(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
2024年8月22日(22.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/172081 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 6/16 (2006.01) *C08F 14/18* (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/005066

(22) 国際出願日： 2024年2月14日(14.02.2024)

(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 2023-022932 2023年2月16日(16.02.2023) JP

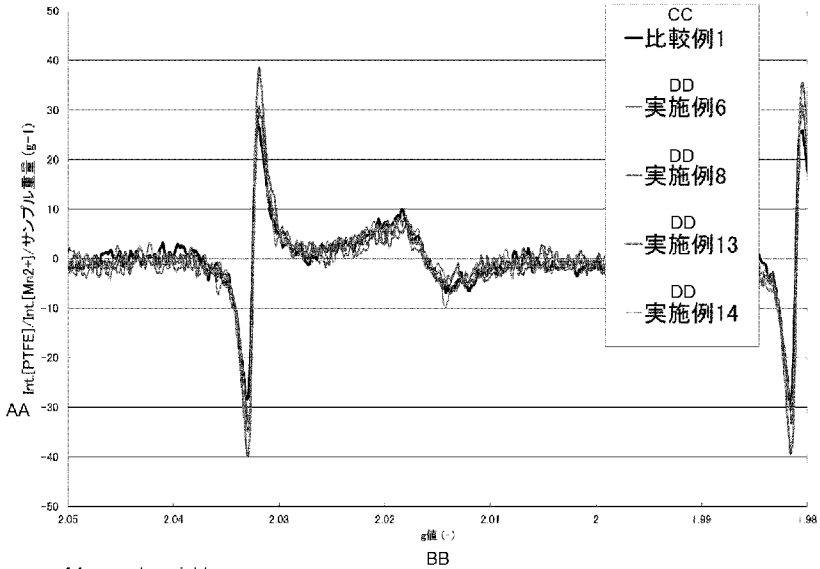
(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (**DAIKIN INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 東 千誠(**HIGASHI, Chisato**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 辻 雅之(**TSUJI, Masayuki**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 久保内 雅生(**KUBOUCHI, Masaki**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 堀田 英樹(**HORITA, Hideki**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 増田 英二(**MASUDA, Eiji**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 平良 隆博(**TAIRA,**

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER AQUEOUS DISPERSION, AND FLUOROPOLYMER AQUEOUS DISPERSION

(54) 発明の名称： フルオロポリマー水性分散液の製造方法およびフルオロポリマー水性分散液

図１



AA sample weight
BB g value
CC Comparative example
DD Example

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a fluoropolymer aqueous dispersion, wherein a fluoropolymer aqueous dispersion is obtained by: preparing an aqueous dispersion containing a fluoropolymer by polymerizing a fluoromonomer in the presence of a fluorine-containing surfactant, a polymerization initiator, and an aqueous medium; and either blowing an oxygen-containing gas into the aqueous dispersion, bringing the aqueous dispersion and an oxidizer into contact, or bringing the aqueous dispersion and an alcohol into contact.

WO 2024/172081 A1

［続葉有］

Takahiro); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 廣本 次郎**(HIROMOTO, Jiro)**; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山野 真司**(YAMANO, Masashi)**; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 荒木 悠汰**(ARAKI, Yuta)**; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 福井 晃佑**(FUKUI, Kosuke)**; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 **(TOKOSHIE PATENT FIRM)**; 〒1600023 東京都新宿区西新宿７丁目２２番２７号 西新宿ＫＮビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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)）

(57) 要約：フルオロポリマー水性分散液の製造方法であって、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製し、前記水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むことにより、または、前記水性分散液と酸化剤とを接触させることにより、または、前記水性分散液とアルコールとを接触させることにより、フルオロポリマー水性分散液を得る製造方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

フルオロポリマー水性分散液の製造方法およびフルオロポリマー水性分散液

技術分野

[0001] 本開示は、フルオロポリマー水性分散液の製造方法およびフルオロポリマー水性分散液に関する。

背景技術

[0002] 特許文献１および特許文献２には、テトラフルオロエチレンを重合する実施例において、オートクレーブへのテトラフルオロエチレンの供給を停止し、重合から残留モノマーを除去するために窒素バブリング下で１６時間保ち、ラテックスを取り出したことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表２０２０－５１０７３７号公報

特許文献2：特表２０２０－５１２４４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示では、フルオロポリマーの新規製造方法およびフルオロポリマーを含有する新規水性分散液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示によれば、フルオロポリマー水性分散液の製造方法であって 、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製し、前記水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むことにより、または、前記水性分散液と酸化剤とを接触させることにより、または、前記水性分散液

とアルコールとを接触させることにより、フルオロポリマー水性分散液を得る製造方法が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示では、フルオロポリマーの新規製造方法およびフルオロポリマーを含有する新規水性分散液を提供することを目的とする。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、電子スピン共鳴法を用いて、実施例６、実施例８、実施例１３、実施例１４および比較例１で得られた水性分散液を分析することにより得られる一次微分型スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示を具体的に説明する前に、本開示で使用するいくつかの用語を定義または説明する。

[0009] 本開示において、溶融加工性とは、押出機及び射出成形機等の従来の加工機器を用いて、ポリマーを溶融して加工することが可能であることを意味する。従って、溶融加工性のフッ素樹脂は、後述する測定方法により測定されるメルトフローレートが０．０１～５００ｇ／１０分であることが通常である。

[0010] 本開示において、ポリテトラフルオロエチレン〔ＰＴＦＥ〕は、全重合単位に対するテトラフルオロエチレン単位の含有量が９９モル％以上であるフルオロポリマーであることが好ましい。

[0011] 本開示において、フルオロポリマーを構成する各モノマーの含有量は、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0012] 本開示において、「有機基」は、１個以上の炭素原子を含有する基、または有機化合物から１個の水素原子を除去して形成される基を意味する。上記有機基としては、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

[0013] 本開示において、端点によって表わされる範囲には、その範囲内に含まれ

るすべての数値が含まれる（たとえば、１～１０には、１．４、１．９、２．３３、５．７５、９．９８などが含まれる）。

[0014] 本開示において、「少なくとも１」の記載には、１以上の全ての数値が含まれる（たとえば、少なくとも２、少なくとも４、少なくとも６、少なくとも８、少なくとも１０、少なくとも２５、少なくとも５０、少なくとも１００など）。

[0015] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0016] 本開示の製造方法においては、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製し、水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むことにより、または、前記水性分散液と酸化剤とを接触させることにより、または、水性分散液とアルコールとを接触させることにより、フルオロポリマー水性分散液を得る。

[0017] 以下に各工程および各工程において用いる材料について詳述する。

[0018] （フルオロモノマーの重合）

本開示の製造方法においては、まず、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製する。

[0019] フルオロモノマーの重合は、反応器に、フルオロモノマー、含フッ素界面活性剤、重合開始剤、水性媒体および必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を撹拌し、そして反応器を所定の重合温度に保持し、次に所定量の重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行うことができる。重合反応開始後に、目的に応じて、フルオロモノマー、重合開始剤、含フッ素界面活性剤、連鎖移動剤などを追加添加してもよい。フルオロモノマーの重合方法は、特に限定されないが、乳化重合法が好ましい。

[0020] （含フッ素界面活性剤）

フルオロモノマーの重合に用いる含フッ素界面活性剤は、少なくとも１個

のフッ素原子を含有する界面活性剤であれば特に限定されず、従来公知の含フッ素界面活性剤を用いることができる。

[0021] 含フッ素界面活性剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤等が挙げられる。アニオン性含フッ素界面活性剤は、たとえば、アニオン性基を除く部分の総炭素数が２０以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよい。

[0022] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、アニオン性部分の分子量が１０００以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

なお、上記「アニオン性部分」は、上記含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。たとえば、後述する式（Ｉ）で表されるＦ（ＣＦ$_2$）$_{n1}$ＣＯＯＭの場合には、「Ｆ（ＣＦ$_2$）$_{n1}$ＣＯＯ」の部分である。

[0023] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、ＬｏｇＰＯＷが３．５以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記ＬｏｇＰＯＷは、１－オクタノールと水との分配係数であり、ＬｏｇＰ［式中、Ｐは、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール／水（１：１）混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度／水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す］で表されるものである。

上記ＬｏｇＰＯＷは、カラム；ＴＯＳＯＨ　ＯＤＳ－１２０Ｔカラム（φ４．６ｍｍ×２５０ｍｍ、東ソー（株）製）、溶離液；アセトニトリル／０．６質量％ＨＣｌＯ$_4$水＝１／１（ｖｏｌ／ｖｏｌ％）、流速；１．０ｍｌ／分、サンプル量；３００μＬ、カラム温度；４０℃、検出光；ＵＶ２１０ｎｍの条件で、既知のオクタノール／水分配係数を有する標準物質（ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸及びデカン酸）についてＨＰＬＣを行い、各溶出時間と既知のオクタノール／水分配係数との検量線を作成し、この検量線に基づき、試料液におけるＨＰＬＣの溶出時間から算出する。

[0024] 上記含フッ素界面活性剤として具体的には、米国特許出願公開第２００７／００１５８６４号明細書、米国特許出願公開第２００７／００１５８６５号明細書、米国特許出願公開第２００７／００１５８６６号明細書、米国特許出願公開第２００７／０２７６１０３号明細書、米国特許出願公開第２０

０７／０１１７９１４号明細書、米国特許出願公開第２００７／１４２５４１号明細書、米国特許出願公開第２００８／００１５３１９号明細書、米国特許第３２５０８０８号明細書、米国特許第３２７１３４１号明細書、特開２００３－１１９２０４号公報、国際公開第２００５／０４２５９３号、国際公開第２００８／０６０４６１号、国際公開第２００７／０４６３７７号、特開２００７－１１９５２６号公報、国際公開第２００７／０４６４８２号、国際公開第２００７／０４６３４５号、米国特許出願公開第２０１４／０２２８５３１号、国際公開第２０１３／１８９８２４号、国際公開第２０１３／１８９８２６号に記載されたもの等が挙げられる。

[0025] 上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、下記一般式（N^0）：

$X^{n0}-Rf^{n0}-Y^0$ （N^0）

（式中、X^{n0}は、Ｈ、ＣｌまたはＦである。Rf^{n0}は、炭素数３～２０で、鎖状、分枝鎖状または環状で、一部または全てのＨがＦにより置換されたアルキレン基であり、該アルキレン基は１つ以上のエーテル結合を含んでもよく、一部のＨがＣｌにより置換されていてもよい。Y^0はアニオン性基である。）で表される化合物が挙げられる。

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

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

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

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

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

上記Rf^{n0}は、Hの５０％以上がフッ素に置換されているものであってよい。

[0026] 上記一般式（N^0）で表される化合物としては、下記一般式（N^1）：

$$X^{n0}-(CF_2)_{m1}-Y^0 \qquad (N^1)$$

（式中、X^{n0}は、H、Cl及びFであり、m１は３～１５の整数であり、Y^0は、上記定義したものである。）で表される化合物、下記一般式（N^2）：

$$Rf^{n1}-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{m2}CFX^{n1}-Y^0 \qquad (N^2)$$

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

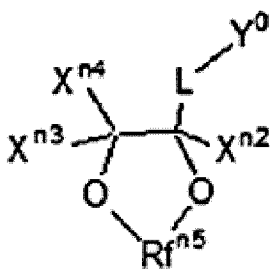
$$Rf^{n2}(CH_2)_{m3}-(Rf^{n3})_q-Y^0 \qquad (N^3)$$

（式中、Rf^{n2}は、炭素数１～１３のエーテル結合及び／又は塩素原子を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、m３は、１～３の整数であり、Rf^{n3}は、直鎖状又は分岐状の炭素数１～３のパーフルオロアルキレン基であり、qは０又は１であり、Y^0は、上記定義したものである。）で表される化合物、下記一般式（N^4）：

$$Rf^{n4}-O-(CY^{n1}Y^{n2})_pCF_2-Y^0 \qquad (N^4)$$

（式中、Rf^{n4}は、炭素数１～１２のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、Y^{n1}及びY^{n2}は、同一若しくは異なって、H又はFであり、pは０又は１であり、Y^0は、上記定義したものである。）で表される化合物、及び、一般式（N^5）：

[化1]



