正係数	モデル化合物
-COF	1883	600	388	$C_7F_{15}COF$
-COOH free	1815	530	439	$H(CF_2)_6COOH$
-COOH bonded	1779	530	439	$H(CF_2)_6COOH$
$-COOCH_3$	1795	680	342	$C_7F_{15}COOCH_3$
$-CONH_2$	3436	506	460	$C_7H_{15}CONH_2$
$-CH_2OH$, -OH	3648	104	2236	$C_7H_{15}CH_2OH$
$-CF_2H$	3020	8.8	26485	$H(CF_2CF_2)_3CH_2OH$
$-CF=CF_2$	1795	635	366	$CF_2=CF_2$

[0195] なお、共重合体において、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｈ、－ＣＨ$_2$ＣＯＦ、－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨ、－ＣＨ$_2$ＣＯＯＣＨ$_3$および－ＣＨ$_2$ＣＯＮＨ$_2$の吸収周波数は、表中に示す－ＣＦ$_2$Ｈ、－ＣＯＦ、－ＣＯＯＨ（ｆｒｅｅおよびｂｏｎｄｅｄ）、－ＣＯＯＣＨ$_3$並びに－ＣＯＮＨ$_2$のそれぞれの吸収周波数から、数十カイザー（ｃｍ$^{-1}$）低くなる。

例えば、－ＣＯＦの数は、－ＣＦ$_2$ＣＯＦに起因する吸収周波数１８８３ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークから求めた官能基の数と、－ＣＨ$_2$ＣＯＦに起因する吸収周波数１８４０ｃｍ$^{-1}$の吸収ピークから求めた官能基の数との合計である。

[0196] フッ素化した、粒子１及び粒子４はいずれも、第１パーフルオロ重合体及

び第２フルオロ重合体の主鎖炭素数１０^{6}個あたりの官能基数が１０個未満であった。

フッ素化した、粒子３は、ＴＦＥ単位及びＰＰＶＥ単位を有する含フッ素重合体の主鎖炭素数１０^{6}個あたりの官能基数が１０個未満であった。

[0197]（耐熱性）

フッ素化した、粒子１、粒子３及び粒子４を２ｇ測り取り、３４０℃で２時間加熱した。加熱後のサンプルの発泡度合いを目視で観察した。

フッ素化した、粒子１、粒子３及び粒子４はいずれも、加熱によって発泡せず、耐熱性に優れることが分かった。

[0198] 以上より、例１及び例４では、含フッ素乳化剤を使用せずに、例３と同等の耐熱性に優れる含フッ素共重合体が得られることが分かった。

例２では、含フッ素乳化剤を使用せずに、含フッ素重合体を得ることができなかった。

[0199] 本開示の組成物は、含フッ素乳化剤を使用せずに得られるものであり、含フッ素乳化剤の使用が制限される場合において、非常に有用である。

[0200] なお、２０２３年８月８日に出願された日本国特許出願２０２３－１２９５５５号、及び、２０２４年６月１９日に出願された日本国特許出願２０２４－０９９０９８号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] ガラス転移温度が１０℃以下である第１パーフルオロ重合体と、

テトラフルオロエチレンに基づく構成単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位を含み、前記第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体と、を含有し、

前記第１パーフルオロ重合体及び前記第２フルオロ重合体の全構成単位の合計含有量に対する、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が０．１～１０．０モル％である、組成物。

[請求項2] 前記第１パーフルオロ重合体及び前記第２フルオロ重合体がいずれも官能基を含まないか、又は、前記第１パーフルオロ重合体及び前記第２フルオロ重合体の主鎖炭素数10^6個あたりの官能基数の合計が１００個未満である、請求項１に記載の組成物。

[請求項3] 前記第１パーフルオロ重合体が、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位と、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位と、を含む、請求項１又は２に記載の組成物。

[請求項4] 前記第１パーフルオロ重合体における、前記テトラフルオロエチレンに基づく構成単位と前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成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）に基づく構成単位が２０～７０モル％である、請求項３に記載の組成物。

