(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7323833号
(P7323833)

(45)発行日　令和5年8月9日(2023.8.9)

(24)登録日　令和5年8月1日(2023.8.1)

(51)国際特許分類		FI		
C08L 27/18 (2006.01)		C08L	27/18	
C08L 27/12 (2006.01)		C08L	27/12	
C08F 214/26 (2006.01)		C08F	214/26	
C08J 3/12 (2006.01)		C08J	3/12	A
C08J 3/20 (2006.01)		C08J	3/20	Z CEW

請求項の数　24　（全39頁）

(21)出願番号　特願2022-58836(P2022-58836)
(22)出願日　令和4年3月31日(2022.3.31)
(65)公開番号　特開2022-159204(P2022-159204A)
(43)公開日　令和4年10月17日(2022.10.17)
審査請求日　令和4年3月31日(2022.3.31)
(31)優先権主張番号　特願2021-60840(P2021-60840)
(32)優先日　令和3年3月31日(2021.3.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
前置審査

(73)特許権者　000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号
大阪梅田ツインタワーズ・サウス
(74)代理人　110000914
弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ
(72)発明者　迎 弘文
大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者　岸川 洋介
大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者　山中 拓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　フッ素樹脂組成物の製造方法、フッ素樹脂組成物、及び、成形体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ１の粉末と、フッ素樹脂Ｂ１の粒子を含み、固形分濃度が５０質量％以下である水性分散液とを混合することにより混合物を得る工程、及び、
前記混合物を乾燥することによりフッ素樹脂組成物を得る工程を含み、
フッ素樹脂Ａ１はポリテトラフルオロエチレンであり、
前記混合を、フッ素樹脂Ａ１の粉末とフッ素樹脂Ｂ１の粒子との質量比（Ａ１／Ｂ１）が１／９９～９０／１０となるように行う、
圧縮成形（ただし、ラム押出成形を除く。）用フッ素樹脂組成物の製造方法。
【請求項２】
前記水性分散液が炭化水素系界面活性剤を含む請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
前記炭化水素系界面活性剤がフッ素原子を含まない炭化水素系界面活性剤である請求項２に記載の製造方法。
【請求項４】
前記炭化水素系界面活性剤がアニオン系界面活性剤又は非イオン性界面活性剤である請求項２又は３に記載の製造方法。
【請求項５】
前記水性分散液は、前記水性分散液の固形分に対し１２質量％以下の非イオン性界面活性

剤を含む請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。
【請求項６】
前記非イオン性界面活性剤は、エーテル結合を有する請求項５に記載の製造方法。
【請求項７】
前記非イオン性界面活性剤は、エーテル型非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン誘導体、エステル型非イオン性界面活性剤、アミン系非イオン性界面活性剤、及び、それらの誘導体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５に記載の製造方法。
【請求項８】
融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ１の粉末と、フッ素樹脂Ｂ１の粒子を含み、炭化水素系界面活性剤を含まない水性分散液とを混合することにより混合物を得る工程、及び、
前記混合物を乾燥することによりフッ素樹脂組成物を得る工程を含み、
フッ素樹脂Ａ１はポリテトラフルオロエチレンであり、
前記混合を、フッ素樹脂Ａ１の粉末とフッ素樹脂Ｂ１の粒子との質量比（Ａ１／Ｂ１）が１／９９～９０／１０となるように行う、
圧縮成形（ただし、ラム押出成形を除く。）用フッ素樹脂組成物の製造方法。
【請求項９】
フッ素樹脂Ａ１は、３３３℃未満の温度領域に１つ以上の融点を有する請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。
【請求項１０】
前記フッ素樹脂組成物は、粉末である請求項１～９のいずれかに記載の製造方法。
【請求項１１】
更に、充填材を混合する工程を含む請求項１～１０のいずれかに記載の製造方法。
【請求項１２】
請求項１～１１のいずれかに記載の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物。
【請求項１３】
融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ２と、融点以上の温度に加熱した履歴のないフッ素樹脂Ｂ２とを含むフッ素樹脂組成物であって、
粒子径５μｍ以上の粗大粉末及び一次粒子径１μｍ以下の微粒子を含み、
前記粗大粉末の表面に、前記微粒子が付着しており、前記粗大粉末の露出している表面が６０％以下であり、
フッ素樹脂Ａ２はポリテトラフルオロエチレンであり、
フッ素樹脂Ａ２とフッ素樹脂Ｂ２との質量比（Ａ２／Ｂ２）が１／９９～９０／１０である、
圧縮成形（ただし、ラム押出成形を除く。）用フッ素樹脂組成物。
【請求項１４】
３３３℃未満の温度領域に１つ以上、３３３℃以上の温度領域に１つ以上の融点を有する請求項１３に記載のフッ素樹脂組成物。
【請求項１５】
前記微粒子は、平均アスペクト比が２．０以下である請求項１３又は１４に記載のフッ素樹脂組成物。
【請求項１６】
前記微粒子の全数に対し、アスペクト比が２．５以上の微粒子の割合が０．５％以上である請求項１３又は１４に記載のフッ素樹脂組成物。
【請求項１７】
低分子量含フッ素化合物の含有量が、前記フッ素樹脂組成物に対し１質量ｐｐｍ以下である請求項１３～１６のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。
【請求項１８】
非イオン性界面活性剤の含有量が、前記フッ素樹脂組成物に対し１．０質量％以下である請求項１３～１７のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。

【請求項１９】
粉末である請求項１３～１８のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。
【請求項２０】
下記条件で測定した引張破断強度が１１ＭＰａ以上である請求項１３～１９のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。
（測定条件）
φ１００ｍｍの金型に３５ｇの前記フッ素樹脂組成物を投入し、３０ＭＰａの圧力、１分間の条件で圧縮成形し、室温から３００℃まで３時間で昇温し、その後３００℃から３７０℃まで４時間で昇温し、３７０℃で１２時間保持した後、３００℃まで５時間で降温したのち、室温まで１時間で降温する工程によって焼成した成形体を打ち抜いて作成したダンベルを用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ１７０８に準じて測定する。
【請求項２１】
下記条件で測定した引張破断歪が１５０％以上である請求項１３～２０のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。
（測定条件）
φ１００ｍｍの金型に３５ｇの前記フッ素樹脂組成物を投入し、３０ＭＰａの圧力、１分間の条件で圧縮成形し、室温から３００℃まで３時間で昇温し、その後３００℃から３７０℃まで４時間で昇温し、３７０℃で１２時間保持した後、３００℃まで５時間で降温したのち、室温まで１時間で降温する工程によって焼成した成形体を打ち抜いて作成したダンベルを用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ１７０８に準じて測定する。
【請求項２２】
イエローインデックスが－１．０以下である請求項１３～２１のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。
【請求項２３】
更に、充填材を含む請求項１３～２２のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。
【請求項２４】
請求項１３～２３のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物を圧縮成形（ただし、ラム押出成形を除く。）及び焼成して得られる成形体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、フッ素樹脂組成物の製造方法、フッ素樹脂組成物、及び、成形体に関する。
【背景技術】
【０００２】
成形加工等のために融点以上の温度に加熱した履歴のあるポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）は、そのまま再度成形材料として使用しても充分な物性が得られないため、成形用途での再生は一部に止まっている。
【０００３】
特許文献１及び２には、焼成後に粉砕されたＰＴＦＥや加熱済みＰＴＦＥのリサイクルに関する技術が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】国際公開第２０１９／２４４４３３号
特開２００６－７０２３３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本開示は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂を含むにもかかわらず、着色が少なく引張特性に優れるフッ素樹脂組成物の製造方法、上記フッ素樹脂組成物、及び、

上記フッ素樹脂組成物から得られる成形体を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本開示は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ１の粉末と、フッ素樹脂Ｂ１の粒子を含み、固形分濃度が７０質量％以下である水性分散液とを混合することにより混合物を得る工程、及び、
上記混合物を乾燥することによりフッ素樹脂組成物を得る工程を含む
フッ素樹脂組成物の製造方法を提供する。
【０００７】
上記水性分散液の固形分濃度が５０質量％以下であることが好ましい。
【０００８】
上記水性分散液が炭化水素系界面活性剤を含むことが好ましい。
【０００９】
上記炭化水素系界面活性剤がフッ素原子を含まない炭化水素系界面活性剤であることが好ましい。
【００１０】
上記炭化水素系界面活性剤がアニオン系界面活性剤又は非イオン性界面活性剤であることが好ましい。
【００１１】
上記水性分散液は、上記水性分散液の固形分に対し１２質量％以下の非イオン性界面活性剤を含むことが好ましい。
【００１２】
上記非イオン性界面活性剤は、エーテル結合を有することが好ましい。
【００１３】
上記非イオン性界面活性剤は、エーテル型非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン誘導体、エステル型非イオン性界面活性剤、アミン系非イオン性界面活性剤、及び、それらの誘導体からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。
【００１４】
本開示は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ１の粉末と、フッ素樹脂Ｂ１の粒子を含み、炭化水素系界面活性剤を含まない水性分散液とを混合することにより混合物を得る工程、及び、
上記混合物を乾燥することによりフッ素樹脂組成物を得る工程を含む
フッ素樹脂組成物の製造方法も提供する。
【００１５】
フッ素樹脂Ａ１は、３３３℃未満の温度領域に１つ以上の融点を有することが好ましい。
【００１６】
フッ素樹脂Ａ１は、ポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。
【００１７】
上記フッ素樹脂組成物は、粉末であることが好ましい。
【００１８】
上記製造方法は、更に、充填材を混合する工程を含んでもよい。
【００１９】
本開示は、上記製造方法により得られるフッ素樹脂組成物も提供する。
【００２０】
本開示は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ２と、融点以上の温度に加熱した履歴のないフッ素樹脂Ｂ２とを含むフッ素樹脂組成物であって、一次粒子径１μｍ以下の微粒子を含むフッ素樹脂組成物も提供する。
【００２１】
上記フッ素樹脂組成物は、３３３℃未満の温度領域に１つ以上、３３３℃以上の温度領域に１つ以上の融点を有することが好ましい。

【００２２】
上記微粒子は、平均アスペクト比が２．０以下であることが好ましい。
【００２３】
上記微粒子の全数に対し、アスペクト比が２．５以上の微粒子の割合が０．５％以上であることが好ましい。
【００２４】
粒子径５μｍ以上の粗大粉末の表面に、上記微粒子が付着しており、上記粗大粉末の露出している表面が６０％以下であることが好ましい。
【００２５】
低分子量含フッ素化合物の含有量が、上記フッ素樹脂組成物に対し１質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。
【００２６】
非イオン性界面活性剤の含有量が、上記フッ素樹脂組成物に対し１．０質量％以下であることが好ましい。
【００２７】
上記フッ素樹脂組成物は、粉末であることが好ましい。
【００２８】
上記フッ素樹脂組成物は、引張破断強度が１１ＭＰａ以上であることが好ましい。
【００２９】
上記フッ素樹脂組成物は、引張破断歪が１５０％以上であることが好ましい。
【００３０】
上記フッ素樹脂組成物は、イエローインデックスが－１．０以下であることが好ましい。
【００３１】
上記フッ素樹脂組成物は、更に、充填材を含んでもよい。
【００３２】
本開示は、上記フッ素樹脂組成物を圧縮成形及び焼成して得られる成形体も提供する。
【発明の効果】
【００３３】
本開示によれば、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂を含むにもかかわらず、着色が少なく引張特性に優れるフッ素樹脂組成物の製造方法、上記フッ素樹脂組成物、及び、上記フッ素樹脂組成物から得られる成形体を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００３４】
以下、本開示を具体的に説明する。
【００３５】
本開示は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ１の粉末と、フッ素樹脂Ｂ１の粒子を含み、固形分濃度が７０質量％以下である水性分散液とを混合することにより混合物を得る工程（以下、混合工程ともいう。）、及び、上記混合物を乾燥することによりフッ素樹脂組成物を得る工程（以下、乾燥工程ともいう。）を含むフッ素樹脂組成物の製造方法（以下、第１の製造方法ともいう。）を提供する。
第１の製造方法では、固形分濃度が７０質量％以下の水性分散液を用いるので、フッ素樹脂Ａ１の粉末とフッ素樹脂Ｂ１の粒子とを均一に混合することができる。その結果、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂を含むにもかかわらず、着色が少なく引張特性（例えば、引張破断強度、引張破断歪）に優れるフッ素樹脂組成物を製造することができる。
【００３６】
第１の製造方法におけるフッ素樹脂Ａ１は、融点以上の温度に加熱した履歴を有する。上記加熱としては、成形加工、加熱処理等のための加熱等が挙げられる。
【００３７】
フッ素樹脂Ａ１は、融点が１００℃以上、３３３℃未満であることが好ましく、３３２℃