（N^5）

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

[0027] 上記一般式（N^{0}）で表される化合物としてより具体的には、下記一般式（Ｉ）で表されるパーフルオロカルボン酸（Ｉ）、下記一般式（ＩＩ）で表されるω－Ｈパーフルオロカルボン酸（ＩＩ）、下記一般式（ＩＩＩ）で表されるパーフルオロエーテルカルボン酸（ＩＩＩ）、下記一般式（ＩＶ）で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸（ＩＶ）、下記一般式（Ｖ）で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸（Ｖ）、下記一般式（ＶＩ）で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸（ＶＩ）、下記一般式（ＶＩＩ）で表されるω－Ｈパーフルオロスルホン酸（ＶＩＩ）、下記一般式（ＶＩＩＩ）で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸（ＶＩＩＩ）、下記一般式（ＩＸ）で表されるアルキルアルキレンカルボン酸（ＩＸ）、下記一般式（Ｘ）で表されるフルオロカルボン酸（Ｘ）、下記一般式（ＸＩ）で表されるアルコキシフルオロスルホン酸（ＸＩ）、下記一般式（ＸＩＩ）で表される化合物（ＸＩＩ）、下記一般式（ＸＩＩＩ）で表される化合物（ＸＩＩＩ）などが挙げられる。

[0028] 上記パーフルオロカルボン酸（Ｉ）は、下記一般式（Ｉ）

$$F(CF_2)_{n1}COOM \qquad (I)$$

（式中、ｎ１は、３～１４の整数であり、Ｍは、Ｈ、金属原子、NR^{7}_{4}、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R^{7}は、Ｈ又は有機基である。）で表されるものである。

[0029] 上記ω－Ｈパーフルオロカルボン酸（ＩＩ）は、下記一般式（ＩＩ）

$$H(CF_2)_{n2}COOM \qquad (II)$$

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

[0030] 上記パーフルオロエーテルカルボン酸（ＩＩＩ）は、下記一般式（ＩＩＩ）

$$Rf^1-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n3}CF(CF_3)COOM \qquad (III)$$

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

[0031] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸（ＩＶ）は、下記一般式（ＩＶ）

$$Rf^2(CH_2)_{n4}Rf^3COOM \qquad (IV)$$

（式中、Ｒｆ^{2}は、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であり、Ｒｆ^{3}は、直鎖状又は分岐状の炭素数１～３のパーフルオロアルキレン基、ｎ４は、１～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0032] 上記アルコキシフルオロカルボン酸（Ｖ）は、下記一般式（Ｖ）

$$Rf^4-O-CY^1Y^2CF_2-COOM \qquad (V)$$

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

[0033] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸（ＶＩ）は、下記一般式（ＶＩ）

$$F(CF_2)_{n5}SO_3M \qquad (VI)$$

（式中、ｎ５は、３～１４の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0034] 上記ω－Ｈパーフルオロスルホン酸（ＶＩＩ）は、下記一般式（ＶＩＩ）

$$H(CF_2)_{n6}SO_3M \qquad (VII)$$

（式中、ｎ６は、４～１４の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0035] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸（ＶＩＩＩ）は、下記一般式（ＶＩＩＩ）

$$Rf^5(CH_2)_{n7}SO_3M \qquad (VIII)$$

（式中、Ｒｆ^{5}は、炭素数１～１３のパーフルオロアルキル基であり、ｎ７は、１～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0036] 上記アルキルアルキレンカルボン酸（ＩＸ）は、下記一般式（ＩＸ）

$$Rf^6(CH_2)_{n8}COOM \qquad (IX)$$

（式中、Ｒｆ^{6}は、炭素数１～１３のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、ｎ８は、１～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。

[0037] 上記フルオロカルボン酸（Ｘ）は、下記一般式（Ｘ）

$$Rf^7-O-Rf^8-O-CF_2-COOM \qquad (X)$$

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

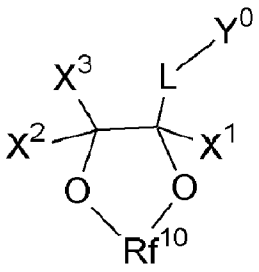
[0038] 上記アルコキシフルオロスルホン酸（ＸＩ）は、下記一般式（ＸＩ）

$$Rf^9-O-CY^1Y^2CF_2-SO_3M \qquad (XI)$$

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

[0039] 上記化合物（ＸＩＩ）は、下記一般式（ＸＩＩ）：

[化2]



（ＸＩＩ）

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

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

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

[0040] 上記化合物（ＸＩＩＩ）は、下記一般式（ＸＩＩＩ）：

Rf^{11}－Ｏ－（$CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COOM$ （ＸＩＩＩ）

（式中、Rf^{11}は、塩素を含む炭素数１～５のフルオロアルキル基であり、ｎ９は、０～３の整数であり、ｎ１０は、０～３の整数であり、Ｍは、上記定義したものである。）で表されるものである。化合物（ＸＩＩＩ）としては、$CF_2ClO(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COONH_4$（平均分子量７５０の混合物、式中、ｎ９およびｎ１０は上記定義したものである。）が挙げられる。

[0041] 上述したように上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が挙げられる。

[0042] 含フッ素界面活性剤は、１種の含フッ素界面活性剤であってもよいし、２

種以上の含フッ素界面活性剤を含有する混合物であってもよい。

[0043] 含フッ素界面活性剤は、好ましくはメチレン基（－CH_2－）、より好ましくはＣ－Ｈ結合を有しない。分子中にメチレン基（－CH_2－）またはＣ－Ｈ結合を有しない含フッ素界面活性剤を用いることにより、水性媒体の存在下でのフルオロモノマーの重合を円滑に進めることができる。

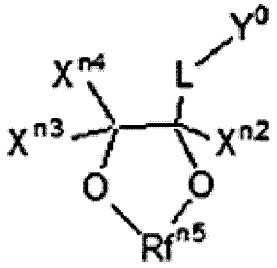
[0044] 含フッ素界面活性剤の疎水基が有するＨ原子の数は、好ましくは０または１であり、より好ましくは０である。疎水基を構成する炭素原子に結合するＨ原子の数が少ない含フッ素界面活性剤を用いることにより、水性媒体の存在下でのフルオロモノマーの重合を円滑に進めることができる。疎水基および親水基を有する含フッ素界面活性剤の疎水基の炭素数は、好ましくは１～５０であり、より好ましくは３～２０であり、さらに好ましくは６～１２である。疎水基は、通常、含フッ素界面活性剤の分子構造のうち、上述した「アニオン性基を除く部分」を構成する。親水基としては、Y^0のアニオン性基として例示した基が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、疎水基に結合する炭素原子がすべてフッ素原子により置換された飽和フッ素化界面活性剤であってよい。

[0045] 含フッ素界面活性剤としては、上述したアニオン性含フッ素界面活性剤のなかでも、一般式（N^1）で表される化合物、一般式（N^2）で表される化合物、一般式（N^4）：

$$Rf^{n4}-O-(CY^{n1}F)_pCF_2-Y^0 \qquad (N^4)$$

（式中、Rf^{n4}は、炭素数１～１２のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基（ただし、－CH_2－を有するものを除く）であり、Y^{n1}は、Ｈ又はＦであり、ｐは０又は１であり、Y^0は、上記定義したものである。）で表される化合物、及び、一般式（N^5）：

[化3]



（Ｎ５）

（式中、Ｘｎ２、Ｘｎ３及びＸｎ４は、同一若しくは異なってもよく、Ｈ、Ｆ、又は、炭素数１～６のエーテル結合を含んでよい直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基（ただし、－ＣＨ$_2$－を有するものを除く）であり、ただし、Ｘｎ３及びＸｎ４の両方がＨになることはない。Ｒｆｎ５は、炭素数１～３のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキレン基（ただし、－ＣＨ$_2$－を有するものを除く）であり、Ｌは連結基であり、Ｙ０は、上記定義したものである。但し、Ｘｎ２、Ｘｎ３、Ｘｎ４及びＲｆｎ５の合計炭素数は１８以下である。）で表される化合物が挙げられる。

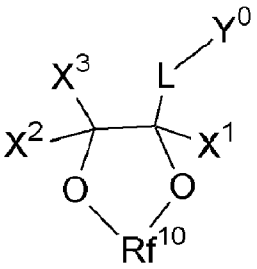
[0046] 含フッ素界面活性剤としては、上述したアニオン性含フッ素界面活性剤のなかでも、一般式（Ｉ）で表されるパーフルオロカルボン酸（Ｉ）、一般式（ＩＩ）で表されるω－Ｈパーフルオロカルボン酸（ＩＩ）、一般式（ＩＩＩ）で表されるパーフルオロエーテルカルボン酸（ＩＩＩ）、一般式（ＩＶ）で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸（ＩＶ）、一般式（Ｖ）で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸（Ｖ）、一般式（ＶＩ）で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸（ＶＩ）、一般式（ＶＩＩ）で表されるω－Ｈパーフルオロスルホン酸（ＶＩＩ）、一般式（ＶＩＩＩ）で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸（ＶＩＩＩ）、一般式（Ｘ）：Ｒｆ７－Ｏ－Ｒｆ８－Ｏ－ＣＦ$_2$－ＣＯＯＭ

（式中、Ｒｆ７は、炭素数１～６のエーテル結合及び／又は塩素原子を含み得る直鎖状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基（ただし、－ＣＨ$_2$－を有するものを除く）であり、Ｒｆ８は、炭素数１～６の直鎖

状または分枝鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基（ただし、－CH_2－を有するものを除く）であり、Mは、上記定義したものである。）で表されるフルオロカルボン酸（X）、一般式（XI）：$Rf^9-O-CY^1F-CF_2-SO_3M$

（式中、Rf^9は、炭素数１～１２のエーテル結合を含み得る直鎖状または分枝鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分または完全フッ素化されたアルキル基（ただし、－CH_2－を有するものを除く）であり、Y^1は、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。）で表されるアルコキシフルオロスルホン酸（XI）、一般式（XII）：

[化4]



（XII）

（式中、X^1、X^2及びX^3は、同一若しくは異なってもよく、H、F及び炭素数１～６のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基（ただし、－CH_2－を有するものを除く）であり、ただし、X^2及びX^3の両方がHになることはなく、Rf^{10}は、炭素数１～３のパーフルオロアルキレン基であり、Lは連結基であり、Y^0はアニオン性基である。）

で表される化合物（XII）、および、一般式（XIII）：$Rf^{11}-O-(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COOM$

（式中、Rf^{11}は、塩素を含む炭素数１～５のフルオロアルキル基（ただし、－CH_2－を有するものを除く）であり、ｎ９は、０～３の整数であり、ｎ１０は、０～３の整数であり、Mは、上記定義したものである。）で表される化合物（XIII）からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。これらの含フッ素界面活性剤を用いることにより、水性媒体の存在下

でのフルオロモノマーの重合を円滑に進めることができる。

[0047] 含フッ素界面活性剤としては、以下の式で表される化合物が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、これらの化合物の混合物であってよい。

$F(CF_2)_7COOM$、

$F(CF_2)_5COOM$、

$H(CF_2)_6COOM$、

$H(CF_2)_7COOM$、

$CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COOM$、

$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOM$、

$CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOM$、

$C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

$CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、

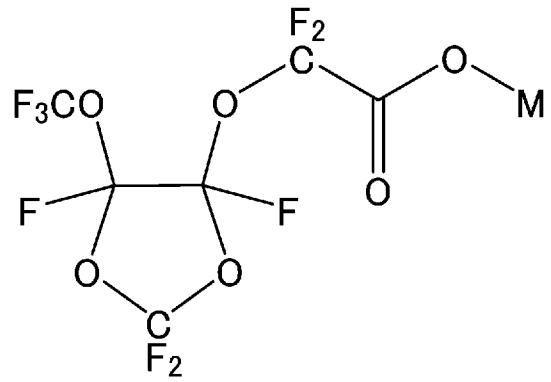
$CF_2ClCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$、

$CF_2ClCF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、

$CF_2ClCF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOM$、

$CF_2ClCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$、

[化5]



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

[0048] 含フッ素界面活性剤の添加量としては、水性媒体に対して、好ましくは1

０質量ｐｐｍ～１０質量％であり、より好ましくは１００質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは３００質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは５質量％以下であり、さらに好ましくは１質量％以下である。

[0049]（重合開始剤）

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

[0050] 上記重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル重合開始剤を使用できる。

[0051] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジｔ－ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ（ω－ハイドロ－ドデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（ω－ハイドロ－テトラデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（ω－ハイドロ－ヘキサデカフルオロノナノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロブチリル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロバレリル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロノナノイル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－ヘキサフルオロブチリル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－デカフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（ω－クロロ－テトラデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ω－ハイドロ－ドデカフルオロヘプタノイル－ω－ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル－