[請求項5] ガラス転移温度が１０℃以下である第１パーフルオロ重合体、及び、水性媒体を含む水性分散液Ａを調製する工程と、

前記水性分散液Ａ中において、テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含む単量体を重合して、前記第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体を製造する工程と、を含み、

前記単量体の重合を開始する前において、前記第１パーフルオロ重

合体の含有量が、前記水性分散液Ａの全質量に対して０．０１～４．０質量％であり、

前記単量体の重合を開始する前において、前記水性分散液Ａが含フッ素乳化剤を含まないか、又は、前記含フッ素乳化剤の含有量が、前記水性分散液Ａの全質量に対して、１００質量ｐｐｍ以下である、含フッ素重合体の製造方法。

[請求項6] 前記単量体の使用量が、前記水性媒体の使用量１００質量部に対して、１～５０質量部である、請求項５に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項7] 前記水性分散液Ａを調製する工程が、前記第１パーフルオロ重合体の粒子、及び、水性媒体を含む水性分散液Ａを調整する工程であり、

前記第２フルオロ重合体を製造する工程が、前記単量体を重合して、前記第１パーフルオロ重合体とは異なる第２フルオロ重合体を製造し、前記第１パーフルオロ重合体及び前記第２フルオロ重合体を含む粒子を製造する工程であり、

前記第１パーフルオロ重合体の粒子の平均粒子径に対する、前記第１パーフルオロ重合体及び前記第２フルオロ重合体を含む粒子の平均粒子径の比が、２以上である、請求項５又は６に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項8] 前記水性分散液Ａの粘度が、２．０ｍＰａ・ｓ以下である、請求項５又は６に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項9] 前記水性分散液Ａのチキソ比が、０．９～１．２である、請求項５又は６に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項10] 重合開始剤の存在下で前記単量体を重合する、請求項５又は６に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項11] 前記第１パーフルオロ重合体及び前記第２フルオロ重合体に対してフッ素化処理を行う工程をさらに含む、請求項５又は６に記載の含フッ素重合体の製造方法。

[請求項12] 水性媒体と、溶融成形可能な粒子と、を含む水性分散液であって、

前記粒子の平均粒子径が、１μｍ以下であり、

前記粒子が１種以上の含フッ素重合体を含み、

前記含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンに基づく単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位を含み、

前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が、前記含フッ素重合体の全構成単位に対して、０．１～１０．０モル％であり、

前記粒子の含有量が前記水性分散液の全質量に対して１～５０質量％であり、

含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が前記含フッ素重合体の含有量に対して１００質量ｐｐｍ以下である、水性分散液。

[請求項13] 粘度が、０．８～２．０ｍＰａ・ｓである、請求項１２に記載の水性分散液。

[請求項14] 溶融成形可能な粒子であって、

前記粒子の平均粒子径が、１μｍ以下であり、

前記粒子が１種以上の含フッ素重合体を含み、

前記含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンに基づく構成単位及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位を含み、

前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく構成単位の含有量が、前記含フッ素重合体の全構成単位に対して、０．１～１０．０モル％であり、

含フッ素乳化剤を含まないか、又は、含フッ素乳化剤の含有量が前記含フッ素重合体の含有量に対して１００質量ｐｐｍ以下であり、

前記含フッ素重合体に対して、式（Ｓ１）に表される化合物の含有量が１～１００００質量ｐｐｂであり、式（Ｓ２）に表される化合物

の含有量が１００質量ｐｐｂ以下である、粒子。

式（Ｓ１）：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_n$－ＣＯＯＭ

式（Ｓ２）：Ｈ－（ＣＦ$_2$）$_m$－ＳＯ$_3$Ｍ

式（Ｓ１）及び式（Ｓ２）において、Ｍはそれぞれ独立に、水素原子、Ｎａ、Ｋ、又は、ＮＨ$_4$を表し、ｎは７～１１を表し、ｍは８～１２を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/027598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 27/18(2006.01)i; ***C08F 8/20***(2006.01)i; ***C08F 214/18***(2006.01)i; ***C08F 214/26***(2006.01)i; ***C08F 216/12***(2006.01)i; ***C08F 216/14***(2006.01)i; ***C08L 27/12***(2006.01)i; ***C08L 29/10***(2006.01)i
FI: C08L27/18; C08L29/10; C08L27/12; C08F8/20; C08F216/14; C08F214/18; C08F214/26; C08F216/12