未満であることがより好ましく、３３１℃未満であることが更に好ましい。
下限は限定されないが、１４０℃であることがより好ましく、１８０℃以上であることが更に好ましい。
【００３８】
フッ素樹脂Ａ１は、３３３℃未満の温度領域に１つ以上の融点を有することが好ましい。
上記３３３℃未満の温度領域は、３３２℃未満であることがより好ましく、３３１℃未満であることが更に好ましく、また、１００℃以上であることが好ましく、１４０℃以上であることがより好ましく、１８０℃以上であることが更に好ましい。
融点が上記範囲内にあることは、融点以上の温度に加熱した履歴があることを示す。
フッ素樹脂Ａ１は、３３３℃以上の温度領域にも融点を有していてもよい。
【００３９】
本明細書において、フッ素樹脂の融点は、Ｘ－ＤＳＣ７０００（株式会社日立ハイテクサイエンス社製）を用い、１０℃／分の昇温速度で示差走査熱量測定〔ＤＳＣ〕を行って得られた融解熱曲線における極小点に対応する温度である。１つの融解ピーク中に極小点が２つ以上ある場合は、それぞれを融点とする。
【００４０】
フッ素樹脂Ａ１としては、ポリテトラフルオロエチレン［ＰＴＦＥ］、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）［ＰＡＶＥ］又はパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）共重合体［ＰＦＡ］、ＴＦＥ／ヘキサフルオロプロピレン［ＨＦＰ］共重合体［ＦＥＰ］、エチレン［Ｅｔ］／ＴＦＥ共重合体［ＥＴＦＥ］、Ｅｔ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体［ＥＦＥＰ］、ポリクロロトリフルオロエチレン［ＰＣＴＦＥ］、クロロトリフルオロエチレン［ＣＴＦＥ］／ＴＦＥ共重合体、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体、ポリフッ化ビニル［ＰＶＦ］、ポリフッ化ビニリデン［ＰＶｄＦ］、フッ化ビニリデン［ＶｄＦ］／ＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ／（メタ）アクリル酸共重合体、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ペンタフルオロプロピレン共重合体、ＶｄＦ／ＰＡＶＥ／ＴＦＥ共重合体、低分子量ＰＴＦＥ等が挙げられる。
【００４１】
フッ素樹脂Ａ１は、溶融流動性を示さないフッ素樹脂であることが好ましい。
本明細書において、溶融流動性を示さないとは、メルトフローレート（ＭＦＲ）が０．２５ｇ／１０分未満、好ましくは０．１０ｇ／１０分未満、より好ましくは０．０５ｇ／１０分以下であることを意味する。
本明細書において、ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に従って、メルトインデクサーを用いて、フッ素樹脂の種類によって定められた測定温度（例えば、ＰＦＡやＦＥＰの場合は３７２℃、ＥＴＦＥの場合は２９７℃）、荷重（例えば、ＰＦＡ、ＦＥＰ及びＥＴＦＥの場合は５ｋｇ）において内径２．０９５ｍｍ、長さ８ｍｍのノズルから１０分間あたりに流出するポリマーの質量（ｇ／１０分）として得られる値である。ＰＴＦＥの場合は、ＰＦＡと同様の測定条件で測定して得られる値である。
【００４２】
また、フッ素樹脂を圧縮成形した予備成形体（未焼成の成形体）を、当該フッ素樹脂の融点以上で１時間以上加熱した場合に、加熱前の厚みに対する加熱後の厚みの減少率が２０％未満であるか、又は、加熱後の厚みが加熱前の厚みより増加することも、当該フッ素樹脂が溶融流動性を示さないことを意味する。
【００４３】
上記溶融流動性を示さないフッ素樹脂としては、上記ＰＴＦＥが好ましい。上記ＰＴＦＥは、高分子量ＰＴＦＥであってよい。
【００４４】
フッ素樹脂Ａ１としての上記ＰＴＦＥは、ＴＦＥの単独重合体であってもよいし、９９．０質量％以上のＴＦＥに基づく重合単位と、１．０質量％以下の変性モノマーに基づく重合単位（以下「変性モノマー単位」とも記載する）とを含む変性ＰＴＦＥであってもよい

。上記変性ＰＴＦＥは、ＴＦＥに基づく重合単位及び変性モノマー単位のみからなるものであってよい。

【００４５】

上記変性ＰＴＦＥは、変性モノマー単位の含有量が全重合単位に対し０．００００１～１．０質量％の範囲であることが好ましい。変性モノマー単位の含有量の下限としては、０．０００１質量％がより好ましく、０．００１質量％が更に好ましく、０．００５質量％が更により好ましく、０．０１０質量％が殊更に好ましい。変性モノマー単位の含有量の上限としては、０．９０質量％が好ましく、０．５０質量％がより好ましく、０．４０質量％が更に好ましく、０．３０質量％が更により好ましく、０．２０質量％が殊更に好ましく、０．１０質量％が特に好ましい。

本明細書において、上記変性モノマー単位とは、ＰＴＦＥの分子構造の一部分であって変性モノマーに由来する部分を意味する。

【００４６】

上記変性モノマーとしては、ＴＦＥとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン〔ＨＦＰ〕等のパーフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン〔ＶＤＦ〕等の水素含有フルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン等のパーハロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル：パーフルオロアリルエーテル；（パーフルオロアルキル）エチレン、エチレン等が挙げられる。また、用いる変性モノマーは１種であってもよいし、複数種であってもよい。

【００４７】

上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式（Ａ）：

$CF_2=CF-ORf$　　（Ａ）

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

【００４８】

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

【００４９】

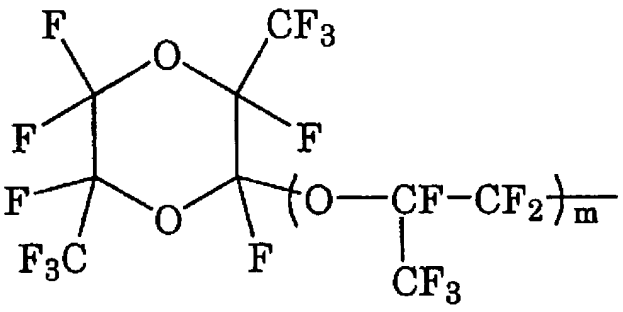
上記ＰＡＶＥにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

【００５０】

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

【００５１】

【化１】

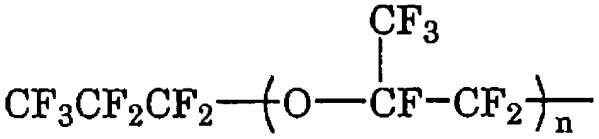


【００５２】

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

【００５３】

【化２】



【００５４】

（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。

【００５５】

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

【００５６】

パーフルオロアリルエーテルとしては、例えば、一般式（Ｂ）：

$CF_2=CF-CF_2-ORf^1$　　（Ｂ）

（式中、Rf^1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。

【００５７】

上記Rf^1は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１０のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。上記パーフルオロアリルエーテルとしては、$CF_2=CF-CF_2-O-CF_3$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$、及び、$CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、$CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$、及び、$CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$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、$CF_2=CF-CF_2-O-CF_2CF_2CF_3$が更に好ましい。

【００５８】

フッ素樹脂Ａ１としての上記ＰＴＦＥは、標準比重（ＳＳＧ）が２．２８０以下であることが好ましく、２．１０以下であることがより好ましい。また、１．５０以上であることが好ましく、１．６０以上であることがより好ましい。上記ＳＳＧは、ＡＳＴＭ　Ｄ　４８９５－８９に準拠して成形されたサンプルを用い、ＡＳＴＭ　Ｄ－７９２に準拠した水置換法により測定する。

【００５９】

フッ素樹脂Ａ１としての上記ＰＴＦＥは、通常、非溶融二次加工性を有する。上記非溶融二次加工性とは、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８及びＤ－２１１６に準拠して、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、言い換えると、溶融温度領域でも容易に流動しない性質を意味する。

【００６０】

フッ素樹脂Ａ１としての上記ＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）は、融点の１つが３１０℃以上であることが好ましく、３２０℃以上であることがより好ましく、また、３３３℃未満であることが好ましい。３３３℃以上の温度領域にも融点を有してもよい。

【００６１】

フッ素樹脂Ａ１は、溶融流動性を示すフッ素樹脂を含有していてもよい。

本明細書において、溶融流動性を示すとは、ＭＦＲが０．２５ｇ／１０分以上、好ましくは０．５０ｇ／１０分以上、より好ましくは１．００ｇ／１０分以上であることを意味する。上記ＭＦＲは、１００ｇ／１０分以下であってよく、８０ｇ／１０分以下であることが好ましい。

【００６２】

また、フッ素樹脂を圧縮成形した予備成形体（未焼成の成形体）を、当該フッ素樹脂の融点以上で１時間以上加熱した場合に、加熱前の厚みに対する加熱後の厚みの減少率が２０％以上であることも、当該フッ素樹脂が溶融流動性を示すことを意味する。

【００６３】

上記溶融流動性を示すフッ素樹脂としては、上述したＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＴＦＥ、ＥＦＥＰ、ＰＣＴＦＥ、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体、ＰＶＦ、ＰＶｄＦ、ＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ／（メタ）アクリル酸共重合体、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ペンタフルオロプロピレン共重合体、ＶｄＦ／ＰＡＶＥ／ＴＦＥ共重合体、低分子量ＰＴＦＥ等が挙げられ、ＰＦＡ、ＦＥＰ及びＥＴＦＥからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、ＰＦＡ及びＦＥＰ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。

【００６４】

フッ素樹脂Ａ１としての上記ＰＦＡは、ＴＦＥ単位と、ＰＡＶＥ単位又はパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）単位とを含む。上記ＰＡＶＥとしては、上記一般式（Ａ）において、Ｒｆが炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であるモノマーが挙げられる。上記パーフルオロ（アルキルアリルエーテル）としては、上記一般式（Ｂ）において、Rf^1が炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であるモノマーが挙げられる。

【００６５】

上記ＰＦＡとしては、特に限定されないが、ＴＦＥ単位と、ＰＡＶＥ単位又はパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）単位とのモル比（ＴＦＥ単位／（ＰＡＶＥ単位又はパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）単位））が７０／３０以上９９／１未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、７０／３０以上９８．９／１．１以下であり、更に好ましいモル比は、８０／２０以上９８．９／１．１以下である。上記ＰＦＡは、ＴＦＥ及びＰＡＶＥ又はパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）と共重合可能な単量体に由来する重合単位が０．１～１０モル％（ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位又はパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）単位が合計で９０～９９．９モル％）、より好ましくは０．１～５モル％、特に好ましくは０．２～４モル％である共重合体であることも好ましい。

【００６６】

ＴＦＥ及びＰＡＶＥ又はパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）と共重合可能な単量体としては、ＨＦＰ、式（Ｉ）：$CZ^1Z^2=CZ^3(CF_2)_nZ^4$（式中、Z^1、Z^2及びZ^3は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、Z^4は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、ｎは２～１０の整数を表す。）で表されるビニル単量体、及び、式（ＩＩ）：$CF_2=CF-OCH_2-Rf^2$（式中、Rf^2は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体、式（ＩＩＩ）：$CZ^5Z^6=CZ^7-CZ^8Z^9-O-Rf^3$（式中、式中、$Z^5$、$Z^6$及び$Z^7$は、同一又は異なって、水素原子、塩素原子又はフッ素原子を表し、Z^8及びZ^9は、水素原子又はフッ素原子を表し、Rf^3は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるアリルエーテル単量体等が挙げられる。上記アリルエーテル単量体としては、$CH_2=CFCF_2-O-Rf^3$、$CF_2=CFCH_2-O-Rf^3$、$CH_2=CHCF_2-O-Rf^3$（式中、Rf^3は上記式（ＩＩＩ）と同じ）等が好ましく挙げられる。

また、ＴＦＥ及びＰＡＶＥ又はパーフルオロ（アルキルアリルエーテル）と共重合可能な単量体としては、更に、イタコン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、及び５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物等の、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸の酸無水物等も挙げられる。

【００６７】

フッ素樹脂Ａ１としての上記ＰＦＡは、融点が１８０～３２４℃未満であることが好ましく、２３０～３２０℃であることがより好ましく、２８０～３２０℃であることが更に好ましい。

【００６８】
フッ素樹脂Ａ１としての上記ＦＥＰとしては、特に限定されないが、ＴＦＥ単位とＨＦＰ単位とのモル比（ＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位）が７０／３０以上９９／１未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、７０／３０以上９８．９／１．１以下であり、更に好ましいモル比は、８０／２０以上９８．９／１．１以下である。上記ＦＥＰは、ＴＦＥ及びＨＦＰと共重合可能な単量体に由来する重合単位が０．１～１０モル％（ＴＦＥ単位及びＨＦＰ単位が合計で９０～９９．９モル％）、より好ましくは０．１～５モル％、特に好ましくは０．２～４モル％である共重合体であることも好ましい。
【００６９】
ＴＦＥ及びＨＦＰと共重合可能な単量体としては、ＰＡＶＥ、式（ＩＩＩ）で表される単量体、式（ＩＩ）で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。また、ＴＦＥ及びＨＦＰと共重合可能な単量体としては、更に、イタコン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、及び５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物等の、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸の酸無水物等も挙げられる。
【００７０】
フッ素樹脂Ａ１としての上記ＦＥＰは、融点が１５０～３２４℃未満であることが好ましく、２００～３２０℃であることがより好ましく、２４０～３２０℃であることが更に好ましい。
【００７１】
フッ素樹脂Ａ１としての上記ＥＴＦＥとしては、ＴＦＥ単位とエチレン単位とのモル比（ＴＦＥ単位／エチレン単位）が２０／８０以上９０／１０以下である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は３７／６３以上８５／１５以下であり、更に好ましいモル比は３８／６２以上８０／２０以下である。ＥＴＦＥは、ＴＦＥ、エチレン、並びに、ＴＦＥ及びエチレンと共重合可能な単量体からなる共重合体であってもよい。共重合可能な単量体としては、下記式
$CH_2=CX^1Rf^4$、$CF_2=CFRf^4$、$CF_2=CFORf^4$、$CH_2=C(Rf^4)_2$（式中、X^1は水素原子又はフッ素原子、Rf^4はエーテル結合を含んでいてもよいフルオロアルキル基を表す。）で表される単量体や式（ＩＩＩ）で表される単量体が挙げられ、なかでも、$CF_2=CFRf^4$、$CF_2=CFORf^4$及び$CH_2=CX^1Rf^4$で表される含フッ素ビニルモノマー、式（ＩＩＩ）で表される単量体が好ましく、ＨＦＰ、$CF_2=CF-ORf^5$（式中、Rf^5は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、$CF_2=CF-CF_2-O-Rf^3$（式中、Rf^3は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロアルキルアリルエーテル及びRf^4が炭素数１～８のフルオロアルキル基である$CH_2=CX^1Rf^4$で表される含フッ素ビニルモノマーがより好ましい。また、ＴＦＥ及びエチレンと共重合可能な単量体としては、イタコン酸、無水イタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸であってもよい。ＴＦＥ及びエチレンと共重合可能な単量体は、含フッ素重合体に対して０．１～１０モル％が好ましく、０．１～５モル％がより好ましく、０．２～４モル％が特に好ましい。
【００７２】
フッ素樹脂Ａ１としての上記ＥＴＦＥは、融点が１４０～３２４℃未満であることが好ましく、１６０～３２０℃であることがより好ましく、１９５～３２０℃であることが更に好ましい。
【００７３】
上記低分子量ＰＴＦＥは、溶融流動性を示す。
上記低分子量ＰＴＦＥは、３８０℃における溶融粘度（複素粘度）が$１．０\times１０^{1}$～$１．０\times１０^{7}$Ｐａ・ｓであることが好ましい。
上記溶融粘度は、$１．０\times１０^{2}$以上であることがより好ましく、$１．５\times１０^{3}$Ｐａ・ｓ以上であることが更に好ましく、$７．０\times１０^{3}$Ｐａ・ｓ以上であることが特に好まし