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

[0052] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ素酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物、ｔ－ブチルパーマレエート、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイドなどがあげられる。サルファイト類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対して０．１～２０倍であってよい。

[0053] たとえば、３０℃以下の低温で重合を実施する場合等では、重合開始剤として、酸化剤と還元剤を組み合わせるレドックス開始剤を用いるのが好ましい。酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅（ＩＩ）、鉄塩としては硫酸鉄（ＩＩ）が挙げられる。

[0054] 上記レドックス開始剤としては、たとえば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／重亜硫酸塩／硫酸鉄、三酢酸マンガン／シュウ

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

[0055] 重合開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ｐｐｍ対水濃度）以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱で除熱を行ないながら、反応温度を上昇させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

[0056] 重合開始剤の添加量としては、フルオロモノマーを重合に全量が消費されることなく、フルオロポリマーを含有する水性分散液中に残留する量であることが好ましい。重合開始剤の添加量としては、水性媒体の質量に対して、好ましくは５質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは１０質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは２０質量ｐｐｍ以上であり、特に好ましくは５０質量ｐｐｍ以上である。重合終了時の重合開始剤の量は、重合温度、反応時間および開始剤の半減期から計算することができる。重合終了時の重合開始剤の濃度は、水性媒体の質量に対して、好ましくは５質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは１０質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは２０質量ｐｐｍ以上であり、特に好ましくは５０質量ｐｐｍ以上である。

[0057] フルオロモノマーの重合の際に、分解剤を添加することで、重合中のラジカル濃度を調整することができる。分解剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸、銅塩、鉄塩等が挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。銅塩としては、硫酸銅（ＩＩ）、鉄塩としては硫酸鉄（ＩＩ）が挙げられる。分解剤の添加量は、重合開始剤（レドックス開始剤）として組み合わされる酸化剤の量に対して、２５～３００質量％の範囲で添加する。分解剤の添加量として

は、好ましくは２５～１５０質量％、更に好ましくは５０～１００質量％である。また、重合反応に消費される全フルオロモノマーの５質量％が重合された後に、分解剤を添加することが好ましく、１０質量％が重合された後に添加することがより好ましい。分解剤の添加量は、使用される水性媒体の質量の０．１～２０質量ｐｐｍに相当する量が好ましく、３～１０質量ｐｐｍに相当する量がより好ましい。

[0058]（水性媒体）

フルオロモノマーの重合に用いる水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、たとえば、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が４０℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。

[0059] 水性媒体としては、フルオロモノマーの重合を円滑に進めることができ、水性分散液を調製した後の熱処理による含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率の低下も抑制できることから、水のみを含有する水性媒体、または、水およびフッ素非含有有機溶媒のみを含有する水性媒体が好ましく、水のみを含有する水性媒体がより好ましい。

[0060] 水性媒体中の水の含有量は、フルオロモノマーの重合を円滑に進めることができ、水性分散液を調製した後の熱処理による含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率の低下も抑制できることから、水性媒体の質量に対して、好ましくは９０％以上であり、より好ましくは９５％以上であり、さらに好ましくは９９．０％以上であり、尚さらに好ましくは９９．５％以上であり、特に好ましくは９９．９％以上であり、１００％であってよい。

[0061]（フルオロモノマー）

重合に用いるフルオロモノマーは、少なくとも１つのフッ素原子および少なくとも１つの二重結合を有する。上記フルオロモノマーとしては、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］、ヘキサフルオロプロピレン［ＨＦＰ］、クロロトリフルオロエチレン［ＣＴＦＥ］、フッ化ビニル、ビニリデンフルオラ

イド［ＶｄＦ］、トリフルオロエチレン、フルオロアルキルビニルエーテル、フルオロアルキルエチレン、フルオロアルキルアリルエーテル、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、一般式（１００）：ＣＨＸ^{101}＝ＣＸ^{102}Ｒｆ^{101}（式中、Ｘ^{101}およびＸ^{102}は、一方がＨであり、他方がＦであり、Ｒｆ^{101}は炭素数１～１２の直鎖又は分岐したフルオロアルキル基）で表されるフルオロモノマー、フッ素化ビニルヘテロ環状体、及び、架橋部位を与えるモノマーからなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0062] 上記フルオロアルキルビニルエーテル［ＦＡＶＥ］としては、たとえば、

一般式（１１０）：$CF_2=CF-ORf^{111}$

（式中、Ｒｆ^{111}は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるフルオロモノマー、

一般式（１２０）：$CF_2=CF-OCH_2-Rf^{121}$

（式中、Ｒｆ^{121}は、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基）で表されるフルオロモノマー、

一般式（１３０）：$CF_2=CFOCF_2ORf^{131}$

（式中、Ｒｆ^{131}は炭素数１～６の直鎖又は分岐状パーフルオロアルキル基、炭素数５～６の環式パーフルオロアルキル基、１～３個の酸素原子を含む炭素数２～６の直鎖又は分岐状パーフルオロオキシアルキル基である。）で表されるフルオロモノマー、

一般式（１４０）：$CF_2=CFO(CF_2CF(Y^{141})O)_m(CF_2)_nF$

（式中、Ｙ^{141}はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。ｍは１～４の整数である。ｎは１～４の整数である。）で表されるフルオロモノマー、及び、

一般式（１５０）：$CF_2=CF-O-(CF_2CFY^{151}-O)_n-(CFY^{152})_m-A^{151}$

（式中、Y^{151}は、フッ素原子、塩素原子、－SO_2F基又はパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、エーテル性の酸素及び－SO_2F基を含んでもよい。ｎは、０～３の整数を表す。ｎ個のY^{151}は、同一であってもよいし異なっていてもよい。Y^{152}は、フッ素原子、塩素原子又は－SO_2F基を表す。ｍは、１～５の整数を表す。ｍ個のY^{152}は、同一であってもよいし異なっていてもよい。A^{151}は、－SO_2X^{151}、－COZ^{151}又は－$POZ^{152}Z^{153}$を表す。X^{151}は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、－OR^{151}又は－$NR^{152}R^{153}$を表す。Z^{151}、Z^{152}及びZ^{153}は、同一又は異なって、－$NR^{154}R^{155}$又は－OR^{156}を表す。R^{151}、R^{152}、R^{153}、R^{154}、R^{155}及びR^{156}は、同一又は異なって、Ｈ、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでもよいアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。）で表されるフルオロモノマー

からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0063] 本開示において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

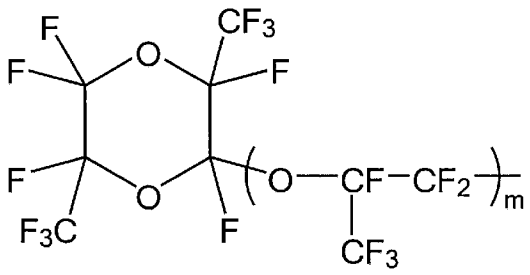
[0064] 一般式（１１０）で表されるフルオロモノマーとしては、Rf^{111}が炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であるフルオロモノマーが挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは１～５である。

[0065] 一般式（１１０）におけるパーフルオロ有機基としては、たとえば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

一般式（１１０）で表されるフルオロモノマーとしては、更に、上記一般式（１１０）において、Rf^{111}が炭素数４～９のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、Rf^{111}が下記式：

[0066]

[化6]



[0067] （式中、ｍは、０又は１～４の整数を表す。）で表される基であるもの、Ｒｆ^{111}が下記式：

ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－（Ｏ－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－ＣＦ$_2$）$_n$－

（式中、ｎは、１～４の整数を表す。）で表される基であるもの等が挙げられる。

[0068] 一般式（１１０）で表されるフルオロモノマーとしては、なかでも、

一般式（１６０）：ＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＯＲｆ^{161}

（式中、Ｒｆ^{161}は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるフルオロモノマーが好ましい。Ｒｆ^{161}は、炭素数が１～５のパーフルオロアルキル基が好ましい。

[0069] フルオロアルキルビニルエーテルとしては、一般式（１６０）、（１３０）及び（１４０）で表されるフルオロモノマーからなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0070] 一般式（１６０）で表されるフルオロモノマーとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、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）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。

[0071] 一般式（１３０）で表されるフルオロモノマーとしては、ＣＦ$_2$＝ＣＦＯＣＦ$_2$ＯＣＦ$_3$、ＣＦ$_2$＝ＣＦＯＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_3$およびＣＦ$_2$＝ＣＦＯＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_3$からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0072] 一般式（１４０）で表されるフルオロモノマーとしては、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3F$、$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_2(CF_2)_3F$、及び、$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_2(CF_2)_2F$からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0073] 一般式（１５０）で表されるフルオロモノマーとしては、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_2CF_2SO_2F)OCF_2CF_2SO_2F$および$CF_2=CFOCF_2CF(SO_2F)_2$からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0074] 一般式（１００）で表されるフルオロモノマーとしては、Rf^{101}が直鎖のフルオロアルキル基であるフルオロモノマーが好ましく、Rf^{101}が直鎖のパーフルオロアルキル基であるフルオロモノマーがより好ましい。Rf^{101}の炭素数は１～６であることが好ましい。一般式（１００）で表されるフルオロモノマーとしては、$CH_2=CFCF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2H$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$、$CHF=CHCF_3$（Ｅ体）、$CHF=CHCF_3$（Ｚ体）などが挙げられ、なかでも、$CH_2=CFCF_3$で示される２，３，３，３－テトラフルオロプロピレンが好ましい。

[0075] フルオロアルキルエチレンとしては、

一般式（１７０）：$CH_2=CH-(CF_2)_n-X^{171}$

（式中、X^{171}はＨ又はＦであり、ｎは３～１０の整数である。）で表されるフルオロアルキルエチレンが好ましく、$CH_2=CH-C_4F_9$および$CH_2=CH-C_6F_{13}$からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。

[0076] 上記フルオロアルキルアリルエーテルとしては、たとえば、

一般式（１８０）：$CF_2=CF-CF_2-ORf^{111}$

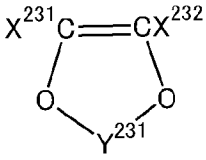
（式中、Rf^{111}は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

[0077] 一般式（１８０）のRf^{111}は、一般式（１１０）のRf^{111}と同じである

。Ｒｆ^{111}としては、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基または炭素数１～１０のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。一般式（１８０）で表されるフルオロアルキルアリルエーテルとしては、ＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_3$、ＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＣＦ$_2$－Ｏ－Ｃ$_2$Ｆ$_5$、ＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＣＦ$_2$－Ｏ－Ｃ$_3$Ｆ$_7$およびＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＣＦ$_2$－Ｏ－Ｃ$_4$Ｆ$_9$からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、ＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＣＦ$_2$－Ｏ－Ｃ$_2$Ｆ$_5$、ＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＣＦ$_2$－Ｏ－Ｃ$_3$Ｆ$_7$およびＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＣＦ$_2$－Ｏ－Ｃ$_4$Ｆ$_9$からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましく、ＣＦ$_2$＝ＣＦ－ＣＦ$_2$－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$がさらに好ましい。

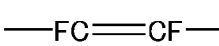
[0078] 上記フッ素化ビニルヘテロ環状体としては、一般式（２３０）：

[化7]

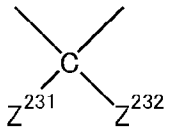


（式中、Ｘ^{231}及びＸ^{232}は、独立に、Ｆ、Ｃｌ、メトキシ基又はフッ素化メトキシ基であり、Ｙ^{231}は式Ｙ^{232}又は式Ｙ^{233}である。

[0079] [化8]



(Y^{232})



(Y^{233})

（式中、Ｚ^{231}及びＺ^{232}は、独立に、Ｆ又は炭素数１～３のフッ素化アルキル基である。））で表されるフッ素化ビニルヘテロ環状体が挙げられる。

[0080] 架橋部位を与えるモノマーとしては、

一般式（１８０）：ＣＸ$^{181}{}_2$＝ＣＸ^{182}－Ｒ$_f{}^{181}$ＣＨＲ^{181}Ｘ^{183}

（式中、Ｘ^{181}及びＸ^{182}は、独立に、水素原子、フッ素原子又はＣＨ$_3$、Ｒ$_f{}^{181}$は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロ（ポリ）オキシアルキレン基又はパーフルオロ（ポリ）オキシアルキレン基、Ｒ^{181}