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)

C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08F6/00-246/00; 301/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2010/113951 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 07 October 2010 (2010-10-07) entire text	1-14
A	WO 2007/119834 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 25 October 2007 (2007-10-25) entire text	1-14
A	JP 2003-171519 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 20 June 2003 (2003-06-20) entire text	1-14
A	JP 2001-151825 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 June 2001 (2001-06-05) entire text	1-14
A	JP 2004-501991 A (DYNEON LCC) 22 January 2004 (2004-01-22) entire text	1-14

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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	Date of mailing of the international search report
24 September 2024	**08 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/027598

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93/16126 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 19 August 1993 (1993-08-19) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/027598

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2010/113951 A1	07 October 2010	US 2012/0029152 A1 entire text CN 102365326 A	
WO 2007/119834 A1	25 October 2007	US 2009/0054593 A1 entire text EP 2009054 A1 KR 10-2009-0008236 A CN 101426851 A RU 2008145588 A TW 200806732 A	
JP 2003-171519 A	20 June 2003	(Family: none)	
JP 2001-151825 A	05 June 2001	US 6774196 B1 entire text WO 2001/040331 A1	
JP 2004-501991 A	22 January 2004	US 6489420 B1 entire text US 2003/0026995 A1 WO 2002/000741 A1 EP 1299435 A1 CN 1454222 A KR 10-0698856 B1	
WO 93/16126 A1	19 August 1993	JP 3177983 B2 US 5763082 A entire text US 5709944 A EP 583481 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/027598

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 27/18(2006.01)i; C08F 8/20(2006.01)i; C08F 214/18(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08F 216/12(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; C08L 29/10(2006.01)i
FI: C08L27/18; C08L29/10; C08L27/12; C08F8/20; C08F216/14; C08F214/18; C08F214/26; C08F216/12

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））

C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08F6/00-246/00; 301/00

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	WO 2010/113951 A1 (ダイキン工業株式会社) 07.10.2010 (2010-10-07) 全文	1-14
A	WO 2007/119834 A1 (旭硝子株式会社) 25.10.2007 (2007-10-25) 全文	1-14
A	JP 2003-171519 A (ダイキン工業株式会社) 20.06.2003 (2003-06-20) 全文	1-14
A	JP 2001-151825 A (ダイキン工業株式会社) 05.06.2001 (2001-06-05) 全文	1-14
A	JP 2004-501991 A (ダイネオン　リミティド　ライアビリティー　カンパニー) 22.01.2004 (2004-01-22) 全文	1-14
A	WO 93/16126 A1 (ダイキン工業株式会社) 19.08.1993 (1993-08-19) 全文	1-14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"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	国際調査報告の発送日
24.09.2024	08.10.2024

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 4W 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/JP2024/027598

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2010/113951 A1	07.10.2010	US 2012/0029152 A1 全文 CN 102365326 A	
WO 2007/119834 A1	25.10.2007	US 2009/0054593 A1 全文 EP 2009054 A1 KR 10-2009-0008236 A CN 101426851 A RU 2008145588 A TW 200806732 A	
JP 2003-171519 A	20.06.2003	（ファミリーなし）	
JP 2001-151825 A	05.06.2001	US 6774196 B1 全文 WO 2001/040331 A1	
JP 2004-501991 A	22.01.2004	US 6489420 B1 全文 US 2003/0026995 A1 WO 2002/000741 A1 EP 1299435 A1 CN 1454222 A KR 10-0698856 B1	
WO 93/16126 A1	19.08.1993	JP 3177983 B2 US 5763082 A 全文 US 5709944 A EP 583481 A1	