く、また、７．０×１０^{5}以下であることがより好ましく、３．０×１０^{5}Ｐａ・ｓ以下であることが更に好ましく、１．０×１０^{5}Ｐａ・ｓ以下であることが特に好ましい。
本明細書において、「低分子量ＰＴＦＥ」とは、上記溶融粘度が上記の範囲内にあるＰＴＦＥを意味する。
【００７４】
上記溶融粘度は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８に準拠し、フローテスター（島津製作所社製）及び２φ－８Ｌのダイを用い、予め３８０℃で５分間加熱しておいた２ｇの試料を０．７ＭＰａの荷重にて上記温度に保って測定した値である。
【００７５】
上記低分子量ＰＴＦＥは、３７２℃、荷重５ｋｇにおいて内径２．０９５ｍｍ、長さ８ｍｍのノズルから１０分間あたりに流出するポリマーの質量（ｇ／１０分）として得られるＭＦＲの値が０．２５ｇ／１０分以上であることが好ましく、０．１０ｇ／１０分以上であることがより好ましく、０．０５ｇ／１０分以上であることが更に好ましい。上記ＭＦＲは、また、５０ｇ／１０分以下であることが好ましく、３０ｇ／１０分以下であることがより好ましく、１０ｇ／１０分以下であることが更に好ましい。
【００７６】
フッ素樹脂Ａ１としての上記低分子量ＰＴＦＥは、融点が３２０℃以上、３３０℃未満であることが好ましい。
【００７７】
フッ素樹脂Ａ１としての上記低分子量ＰＴＦＥは、ＴＦＥの単独重合体であってもよいし、９９．０質量％以上のＴＦＥに基づく重合単位と、１．０質量％以下の変性モノマーに基づく重合単位（以下「変性モノマー単位」とも記載する）とを含む変性ＰＴＦＥであってもよい。上記変性ＰＴＦＥは、ＴＦＥに基づく重合単位及び変性モノマー単位のみからなるものであってよい。
【００７８】
上記変性ＰＴＦＥは、変性モノマー単位の含有量が全重合単位に対し０．００００１～１．０質量％の範囲であることが好ましい。変性モノマー単位の含有量の下限としては、０．０００１質量％がより好ましく、０．００１質量％が更に好ましく、０．００５質量％が更により好ましく、０．０１０質量％が殊更に好ましい。変性モノマー単位の含有量の上限としては、０．９０質量％が好ましく、０．５０質量％がより好ましく、０．４０質量％が更に好ましく、０．３０質量％が更により好ましく、０．２０質量％が殊更に好ましく、０．１０質量％が特に好ましい。
【００７９】
上記変性モノマーとしては、溶融流動性を示さないフッ素樹脂としてのＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）について上述した単量体が挙げられる。
【００８０】
上述した重合体の各重合単位の含有量は、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。
【００８１】
上記フッ素樹脂Ａ１の粉末は、フッ素樹脂Ａ１の二次粒子を含むものであってよい。
【００８２】
上記フッ素樹脂Ａ１の粉末は、平均二次粒子径が１～２００μｍであることが好ましい。
上記平均二次粒子径は、５μｍ以上であることがより好ましく、１０μｍ以上であることが更に好ましく、また、１５０μｍ以下であることがより好ましく、１００μｍ以下であることが更に好ましく、７０μｍ以下であることが更により好ましく、５０μｍ以下であることが特に好ましく、３０μｍ以下であることが最も好ましい。
上記平均二次粒子径は、ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置（ＬＳ１３　３２０）を用いて、乾式で、バキューム圧２０ｍＨ$_{2}$Ｏで測定を行ない、粒度分布積算（体積基準）の５０％に対応する粒子径に等しいとする。
【００８３】

上記フッ素樹脂Ａ１の粉末は、Ｄ９０が１０μｍ以上であることが好ましく、３０μｍ以上であることがより好ましく、５０μｍ以上であることが更に好ましく、また、６００μｍ以下であることが好ましく、５００μｍ以下であることがより好ましく、４００μｍ以下であることが更に好ましい。
上記Ｄ９０は、ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置（ＬＳ１３３２０）を用いて、乾式で、バキューム圧２０ｍ$Ｈ_2Ｏ$で測定を行ない、粒度分布積算（体積基準）の９０％に対応する粒子径に等しいとする。
【００８４】
上記フッ素樹脂Ａ１の粉末は、例えば、融点以上の温度に加熱した履歴のないフッ素樹脂を圧縮成形し、焼成して得られた成形品の切削屑を粉砕することにより得ることができる。上記粉砕は、粉砕機等で行うことができる。粗粉砕した後、微細化してもよい。
圧縮成形の形状は特に問わない。焼成する温度はフッ素樹脂の融点以上であれば良い。粉砕機は特に限定されず、切削屑を粉砕（好ましくは微細化）することができるものであればよい。例えば、エアジェットミル、ハンマーミル、フォースミル、石臼型の粉砕機、凍結粉砕機等が挙げられる。
【００８５】
上記フッ素樹脂Ａ１の粉末は、また、融点以上の温度に加熱した履歴のないフッ素樹脂の粉末を圧縮成形せずに融点以上に加熱した後、粉砕機を用いて粉砕することによっても、得ることができる。粉砕機は上記同様である。
【００８６】
フッ素樹脂Ｂ１は、融点以上の温度に加熱した履歴がないことが好ましい。これにより、一層優れた物性を有する成形体を得ることが可能なフッ素樹脂組成物を製造することができる。
【００８７】
フッ素樹脂Ｂ１は、融点が１００～３６０℃であることが好ましい。上記融点は、１４０℃以上であることがより好ましく、１６０℃以上であることが更に好ましく、また、３５５℃以下であることがより好ましく、３５０℃以下であることが更に好ましい。
【００８８】
フッ素樹脂Ｂ１は、３３３～３６０℃の温度領域に１つ以上の融点を有することが好ましい。上記温度領域は、３３４℃以上であることがより好ましく、３３５℃以上であることが更に好ましく、また、３５５℃以下であることがより好ましく、３５０℃以下であることが更に好ましい。
融点が上記範囲内にあることは、フッ素樹脂Ｂ１（好ましくは溶融流動性を示さないフッ素樹脂、より好ましくはＰＴＦＥ）に、融点以上の温度に加熱した履歴がないことを示す。上記融点とともに、３３３℃未満の温度領域にも融点を有していても構わない。
【００８９】
フッ素樹脂Ｂ１としては、ＰＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＴＦＥ、ＥＦＥＰ、ＰＣＴＦＥ、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体、ＰＶＦ、ＰＶｄＦ、ＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ／（メタ）アクリル酸共重合体、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ペンタフルオロプロピレン共重合体、ＶｄＦ／ＰＡＶＥ／ＴＦＥ共重合体、低分子量ＰＴＦＥ等が挙げられる。
【００９０】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記ＰＴＦＥは、溶融流動性を示さない。上記ＰＴＦＥは、高分子量ＰＴＦＥであってよい。
【００９１】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記ＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）は、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕を用いて１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線において、３３３～３４７℃の範囲に少なくとも１つ以上の吸熱ピークが現れ、上記融解熱曲線から算出される２９０～３５０℃の融解熱量が６２ｍＪ／ｍｇ以上であることが好ましい。

【００９２】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記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。
融点以上の温度に加熱した履歴のないＰＴＦＥについての「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。
【００９３】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記ＰＴＦＥは、通常、非溶融二次加工性を有する。非溶融二次加工性については、上述したとおりである。
【００９４】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記ＰＴＦＥは、ＴＦＥの単独重合体であってもよいし、９９．０質量％以上のＴＦＥに基づく重合単位と、１．０質量％以下の変性モノマーに基づく重合単位（変性モノマー単位）とを含む変性ＰＴＦＥであってもよい。上記変性ＰＴＦＥは、ＴＦＥに基づく重合単位及び変性モノマー単位のみからなるものであってよい。
【００９５】
上記変性ＰＴＦＥは、変性モノマー単位の含有量が全重合単位に対し０．００００１～１．０質量％の範囲であることが好ましい。変性モノマー単位の含有量の下限としては、０．０００１質量％がより好ましく、０．００１質量％が更に好ましく、０．００５質量％が更により好ましく、０．０１０質量％が殊更に好ましい。変性モノマー単位の含有量の上限としては、０．９０質量％が好ましく、０．５０質量％がより好ましく、０．４０質量％が更に好ましく、０．３０質量％が更により好ましく、０．２０質量％が殊更に好ましく、０．１０質量％が特に好ましい。
【００９６】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記ＰＴＦＥにおいて使用し得る変性モノマーは、フッ素樹脂Ａ１としてのＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）について例示したものと同様である。
【００９７】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記低分子量ＰＴＦＥは、溶融流動性を示す。上記低分子量ＰＴＦＥは、３８０℃における溶融粘度（複素粘度）が1.0×10^{1}～1.0×10^{7}Ｐａ・ｓである。上記溶融粘度は、1.0×10^{2}以上であることが好ましく、1.5×10^{3}Ｐａ・ｓ以上であることがより好ましく、7.0×10^{3}Ｐａ・ｓ以上であることが更に好ましく、また、7.0×10^{5}以下であることが好ましく、3.0×10^{5}Ｐａ・ｓ以下であることがより好ましく、1.0×10^{5}Ｐａ・ｓ以下であることが更に好ましい。
本明細書において、「低分子量ＰＴＦＥ」とは、上記溶融粘度が上記の範囲内にあるＰＴＦＥを意味する。
【００９８】
上記溶融粘度は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８に準拠し、フローテスター（島津製作所社製）及び２φ－８Ｌのダイを用い、予め３８０℃で５分間加熱しておいた２ｇの試料を０．７ＭＰａの荷重にて上記温度に保って測定した値である。
【００９９】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記低分子量ＰＴＦＥは、融点が３２０～３４０℃であることが好ましい。上記融点は、３２４℃以上であることがより好ましく、また、３３６℃以下であることがより好ましく、３３３℃以下であることが更に好ましく、３３２℃以下であることが更により好ましく、３３１℃以下であることが殊更に好ましく、３３０℃以下であることが特に好ましい。
【０１００】
フッ素樹脂Ｂ１としての上記低分子量ＰＴＦＥは、ＴＦＥの単独重合体であってもよいし、９９．０質量％以上のＴＦＥに基づく重合単位と、１．０質量％以下の変性モノマーに基づく重合単位（変性モノマー単位）とを含む変性ＰＴＦＥであってもよい。上記変性ＰＴＦＥは、ＴＦＥに基づく重合単位及び変性モノマー単位のみからなるものであってよい。
【０１０１】

上記変性ＰＴＦＥは、変性モノマー単位の含有量が全重合単位に対し０．０００００１～１．０質量％の範囲であることが好ましい。変性モノマー単位の含有量の下限としては、０．０００１質量％がより好ましく、０．００１質量％が更に好ましく、０．００５質量％が更により好ましく、０．０１０質量％が殊更に好ましい。変性モノマー単位の含有量の上限としては、０．９０質量％が好ましく、０．５０質量％がより好ましく、０．４０質量％が更に好ましく、０．３０質量％が更により好ましく、０．２０質量％が殊更に好ましく、０．１０質量％が特に好ましい。

【０１０２】

フッ素樹脂Ｂ１としての上記低分子量ＰＴＦＥにおいて使用し得る変性モノマーとしては、溶融流動性を示さないフッ素樹脂としてのＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）について上述した単量体が挙げられる。

【０１０３】

フッ素樹脂Ｂ１は、溶融流動性を示さないフッ素樹脂であってもよく、溶融流動性を示すフッ素樹脂であってもよい。

上記溶融流動性を示さないフッ素樹脂としては、上記ＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）が好ましい。

上記溶融流動性を示すフッ素樹脂としては、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＴＦＥ、ＥＦＥＰ、ＰＣＴＦＥ、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体、ＰＶＦ、ＰＶｄＦ、ＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ／（メタ）アクリル酸共重合体、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ペンタフルオロプロピレン共重合体、ＶｄＦ／ＰＡＶＥ／ＴＦＥ共重合体、及び、低分子量ＰＴＦＥからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、ＰＦＡ、ＦＥＰ、及び、低分子量ＰＴＦＥ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、ＰＦＡ及びＦＥＰからなる群より選択される少なくとも１種が更に好ましい。

【０１０４】

上記低分子量ＰＴＦＥ以外の溶融流動性を示すフッ素樹脂は、フッ素樹脂Ａ１について例示した溶融流動性を示すフッ素樹脂と同様である。

【０１０５】

上記フッ素樹脂Ｂ１の粒子は、平均一次粒子径が１μｍ以下であることが好ましい。上記平均一次粒子径は、５００ｎｍ以下であることがより好ましく、４５０ｎｍ以下であることが更に好ましく、４００ｎｍ以下であることが更により好ましく、３５０ｎｍ以下であることが殊更に好ましく、３００ｎｍ以下であることが特に好ましい。上記平均一次粒子径は、また、１０ｎｍ以上であることが好ましく、２５ｎｍ以上であることがより好ましく、５０ｎｍ以上であることが更に好ましく、１００ｎｍ以上であることが更により好ましく、１５０ｎｍ以上であることが特に好ましい。