は、水素原子又はCH_3、X^{183}は、ヨウ素原子又は臭素原子である。）で表されるフルオロモノマー、

一般式（１９０）：$CX^{191}_2=CX^{192}-R_f^{191}X^{193}$

（式中、X^{191}及びX^{192}は、独立に、水素原子、フッ素原子又はCH_3、R_f^{191}は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基、X^{193}は、ヨウ素原子又は臭素原子である。）で表されるフルオロモノマー、

一般式（２００）：$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^{201}$

（式中、ｍは０～５の整数、ｎは１～３の整数、X^{201}は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は、$-CH_2I$である。）で表されるフルオロモノマー、及び、

一般式（２１０）：$CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n-X^{211}$

（式中、ｍは０～５の整数、ｎは１～３の整数、X^{211}は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は$-CH_2OH$である。）で表されるフルオロモノマー、及び、

一般式（２２０）：$CR^{221}R^{222}=CR^{223}-Z^{221}-CR^{224}=CR^{225}R^{226}$

（式中、R^{221}、R^{222}、R^{223}、R^{224}、R^{225}及びR^{226}は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。Z^{221}は、直鎖又は分岐状で酸素原子を有していてもよい、炭素数１～１８のアルキレン基、炭素数３～１８のシクロアルキレン基、少なくとも部分的にフッ素化している炭素数１～１０のアルキレン基若しくはオキシアルキレン基、又は、

$-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

（式中、Ｑはアルキレン基又はオキシアルキレン基である。ｐは０又は１である。ｍ／ｎが０．２～５である。）で表され、分子量が５００～１０００

０である（パー）フルオロポリオキシアルキレン基である。）で表されるモノマー

からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0081] X^{183}及びX^{193}は、ヨウ素原子であることが好ましい。R_f^{181}及びR_f^{191}は炭素数が１～５のパーフルオロアルキレン基であることが好ましい。R^{181}は、水素原子であることが好ましい。X^{201}は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は、－CH_2Iであることが好ましい。X^{211}は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、又は－CH_2OHであることが好ましい。

[0082] 架橋部位を与えるモノマーとしては、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$、$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$、$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$、$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$、$CH_2=CHCF_2CF_2I$、$CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$、$CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$および$CF_2=CFO(CF_2)_5CN$からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$および$CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。

[0083] 上記重合において、上記フルオロモノマーとフッ素非含有モノマーとを重合してもよい。上記フッ素非含有モノマーとしては、上記フルオロモノマーと反応性を有する炭化水素系モノマー等が挙げられる。上記炭化水素系モノマーとしては、たとえば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ｎ－酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン

酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ－ｔ－ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオイン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステル等のアルキルアリルエステル類；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ビニルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0084] 上記フッ素非含有モノマーとしては、また、官能基含有炭化水素系モノマー（但し、架橋部位を与えるモノマーを除く）であってもよい。上記官能基含有炭化水素系モノマーとしては、たとえば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、パーフルオロブテン酸等のカルボキシル基を有するフッ素非含有モノマー；ビニルスルホン酸 などのスルホ基を有するフッ素非含有モノマー；グリシジルビニルエーテル、グリシジル

アリルエーテル等のグリシジル基を有するフッ素非含有モノマー；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等のアミノ基を有するフッ素非含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミド等のアミド基を有するフッ素非含有モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基を有するフッ素非含有モノマー等が挙げられる。

[0085] 上記重合において、上記フルオロモノマーの１種又は２種以上を重合することにより、所望のフルオロポリマーの粒子を得ることができる。

[0086]（連鎖移動剤）

本開示の製造方法において、さらに、連鎖移動剤の存在下に、フルオロモノマーを重合することができる。連鎖移動剤を用いることによって、重合速度、分子量を調整することができる。連鎖移動剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、メタン、エタン、プロパン、メタノール、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素などの各種ハロゲン化炭化水素、シクロヘキサンなどがあげられる。連鎖移動剤としては、炭化水素系連鎖移動剤またはアルコールが好ましい。炭化水素系連鎖移動剤としては、炭素原子および水素原子のみを含有する連鎖移動剤であれば特に限定されないが、炭素数１～５のアルカンが好ましく、イソペンタン、メタン、エタンおよびプロパンからなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。アルコールとしては、炭素数１～３のアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、１－プロパノールおよび２－プロパノールからなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0087] 連鎖移動剤として臭素化合物又はヨウ素化合物を使用してもよい。臭素化合物又はヨウ素化合物を使用して行う重合方法としては、たとえば、実質的に無酸素状態で、臭素化合物又はヨウ素化合物の存在下に、水性媒体中でフルオロモノマーの重合を行う方法があげられる（ヨウ素移動重合法）。使用する臭素化合物又はヨウ素化合物の代表例としては、たとえば、一般式：

$R^a I_x Br_y$

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

[0088] 臭素化合物又はヨウ素化合物としては、たとえば１，３－ジヨードパーフルオロプロパン、２－ヨードパーフルオロプロパン、１，３－ジヨード－２－クロロパーフルオロプロパン、１，４－ジヨードパーフルオロブタン、１，５－ジヨード－２，４－ジクロロパーフルオロペンタン、１，６－ジヨードパーフルオロヘキサン、１，８－ジヨードパーフルオロオクタン、１，１２－ジヨードパーフルオロドデカン、１，１６－ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、１，２－ジヨードエタン、１，３－ジヨード－ｎ－プロパン、CF_2Br_2、$BrCF_2CF_2Br$、$CF_3CFBrCF_2Br$、$CFClBr_2$、$BrCF_2CFClBr$、$CFBrClCFClBr$、$BrCF_2CF_2CF_2Br$、$BrCF_2CFBrOCF_3$、１－ブロモ－２－ヨードパーフルオロエタン、１－ブロモ－３－ヨードパーフルオロプロパン、１－ブロモ－４－ヨードパーフルオロブタン、２－ブロモ－３－ヨードパーフルオロブタン、３－ブロモ－４－ヨードパーフルオロブテン－１、２－ブロモ－４－ヨードパーフルオロブテン－１、ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、ならびに（２－ヨードエチル）および（２－ブロモエチル）置換体などがあげられ、これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。

[0089] これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、１，４－ジヨードパーフルオロブタン、１，６－ジヨードパーフルオロヘキサン、２－ヨードパーフルオロプロパンを用いるのが好ましい。

[0090] 連鎖移動剤の使用量は、通常、供給されるフルオロモノマー全量に対して

、１～５０，０００質量ｐｐｍであり、好ましくは１～２０，０００質量ｐｐｍである。連鎖移動剤の使用量は、水性分散液を調製した後の熱処理による含フッ素界面活性剤および含フッ素化合物の除去効率をできる限り低下させないように、フルオロモノマーの重合中に全て消費し尽くされ、フルオロポリマーを含有する水性分散液に残留しない量であることが好ましい。したがって、連鎖移動剤の使用量は、供給されるフルオロモノマー全量に対して、より好ましくは１０，０００質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは５，０００質量ｐｐｍ以下であり、尚さらに好ましくは１，０００質量ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは５００質量ｐｐｍ以下であり、最も好ましは２００質量ｐｐｍ以下である。

[0091] 上記連鎖移動剤は、重合開始前に一括して反応容器中に添加してもよいし、重合開始後に一括して添加してもよいし、重合中に複数回に分割して添加してもよいし、また、重合中に連続的に添加してもよい。

[0092] （その他の添加剤）

フルオロモノマーの重合において、緩衝剤、ｐＨ調整剤、安定化助剤、分散安定剤などの添加剤を用いることができる。また、フルオロモノマーの重合において、ラジカル捕捉剤、分解剤を添加し、重合速度、分子量の調整を行うこともできる。また、フルオロモノマーの重合において、フッ素非含有アニオン性界面活性剤、フッ素非含有非イオン性界面活性剤、フッ素非含有カチオン性界面活性剤などを用いてもよい。

[0093] 安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系溶剤、シリコーンオイルなどが好ましい。安定化助剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。安定化助剤としては、パラフィンワックスがより好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数１２以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、通常４０～６５℃が好ましく、５０～６５℃がより好ましい。

[0094] 安定化助剤の使用量は、使用する水性媒体の質量基準で０．１～１２質量

％が好ましく、０．１～８質量％がより好ましい。安定化助剤は十分に疎水的で、重合後に水性分散液と完全に分離されて、コンタミ成分とならないことが望ましい。

[0095]（重合条件）

フルオロモノマーの重合は、通常の圧力および温度で行うことができる。通常、重合温度は、５～１２０℃であり、重合圧力は、０．０５～１０ＭＰａＧである。重合温度、重合圧力は、モノマーの種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度などによって適宜決定される。重合圧力は、好ましくは０．０５ＭＰａ超であり、より好ましくは０．１０ＭＰａＧ超であり、さらに好ましくは０．２０ＭＰａＧ超である。

[0096]（フルオロポリマー）

フルオロモノマーの重合により、フッ素樹脂、フッ素ゴムなどのフルオロポリマーが得られる。

[0097] フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン〔ＰＴＦＥ〕、ＴＦＥ／ＦＡＶＥ共重合体〔ＰＦＡ〕、ＴＦＥ／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体〔ＦＥＰ〕、エチレン〔Ｅｔ〕／ＴＦＥ共重合体〔ＥＴＦＥ〕、Ｅｔ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン〔ＰＣＴＦＥ〕、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体、ポリフッ化ビニル〔ＰＶＦ〕、ポリビニリデンフルオライド〔ＰＶｄＦ〕、ＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体、フルオロモノマー／ビニルエステル共重合体、一般式（１５０）で表されるフルオロモノマーの重合体などが挙げられる。

[0098] フッ素樹脂としては、なかでも、本開示の製造方法が奏する効果が大きく発揮されることから、ＰＴＦＥ、ＰＦＡおよびＦＥＰからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、ＰＴＦＥおよびＰＦＡからなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。

[0099] ＰＴＦＥとしては、ホモＰＴＦＥであっても、変性ＰＴＦＥであってもよい。変性ＰＴＦＥは、ＴＦＥ単位とＴＦＥと共重合可能な変性モノマーに基

づく変性モノマー単位とを含む。また、ＰＴＦＥは、非溶融加工性およびフィブリル化性を有する高分子量ＰＴＦＥであってもよいし、溶融加工性を有し、フィブリル化性を有しない低分子量ＰＴＦＥであってもよい。

[0100] 変性モノマーとしては、ＴＦＥとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、たとえば、ヘキサフルオロプロピレン［ＨＦＰ］等のパーフルオロオレフィン；ＣＴＦＥ等のクロロフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、ＶｄＦ等の水素含有フルオロオレフィン；フルオロアルキルビニルエーテル〔ＦＡＶＥ〕；フルオロアルキルアリルエーテル；パーフルオロアルキルエチレン；エチレン；ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテルなどが挙げられる。用いる変性モノマーは１種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0101] フッ素ゴムとしては、部分フッ素化ゴムであってもよいし、パーフルオロゴムであってもよい。

[0102] 部分フッ素化ゴムとしては、ＶｄＦ系フッ素ゴム、ＴＦＥ／プロピレン（Ｐｒ）系フッ素ゴム、ＴＦＥ／プロピレン／ＶｄＦ系フッ素ゴム、エチレン／ＨＦＰ系フッ素ゴム、エチレン／ＨＦＰ／ＶｄＦ系フッ素ゴム、エチレン／ＨＦＰ／ＴＦＥ系フッ素ゴム、エチレン／ＨＦＰ／ＦＡＶＥ系ゴムなどが挙げられる。なかでも、ＶｄＦ系フッ素ゴムおよびＴＦＥ／プロピレン系フッ素ゴムからなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0103] ＶｄＦ系フッ素ゴムの具体例としては、ＶｄＦ／ＨＦＰ系ゴム、ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／一般式（１００）で表されるフルオロモノマー系ゴム、ＶｄＦ／一般式（１００）で表されるフルオロモノマー／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／パーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔ＰＭＶＥ〕系ゴム、ＶｄＦ／ＰＭＶＥ／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＰＭＶＥ／ＴＦＥ／ＨＦＰ系ゴム等が挙げられる。ＶｄＦ／一般式（１００）で表されるフルオロモノマー系ゴムとしては、ＶｄＦ／CH_2＝ＣＦＣＦ$_3$系ゴムが好ましく、ＶｄＦ／一般式（１００）で表されるフルオロモノマー／ＴＦＥ系ゴムとしては、ＶｄＦ／Ｔ

ＦＥ／CH_2＝ＣＦＣＦ$_3$系ゴムが好ましい。

[0104] パーフルオロゴムとしては、ＴＦＥを含むパーフルオロゴム、たとえば、ＴＦＥ／一般式（１１０）、（１３０）または（１４０）で表されるフルオロモノマー共重合体、および、ＴＦＥ／一般式（１１０）、（１３０）または（１４０）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0105] 水性分散液の一実施形態においては、フルオロポリマーとして、フルオロアルキルビニルエーテル単位を含有するフルオロポリマーを含有する。

[0106] フルオロアルキルビニルエーテル単位を含有するフルオロポリマーを含有する水性分散液は、フルオロモノマーとして、フルオロアルキルビニルエーテルを重合することにより、調製することができる。フルオロアルキルビニルエーテルをフルオロモノマーとして用いた場合、一般式（２）で表される化合物（パーフルオロアルカン酸）が、フルオロモノマーの重合中に生じる可能性がある。フルオロアルキルビニルエーテル単位を含有するフルオロポリマーを含有する水性分散液は、水溶性含フッ素化合物として、一般式（２）で表される化合物を含有してもよい。

[0107] フルオロポリマー中のフルオロアルキルビニルエーテル単位の含有量としては、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましくは０．０００００１～３０モル％であり、より好ましくは０．０００００１モル％以上であり、さらに好ましくは０．００００１モル％以上であり、好ましくは２５モル％以下であり、さらに好ましくは２０モル％以下であり、特に好ましくは８モル％以下である。

[0108] このような重合単位を含有するフルオロポリマーとしては、

フルオロアルキルビニルエーテル〔ＰＡＶＥ〕により変性されたＰＴＦＥ、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体〔ＰＦＡ〕などのフッ素樹脂；

エチレン／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＰＭＶＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＰＭＶＥ／ＴＦＥ系ゴム、ＶｄＦ／ＰＭＶＥ／ＴＦＥ／ＨＦＰ系ゴムなどの部分フッ素化ゴム；

パーフルオロゴム；

などが挙げられる。

[0109] 水性分散液の一実施形態においては、フルオロポリマーとして、低分子量ＰＴＦＥを含有する。

[0110] 低分子量ＰＴＦＥは、一般的に、低分子量ＰＴＦＥを製造するための重合条件を採用した重合により製造するか、あるいは、重合で得られた高分子量ＰＴＦＥを公知の方法（熱分解、放射線照射分解等）で低分子量化することにより製造できる。本開示の製造方法においては、低分子量ＰＴＦＥを製造するための重合条件を採用した重合により、低分子量ＰＴＦＥを含有する水性分散液を調製できる。

[0111] 本開示において、高分子量ＰＴＦＥとは、非溶融加工性およびフィブリル化性を有するＰＴＦＥを意味する。他方、低分子量ＰＴＦＥとは、溶融加工性を有し、フィブリル化性を有しないＰＴＦＥを意味する。

[0112] 非溶融加工性とは、ＡＳＴＭ Ｄ １２３８及びＤ ２１１６に準拠して、結晶化融点より高い温度でメルトフローレートを測定できない性質を意味する。

[0113] フィブリル化性の有無は、ＴＦＥの重合体から作られた粉末である「高分子量ＰＴＦＥ粉末」を成形する代表的な方法である「ペースト押出し」で判断できる。通常、ペースト押出しが可能であるのは、高分子量のＰＴＦＥがフィブリル化性を有するからである。ペースト押出しで得られた未焼成の成形物に実質的な強度や伸びがない場合、たとえば伸びが０％で引っ張ると切れるような場合はフィブリル化性がないとみなすことができる。

[0114] 上記高分子量ＰＴＦＥは、標準比重（ＳＳＧ）が２．１３０～２．２８０であることが好ましい。上記標準比重は、ＡＳＴＭ Ｄ４８９５ ８９に準拠して成形されたサンプルを用い、ＡＳＴＭ Ｄ ７９２に準拠した水置換法により測定する。本開示において、「高分子量」とは、上記標準比重が上記の範囲内にあることを意味する。

[0115] 低分子量ＰＴＦＥは、３８０℃における溶融粘度が1×10^{2}～7×10^{5}

Ｐａ・ｓである。本開示において、「低分子量」とは、溶融粘度が上記の範囲内にあることを意味する。

[0116]（水性分散液）

フルオロモノマーの重合により、フルオロポリマーを含有する水性分散液が得られる。重合上りの水性分散液中のフルオロポリマーの含有量は、通常、水性分散液に対して、８～５０質量％である。

[0117] フルオロモノマーを重合することにより調製された水性分散液に、一般式（１）で表される重合ラジカルが含まれることが今や判明した。この重合ラジカルは、反応性が高いことから、他の化合物と反応して副生成物を生じさせたり、意図しない反応を進行させたりする。

一般式（１）：Ｒ－（ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$）$_n$・（式中、Ｒは１価の基、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

[0118] 上記の重合ラジカルは、特に、連鎖移動剤および水溶性ラジカル重合開始剤の存在下に、フルオロモノマーとしてテトラフルオロエチレンを重合すると、発生しやすい傾向がある。

[0119]（後処理）

本開示の製造方法においては、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製した後、水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むか、または、前記水性分散液と酸化剤とを接触させることにより、または、水性分散液とアルコールとを接触させる。本開示の製造方法において、これらの方法の両方を行ってもよい。

[0120] これらの方法の少なくとも一つを行うことによって、水性分散液の酸素飽和度を高めることができる。水性分散液の酸素飽和度は、好ましくは５３．５％以上であり、より好ましくは６０％以上であり、さらに好ましくは７０％以上であり、特に好ましくは８０％以上である。水性分散液の酸素飽和度は、９９％以下であってよい。

[0121] 本開示において、酸素飽和度とは、１気圧での水の飽和溶存酸素量に対する実際の溶存酸素量の割合である。酸素飽和度は、光学式溶存酸素計により

測定することができる。

[0122] また、上記の方法の少なくとも一つを行うことによって、水性分散液中の重合ラジカルの含有量が低減される。

[0123] （酸素を含有する気体の使用）

水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むことによって、水性分散液の酸素飽和度が高まる。また、水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むことによって、一般式（１）で表される重合ラジカルが一般式（２）で表される酸化ラジカルに変換され、水性分散液中の重合ラジカルの含有量が低減される。

[0124] 一般式（１）：Ｒ－（ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$）$_n$・（式中、Ｒは１価の基、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

[0125] 一般式（２）：Ｒ－（ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$）$_n$Ｏ－Ｏ・（式中、Ｒは１価の基、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

[0126] 一般式（１）および（２）において、Ｒは１価の基である。Ｒとしては、ＣＯＯＨ、ＯＨ、ＳＯ$_3$Ｈ、ＣＦ$_3$、ＣＨ$_3$、または、Ｒ^{11}－Ｒ^{12}－（式中、Ｒ^{11}は、ＣＯＯＨ、ＯＨ、ＳＯ$_3$Ｈ、ＣＦ$_3$またはＣＨ$_3$、Ｒ^{12}は、テトラフルオロエチレンおよび変性モノマーが重合することにより形成される鎖を表す）が好ましい。

[0127] 水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込む方法としては、たとえば、酸素を含有する気体を水性分散液中に吹き込んで気泡を発生させ、水性分散液と酸素を含有する気体とを接触させる方法（バブリング方法）が採用できる。酸素を含有する気体を水性分散液中に吹き込む際の、気体の流速は、たとえば、１～３０Ｌ／分である。

[0128] 酸素を含有する気体としては、酸素ガス、空気などが挙げられる。酸素を含有する気体の酸素含有量は、２０～１００体積％であってよい。

[0129] 水性分散液と酸素を含有する気体とを接触させる際の温度は、好ましくは５～９９℃であり、より好ましくは１５℃以上であり、より好ましくは３５℃未満である。

[0130] 水性分散液と酸素を含有する気体とを接触させる際の圧力は、常圧であってよい。

[0131] 水性分散液と酸素を含有する気体とを接触させる時間は、好ましくは１分間以上であり、より好ましくは５分間以上であり、さらに好ましくは１０分間以上であり、特に好ましくは３０分間以上であり、好ましくは４８時間以下であり、より好ましくは２４時間以下であり、さらに好ましくは１２時間以下である。

[0132]（酸化剤の使用）

水性分散液と酸化剤とを接触させることによって、水性分散液の酸素飽和度が高まる。また、水性分散液と酸化剤とを接触させることによって、一般式（１）で表される重合ラジカルが一般式（２）で表される酸化ラジカルに変換され、水性分散液中の重合ラジカルの含有量が低減される。

[0133] 水性分散液と酸化剤とを接触させる方法においては、たとえば、水性分散液に酸化剤を添加することにより、水性分散液と酸化剤とを接触させる方法が採用できる。

[0134] 酸化剤としては、オゾンガス、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、ヨウ素ガスなどのガス状酸化剤；硝酸、硝酸、亜硫酸、硫酸、過硫酸、塩酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、フッ素化水素酸、臭素酸、ヨウ素酸、リン酸、ホウ酸、クロム酸、ニクロム酸、過マンガン酸などの無機酸および無機酸塩；過酸化水素などの過酸化物；などが挙げられる。酸化剤としては、なかでも、過酸化水素が好ましい。

[0135] 水性分散液と接触させる酸化剤の量は、水性分散液の質量に対して、好ましくは１～５００質量ｐｐｍであり、より好ましくは３質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは２００質量ｐｐｍ以下である。

[0136] 水性分散液と酸化剤とを接触させる際の温度は、好ましくは５～９９℃であり、より好ましくは１５℃以上であり、より好ましくは３５℃未満である。

[0137] 水性分散液と酸化剤とを接触させる際の圧力は、常圧であってよい。

[0138] 水性分散液と酸化剤とを接触させる時間は、好ましくは１分間以上であり、より好ましくは５分間以上であり、さらに好ましくは１０分間以上であり、特に好ましくは３０分間以上であり、好ましくは４８時間以下であり、より好ましくは２４時間以下であり、さらに好ましくは１２時間以下である。

[0139] （アルコールの使用）

水性分散液とアルコールとを接触させることによって、水性分散液の酸素飽和度が高まる。また、水性分散液とアルコールとを接触させることによって、水性分散液に含まれる重合ラジカルが、アルコールのＣ－Ｈ結合からＨを引き抜いて、重合ラジカルが失活し、水性分散液中の重合ラジカルの含有量が低減される。

[0140] 水性分散液とアルコールとを接触させる方法においては、たとえば、水性分散液にアルコールを添加する方法が採用できる。

[0141] アルコールとしては、好ましくは炭素数１～１０のアルコールであり、より好ましくはメタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノールおよび２－ブタノールからなる群より選択される少なくとも１種であり、さらに好ましくはメタノールおよびエタノールからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0142] 水性分散液と接触させアルコールの量は、水性分散液の質量に対して、好ましくは１～５００質量ｐｐｍであり、より好ましくは３質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは２００質量ｐｐｍ以下である。

[0143] 水性分散液とアルコールとを接触させる際の温度は、好ましくは５～９９℃であり、より好ましくは１５℃以上であり、より好ましくは３５℃未満である。

[0144] 水性分散液とアルコールとを接触させる際の圧力は、常圧であってよい。

[0145] 水性分散液とアルコールとを接触させる時間は、好ましくは１分間以上であり、より好ましくは５分間以上であり、さらに好ましくは１０分間以上であり、特に好ましくは３０分間以上であり、好ましくは４８時間以下であり、より好ましくは２４時間以下であり、さらに好ましくは１２時間以下であ

る。

[0146] 以上の製造方法により、重合ラジカルの含有量が低減されたフルオロポリマー水性分散液を製造することができる。

[0147] （フルオロポリマー水性分散液）

本開示は、重合ラジカルの含有量が低減されたフルオロポリマー水性分散液にも関する。すなわち、本開示のフルオロポリマー水性分散液は、酸素飽和度が５３．５％以上である。水性分散液の酸素飽和度は、好ましくは５３．５％以上であり、より好ましくは６０％以上であり、さらに好ましくは７０％以上であり、特に好ましくは８０％以上である。水性分散液の酸素飽和度は、９９％以下であってよい。

[0148] 本開示のフルオロポリマー水性分散液は、フルオロポリマーおよび水性媒体を含有しており、一般式（１）で表される重合ラジカルの含有量が、０ｇ$^{-1}$以下であり、一般式（２）で表される酸化ラジカルの含有量が０．１ｇ$^{-1}$以上であることが好ましい。酸化ラジカルの含有量は、４．１ｇ$^{-1}$以上であってよく、９．０ｇ$^{-1}$以下であってよい。重合ラジカルの含有量は、理論上は０ｇ$^{-1}$を下回ることがないが、０ｇ$^{-1}$を下回る測定値が得られる場合がある。