上記平均一次粒子径は、固形分濃度を０．５質量％に調整した水性分散液をアルミ箔に滴下し、１５０℃、１時間の条件で水を乾燥除去したものの走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の粒子の直径の平均値である。

【０１０６】

第１の製造方法の一態様において、上記フッ素樹脂Ｂ１の粒子は、平均アスペクト比が２．０以下であることが好ましく、１．７以下であることがより好ましく、１．６以下であることが更に好ましく、１．５以下であることが更により好ましく、１．４以下であることが殊更に好ましく、１．３以下であることが特に好ましい。上記平均アスペクト比は、また、１．０以上であってよい。

【０１０７】

上記平均アスペクト比は、固形分濃度が０．５質量％となるように希釈したフッ素樹脂水性分散液を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の粒子について画像処理を行い、その長径と短径の比の平均より求める。

【０１０８】

第１の製造方法の別の一態様において、上記フッ素樹脂Ｂ１の粒子の全数に対し、アスペクト比が２．５以上の上記フッ素樹脂Ｂ１の粒子の割合が０．５％以上であることが好ましく、１．０％以上であることがより好ましく、１．５％以上であることが更に好ましく、２．０％以上であることが特に好ましい。上記割合は、また、２０％以下であることが好ましく、１５％以下であることがより好ましく、１０％以下であることが更に好ましい。

【０１０９】

上記割合は、固形分濃度が０．５質量％となるように希釈したフッ素樹脂水性分散液を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の粒子について画像処理を行って各粒子のアスペクト比を算出し、上記抽出した粒子の全数に対する割合として求める。

【０１１０】

上記フッ素樹脂Ｂ１の粒子の含有量は、上記水性分散液の固形分に対し、５０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以上であることが更により好ましく、９５質量％以上であることが特に好ましく、９８質量％以上であることが最も好ましい。

【０１１１】

第１の製造方法における上記水性分散液は、通常、水性媒体を含む。上記水性分散液は、水性媒体にフッ素樹脂Ｂ１の粒子が分散したものであってよい。

水性媒体は、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が４０℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。水性媒体は、水が９０質量％以上であることが好ましく、９５質量％以上であることがより好ましい。

【０１１２】

上記水性分散液は、固形分濃度が７０質量％以下である。着色が一層少なく引張特性に一層優れるフッ素樹脂組成物を製造できる点で、上記固形分濃度は、５０質量％以下であることが好ましく、４５質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、３５質量％以下であることが更に好ましい。上記固形分濃度は、また、１質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることがより好ましく、１０質量％以上であることが更に好ましい。

上記固形分濃度は、水性分散液約１ｇ（Ｘｇ）を直径５ｃｍのアルミカップにとり、１１０℃にて３０分で加熱した加熱残分（Ｙｇ）、更に、得られた加熱残分（Ｙｇ）を３００℃にて３０分加熱した加熱残分（Ｚｇ）より、式：Ｐ＝［Ｚ／Ｘ］×１００（質量％）から算出する。

【０１１３】

上記水性分散液は、炭化水素系界面活性剤を含んでもよい。上記炭化水素系界面活性剤は、フッ素原子を含まないことが好ましい。

【０１１４】

上記炭化水素系界面活性剤としては、例えば、特表２０１３－５４２３０８号公報、特表２０１３－５４２３０９号公報、特表２０１３－５４２３１０号公報に記載されているもの等を使用することができる。

【０１１５】

炭化水素系界面活性剤は、同じ分子上に親水性部分及び疎水性部分を有する。これらは、カチオン性、非イオン性又はアニオン性であってよい。

【０１１６】

カチオン性界面活性剤は、通常、アルキル化臭化アンモニウム等のアルキル化ハロゲン化アンモニウム等の正に帯電した親水性部分と、長鎖脂肪酸等の疎水性部分とを有する。

【０１１７】

アニオン性界面活性剤は、通常、カルボン酸塩、スルホン酸塩又は硫酸塩等の親水性部分と、アルキル等の長鎖炭化水素部分である疎水性部分とを有する。

【０１１８】
非イオン性界面活性剤は、通常、帯電した基を含まず、長鎖炭化水素である疎水性部分を有する。非イオン性界面活性剤の親水性部分は、エチレンオキシドとの重合から誘導されるエチレンエーテルの鎖等の水溶性官能基を含む。
【０１１９】
上記炭化水素系界面活性剤は、アニオン系界面活性剤又は非イオン性界面活性剤であることが好ましい。
【０１２０】
アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ　Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ　ＰｒｏｄｕｃｔｓのＶｅｒｓａｔｉｃ（登録商標）１０、ＢＡＳＦ製のＡｖａｎｅｌ　Ｓシリーズ（Ｓ－７０、Ｓ－７４等）等が挙げられる。
【０１２１】
アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、Ｒ－Ｌ－$Ｍ^{1}$（式中、Ｒが、置換基を有してもよい炭素数１以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数３以上の環状のアルキル基であり、炭素数が３以上の場合は１価又は２価の複素環を含んでもよいし、環を巻いていてもよい。Ｌが、－ＡｒＳ$Ｏ_{3}^{-}$、－$ＳＯ_{3}^{-}$、－$ＳＯ_{4}$－、－$ＰＯ_{3}^{-}$又は－$ＣＯＯ^{-}$であり、$Ｍ^{1}$は、Ｈ、金属原子、$ＮＲ^{5}{}_{4}$（$Ｒ^{5}$は、同一でも異なっていてもよく、Ｈ又は炭素数１～１０の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。－ＡｒＳ$Ｏ_{3}^{-}$は、アリールスルホン酸塩である。）によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。
具体的には、$ＣＨ_{3}$－（$ＣＨ_{2}$）$_{n}$－Ｌ－$Ｍ^{1}$（式中、ｎが、６～１７の整数である。Ｌ及び$Ｍ^{1}$が、上記と同じ）によって表されるものが挙げられる。
Ｒが、１２～１６個の炭素原子を有するアルキル基であり、Ｌが、硫酸塩又はドデシル硫酸ナトリウム（ＳＤＳ）であるものの混合物も使用できる。
【０１２２】
アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、$Ｒ^{6}$（－Ｌ－$Ｍ^{1}$）$_{2}$（式中、$Ｒ^{6}$が、置換基を有してもよい炭素数１以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、置換基を有してもよい炭素数３以上の環状のアルキレン基であり、炭素数が３以上の場合は１価又は２価の複素環を含んでもよいし、環を巻いていてもよい。Ｌが、－ＡｒＳ$Ｏ_{3}^{-}$、－$ＳＯ_{3}^{-}$、－$ＳＯ_{4}$－、－$ＰＯ_{3}^{-}$又は－$ＣＯＯ^{-}$であり、$Ｍ^{1}$は、Ｈ、金属原子、$ＮＲ^{5}{}_{4}$（$Ｒ^{5}$は、同一でも異なっていてもよく、Ｈ又は炭素数１～１０の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。－ＡｒＳ$Ｏ_{3}^{-}$は、アリールスルホン酸塩である。）によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。
【０１２３】
アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、$Ｒ^{7}$（－Ｌ－$Ｍ^{1}$）$_{3}$（式中、$Ｒ^{7}$が、置換基を有してもよい炭素数１以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキリジン基、又は、置換基を有してもよい炭素数３以上の環状のアルキリジン基であり、炭素数が３以上の場合は１価又は２価の複素環を含んでもよいし、環を巻いていてもよい。Ｌが、－ＡｒＳ$Ｏ_{3}^{-}$、－$ＳＯ_{3}^{-}$、－$ＳＯ_{4}$－、－$ＰＯ_{3}^{-}$又は－$ＣＯＯ^{-}$であり、$Ｍ^{1}$は、Ｈ、金属原子、$ＮＲ^{5}{}_{4}$（$Ｒ^{5}$は、同一でも異なっていてもよく、Ｈ又は炭素数１～１０の有機基）、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。－ＡｒＳ$Ｏ_{3}^{-}$は、アリールスルホン酸塩である。）によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。
【０１２４】
アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、Ａｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ＬＬＣのスルホサクシネート界面活性剤Ｌａｎｋｒｏｐｏｌ（登録商標）Ｋ８３００等も挙げられる。
スルホサクシネート炭化水素系界面活性剤としては、スルホコハク酸ジイソデシルＮａ塩

、（ＣｌａｒｉａｎｔのＥｍｕｌｓｏｇｅｎ（登録商標）ＳＢ１０）、スルホコハク酸ジイソトリデシルＮａ塩（Ｃｅｓａｐｉｎｉａ ＣｈｅｍｉｃａｌｓのＰｏｌｉｒｏｌ（登録商標）ＴＲ／ＬＮＡ）等が挙げられる。

【０１２５】

アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、Ｏｍｎｏｖａ Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ，Ｉｎｃ．のＰｏｌｙＦｏｘ（登録商標）界面活性剤（ＰｏｌｙＦｏｘ^{TM}ＰＦ－１５６Ａ、ＰｏｌｙＦｏｘ^{TM}ＰＦ－１３６Ａ等）も挙げられる。

【０１２６】

上記非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル等のエーテル型非イオン性界面活性剤；エチレンオキサイド／プロピレンオキサイドブロック共重合体等のポリオキシエチレン誘導体；ポリオキシエチレン脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンアルキルエステル）、ソルビタン脂肪酸エステル（ソルビタンアルキルエステル）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル（グリセロールエステル）等のエステル型非イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド等のアミン系非イオン性界面活性剤；それらの誘導体等が挙げられ、これらの１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

上記非イオン性界面活性剤は、非フッ素化非イオン性界面活性剤であってよい。

【０１２７】

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル等が挙げられる。

【０１２８】

上記ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルとしては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等が挙げられる。

【０１２９】

上記ポリオキシエチレン脂肪酸エステルの具体例：ポリエチレングリコールモノラウリレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールモノステアレート等が挙げられる。

【０１３０】

上記ソルビタン脂肪酸エステルとしては、ソルビタンモノラウリレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート等が挙げられる。

【０１３１】

上記ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルとしては、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等が挙げられる。

【０１３２】

上記グリセリン脂肪酸エステルとしては、モノミリスチン酸グリセロール、モノステアリン酸グリセロール、モノオレイン酸グリセロール等が挙げられる。

【０１３３】

上記誘導体としては、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニル－ホルムアルデヒド凝縮物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート等が挙げられる。

【０１３４】

上記エーテル型非イオン性界面活性剤及びエステル型非イオン性界面活性剤は、１０～１８のＨＬＢ値を有してよい。

【０１３５】

非イオン性炭化水素系界面活性剤としては、Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ製

のＴｒｉｔｏｎ（登録商標）Ｘシリーズ（Ｘ１５、Ｘ４５、Ｘ１００等）、Ｔｅｒｇｉｔｏｌ（登録商標）１５－Ｓシリーズ、Ｔｅｒｇｉｔｏｌ（登録商標）ＴＭＮシリーズ（ＴＭＮ－６、ＴＭＮ－１０、ＴＭＮ－１００等）、Ｔｅｒｇｉｔｏｌ（登録商標）Ｌシリーズ、ＢＡＳＦ製のＰｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｒシリーズ（３１Ｒ１、１７Ｒ２、１０Ｒ５、２５Ｒ４（ｍ～２２、ｎ～２３））、Ｔ－Ｄｅｔシリーズ（Ａ１３８）、Ｉｃｏｎｏｌ（登録商標）ＴＤＡシリーズ（ＴＤＡ－６、ＴＤＡ－９、ＴＤＡ－１０）等が挙げられる。

【０１３６】

上記非イオン性界面活性剤を構成する化合物において、その疎水基は、アルキルフェノール基、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基の何れであってもよいが、アルキルフェノール基を構造中に有しない化合物等、ベンゼン環を有さないものであることが好ましい。

【０１３７】

上記非イオン性界面活性剤としては、なかでも、エーテル結合（－Ｏ－）を有するものが好ましく、上述したエーテル型非イオン性界面活性剤がより好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが更に好ましい。上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、炭素数１０～２０のアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルエーテル構造からなるものが好ましく、炭素数１０～１５のアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルエーテル構造からなるものがより好ましい。上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル構造におけるアルキル基は、分岐構造を有していることが好ましい。

【０１３８】

上記炭化水素系界面活性剤の含有量は、着色が一層少なく引張特性に一層優れるフッ素樹脂組成物を製造できる点で、上記水性分散液の固形分に対し１２質量％以下であることが好ましく、８質量％以下がより好ましく、６質量％以下が更に好ましく、４質量％以下が更により好ましく、２質量％以下が殊更に好ましく、１質量％以下が特に好ましい。上記炭化水素系界面活性剤の含有量は、また、１質量ｐｐｍ以上であってよく、１０質量ｐｐｍ以上であってもよく、１００質量ｐｐｍ以上であってもよく、５００質量ｐｐｍ以上であってもよい。

【０１３９】

上記非イオン性界面活性剤の含有量は、着色が一層少なく引張特性に一層優れるフッ素樹脂組成物を製造できる点で、上記水性分散液の固形分に対し１２質量％以下であることが好ましく、８質量％以下がより好ましく、６質量％以下が更に好ましく、４質量％以下が更により好ましく、２質量％以下が殊更に好ましく、１質量％以下が特に好ましい。上記非イオン性界面活性剤の含有量は、また、１質量ｐｐｍ以上であってよく、１０質量ｐｐｍ以上であってもよく、１００質量ｐｐｍ以上であってもよく、５００質量ｐｐｍ以上であってもよい。