一般式（１）：Ｒ－（ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$）$_n$・（式中、Ｒは１価の基、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

一般式（２）：Ｒ－（ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$）$_n$Ｏ－Ｏ・（式中、Ｒは１価の基、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

[0149] フルオロポリマー水性分散液は、上述した水性媒体をさらに含有してもよい。

[0150] フルオロポリマー水性分散液中のフルオロポリマーの含有量は、好ましくは８～５０質量％であり、より好ましくは１５質量％以上であり、より好ましくは４０質量％以下である。

[0151] フルオロポリマー水性分散液を希釈または濃縮してもよい。濃縮方法としては、相分離濃縮法、電気濃縮法、電気泳動法、イオン交換体法、膜濃縮法

などが挙げられる。上記相分離濃縮法、イオン交換体法及び膜濃縮法は、従来公知の処理条件で行うことができ、特に限定されないが、国際公開第２００４／０５０７１９号、特表２００２－５３２５８３号公報や特開昭５５－１２０６３０号公報に記載の方法により行うことができる。

[0152] フルオロポリマー水性分散液は、上述した含フッ素界面活性剤をさらに含有してもよい。フルオロポリマー水性分散液中の含フッ素界面活性剤の含有量は、フルオロポリマーの質量に対して、２００質量ｐｐｂ以上であってよく、３００質量ｐｐｂ以上であってよく、４００質量ｐｐｂ以上であってよく、１０質量％以下であってよく、１質量％以下であってよく、０．５質量％以下であってよい。

[0153] フルオロポリマー水性分散液中の含フッ素界面活性剤を、相分離濃縮法、イオン交換体法、膜濃縮法などの公知の方法により水性分散液から除去してもよい。フルオロポリマー水性分散液の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない。

[0154] 本開示において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない」とは、フルオロポリマー水性分散液中の含フッ素界面活性剤の含有量が、１０質量ｐｐｍ以下であることを意味し、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは１００質量ｐｐｂ以下であり、更に好ましくは１０質量ｐｐｂ以下であり、更により好ましくは１質量ｐｐｂ以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー－質量分析法（ＬＣ／ＭＳ）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界未満である。

[0155] フルオロポリマー水性分散液中の含フッ素界面活性剤の含有量は、液体クロマトグラフィー－質量分析法（ＬＣ／ＭＳ／ＭＳ）により測定することができる。

まず、フルオロポリマー水性分散液にメタノールを加え、抽出を行ない、得られた抽出液をＬＣ／ＭＳ／ＭＳ分析する。さらに抽出効率を高めるために、ソックスレー抽出、超音波処理等による処理を行ってもよい。

得られたＬＣ／ＭＳ／ＭＳスペクトルから、分子量情報を抜出し、候補と

なる含フッ素界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された含フッ素界面活性剤の５水準以上の含有量の水溶液を作製し、それぞれの含有量の水溶液のＬＣ／ＭＳ／ＭＳ分析を行ない、含有量と、その含有量に対するエリア面積と関係をプロットし、検量線を描く。

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

[0156] 本開示のフルオロポリマー水性分散液は、活性の高い重合ラジカルの含有量が低減されたものであり、不純物（副生成物）の含有量も少ないことから、種々の用途に使用し得る。

[0157] フルオロポリマーとしてＰＴＦＥを含有するフルオロポリマー水性分散液は、非イオン性界面活性剤を加えることにより、安定化して更に濃縮し、目的に応じ、有機又は無機の充填剤を加えた組成物として各種用途に使用することも好ましい。上記水性分散液は、金属又はセラッミクスからなる基材上に被覆することにより、非粘着性と低摩擦係数を有し、光沢や平滑性、耐摩耗性、耐候性及び耐熱性に優れた塗膜表面とすることができ、ロールや調理器具等の塗装、ガラスクロスの含浸加工等に適している。

[0158] フルオロポリマーとしてＰＴＦＥを含有するフルオロポリマー水性分散液からオルガノゾルを調製することもできる。上記オルガノゾルは、ＰＴＦＥおよび有機溶剤を含むことができ、上記有機溶剤としては、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤が挙げられ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルアセトアミド等を好適に使用できる。上記オルガノゾルの調製は、たとえば、国際公開第２０１２／００２０３８号に記載の方法により実施できる。

[0159] フルオロポリマーとしてＰＴＦＥを含有するフルオロポリマー水性分散液は、加工助剤として使用することも好ましい。加工助剤として使用する場合、上記水性分散液をホストポリマー等に混合することにより、ホストポリマ

ー溶融加工時の溶融強度向上や、得られたポリマーの機械的強度、電気特性、難燃性、燃焼時の滴下防止性、摺動性を向上することができる。

[0160] フルオロポリマーとしてＰＴＦＥを含有するフルオロポリマー水性分散液は、電池用結着剤、防塵用途として使用することも好ましい。

[0161] フルオロポリマーとしてＰＴＦＥを含有するフルオロポリマー水性分散液は、また、ＰＴＥＦ以外の樹脂と複合させてから加工助剤として使用することも好ましい。フルオロポリマー水性分散液は、たとえば、特開平１１－４９９１２号公報、米国特許第５８０４６５４号明細書、特開平１１－２９６７９号公報、特開２００３－２９８０号公報に記載されたＰＴＦＥの原料として好適である。フルオロポリマー水性分散液を使用した加工助剤は、上記各刊行物に記載された加工助剤に比べてもなんら劣るものではない。

[0162] フルオロポリマーとしてＰＴＦＥを含有するフルオロポリマー水性分散液は、溶融加工性フッ素樹脂の水性分散液と混合して凝析させることにより、共凝析粉末とすることも好ましい。上記共凝析粉末は、加工助剤として好適である。

[0163] 上記溶融加工性フッ素樹脂としては、たとえば、ＦＥＰ、ＰＦＡ、ＴＦＥ／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、ＥＴＦＥ、エチレン／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体［ＥＦＥＰ］等が挙げられるが、中でもＰＦＡ、ＴＦＥ／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、ＦＥＰが好ましい。

[0164] 上記水性分散液は、上記溶融加工性フッ素樹脂を含むことも好ましい。上記溶融加工性フッ素樹脂としては、たとえば、ＦＥＰ、ＰＦＡ、ＴＦＥ／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、ＥＴＦＥ、ＥＦＥＰ等が挙げられる。上記溶融加工性フッ素樹脂を含む上記水性分散液は、塗料として使用できる。上記溶融加工性フッ素樹脂は、ＰＴＦＥの粒子同士を充分に融着させることができるので、造膜性を向上させ、得られる被膜に光沢を出すことができる。

[0165] 上記共凝析粉末を添加するフッ素非含有樹脂は、パウダー状であってもよいし、ペレット状であってもよいし、エマルションであってもよい。上記添

加は、各樹脂を充分に混合する点で、押出混練、ロール混練等の公知の方法により剪断力を与えながら行うことが好ましい。

[0166] フルオロポリマーとしてＰＴＦＥを含有するフルオロポリマー水性分散液を、塵埃抑制処理剤として使用することも好ましい。上記塵埃抑制処理剤は、発塵性物質と混合し、該混合物に２０～２００℃の温度で圧縮－せん断作用を施すことによりＰＴＦＥをフィブリル化して発塵性物質の塵埃を抑制する方法、たとえば特許第２８２７１５２号公報、特許第２５３８７８３号公報等の方法において、用いることができる。フルオロポリマー水性分散液は、たとえば、国際公開第２００７／００４２５０号に記載の塵埃抑制処理剤組成物に好適に用いることができ、国際公開第２００７／０００８１２号に記載の塵埃抑制処理方法にも好適に用いることができる。

[0167] 上記塵埃抑制処理剤は、建材分野、土壌安定材分野、固化材分野、肥料分野、焼却灰及び有害物質の埋立処分分野、防爆分野、化粧品分野、猫砂に代表されるペット排泄用の砂等の塵埃抑制処理に好適に用いられる。

[0168] フルオロポリマーとしてＰＴＦＥを含有するフルオロポリマー水性分散液は、分散紡糸法（Ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ Ｓｐｉｎｎｉｎｇ ｍｅｔｈｏｄ）によりＰＴＦＥ繊維を得る原料として使用することも好ましい。上記分散紡糸法とは、上記ＰＴＦＥの水性分散液とマトリックス高分子の水性分散液とを混合し、当該混合物を押出加工して中間体繊維構造物を形成し、該中間体繊維構造物を焼成することによって上記マトリックス高分子を分解及びＰＴＦＥ粒子の焼結を行ってＰＴＦＥ繊維を得る方法である。

[0169] また、フルオロポリマーとしてＴＦＥ／ＦＡＶＥ共重合体〔ＰＦＡ〕またはＴＦＥ／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体を含有するフルオロポリマー水性分散液に、非イオン性界面活性剤を適宜加え、必要に応じて、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミドおよび／またはポリイミド、並びに金属粉末を、有機溶媒中に溶解または分散させることで、プライマー組成物を得ることができる。このプライマー組成物を金属表面に施し、かくして形成されたプライマー層上にフルオロポリマー組成物を施し、プライマー層と

共にフルオロポリマー組成物層を焼成することからなる金属表面へのフッ素樹脂の被覆方法にも用いることができる。

[0170] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なことが理解されるであろう。

[0171] ＜１＞ 本開示の第１の観点によれば、

フルオロポリマー水性分散液の製造方法であって 、

含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製し、

前記水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むことにより、または、前記水性分散液と酸化剤とを接触させることにより、または、前記水性分散液とアルコールとを接触させることにより、フルオロポリマー水性分散液を得る

製造方法が提供される。

＜２＞ 本開示の第２の観点によれば、

前記アルコールが、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノールおよび２－ブタノールからなる群より選択される少なくとも１種である第１の観点による製造方法が提供される。

＜３＞ 本開示の第３の観点によれば、

前記酸化剤が、過酸化水素である第１または第２の観点による製造方法が提供される。

＜４＞ 本開示の第４の観点によれば、

前記重合開始剤が、水溶性ラジカル重合開始剤である第１～第３のいずれかの観点による製造方法が提供される。

＜５＞ 本開示の第５の観点によれば、

前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチ

レン／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体、フルオロモノマー／ビニルエステル共重合体、一般式（１５０）：$CF_2=CF-O-(CF_2CFY^{151}-O)_n-(CFY^{152})_m-A^{151}$

（式中、Y^{151}は、フッ素原子、塩素原子、$-SO_2F$基又はパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、エーテル性の酸素及び$-SO_2F$基を含んでもよい。ｎは、０～３の整数を表す。ｎ個のY^{151}は、同一であってもよいし異なっていてもよい。Y^{152}は、フッ素原子、塩素原子又は$-SO_2F$基を表す。ｍは、１～５の整数を表す。ｍ個のY^{152}は、同一であってもよいし異なっていてもよい。A^{151}は、$-SO_2X^{151}$、$-COZ^{151}$又は$-POZ^{152}Z^{153}$を表す。X^{151}は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、$-OR^{151}$又は$-NR^{152}R^{153}$を表す。Z^{151}、Z^{152}及びZ^{153}は、同一又は異なって、$-NR^{154}R^{155}$又は$-OR^{156}$を表す。R^{151}、R^{152}、R^{153}、R^{154}、R^{155}及びR^{156}は、同一又は異なって、Ｈ、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでもよいアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。）で表されるフルオロモノマーの重合体およびフッ素ゴムからなる群より選択される少なくとも１種である第１～第４のいずれかの観点による製造方法が提供される。

＜６＞　本開示の第６の観点によれば、

前記含フッ素界面活性剤、前記重合開始剤および前記水性媒体に加えて、連鎖移動剤の存在下に、フルオロモノマーを重合し、

前記フルオロモノマーが、少なくともテトラフルオロエチレンを含み、前記重合開始剤が、過硫酸塩であり、前記連鎖移動剤が、炭素数１～５のアル

カンおよび炭素数１～３のアルコールからなる群より選択される少なくとも１種であり、

前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体からなる群より選択される少なくとも１種であり、

前記フルオロポリマーを含有する前記水性分散液を調製した後、

前記水性分散液中に、２０～１００体積％の酸素を含有する気体を１～３０Ｌ／分の流速で吹き込んで気泡を発生させ、前記水性分散液と酸素を含有する気体とを、５～９９℃で５分間以上接触させることにより、または、

前記水性分散液と、前記水性分散液の質量に対して、１～５００質量ｐｐｍに相当する量の過酸化水素とを、５～９９℃で１分間以上接触させることにより、または、

前記水性分散液と、前記水性分散液の質量に対して、１～５００質量ｐｐｍに相当する量の炭素数１～１０のアルコールとを、５～９９℃で１分間以上接触させることにより、

酸素飽和度が８０％以上である水性分散液を得る、第１～第５のいずれかの観点による製造方法が提供される。

＜７＞　本開示の第７の観点によれば、

フルオロポリマーおよび水性媒体を含有するフルオロポリマー水性分散液であって、酸素飽和度が５３．５％以上である水性分散液が提供される。

＜８＞　本開示の第８の観点によれば、

一般式（１）で表される重合ラジカルの含有量が、０g^{-1}以下であり、一般式（２）で表される酸化ラジカルの含有量が０．１g^{-1}以上である第７の観点による水性分散液が提供される。

一般式（１）：Ｒ－（CF_2－CF_2）$_n$・（式中、Ｒは１価の基、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

一般式（２）：Ｒ－（CF_2－CF_2）$_n$Ｏ－Ｏ・（式中、Ｒは１価の基

、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

＜９＞　本開示の第９の観点によれば、

前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体からなる群より選択される少なくとも１種であり、酸素飽和度が８０％以上である第７または第８の観点による水性分散液が提供される。

実施例

[0172]　つぎに本開示の実施形態について実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0173]　実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0174]＜水性分散液中のラジカル量＞

電子スピン共鳴法（ＥＳＲ法）を用いて、水性分散液中の重合ラジカルおよび酸化ラジカルの含有量を求めた。

重合ラジカル：ＨＯＯＣ－（CF_2－CF_2）$_n$・（式中、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

酸化ラジカル：ＨＯＯＣ－（CF_2－CF_2）$_n$Ｏ－Ｏ・（式中、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

[0175]　重合ラジカルの含有量は、電子スピン共鳴法を用いた水性分散液の分析により得られる一次微分型スペクトルに現れるｇ＝２．００５６のピークの強度から求めた。酸化ラジカルの含有量は、電子スピン共鳴法を用いた水性分散液の分析により得られる一次微分型スペクトルに現れるｇ＝２．０２１８のピークの強度から求めた。

[0176]分析条件

装置：日本電子株式会社（ＪＥＯＬ）製、ＪＥＳ－ＦＲ３０ＥＸ

測定温度：２３±３℃

マイクロ波周波数：９．４２ＧＨｚ

マイクロ波出力：０．４ｍＷ

中心磁場：３４７．５４８ｍＴ

掃引幅：±２５ｍＴ

掃引時間：６０ｓ

時定数：０．０３ｓ

磁場変調幅：０．３２ｍＴ

スキャン回数：１回

変調周波数：１００ｋＨｚ

マーカー：Mn^{2+}

[0177] ＜酸素飽和度＞

光学式溶存酸素計　ＦＤＯ３８０を用いて測定した。

[0178] 比較例１

国際公開第２００９／０２０１８７号の実施例７に準じた方法でＴＦＥの重合反応を行い、ＰＴＦＥ水性分散液を得た。

[0179] 実施例１

比較例１と同様にしてＰＴＦＥ水性分散液を得た。その後、オートクレーブを開封して得られたＰＴＦＥ水性分散液１　４ｋｇを別の容器に移し替え、流量２Ｌ／ｍｉｎの空気を６分間吹き込み、バブリングした。

[0180] 実施例２

バブリングの時間を１０分間に変更した以外は、実施例１と同様にした。

[0181] 実施例３

バブリングの時間を１５分間に変更した以外は、実施例１と同様にした。

[0182] 実施例４

バブリングの時間を３０分間に変更した以外は、実施例１と同様にした。

[0183] 実施例５

バブリングの時間を６０分間に変更した以外は、実施例１と同様にした。

[0184] 比較例２

バブリングする気体を空気から窒素に、流量を５Ｌ／ｍｉｎに、時間を６０分間に変更した以外は、実施例１と同様にした。

[0185] 実施例６

バブリングの流量を５Ｌ／ｍｉｎに、時間を６分間に変更した以外は、実施例１と同様にした。

[0186] 実施例７

バブリングの時間を３０分間に変更した以外は、実施例６と同様にした。

[0187] 実施例８

バブリングの時間を６０分間に変更した以外は、実施例６と同様にした。

[0188] 実施例９

バブリングの時間を１２０分間に変更した以外は、実施例６と同様にした。

[0189] 比較例３

特開昭６２－５４１号公報の実施例１の（１）に準じた方法でＰＦＡの重合反応を行い、ＰＦＡ水性分散液１を得た。

[0190] 参考例４

特開昭６２－５４１号公報の実施例１の（１）および（２）に準じた方法でＰＦＡの重合反応を行い、ＰＦＡ水性分散液２を得た。

[0191] 参考例５

特開昭６２－５４１号公報の実施例１の（１）、（２）および相分離濃縮操作に準じた方法でＰＦＡの重合反応を行い、ＰＦＡ水性分散液３を得た。

[0192] 実施例１０

比較例３と同様にして、ＰＦＡ水性分散液１を重合した。その後、オートクレーブを開封して得られたＰＴＦＥ水性分散液１　４ｋｇを別の容器に移し替え、流量５Ｌ／ｍｉｎの空気を１２０分間吹き込み、バブリングした。

[0193] 実施例１１

参考例４と同様にして、ＰＦＡ水性分散液２を重合した。その後、オートクレーブを開封して得られたＰＴＦＥ水性分散液１　４ｋｇを別の容器に移し替え、流量５Ｌ／ｍｉｎの空気を１２０分間吹き込み、バブリングした。

[0194] 実施例１２

比較例５と同様にして、ＰＦＡ水性分散液３を重合した。その後、オート

クレーブを開封して得られたＰＴＦＥ水性分散液１　４ｋｇを別の容器に移し替え、流量５Ｌ／ｍｉｎの空気を１２０分間吹き込み、バブリングした。

[0195] 実施例１３

比較例１と同様にして、ＰＴＦＥ水性分散液を重合した。その後、オートクレーブを開封して得られたＰＴＦＥ水性分散液１　４ｋｇを別の容器に移し替え、撹拌下において槽内を昇温し槽内温度が８０℃に達したら、酸化剤として脱イオン水１０ｍｌに過酸化水素〔H_2O_2〕３．５ｇを溶解させた水溶液を添加し、空気雰囲気下で１０分攪拌した。

[0196] 実施例１４

H_2O_2の添加量を３５．４ｇにした以外は、実施例１３と同様にした。

[0197] 実施例１５

過酸化水素の水溶液をメタノール〔ＭｅＯＨ〕１．７ｇにした以外は、実施例１３と同様にした。

[0198] 実施例１６

ＭｅＯＨの添加量を１６．８ｇにした以外は、実施例１５と同様にした。

[0199] 実施例１７

ＭｅＯＨの添加量を１６８ｇにした以外は、実施例１５と同様にした。

[0200] 実施例１８

ＭｅＯＨの添加量を１６８０ｇにした以外は、実施例１５と同様にした。

[0201] 実施例および比較例で得られたＰＴＦＥ水性分散液の各種物性を、上述の方法で評価した。結果を表１～３に示す。

[0202]

[表1]

表1

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
気体	(-)	実施しない	空気	空気	空気	空気	空気	窒素	空気	空気	空気	空気
流量	(L/min)		2	2	2	2	2	5	5	5	5	5
時間	(min)		6	10	15	30	60	60	6	30	60	120
ディスパージョン中の重合ラジカル量 Int.[PTFE]/Int.[Mn2+]/サンプル重量	(g^{-1})	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ディスパージョン中の酸化ラジカル量 Int.[PTFE]/Int.[Mn2+]/サンプル重量	(g^{-1})	4.0	4.1	4.2	4.5	4.9	7.0	6.4	6.5	7.0	7.2	7.0
酸素飽和度	(%)	53.4	87.3	91.6	94.6	97.2	97.3	87.4	88.5	97.4	97.4	97.4

[0203] [表2]

表2

		比較例3	参考例4	参考例5	実施例10	実施例11	実施例12
水性分散液の種類	(-)	分散液1	分散液2	分散液3	分散液1	分散液2	分散液3
気体	(-)				空気	空気	空気
流量	(L/min)	実施しない	実施しない	実施しない	5	5	5
時間	(min)				120	120	120
ディスパージョン中の重合ラジカル量 Int.[PTFE]/Int.[Mn2+]/サンプル重量	(g^{-1})	0	0	0	0	0	0
ディスパージョン中の酸化ラジカル量 Int.[PTFE]/Int.[Mn2+]/サンプル重量	(g^{-1})	4.0	1.0	0.5	5.0	1.7	0.8
酸素飽和度	(%)	53.4	53.4	53.4	97.4	97.4	97.4

[0204]

[表3]

表3

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
酸化剤またはアルコール	(-)	H_2O_2	H_2O_2	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
添加量	(g)	3.5	35.4	1.7	16.8	168	1680
温度	(℃)	80	80	80	80	80	80
時間	(min)	10	10	10	10	10	10
ディスパージョン中の重合ラジカル量 Int.[PTFE]/Int.[Mn2+]/サンプル重量	(g^{-1})	0	0	0	0	0	0
ディスパージョン中の酸化ラジカル量 Int.[PTFE]/Int.[Mn2+]/サンプル重量	(g^{-1})	7.0	7.2	3.9	2.6	1.3	0.1
酸素飽和度	(%)	90.0	93.0	88.0	88.0	88.0	88.0

[0205] 図１は、実施例６、実施例８、実施例１３、実施例１４および比較例１で得られた水性分散液の一次微分型スペクトル（横軸：ｇ値（－）、縦軸：Ｉｎｔ．［ＰＴＦＥ］／Ｉｎｔ．［Mn^{2+}］／サンプル重量（g^{-1}））である。図１に示す結果から、本開示の製造方法により得られた水性分散液の一次微分型スペクトルには、トリプレットが観られず、シングレットのみが現れている。この結果は、水性分散液中に重合ラジカルが存在しておらず、酸化ラジカルのみが存在していることを示している。

請求の範囲

[請求項1] フルオロポリマー水性分散液の製造方法であって、

含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製し、

前記水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むことにより、または、前記水性分散液と酸化剤とを接触させることにより、または、前記水性分散液とアルコールとを接触させることにより、フルオロポリマー水性分散液を得る

製造方法。

[請求項2] 前記アルコールが、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノールおよび２－ブタノールからなる群より選択される少なくとも１種である請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記酸化剤が、過酸化水素である請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記重合開始剤が、水溶性ラジカル重合開始剤である請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

[請求項5] 前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／フルオロアルキルアリルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体、フルオロモノマー／ビニルエステル共重合体、一般式（１５０）：$CF_2=CF-O-(CF_2CFY^1$

^{151}－Ｏ）$_{n}$－（ＣＦＹ^{152}）$_{m}$－Ａ^{151}

（式中、Ｙ^{151}は、フッ素原子、塩素原子、－ＳＯ$_2$Ｆ基又はパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、エーテル性の酸素及び－ＳＯ$_2$Ｆ基を含んでもよい。ｎは、０～３の整数を表す。ｎ個のＹ^{151}は、同一であってもよいし異なっていてもよい。Ｙ^{152}は、フッ素原子、塩素原子又は－ＳＯ$_2$Ｆ基を表す。ｍは、１～５の整数を表す。ｍ個のＹ^{152}は、同一であってもよいし異なっていてもよい。Ａ^{151}は、－ＳＯ$_2$Ｘ^{151}、－ＣＯＺ^{151}又は－ＰＯＺ^{152}Ｚ^{153}を表す。Ｘ^{151}は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、－ＯＲ^{151}又は－ＮＲ^{152}Ｒ^{153}を表す。Ｚ^{151}、Ｚ^{152}及びＺ^{153}は、同一又は異なって、－ＮＲ^{154}Ｒ^{155}又は－ＯＲ^{156}を表す。Ｒ^{151}、Ｒ^{152}、Ｒ^{153}、Ｒ^{154}、Ｒ^{155}及びＲ^{156}は、同一又は異なって、Ｈ、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでもよいアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。）で表されるフルオロモノマーの重合体およびフッ素ゴムからなる群より選択される少なくとも１種である請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] 前記含フッ素界面活性剤、前記重合開始剤および前記水性媒体に加えて、連鎖移動剤の存在下に、フルオロモノマーを重合し、