【０１４０】

上記水性分散液は、非イオン性界面活性剤を含まないことも好ましく、炭化水素系界面活性剤を含まないことも好ましい。

【０１４１】

上記水性分散液は、着色が一層少なく引張特性に一層優れるフッ素樹脂組成物を製造できる点で、低分子量含フッ素化合物の含有量（総量）が上記水性分散液に対し１質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、５００質量ｐｐｂ以下であることがより好ましく、１００質量ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、５０質量ｐｐｂ以下であることが更により好ましく、２５質量ｐｐｂ以下であることが殊更に好ましく、１０質量ｐｐｂ以下であることが特に好ましく、５質量ｐｐｂ以下であることが特により好ましく、１質量ｐｐｂ以下であることが殊更特に好ましく、１質量ｐｐｂ未満であることが最も好ましい。

上記低分子量含フッ素化合物の含有量は、試料をメタノールでソックスレー抽出した後、液体クロマトグラフ質量計（ＬＣ／ＭＳ／ＭＳ）により測定する。

【０１４２】

上記低分子量含フッ素化合物としては、炭素数４以上の含フッ素カルボン酸及びその塩、

炭素数４以上の含フッ素スルホン酸及びその塩等が挙げられ、これらはいずれもエーテル結合（－Ｏ－）を有していてもよい。

【０１４３】

上記低分子量含フッ素化合物としては、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、例えば、アニオン性基を除く部分の総炭素数が２０以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよい。

【０１４４】

上記アニオン性含フッ素界面活性剤はまた、アニオン性部分の分子量が８００以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

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

【０１４５】

上記低分子量含フッ素化合物としてはまた、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。

【０１４６】

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

【０１４７】

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）：

$$X^{n0}-Rf^{n0}-Y^0 \qquad (N^0)$$

（式中、Ｘ^{n0}は、Ｈ、Ｃｌ又は及びＦである。Ｒｆ^{n0}は、炭素数３～２０で、鎖状、分枝鎖状又は環状で、一部又は全ての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。

【０１４８】

Ｙ^{0}のアニオン性基は、－ＣＯＯＭ、－ＳＯ$_2$Ｍ、又は、－ＳＯ$_3$Ｍであってよく、－ＣＯＯＭ、又は、－ＳＯ$_3$Ｍであってよい。

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

上記金属原子としては、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、例えば、Ｎａ、Ｋ又はＬｉである。
R^7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。
【０１４９】
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。
【０１５０】
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）：

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

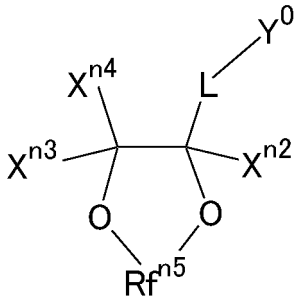
（式中、Rf^{n1}は、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であり、ｍ２は、０～３の整数であり、X^{n1}は、Ｆ又はCF_3であり、Y^0は、上記定義したものである。）で表される化合物、下記一般式（N^3）：

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

（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、部分又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又は分枝鎖状の部分又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３】



（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又は分岐鎖状の部分又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又は分岐鎖状の部分又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。
【０１５１】
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）等が挙げられる。

【０１５２】

上記パーフルオロカルボン酸（Ｉ）は、下記一般式（Ｉ）：

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

（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。

【０１５３】

上記ω－Hパーフルオロカルボン酸（ＩＩ）は、下記一般式（ＩＩ）：

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

（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。

【０１５４】

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）：

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

（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。

【０１５５】

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）：

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

（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。

【０１５６】

上記アルコキシフルオロカルボン酸（Ｖ）は、下記一般式（Ｖ）：

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

（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又は分枝鎖状の部分又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。

【０１５７】

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）：

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

（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。

【０１５８】

上記ω－Hパーフルオロスルホン酸（ＶＩＩ）は、下記一般式（ＶＩＩ）：

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

（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。

【０１５９】

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）：

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

（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。

【０１６０】

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又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。

【０１６１】

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又は分枝鎖状の部分又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の直鎖状又は分枝鎖状の部分又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。

【０１６２】

上記アルコキシフルオロスルホン酸（ＸＩ）は、下記一般式（ＸＩ）：

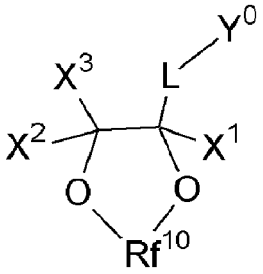
$$Rf^9-O-CY^1Y^2CF_2-SO_3M \qquad (XI)$$

（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又は分枝鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分又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。

【０１６３】

上記化合物（ＸＩＩ）は、下記一般式（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又は分岐鎖状の部分又は完全フッ素化されたアルキル基であり、Rf^{10}は、炭素数１～３のパーフルオロアルキレン基であり、Ｌは連結基であり、Y^0はアニオン性基である。）で表されるものである。

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

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

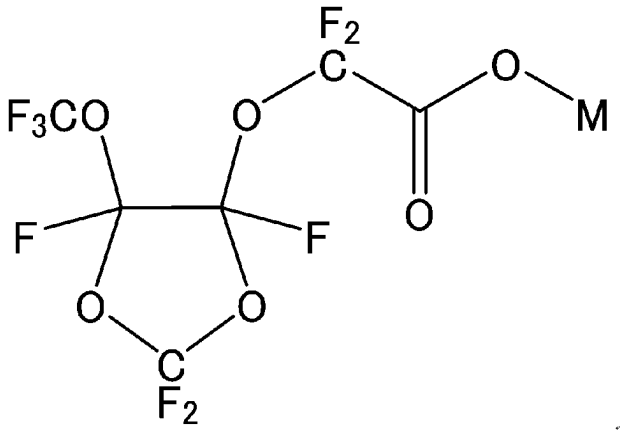
【０１６４】

上記化合物（ＸＩＩＩ）は、下記一般式（ＸＩＩＩ）：

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

（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及びｎ１０は上記定義したものである。）が挙げられる。

【０１６５】
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。
【０１６６】
上記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。
【０１６７】
上記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、上記定義したものである。）
【０１６８】
上記水性分散液は、例えば、アニオン性界面活性剤及び重合開始剤の存在下、フッ素樹脂Ｂ１を構成するのに必要なモノマーの乳化重合を水性媒体中で行うことにより、製造することができる。上記乳化重合において、必要に応じて、連鎖移動剤、緩衝剤、ｐＨ調整剤、安定化助剤、分散安定剤等を使用してもよい。
当業者であれば、上記乳化重合の条件を調整することにより、フッ素樹脂Ｂ１の組成や物性、粒子の物性等を制御することができる。
【０１６９】
上記乳化重合により得られた水性分散液に、炭化水素系界面活性剤を添加してもよい。上記炭化水素系界面活性剤としては、上述したものが挙げられる。
【０１７０】

上記乳化重合により得られた水性分散液、又は、上記炭化水素系界面活性剤を添加して得られた水性分散液を、陰イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂を含む混床と接触させてもよく、濃縮してもよく、これらの両方により処理してもよい。上記処理を行うことにより、低分子量含フッ素化合物を除去することができる。

【０１７１】

上記陰イオン交換樹脂及び上記混床は、特に限定されるものではないが、公知のものを用いることができる。また、上記陰イオン交換樹脂又は上記混床と接触させる方法は、公知の方法を用いることができる。

【０１７２】

上記濃縮の方法としては、公知の方法を採用することができ、例えば、相分離、遠心沈降、曇点濃縮、電気濃縮、電気泳動、限外濾過を用いた濾過処理、逆浸透膜（ＲＯ膜）を用いた濾過処理、ナノ濾過処理等が挙げられる。

【０１７３】

上記乳化重合により得られた重合上がりの（炭化水素系界面活性剤を添加する前の）水性分散液を上記混合工程に供してもよいし、上記炭化水素系界面活性剤を添加して得られた水性分散液を上記混合工程に供してもよいし、上記イオン交換樹脂との接触又は濃縮を行って得られた水性分散液を上記混合工程に供してもよい。固形分濃度が５０質量％を超えている場合は、希釈して用いればよい。

【０１７４】

上記水性分散液は、着色が一層少なく引張特性に一層優れるフッ素樹脂組成物を製造できる点で、２５℃における粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、５０ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、４０ｍＰａ・ｓ以下であることが更に好ましく、３０ｍＰａ・ｓ以下であることが特に好ましい。上記粘度は、また、０．１ｍＰａ・ｓ以上であってよい。

上記粘度は、Ｂ型回転粘度計（東機産業社製、ローターＮｏ．２）を用い、回転数６０ｒｐｍ、測定時間１２０秒の条件で、２５℃において測定する。

【０１７５】

上記フッ素樹脂Ａ１の粉末と上記水性分散液との混合は、着色が一層少なく引張特性に一層優れるフッ素樹脂組成物を製造できる点で、上記フッ素樹脂Ａ１の粉末と上記フッ素樹脂Ｂ１の粒子との質量比（Ａ１／Ｂ１）が１／９９～９０／１０となるように行うことが好ましい。

上記質量比Ａ１／Ｂ１は、３／９７以上であることがより好ましく、５／９５以上であることが更に好ましく、１０／９０以上であることが更により好ましく、１５／８５以上であることが特に好ましい。上記質量比Ａ１／Ｂ１は、また、８５／１５以下であることがより好ましく、８０／２０以下であることが更に好ましく、７５／２５以下であることが更により好ましく、７０／３０以下であることが特に好ましい。

【０１７６】

上記混合工程で得られた混合物の固形分濃度又は粘度が高すぎる場合は、当該混合物を希釈して、固形分濃度又は粘度を上述した範囲内に調整してもよい。

【０１７７】

第１の製造方法は、上記混合工程で得られた混合物を凝析する凝析工程を含んでもよい。凝析の方法としては、凍結や機械的剪断力により乳化粒子を凝集させる方法が挙げられる。メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等を凝析剤として添加しながら撹拌を行ってもよい。上記凝析は、また、インラインミキサー等を使用して連続的に行ってもよい。

【０１７８】

上記乾燥工程では、上記混合工程で得られた混合物を乾燥することによりフッ素樹脂組成物を得る。第１の製造方法が上記凝析工程を含む場合は、凝析により得られた湿潤粉末を乾燥する。

乾燥の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、真空、高周波、

熱風等の手段を用いて行うことができる。
上記乾燥の温度としては、５０℃以上が好ましく、７０℃以上がより好ましく、１００℃以上が更に好ましく、１５０℃以上が特に好ましく、また、３００℃以下が好ましく、２５０℃以下がより好ましい。
【０１７９】
第１の製造方法は、上記乾燥工程で得られたフッ素樹脂組成物を粉砕する粉砕工程を含んでもよい。上記粉砕は公知の方法により行ってよく、例えば、エアジェットミル、ハンマーミル、フォースミル、石臼型の粉砕機、凍結粉砕機等の粉砕機を用いて行うことができる。
【０１８０】
本開示は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ１の粉末と、フッ素樹脂Ｂ１の粒子を含み、炭化水素系界面活性剤を含まない水性分散液とを混合することにより混合物を得る工程（混合工程）、及び、上記混合物を乾燥することによりフッ素樹脂組成物を得る工程（乾燥工程）を含むフッ素樹脂組成物の製造方法（以下、第２の製造方法ともいう。）も提供する。
第２の製造方法では、炭化水素系界面活性剤を含まない水性分散液を用いるので、炭化水素系界面活性剤の残留による着色や、物性への影響を低減することができる。その結果、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂を含むにもかかわらず、着色が少なく引張特性に優れるフッ素樹脂組成物を製造することができる。
【０１８１】
フッ素樹脂Ａ１の粉末及びフッ素樹脂Ｂ１の粒子は、第１の製造方法について上述したとおりである。
【０１８２】
第２の製造方法における水性分散液は、炭化水素系界面活性剤を含まない。上記炭化水素系界面活性剤としては、第１の製造方法について例示したものが挙げられる。
上記水性分散液の上記以外の成分や物性については、第１の製造方法と同様のものを採用することができる。
【０１８３】
第２の製造方法における混合工程の好ましい態様は、第１の製造方法について上述した態様と同様である。
【０１８４】
第２の製造方法における乾燥工程としては、第１の製造方法における乾燥工程と同様の工程を採用することができる。
【０１８５】
その他、第２の製造方法において採用し得る任意の工程や好適な態様は、第１の製造方法と同様である。
【０１８６】
第１及び第２の製造方法は、更に、充填材を混合する工程を含んでもよい。
上記充填材は、上記フッ素樹脂Ａ１の粉末と混合してもよく、上記水性分散液と混合してもよく、上記フッ素樹脂Ａ１の粉末と上記水性分散液との混合工程で得られた混合物と混合してもよく、上記凝析工程で得られた湿潤粉末と混合してもよく、上記乾燥工程で得られたフッ素樹脂組成物と混合してもよい。
【０１８７】
上記充填材としては、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、炭素繊維、球状カーボン、カーボンブラック、グラファイト、シリカ、アルミナ、マイカ、炭化珪素、窒化硼素、酸化チタン、酸化ビスマス、酸化コバルト、二硫化モリブデン、ブロンズ、金、銀、銅、及び、ニッケルからなる群より選択される少なくとも１種が挙げられる。
なかでも、ガラス繊維、炭素繊維、カーボンブラック、及び、ブロンズからなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。
【０１８８】