前記フルオロモノマーが、少なくともテトラフルオロエチレンを含み、前記重合開始剤が、過硫酸塩であり、前記連鎖移動剤が、炭素数１～５のアルカンおよび炭素数１～３のアルコールからなる群より選択される少なくとも１種であり、

前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体からなる群より選択される少なくとも１種であり、

前記フルオロポリマーを含有する前記水性分散液を調製した後、

前記水性分散液中に、２０～１００体積％の酸素を含有する気体を１～３０Ｌ／分の流速で吹き込んで気泡を発生させ、前記水性分

散液と酸素を含有する気体とを、５～９９℃で５分間以上接触させることにより、または、

前記水性分散液と、前記水性分散液の質量に対して、１～５００質量ｐｐｍに相当する量の過酸化水素とを、５～９９℃で１分間以上接触させることにより、または、

前記水性分散液と、前記水性分散液の質量に対して、１～５００質量ｐｐｍに相当する量の炭素数１～１０のアルコールとを、５～９９℃で１分間以上接触させることにより、

酸素飽和度が８０％以上である水性分散液を得る、請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] フルオロポリマーおよび水性媒体を含有するフルオロポリマー水性分散液であって、酸素飽和度が５３．５％以上である水性分散液。

[請求項8] 一般式（１）で表される重合ラジカルの含有量が、０g^{-1}以下であり、一般式（２）で表される酸化ラジカルの含有量が０．１g^{-1}以上である請求項７に記載の水性分散液。

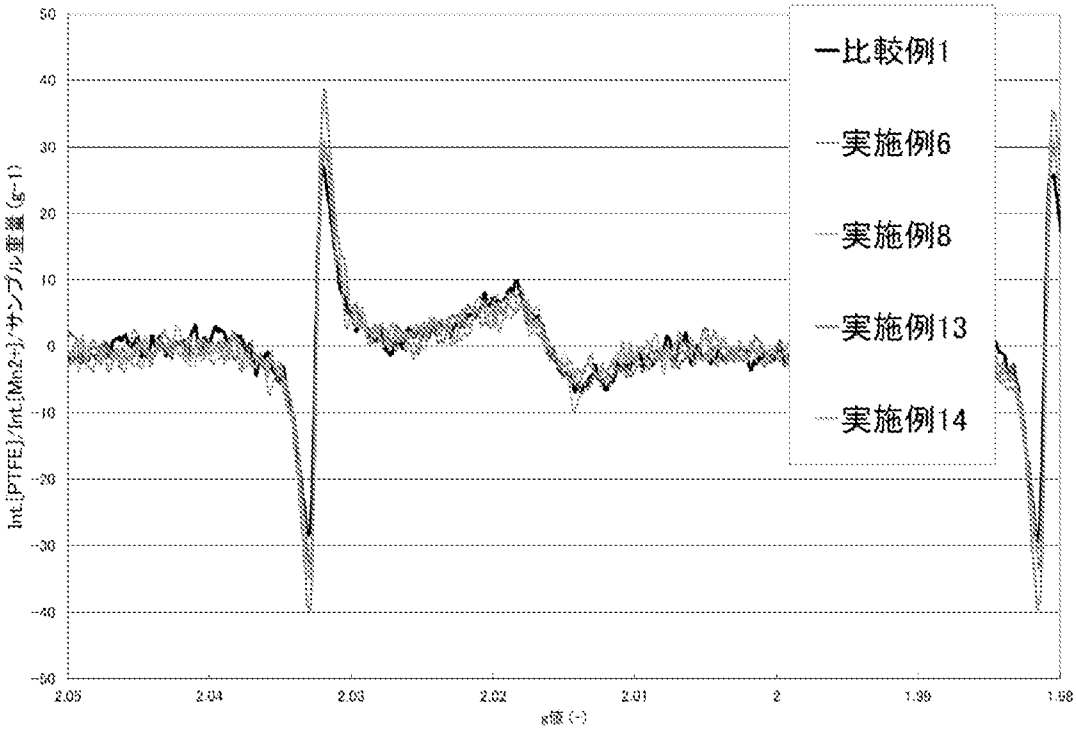
一般式（１）：Ｒ－（CF_2－CF_2）$_n$・（式中、Ｒは１価の基、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

一般式（２）：Ｒ－（CF_2－CF_2）$_n$Ｏ－Ｏ・（式中、Ｒは１価の基、ｎは１以上の整数、・は不対電子を表す。）

[請求項9] 前記フルオロポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体からなる群より選択される少なくとも１種であり、酸素飽和度が８０％以上である請求項７または８に記載の水性分散液。

[図1]

図１


一比較例1
実施例6
実施例8
実施例13
実施例14
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
2.05
2.04
2.03
2.02
2.01
2
1.99
1.98

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/005066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 6/16(2006.01)i; ***C08F 2/22***(2006.01)i; ***C08F 14/18***(2006.01)i
FI: C08F6/16; C08F14/18; C08F2/22

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)

C08F

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.
X	JP 2015-516029 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04 June 2015 (2015-06-04) claims, paragraphs [0010], [0048], [0049], [0056], [0094]	1, 3-9
X	WO 2023/277139 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 January 2023 (2023-01-05) claims, paragraphs [0042], [0047], [0257], [0269], [0492]	1, 3-9
X	WO 2005/033150 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 April 2005 (2005-04-14) claims, paragraphs [0010], [0015], [0045]-[0048], [0063], [0066], [0070]	1, 3-9
X	JP 2005-325327 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 24 November 2005 (2005-11-24) claims, paragraphs [0044], [0048], [0057], reference example 1	1, 2, 4-9
X	JP 2010-180408 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 19 August 2010 (2010-08-19) claim 11, paragraphs [0023], [0050], [0057]-[0059], example 2	1, 2, 4, 5, 7, 8
A	WO 2004/078842 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 16 September 2004 (2004-09-16) entire text	1-9

☐ 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
29 March 2024	**23 April 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/JP2024/005066

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims are classified into the following four inventions.

Invention 1: Parts of the inventions in claims 1 and 4-6, pertaining to a "production method in which oxygen-containing gas is blown into a water-based dispersion to obtain a fluoropolymer water dispersion"
Invention 2: Parts of the inventions in claims 1 and 3-6, pertaining to a "production method in which a water-based dispersion is brought into contact with an oxidizing agent to obtain a fluoropolymer water dispersion"
Invention 3: Parts of the inventions in claims 1, 2 and 4-6, pertaining to a "production method in which a water-based dispersion is brought into contact with an alcohol to obtain a fluoropolymer water dispersion"
Invention 4: Inventions in claims 7-9

The technical feature shared by inventions 1 and 2 is a "production method of a fluoropolymer water-based dispersion, by polymerizing a fluoromonomer in the presence of a fluorine-containing surfactant, a polymerization initiator and a water-based medium, thereby preparing a water-based dispersion containing a fluoropolymer". However, the technical feature is disclosed in document 1 and thus is not a special technical feature.
The technical feature shared by inventions 1 and 3 is a "production method of a fluoropolymer water-based dispersion, by polymerizing a fluoromonomer in the presence of a fluorine-containing surfactant, a polymerization initiator and a water-based medium, thereby preparing a water-based dispersion containing a fluoropolymer". However, the technical feature is disclosed in document 1 and thus is not a special technical feature.
The technical feature shared by inventions 2 and 3 is a "production method of a fluoropolymer water-based dispersion, by polymerizing a fluoromonomer in the presence of a fluorine-containing surfactant, a polymerization initiator and a water-based medium, thereby preparing a water-based dispersion containing a fluoropolymer". However, the technical feature is disclosed in document 1 and thus is not a special technical feature.
The technical feature shared by invention 4 and inventions 1, 2 and 3 is a "fluoropolymer water-based dispersion". However, the feature is so well known that it is not necessary to provide any document therefor and thus is not a special technical feature.

Document 1: JP 2015-516029 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04 June 2015 (2015-06-04)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☑ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/005066

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-516029 A	04 June 2015	US 2015/0141581 A1 claims, paragraphs [0010], [0040], [0041], [0048], [0071] EP 2847239 A1 CN 104395357 A	
WO 2023/277139 A1	05 January 2023	(Family: none)	
WO 2005/033150 A1	14 April 2005	(Family: none)	
JP 2005-325327 A	24 November 2005	(Family: none)	
JP 2010-180408 A	19 August 2010	US 2007/0141425 A1 claim 11, paragraphs [0036], [0065], [0077]-[0081], example 2	
WO 2004/078842 A1	16 September 2004	US 2006/0194703 A1 entire text EP 1602687 A1 CN 1756800 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/005066

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 6/16(2006.01)i; C08F 2/22(2006.01)i; C08F 14/18(2006.01)i
FI: C08F6/16; C08F14/18; C08F2/22

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））

C08F

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
X	JP 2015-516029 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 04.06.2015 (2015-06-04) 特許請求の範囲、[0010][0048][0049][0056][0094]	1,3-9
X	WO 2023/277139 A1 (ダイキン工業株式会社) 05.01.2023 (2023-01-05) 特許請求の範囲、[0042][0047][0257][0269][0492]	1,3-9
X	WO 2005/033150 A1 (ダイキン工業株式会社) 14.04.2005 (2005-04-14) 特許請求の範囲、[0010][0015][0045]-[0048][0063][0066][0070]	1,3-9
X	JP 2005-325327 A (ダイキン工業株式会社) 24.11.2005 (2005-11-24) 特許請求の範囲、[0044][0048][0057]、参考例１	1,2,4-9
X	JP 2010-180408 A (ダイキン工業株式会社) 19.08.2010 (2010-08-19) 請求項１１、[0023][0050][0057]-[0059]、実施例２	1,2,4,5,7,8
A	WO 2004/078842 A1 (ダイキン工業株式会社) 16.09.2004 (2004-09-16) 全文	1-9

☐ 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
29.03.2024	23.04.2024

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）
渡辺　陽子 4J 9279
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/005066

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、以下の４つの発明に区分される。

発明１：請求項１、４～６に係る発明のうち、「水性分散液中に酸素を含有する気体を吹き込むことによりフルオロポリマー水分散液を得る製造方法」に係る部分
発明２：請求項１、３～６に係る発明のうち、「水性分散液と酸化剤とを接触させることによりフルオロポリマー水分散液を得る製造方法」に係る部分
発明３：請求項１、２、４～６に係る発明のうち、「水性分散液とアルコールとを接触させることによりフルオロポリマー水分散液を得る製造方法」に係る部分
発明４：請求項７－９に係る発明

発明１と発明２に共通する技術的特徴は「フルオロポリマー水性分散液の製造方法であって、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製することによるフルオロポリマー水性分散液の製造方法」であるが、これは文献１に記載されているから、当該共通する技術的特徴は特別な技術的特徴ではない。
発明１と発明３に共通する技術的特徴は「フルオロポリマー水性分散液の製造方法であって、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製することによるフルオロポリマー水性分散液の製造方法」であるが、これは文献１に記載されているから、当該共通する技術的特徴は特別な技術的特徴ではない。
発明２と発明３に共通する技術的特徴は「フルオロポリマー水性分散液の製造方法であって、含フッ素界面活性剤、重合開始剤および水性媒体の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、フルオロポリマーを含有する水性分散液を調製することによるフルオロポリマー水性分散液の製造方法」であるが、これは文献１に記載されているから、当該共通する技術的特徴は特別な技術的特徴ではない。
発明４と、発明１、発明２、発明３に共通する技術的特徴は「フルオロポリマー水性分散液」であるが、これは文献を示すまでもなく周知であるから、当該共通する技術的特徴は特別な技術的特徴ではない。

文献１　JP 2015-516029 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）
04.06.2015(2015-06-04)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/005066

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-516029 A	04.06.2015	US 2015/0141581 A1 特許請求の範囲、[0010][0040][0041][0048][0071] EP 2847239 A1 CN 104395357 A	
WO 2023/277139 A1	05.01.2023	（ファミリーなし）	
WO 2005/033150 A1	14.04.2005	（ファミリーなし）	
JP 2005-325327 A	24.11.2005	（ファミリーなし）	
JP 2010-180408 A	19.08.2010	US 2007/0141425 A1 請求項１１、[0036][0065][0077]-[0081]、実施例２	
WO 2004/078842 A1	16.09.2004	US 2006/0194703 A1 全文 EP 1602687 A1 CN 1756800 A	