第１及び第２の製造方法は、更に、上記乾燥工程で得られたフッ素樹脂組成物を造粒する工程を含むことも好ましい。これにより、見掛密度が高く、取り扱い性に優れるフッ素樹脂組成物が得られる。
上記造粒の方法としては、公知の方法が挙げられ、水中造粒法、温水造粒法、乳化分散造粒法、乳化温水造粒法、無溶剤造粒法、乾式溶剤造粒法等が挙げられる。
【０１８９】
本開示は、第１及び第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物も提供する。上記フッ素樹脂組成物は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂を含むにもかかわらず、着色が少なく引張特性に優れる。
【０１９０】
第１及び第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物の形態は特に限定されないが、粉末であることが好ましい。
【０１９１】
第１及び第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物は、着色が一層低減され、引張特性が一層向上する点で、非イオン性界面活性剤の含有量が、上記フッ素樹脂組成物に対し、１．０質量％以下であることが好ましく、０．９質量％以下であることがより好ましく、０．８質量％以下であることが更に好ましく、０．７質量％以下であることが更に好ましく、０．６質量％以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、検出限界未満であってよく、１０００質量ｐｐｍであってもよい。
上記非イオン性界面活性剤の含有量は、凍結粉砕した１ｇの上記フッ素樹脂組成物を１０ｍＬのメタノール中で６０℃にて超音波抽出し、「平成１５年労働省告示第２６１号　水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法　別表第２８」に準じて測定する。
【０１９２】
本開示は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ２と、融点以上の温度に加熱した履歴のないフッ素樹脂Ｂ２とを含むフッ素樹脂組成物であって、一次粒子径１μｍ以下の微粒子を含むフッ素樹脂組成物も提供する。
本開示のフッ素樹脂組成物は、融点以上の温度に加熱した履歴のないフッ素樹脂を含み、かつ特定の粒子径を有する微粒子を含むので、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂を含むにもかかわらず、着色が少なく引張特性に優れる。
【０１９３】
本開示のフッ素樹脂組成物は、３３３℃未満の温度領域に１つ以上、３３３℃以上の温度領域に１つ以上の融点を有することが好ましい。
上記３３３℃未満の温度領域は、３３２℃未満であることがより好ましく、３３１℃未満であることが更に好ましく、１００℃以上であることが好ましく、１４０℃以上であることがより好ましく、１６０℃以上であることが更に好ましい。
上記３３３℃以上の温度領域は、３３４℃以上であることがより好ましく、３３５℃であることが更に好ましく、また、３６０℃以下であることが好ましく、３５５℃以下であることがより好ましく、３５０℃以下であることが更に好ましい。
上記２つの温度領域に融点を有することは、フッ素樹脂組成物が、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂Ａ２（好ましくは溶融流動性を示さないフッ素樹脂、より好ましくはＰＴＦＥ）と、融点以上の温度に加熱した履歴のないフッ素樹脂Ｂ２（好ましくは溶融流動性を示さないフッ素樹脂、より好ましくはＰＴＦＥ）とを含むことを示す。
【０１９４】
フッ素樹脂Ａ２は、融点以上の温度に加熱した履歴を有する。上記加熱としては、成形加工、加熱処理等のための加熱等が挙げられる。
【０１９５】
フッ素樹脂Ａ２は、３３３℃未満の温度領域に１つ以上の融点を有することが好ましい。
上記３３３℃未満の温度領域は、３３２℃未満であることがより好ましく、３３１℃未満であることが更に好ましく、また、１００℃以上であることが好ましく、１４０℃以上で

あることがより好ましく、１８０℃以上であることが更に好ましい。
融点が上記範囲内にあることは、融点以上の温度に加熱した履歴があることを示す。
フッ素樹脂Ａ２は、３３３℃以上の温度領域にも融点を有していてもよい。
【０１９６】
フッ素樹脂Ａ２としては、第１の製造方法におけるフッ素樹脂Ａ１と同様の樹脂が挙げられる。
フッ素樹脂Ａ２は、溶融流動性を示さないフッ素樹脂であることが好ましく、ＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）であることがより好ましい。
フッ素樹脂Ａ２は、溶融流動性を示すフッ素樹脂を含んでもよい。上記溶融流動性を示すフッ素樹脂としては、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＴＦＥ、ＥＦＥＰ、ＰＣＴＦＥ、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体、ＰＶＦ、ＰＶｄＦ、ＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ／（メタ）アクリル酸共重合体、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ペンタフルオロプロピレン共重合体、ＶｄＦ／ＰＡＶＥ／ＴＦＥ共重合体、低分子量ＰＴＦＥ等が挙げられ、ＰＦＡ、ＦＥＰ及びＥＴＦＥからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、ＰＦＡ及びＦＥＰ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。
【０１９７】
本開示のフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂Ａ２の粒子を含むものであってよい。上記フッ素樹脂Ａ２の粒子は、フッ素樹脂Ａ２の二次粒子であってよい。
【０１９８】
上記フッ素樹脂Ａ２の粒子は、平均二次粒子径が１～２００μｍであることが好ましい。
上記平均二次粒子径は、５μｍ以上であることがより好ましく、１０μｍ以上であることが更に好ましく、また、１５０μｍ以下であることがより好ましく、１００μｍ以下であることが更に好ましく、７０μｍ以下であることが更により好ましく、５０μｍ以下であることが特に好ましく、３０μｍ以下であることが最も好ましい。
上記平均二次粒子径は、ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置（ＬＳ１３　３２０）を用いて、乾式で、バキューム圧２０ｍH_2Oで測定を行ない、粒度分布積算（体積基準）の５０％に対応する粒子径に等しいとする。
【０１９９】
上記フッ素樹脂Ａ２の粒子は、Ｄ９０が１０μｍ以上であることが好ましく、３０μｍ以上であることがより好ましく、５０μｍ以上であることが更に好ましく、また、６００μｍ以下であることが好ましく、５００μｍ以下であることがより好ましく、４００μｍ以下であることが更に好ましい。
上記Ｄ９０は、ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置（ＬＳ１３　３２０）を用いて、乾式で、バキューム圧２０ｍH_2Oで測定を行ない、粒度分布積算（体積基準）の９０％に対応する粒子径に等しいとする。
【０２００】
フッ素樹脂Ｂ２は、融点以上の温度に加熱した履歴を有さない。
【０２０１】
フッ素樹脂Ｂ２は、融点が１００～３６０℃であることが好ましい。上記融点は、１４０℃以上であることがより好ましく、１６０℃以上であることが更に好ましく、また、３５５℃以下であることがより好ましく、３５０℃以下であることが更に好ましい。
【０２０２】
フッ素樹脂Ｂ２は、３３３～３６０℃の温度領域に１つ以上の融点を有することが好ましい。上記温度領域は、３３４℃以上であることがより好ましく、３３５℃以上であることが更に好ましく、また、３５５℃以下であることがより好ましく、３５０℃以下であることが更に好ましい。
融点が上記範囲内にあることは、フッ素樹脂Ｂ２（好ましくは溶融流動性を示さないフッ素樹脂、より好ましくはＰＴＦＥ）に、融点以上の温度に加熱した履歴がないことを示す。

なお、上記融点とともに、３３３℃未満の温度領域にも融点を有していても構わない。
【０２０３】
フッ素樹脂Ｂ２としては、第１の製造方法におけるフッ素樹脂Ｂ１と同様の樹脂が挙げられる。
フッ素樹脂Ｂ２は、溶融流動性を示さないフッ素樹脂であることが好ましく、ＰＴＦＥ（高分子量ＰＴＦＥ）であることがより好ましい。
フッ素樹脂Ｂ２は、溶融流動性を示すフッ素樹脂であってもよく、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＴＦＥ、ＥＦＥＰ、ＰＣＴＦＥ、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体、ＰＶＦ、ＰＶｄＦ、ＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ／（メタ）アクリル酸共重合体、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ共重合体、ＶｄＦ／ペンタフルオロプロピレン共重合体、ＶｄＦ／ＰＡＶＥ／ＴＦＥ共重合体、及び、低分子量ＰＴＦＥ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、ＰＦＡ、ＦＥＰ、及び、低分子量ＰＴＦＥからなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましく、ＰＦＡ及びＦＥＰからなる群より選択される少なくとも１種であることが更に好ましい。
【０２０４】
本開示のフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂Ｂ２の粒子を含むものであってよい。
【０２０５】
上記フッ素樹脂Ｂ２の粒子は、フッ素樹脂Ｂ２の一次粒子であることが好ましい。上記一次粒子は、二次粒子を構成していないことが好ましい。
【０２０６】
上記フッ素樹脂Ｂ２の粒子は、平均一次粒子径が１μｍ以下であることが好ましい。上記平均一次粒子径は、５００ｎｍ以下であることがより好ましく、４５０ｎｍ以下であることが更に好ましく、４００ｎｍ以下であることが更により好ましく、３５０ｎｍ以下であることが殊更に好ましく、３００ｎｍ以下であることが特に好ましい。上記平均一次粒子径は、また、１０ｎｍ以上であることが好ましく、２５ｎｍ以上であることがより好ましく、５０ｎｍ以上であることが更に好ましく、１００ｎｍ以上であることが更により好ましく、１５０ｎｍ以上であることが特に好ましい。
上記平均一次粒子径は、固形分濃度を０．５質量％に調整した水性分散液をアルミ箔に滴下し、１５０℃、１時間の条件で水を乾燥除去したものの走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の粒子の直径の平均値である。
上記平均一次粒子径は、また、上記フッ素樹脂組成物を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の一次粒子の直径の平均値であってもよい。
【０２０７】
本開示のフッ素樹脂組成物の一態様において、上記フッ素樹脂Ｂ２の粒子は、平均アスペクト比が２．０以下であることが好ましく、１．７以下であることがより好ましく、１．６以下であることが更に好ましく、１．５以下であることが更により好ましく、１．４以下であることが殊更に好ましく、１．３以下であることが特に好ましい。上記平均アスペクト比は、また、１．０以上であってよい。
【０２０８】
上記平均アスペクト比は、上記フッ素樹脂組成物を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の一次粒子について画像処理を行い、その長径と短径の比の平均より求める。
【０２０９】
本開示のフッ素樹脂組成物の別の一態様において、上記フッ素樹脂Ｂ２の粒子の全数に対し、アスペクト比が２．５以上の上記フッ素樹脂Ｂ２の粒子の割合が０．５％以上であることが好ましく、１．０％以上であることがより好ましく、１．５％以上であることが更に好ましく、２．０％以上であることが特に好ましい。上記割合は、また、２０％以下であることが好ましく、１５％以下であることがより好ましく、１０％以下であることが更に好ましい。

【０２１０】
上記割合は、上記フッ素樹脂組成物を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の一次粒子について画像処理を行って各粒子のアスペクト比を算出し、上記抽出した粒子の全数に対する割合として求める。
【０２１１】
上記フッ素樹脂Ａ２と上記フッ素樹脂Ｂ２との質量比（Ａ２／Ｂ２）は、着色が一層低減され引張特性が一層向上する点で、１／９９～９０／１０であることが好ましい。
上記質量比Ａ２／Ｂ２は、３／９７以上であることがより好ましく、５／９５以上であることが更に好ましく、１０／９０以上であることが更により好ましく、１５／８５以上であることが特に好ましい。上記質量比Ａ２／Ｂ２は、また、８５／１５以下であることがより好ましく、８０／２０以下であることが更に好ましく、７５／２５以下であることが更により好ましく、７０／３０以下であることが特に好ましい。
【０２１２】
本開示のフッ素樹脂組成物におけるフッ素樹脂Ａ２及びＢ２の合計量は、上記フッ素樹脂組成物に対し、８０質量％以上であることが好ましく、８５質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることが更に好ましく、９５質量％以上であることが更により好ましく、９８質量％以上であることが特に好ましい。
【０２１３】
本開示のフッ素樹脂組成物は、一次粒子径１μｍ以下の微粒子を含む。
上記微粒子は、上記フッ素樹脂組成物を構成するフッ素樹脂の粒子であり、フッ素樹脂Ａ２及びＢ２からなる群より選択される少なくとも１種の粒子であってよく、フッ素樹脂Ｂ２の粒子であることが好ましい。
上記微粒子は、一次粒子であってよく、フッ素樹脂Ｂ２の一次粒子であることが好ましい。
【０２１４】
上記微粒子は、一次粒子径が５００ｎｍ以下であることが好ましく、４５０ｎｍ以下であることがより好ましく、４００ｎｍ以下であることが更に好ましく、３５０ｎｍ以下であることが更により好ましく、３００ｎｍ以下であることが特に好ましい。上記一次粒子径は、また、１０ｎｍ以上であることが好ましく、２５ｎｍ以上であることがより好ましく、５０ｎｍ以上であることが更に好ましく、１００ｎｍ以上であることが更により好ましく、１５０ｎｍ以上であることが特に好ましい。
上記一次粒子径は、上記フッ素樹脂組成物を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の微粒子の直径の平均値である。
【０２１５】
本開示のフッ素樹脂組成物の一態様において、上記微粒子は、平均アスペクト比が２．０以下であることが好ましく、１．７以下であることがより好ましく、１．６以下であることが更に好ましく、１．５以下であることが更により好ましく、１．４以下であることが殊更に好ましく、１．３以下であることが特に好ましい。上記アスペクト比は、また、１．０以上であってよい。
【０２１６】
上記平均アスペクト比は、上記フッ素樹脂組成物を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の上記微粒子について画像処理を行い、その長径と短径の比の平均より求める。
【０２１７】
本開示のフッ素樹脂組成物の別の一態様において、上記微粒子の全数に対し、アスペクト比が２．５以上の上記微粒子の割合が０．５％以上であることが好ましく、１．０％以上であることがより好ましく、１．５％以上であることが更に好ましく、２．０％以上であることが特に好ましい。上記割合は、また、２０％以下であることが好ましく、１５％以下であることがより好ましく、１０％以下であることが更に好ましい。
【０２１８】
上記割合は、上記フッ素樹脂組成物を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出

した１００個以上の上記微粒子について画像処理を行って各粒子のアスペクト比を算出し、上記抽出した上記微粒子の全数に対する割合として求める。

【０２１９】

本開示のフッ素樹脂組成物は、粒子径５μｍ以上の粗大粉末を含むことが好ましい。

上記粗大粉末は、上記フッ素樹脂組成物を構成するフッ素樹脂の粒子であり、フッ素樹脂Ａ２及びＢ２からなる群より選択される少なくとも１種の粒子であってよく、フッ素樹脂Ａ２の粒子であることが好ましい。

上記粗大粉末は、二次粒子であってよく、フッ素樹脂Ａ２の二次粒子であってもよい。

【０２２０】

上記粗大粉末は、粒子径が１０μｍ以上であることがより好ましく、また、６００μｍ以下であることが好ましく、５００μｍ以下であることがより好ましく、４００μｍ以下であることが更に好ましい。

上記粗大粉末の粒子径は、ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置（ＬＳ１３　３２０）を用いて、乾式で、バキューム圧２０ｍＨ$_2$Ｏで測定を行ない、得られた分布（体積基準）において検出される粒子径である。

【０２２１】

本開示のフッ素樹脂組成物においては、上記粗大粉末の表面に、上記微粒子が付着しており、上記粗大粉末の露出している表面が６０％以下であることが好ましい。これにより、着色が一層低減され、引張破断強度、引張破断歪等の引張特性が一層向上する。

上記露出している表面は、５５％以下であることがより好ましく、５０％以下であることが更に好ましい。

上記露出している表面の割合は、上記フッ素樹脂組成物を走査型顕微鏡（ＳＥＭ）観察した５０００倍の画像から、上記粗大粉末における、上記微粒子に覆われていない表面の面積を、上記粗大粉末の表面の面積で割ることで算出する。

【０２２２】

本開示のフッ素樹脂組成物は、平均二次粒子径が５～５００μｍであることが好ましい。

上記平均二次粒子径は、１０μｍ以上であることがより好ましく、２５μｍ以上であることが更に好ましく、また、４５０μｍ以下であることがより好ましく、４００μｍ以下であることが更に好ましい。

上記平均二次粒子径は、ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置（ＬＳ１３　３２０）を用いて、乾式で、バキューム圧２０ｍＨ$_2$Ｏで測定を行ない、粒度分布積算（体積基準）の５０％に対応する粒子径に等しいとする。

【０２２３】

本開示のフッ素樹脂組成物は、Ｄ９０が５０μｍ以上であることが好ましく、７０μｍ以上であることがより好ましく、１００μｍ以上であることが更に好ましく、また、８００μｍ以下であることが好ましく、７００μｍ以下であることがより好ましく、６５０μｍ以下であることが更に好ましい。

上記Ｄ９０は、ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置（ＬＳ１３　３２０）を用いて、乾式で、バキューム圧２０ｍＨ$_2$Ｏで測定を行ない、粒度分布積算（体積基準）の９０％に対応する粒子径に等しいとする。

【０２２４】

本開示のフッ素樹脂組成物は、着色が一層低減され、引張特性が一層向上する点で、非イオン性界面活性剤の含有量が、上記フッ素樹脂組成物に対し１．０質量％以下であることが好ましく、０．９質量％以下であることがより好ましく、０．８質量％以下であることが更に好ましく、０．７質量％以下であることが更により好ましく、０．６質量％以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、検出限界未満であってよく、１０００質量ｐｐｍであってもよい。

上記非イオン性界面活性剤の含有量は、凍結粉砕した１ｇの上記フッ素樹脂組成物を１０ｍＬのメタノール中で６０℃にて超音波抽出し、「平成１５年厚生労働省告示第２６１号水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法　別表第２８」に準じて

測定する。
【０２２５】
本開示のフッ素樹脂組成物は、非イオン性界面活性剤を含まないことも好ましく、炭化水素系界面活性剤を含まないことも好ましい。
【０２２６】
上記非イオン性界面活性剤及び炭化水素系界面活性剤としては、第１の製造方法について例示したものが挙げられる。
【０２２７】
本開示のフッ素樹脂組成物は、着色が一層低減され、引張特性が一層向上する点で、凍結粉砕した１ｇの上記フッ素樹脂組成物を１０ｍＬのメタノール中で６０℃にて超音波抽出し、「平成１５年厚生労働省告示第２６１号　水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法　別表第２８」に準じて吸光度を測定することによって得られる成分の含有量が、上記フッ素樹脂組成物に対し１．０質量％以下であることが好ましく、０．９質量％以下であることがより好ましく、０．８質量％以下であることが更に好ましく、０．７質量％以下であることが更により好ましく、０．６質量％以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、検出限界未満であってよく、１０００質量ｐｐｍであってもよい。
上記成分の量が上記範囲内にあることは、上記フッ素樹脂組成物が非イオン性界面活性剤を含まないか、含んでいてもその含有量が極めて少ないことを示す。
【０２２８】
本開示のフッ素樹脂組成物は、着色が一層低減され、引張特性が一層向上する点で、低分子量含フッ素化合物の含有量（総量）が、上記フッ素樹脂組成物に対し１質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、５００質量ｐｐｂ以下であることがより好ましく、１００質量ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、５０質量ｐｐｂ以下であることが更により好ましく、２５質量ｐｐｂ以下であることが殊更に好ましく、１０質量ｐｐｂ以下であることが特に好ましく、５質量ｐｐｂ以下であることが特により好ましく、１質量ｐｐｂ以下であることが殊更特に好ましく、１質量ｐｐｂ未満であることが最も好ましい。
上記低分子量含フッ素化合物の含有量は、試料をメタノールでソックスレー抽出した抽出液を用い、液体クロマトグラフ質量計（ＬＣ／ＭＳ／ＭＳ）により測定する。
【０２２９】
上記低分子量含フッ素化合物としては、第１の製造方法について例示したものが挙げられる。
【０２３０】
本開示のフッ素樹脂組成物は、更に、充填材を含んでもよい。
上記充填材としては、第１及び第２の製造方法において使用することが可能な充填材として例示したものが挙げられる。
【０２３１】
上記充填材の含有量は、例えば、上記フッ素樹脂組成物に対し、０～８０質量％であってよい。
【０２３２】
本開示のフッ素樹脂組成物の形態は特に限定されないが、粉末であることが好ましい。
【０２３３】
本開示のフッ素樹脂組成物は、上述した第１及び第２の製造方法により、好適に製造することができる。
【０２３４】
第１及び第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物、並びに、本開示のフッ素樹脂組成物は、引張破断強度が１１ＭＰａ以上であることが好ましく、１３ＭＰａ以上であることがより好ましく、１５ＭＰａ以上であることが更に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば４０ＭＰａであってよい。
上記引張破断強度は、φ１００ｍｍの金型に３５ｇの上記フッ素樹脂組成物を投入し、３

０ＭＰａの圧力、１分間の条件で圧縮成形し、室温から３００℃まで３時間で昇温し、その後３００℃から３７０℃まで４時間で昇温し、３７０℃で１２時間保持した後、３００℃まで５時間で降温したのち、室温まで１時間で降温する工程によって焼成した成形体を打ち抜いて作成したダンベルを用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ１７０８に準じて測定する。

【０２３５】

第１及び第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物、並びに、本開示のフッ素樹脂組成物は、引張破断歪が１５０％以上であることが好ましく、２００％以上であることがより好ましく、２５０％以上であることが更に好ましく、３００％以上であることが更により好ましく、３５０％以上であることが特に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば６００％であってよい。

上記引張破断歪は、φ１００mmの金型に３５ｇの上記フッ素樹脂組成物を投入し、３０ＭＰａの圧力、１分間の条件で圧縮成形し、室温から３００℃まで３時間で昇温し、その後３００℃から３７０℃まで４時間で昇温し、３７０℃で１２時間保持した後、３００℃まで５時間で降温したのち、室温まで１時間で降温する工程によって焼成した成形体を打ち抜いて作成したダンベルを用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ１７０８に準じて測定する。

【０２３６】

第１及び第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物、並びに、本開示のフッ素樹脂組成物は、イエローインデックス（ＹＩ）が－１．０以下であることが好ましい。これにより、着色が一層低減され、一層優れた外観が得られる。上記イエローインデックスは、－１．５以下であることがより好ましく、－２．０以下であることが更に好ましい。下限は特に限定されないが、例えば－１５であってよい。

上記イエローインデックスは、φ１００mmの金型に３５ｇの上記フッ素樹脂組成物を投入し、３０ＭＰａの圧力、１分間の条件で圧縮成形し、室温から３００℃まで３時間で昇温し、その後３００℃から３７０℃まで４時間で昇温し、３７０℃で１２時間保持した後、３００℃まで５時間で降温したのち、室温まで１時間で降温する工程によって焼成した試料を用い、コニカミノルタ製分光測色計ＣＭ－５を用いて、Ｃ光源、視野２°、ＡＳＴＭ　Ｅ３１３－９６に準じて測定する。

【０２３７】

第１及び第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物、並びに、本開示のフッ素樹脂組成物は、成形材料として好適に使用し得る。上記フッ素樹脂組成物を成形する方法としては、特に限定されないが、圧縮成形、ラム押出成形、アイソスタティック成形等が挙げられる。なかでも、圧縮成形が好ましい。

【０２３８】

本開示は、第１若しくは第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物、又は、本開示のフッ素樹脂組成物を圧縮成形及び焼成して得られる成形体も提供する。

本開示の成形体は、融点以上の温度に加熱した履歴のあるフッ素樹脂を含むにもかかわらず、着色が少なく引張特性に優れる。

【０２３９】

上記圧縮成形は、例えば、１０～５０ＭＰａの圧力で、１分～３０時間保持することにより行うことができる。

【０２４０】

上記焼成は、例えば、３５０～３８０℃の温度で０．５～５０時間加熱することにより行うことができる。

【０２４１】

本開示の成形体は、引張破断強度が１１ＭＰａ以上であることが好ましく、１３ＭＰａ以上であることがより好ましく、１５ＭＰａ以上であることが更に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば４０ＭＰａであってよい。

上記引張破断強度は、ＡＳＴＭ　Ｄ１７０８に準じて測定する。

【０２４２】

本開示の成形体は、引張破断歪が１５０％以上であることが好ましく、２００％以上であ

ることがより好ましく、２５０％以上であることが更に好ましく、３００％以上であることが更により好ましく、３５０％以上であることが特に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば６００％であってよい。
上記引張破断歪は、ＡＳＴＭ　Ｄ１７０８に準じて測定する。
【０２４３】
本開示の成形体は、イエローインデックスが０以下であることが好ましく、－１．０以下であることがより好ましく、－１．５以下であることが更に好ましく、－２．０以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、例えば－１５であってよい。
上記イエローインデックスは、ＡＳＴＭ　Ｅ３１３－９６に準じて測定する。
【０２４４】
第１及び第２の製造方法により得られるフッ素樹脂組成物から得られる成形体、並びに、本開示のフッ素樹脂組成物から得られる成形体は、ライニングシート、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム弁、耐熱電線、車両モータ・発電機等の耐熱絶縁テープ、離型シート、シール材、ケーシング、スリーブ、ベロース、ホース、ピストンリング、バタフライバルブ、角槽、ウェハーキャリア等に好適に用いることができる。
【０２４５】
以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及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。
【実施例】
【０２４６】
次に実施例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。
【０２４７】
各種物性は下記方法にて測定した。
【０２４８】
（融点）
Ｘ－ＤＳＣ７０００（株式会社日立ハイテクサイエンス社製）を用い、１０℃／分の昇温速度で示差走査熱量測定〔ＤＳＣ〕を行って得られた融解熱曲線における極小点に対応する温度として求めた。１つの融解ピーク中に極小点が２つ以上ある場合は、それぞれを融点とした。
【０２４９】
（フッ素樹脂の単量体組成）
^{19}Ｆ－ＮＭＲ法により測定した。
【０２５０】
（粉末の二次粒子径）
ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置（ＬＳ１３　３２０）を用いて、乾式で、バキューム圧２０ｍH_2Oで測定を行ない、得られた粒度分布（体積基準）に基づいて求めた。平均二次粒子径は、粒度分布積算の５０％に対応する粒子径に等しいとした。１０％に対応する粒子径をＤ１０、９０％に対応する粒子径をＤ９０とした。
【０２５１】
（平均一次粒子径）
固形分濃度を０．５質量％に調整した水性分散液をアルミ箔に滴下し、１５０℃、１時間の条件で水を乾燥除去したものの走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の粒子の直径の平均値として求めた。
混合後の粉末の一次粒子径は、当該粉末を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の一次粒子の直径の平均値として求めた。
【０２５２】
（水性分散液の固形分濃度）
水性分散液中の固形分濃度（Ｐ質量％）は、試料約１ｇ（Ｘｇ）を直径５ｃｍのアルミカップにとり、１１０℃にて３０分で加熱した加熱残分（Ｙｇ）、更に、得られた加熱残分

（Ｙｇ）を３００℃にて３０分加熱した加熱残分（Ｚｇ）より、式：Ｐ＝［Ｚ／Ｘ］×１００（質量％）から算出した。

【０２５３】

（水性分散液中の非イオン性界面活性剤の含有量）

水性分散液中の非イオン性界面活性剤のＰＴＦＥに対する含有量（Ｎ質量％）は、試料約１ｇ（Ｘｇ）を直径５ｃｍのアルミカップにとり、１１０℃にて３０分で加熱した加熱残分（Ｙｇ）、更に、得られた加熱残分（Ｙｇ）を３００℃にて３０分加熱した加熱残分（Ｚｇ）より、式：Ｎ＝［（Ｙ－Ｚ）／Ｚ］×１００（質量％）から算出した。

【０２５４】

（アスペクト比）

固形分濃度が０．５質量％となるように希釈したフッ素樹脂水性分散液を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の粒子について画像処理を行い、その長径と短径の比の平均より平均アスペクト比を求めた。

混合後の粉末の場合は、当該粉末を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の一次粒子について、その長径と短径の比の平均より平均アスペクト比を求めた。

アスペクト比が２．５以上の粒子の割合は、固形分濃度が０．５質量％となるように希釈したフッ素樹脂水性分散液を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の粒子について画像処理を行って各粒子のアスペクト比を算出し、上記抽出した粒子の全数に対する割合として求めた。

混合後の粉末の場合は、当該粉末を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に抽出した１００個以上の一次粒子について、各粒子のアスペクト比を算出し、上記抽出した粒子の全数に対する割合として求めた。

【０２５５】

（見掛密度）

ＪＩＳ　Ｋ　６８９１に準拠して測定した。

【０２５６】

（標準比重（ＳＳＧ））

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した。

【０２５７】

（露出部分の面積比）

測定対象となる粉末を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察し、５０００倍の倍率で観察した画像から、粒子径５μｍ以上の粗大粉末における、一次粒子径１μｍ以下の微粒子に覆われていない表面の面積を、上記粗大粉末の表面の面積で割ることで算出した。６枚の画像の平均値を求めた。

【０２５８】

（ＹＩ値）

φ１００ｍｍの金型に３５ｇの粉末を投入し、３０ＭＰａの圧力、１分間の条件で圧縮成形し、室温から３００℃まで３時間で昇温し、その後３００℃から３７０℃まで４時間で昇温し、３７０℃で１２時間保持した後、３００℃まで５時間で降温したのち、室温まで１時間で降温する工程によって焼成した試料を用い、コニカミノルタ製分光測色計ＣＭ－５を用いて、Ｃ光源、視野２°、ＡＳＴＭ　Ｅ３１３－９６に準じて測定した。

【０２５９】

（引張試験）

上記と同じ条件で圧縮成形し焼成した成形品を打ち抜くことでダンベルを用意し、ＡＳＴＭ　Ｄ　１７０８に準じて引張試験を行い、引張破断強度、引張破断歪を測定した。

【０２６０】

（フッ素樹脂組成物の単量体組成）

原料組成から計算により求めた。

【０２６１】
（粉末中の非イオン性界面活性剤の含有量）
凍結粉砕した１ｇの粉末を１０ｍＬのメタノール中で６０℃にて超音波抽出した後に「平成１５年厚生労働省告示第２６１号　水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法　別表第２８」に準じて測定を行なった。
【０２６２】
（低分子量含フッ素化合物含有量）
フッ素樹脂組成物（粉末）を１ｇ秤量し、アンモニア水とメタノールで調製した０．３％水酸化アンモニウムメタノール溶液（Ａ）を１０ｍＬ加え、６０℃に温調した超音波洗浄機にサンプル瓶をセットし、２時間の超音波処理を行ない、抽出液を得た。抽出液中の含フッ素化合物について、液体クロマトグラフ質量分析計（Ａｇｉｌｅｎｔ社製１２９０　Ｉｎｆｉｎｉｔｙ　ＩＩ型ＬＣ、６５３０型飛行時間型質量分析計）を用いて測定を行った。測定機器構成と測定条件を表１に示す。精密質量から分子量８００以下のフッ素化合物と同定できる化合物をピーク抽出し、抽出クロマトグラムを描いた。濃度既知の含パーフルオロオクタン酸の水溶液を用いて、４水準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、検量線を描いた。上記検量線を用いて、抽出液中の分子量８００以下の含フッ素化合物の含有量は、上記抽出クロマトグラムと検量線を用いて、パーフルオロオクタン酸換算で計算した。
【０２６３】
【表１】

LC部			
	装置	Agilent社製 1290 Infinity II	
	カラム	Agilent社製 EclipsePulsC18 RRHD 1.8μm 2.1×50mm	
	移動相	A 20mM CH_3COONH_4/H_2O	
		B CH_3CN	
		0→1min	A:B=90:10
		1→6min	A:B=90:10→5:95 Linear gradient
		6→12min	A:B=5:95
	流量	0.3ml	
	カラム温度	40°C	
	試料注入量	5μL	
MS部			
	装置	Agilent社製 6530 LC/Q-TOF	
	測定モード	Electrospray ionization	
	イオン化法	ネガティブモード	

【０２６４】
合成例１（パーフルオロエーテルカルボン酸アンモニウム塩Ａの合成）
１Ｌオートクレーブを窒素にて置換した後、脱水したテトラメチル尿素１６．５ｇ及びジエチレングルコールジメチルエーテル２２０ｇを仕込み、冷却した。フッ化カルボニル３８．５ｇを仕込み、次いでヘキサフルオロプロピレンオキサイド１００ｇを導入して撹拌した。その後、フッ化カルボニル３８．５ｇ及びヘキサフルオロプロピレンオキサイド１００ｇを追加で仕込んだ。その後、更にフッ化カルボニル及びヘキサフルオロプロピレンオキサイドを同量の仕込みを行った。反応終了後、反応混合液を取り出して、分液して下層の反応生成物を得た。
【０２６５】
６Ｌオートクレーブにテトラグライム１０００ｍＬ、ＣｓＦ（７５ｇ）を入れ、オートク

レーブ内を窒素で置換した。その後、オートクレーブを冷却し、上記で得られた反応生成物を２１００ｇ仕込み、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドをオートクレーブに導入して反応を開始した。最終的に、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドを１５１０ｇ仕込んだ。その後、内容物を抜き出し、分液ロートにより上層と下層を分離した。上層は１３２０ｇ、下層は３２９０ｇであった。下層を精留し、単離した。

【０２６６】

次に、単離した目的物１０００ｇに純水１０００ｇを加えて加水分解を行った。その後、分液ロートで分液して有機層（下層）を回収した。回収した溶液は硫酸水を用いて洗浄した。更に得られた溶液を単蒸留して精製した。精製後、得られた化合物と２８質量％アンモニア水溶液７６ｇと純水６００ｇを混合した水溶液に、５００ｇの上記で得られた単蒸留物を滴下した。滴下終了後、２８質量％アンモニア水溶液を加えてｐＨが７になるように調整した。これを凍結乾燥することでパーフルオロエーテルカルボン酸アンモニウム塩Ａを得た。

【０２６７】

製造例１（フッ素樹脂粉末Ａ－１の作製）

ＴＦＥモノマーのみの懸濁重合で得られたホモＰＴＦＥの粗粉末を粉砕機で粉砕して得られたＰＴＦＥモールディングパウダー（標準比重（ＳＳＧ）：２．１５９，融点：３４５．０℃）３５ｇを使用して、φ１００ｍｍの金型にて３０ＭＰａ、１分間の条件で圧縮成形し、３７０℃で３時間焼成することで成形品を得た。得られた成形品を切削した後に、粉砕機で粉砕し、フッ素樹脂粉末Ａ－１を得た。フッ素樹脂粉末Ａ－１の融点は３２８℃、平均二次粒子径は２３μｍ、Ｄ１０は８μｍ、Ｄ９０は４８μｍ、見掛密度は１．８１ｇ／ｍｌであった。

【０２６８】

製造例２（ＰＴＦＥ粒子を含むＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－１～Ｂ－５の作製）

撹拌翼を備えた内容積６ＬのＳＵＳ製のオートクレーブにて、パーフルオロエーテルカルボン酸アンモニウム塩Ａを使用して、公知の乳化重合方法によりＴＦＥモノマーのみからなるホモのＰＴＦＥ粒子を含むＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－１を得た。

得られたＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－１の固形分濃度は２５質量％であり、平均一次粒子径は２６０ｎｍ、標準比重（ＳＳＧ）は２．２００、融点は３３６．８℃、一次粒子の平均アスペクト比は１．９、一次粒子のアスペクト比が２．５以上の粒子の割合は２％であった。

【０２６９】

ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－１に非イオン性界面活性剤ＴＤＳ－８０（第一工業製薬社製）を加え、非イオン性界面活性剤濃度をＰＴＦＥ１００質量部に対し１０質量部とした分散液を調製した。引き続き、直径２０ｍｍのカラムに、ＯＨ型の陰イオン交換樹脂（商品名アンバージェットＡＭＪ４００２、ローム・アンド・ハース社製）を２５０ｍＬ充填し、上記分散液をＳＶ＝１で通液した。更に、通液し得られた水性分散液に非イオン性界面活性剤ＴＤＳ－８０をＰＴＦＥ１００質量部に対し１６質量部になるように加え、６５℃にて３時間保持し、上澄相と濃縮相とに分離した。濃縮相を回収し、ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－２を得た。

得られたＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－２は、固形分濃度が６８．３質量％、非イオン性界面活性剤の含有量がＰＴＦＥに対し２．７質量％であった。

【０２７０】

ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－２に、非イオン化面活性剤ＴＤＳ－８０をＰＴＦＥに対して６．０質量％になるように追加し、更に脱イオン水及びアンモニア水を加え、ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－３を得た。固形分濃度が６０．２質量％、非イオン性界面活性剤の含有量がＰＴＦＥに対して６．０質量％であった。

【０２７１】

ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－３に純水を加えて固形分濃度が３０質量％になるように希釈して、ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－４を作製した。

【０２７２】

ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－３に純水を加えて固形分濃度が１５質量％になるように希釈して、ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－５を作製した。

【０２７３】

製造例３（ＰＴＦＥ粒子を含む水性分散液Ｂ－６の作製）

撹拌翼を備えた内容積６ＬのＳＵＳ製のオートクレーブにて、パーフルオロエーテルカルボン酸アンモニウム塩Ａを使用して、公知の乳化重合方法によりＴＦＥとパーフルオロプロピルビニルエーテル（ＰＰＶＥ）からなるＰＰＶＥで変性されたＰＴＦＥ粒子を含むＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－６を得た。

得られたＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－６の固形分濃度は３０質量％であり、平均一次粒子径は２６１ｎｍ、ＰＴＦＥの標準比重（ＳＳＧ）は２．１７５、融点は３３４．６℃、一次粒子の平均アスペクト比は１．２２、一次粒子のアスペクト比が２．５以上の粒子の割合は０．７％、ＰＰＶＥ単位の含有量は０．１４質量％であった。

【０２７４】

実施例１

５０ｇのフッ素樹脂粉末Ａ－１と１６７ｇのＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－４とをフラスコ内で振り混ぜた後、メタノールを入れて凝析し、ろ過して、水とメタノールで洗浄することでＰＴＦＥ湿潤粉末を取り出した。

得られたＰＴＦＥ湿潤粉末を電気炉にて、１５０℃、１５時間乾燥することで水を除去した。

乾燥後の粉末をワンダークラッシャーＷＣ－３を用いて、回転数２９００ｒｐｍで６０秒間の粉砕を行なうことでＰＴＦＥ粉末を得た。

上記ＰＴＦＥ粉末の粒子径５μｍ以上の粗大粉末の露出部分は４４％、融点は３３０℃及び３３７℃、ＹＩ値は－３．５、引張破断強度は１４ＭＰａ、引張破断歪は３８９％であった。

【０２７５】

実施例２

ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－４の代わりに３３３ｇのＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－５を用いた以外は、実施例１と同様にしてＰＴＦＥ粉末を得た。上記ＰＴＦＥ粉末の粒子径５μｍ以上の粗大粉末表面の露出部分は４９％、融点は３２９℃及び３３７℃、ＹＩ値は－３．６、引張破断強度は１５ＭＰａ、引張破断歪は４２１％であった。

【０２７６】

実施例３

ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－４の代わりに２００ｇのＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－１を用いた以外は、実施例１と同様にしてＰＴＦＥ粉末を得た。上記ＰＴＦＥ粉末の粒子径５μｍ以上の粒子表面の露出部分は４８％、融点は３２９℃及び３３７℃、ＹＩ値は－１．２、引張破断強度は１７ＭＰａ、引張破断歪は３２６％であった。

【０２７７】

実施例４

ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－４の代わりに８３ｇのＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－３を用いた以外は、実施例１と同様にしてＰＴＦＥ粉末を得た。上記ＰＴＦＥ粉末の粒子径５μｍ以上の粗大粉末表面の露出部分は８６％、融点は３２９℃及び３３７℃、ＹＩ値は－０．４、引張破断強度は１２ＭＰａ、引張破断歪は２７８％、低分子量含フッ素化合物（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）の含有量は１質量ｐｐｍ以下であった。

【０２７８】

実施例５

ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－４の代わりに、ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－６を用いた以外は、実施例１と同様にしてＰＴＦＥ粉末を得た。上記ＰＴＦＥ粉末の粒子径５μｍ以上の粗大粉末表面の露出部分は４６％、融点は３２９℃及び３３６℃、ＰＰＶＥ単位の含有量は０．０７質量％、引張破断強度は３０ＭＰａ、引張破断歪は５０６％であった。

【０２７９】
比較例１
３５ｇのフッ素樹脂粉末Ａ－１（融点３２８℃）を用いて実施例１と同様に測定を行ったところ、ＹＩ値は２．０、引張破断強度は９ＭＰａ、引張破断歪は１４５％であった。
【０２８０】
実施例６
フッ素樹脂粉末Ａ－１を９０ｇとし、ＰＴＦＥ水性分散液Ｂ－６を３３．４ｇとしたこと以外は実施例１と同様にしてＰＴＦＥ粉末を得た。上記ＰＴＦＥ粉末の粒子径５μｍ以上の粗大粉末表面の露出部分は５７％、融点は３２９℃及び３３６℃、ＰＰＶＥ単位の含有量は０．０１４質量％、引張破断強度は１３ＭＰａ、引張破断歪は３１７％であった。

フロントページの続き

大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者 加藤 丈人
大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者 伊藤 龍王
大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者 久保田 大貴
大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 今井 督

(56)参考文献 国際公開第２０１９／２４４４３３（WO，Ａ１）
特開平０５－０９３０８６（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５０８０１３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０１９３２０（WO，Ａ１）
特開昭５５－１０５８６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０９３１２３（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０７０２３３（ＪＰ，Ａ）
DAIKIN FLUOROPLASTICS，日本，ダイキン工業株式会社，2002年04月，https://pdf4pro.com/cdn/nissili-co-jp-bc1e.pdf

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ ２７／００－ ２７／２４
Ｃ０８Ｆ ２１４／１８－２１４／２８
Ｃ０８Ｊ ３／００－ ３／２８