

(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  
2013年11月28日(28.11.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/176185 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 6/16 (2006.01) C08F 14/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064245
- (22) 国際出願日: 2013年5月22日(22.05.2013)
- (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 2012-117663 2012年5月23日(23.05.2012) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉村 崇(YOSHIMURA Takashi). 大塚一宏(OHTSUKA Kazuhiro). 伊野 忠(INO Tadashi). 篠木 紀之(SHINOKI Noriyuki). 近藤 昌宏(KONDO Masahiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS FLUORINE-CONTAINING POLYMER DISPERSING ELEMENT, AND PURIFIED AQUEOUS FLUORINE-CONTAINING POLYMER DISPERSING ELEMENT

(54) 発明の名称: 含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法及び精製含フッ素ポリマー水性分散体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing an aqueous fluorine-containing polymer dispersing element whereby it is possible to efficiently remove iron ions from the aqueous fluorine-containing polymer dispersing element. Another purpose of the present invention is to provide a purified aqueous fluorine-containing polymer dispersing element. The present invention is a method for producing an aqueous fluorine-containing polymer dispersing element, the method involving: a step (A) for preparing, by means of emulsion polymerization, an aqueous fluorine-containing polymer dispersing element containing a fluorine-containing polymer having at least one type of group selected from among -SO<sub>2</sub>Y and -COOR (wherein Y represents a halogen atom, and R represents a C<sub>1-4</sub> alkyl group); a step (B) for heating the aqueous fluorine-containing polymer dispersing element to 50°C or higher; and a step (C) for bringing the aqueous fluorine-containing polymer dispersing element in contact with a cation-exchange type ion-exchange resin after step (B) to obtain a purified aqueous fluorine-containing polymer dispersing element. Said method is characterized in that the pH of the aqueous fluorine-containing polymer dispersing element is maintained to 7 or lower during a period from when the polymerization reaction in step (A) is completed to when step (C) is completed.

(57) 要約: 本発明は、含フッ素ポリマー水性分散体から鉄イオンを効率的に除去することが可能な含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法及び精製含フッ素ポリマー水性分散体を提供することを目的とする。本発明は、乳化重合により、-SO<sub>2</sub>Y及び-COOR (Yは、ハロゲン原子を表す。Rは炭素数1~4のアルキル基を表す。) からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する含フッ素ポリマーを含む含フッ素ポリマー水性分散体を準備する工程(A)、含フッ素ポリマー水性分散体を50°C以上に加熱する工程(B)、及び、工程(B)の後に、含フッ素ポリマー水性分散体とカチオン交換型イオン交換樹脂とを接触させて、精製された含フッ素ポリマー水性分散体を得る工程(C)を含み、工程(A)における重合反応が終了してから工程(C)が終了するまでの期間中、含フッ素ポリマー水性分散体のpHが7以下に維持されることを特徴とする含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法である。

WO 2013/176185 A1

## 明 細 書

発明の名称：

含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法及び精製含フッ素ポリマー水性分散体

### 技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法及び精製含フッ素ポリマー水性分散体に関する。

### 背景技術

[0002] スルホン酸基やカルボキシル基を有する含フッ素ポリマーは、近年、燃料電池、化学センサー等の電解質膜等の材料として注目されており、また、 $-SO_3Na$ 等のスルホン酸塩型基を有する含フッ素ポリマーは、食塩電解用イオン交換膜等としての用途がある。

[0003] 電解質膜等の製造において電解質膜の表面に触媒を固定させる媒体として、従来の有機溶媒を主体とするものに代わり、作業性の面等から含フッ素ポリマーの水性分散体が求められている。含フッ素ポリマーの水性分散体は、それ自体をコーティング用組成物として用いることができるので、キャスト製膜、含浸等に好適に用いることができ、幅広い用途がある。

[0004] このような水性分散体を、例えば燃料電池などの電気化学的デバイスに使用する場合、水性分散体に含まれる不純物が電気化学的な反応等に対して悪影響を及ぼす場合があり、これらの不純物を除去する方法が望まれている。

[0005] 例えば、式 $-R^1SO_3^-$ で表される基を有するイオン性フルオロポリマーと、該イオン性フルオロポリマーと共有結合していないアニオン種とを含む分散体に対してアニオン交換処理を行うことが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。特許文献1の実施例には、 $-SO_2F$ を有する加水分解性フルオロポリマー分散体Bをカチオン交換して、加水分解の間に $MnO_2$ を形成しうる $Mn^{2+}$ イオンを除去し、続いて加水分解した後、 $40\sim 50^\circ C$ でカチオン交換樹脂と接触させ、その後更にアニオン交換樹脂を用いて精製したこと

が記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特表2008-506834号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] スルホン酸塩型基を有する含フッ素ポリマーは、例えば、 $-SO_2F$ 等の加水分解性基を有する含フッ素ポリマーを加水分解することにより得られる。 $-SO_2F$ 等の加水分解性基を有する含フッ素ポリマーの水性分散体は、通常、水性媒体中で含フッ素単量体を含む単量体成分を乳化重合することによって製造され、該方法で得られた重合上がりの含フッ素ポリマーの水性分散体には、重合槽を構成するSUS等の鉄含有材料に由来する鉄イオンがしばしば含まれる。水性分散体中に鉄イオンが残留していると、水性分散体や該水性分散体から得られる塗膜において、着色や化学的安定性の低下など、品質低下を招くおそれがある。このため、水性分散体から鉄イオンを十分に除去することが好ましい。

[0008] 鉄イオンの除去方法としては、例えば、カチオン交換樹脂を用いたイオン交換法が挙げられる。しかしながら、上記のような、加水分解性基を有する含フッ素ポリマーの水性分散体は分散安定性が低く、従来の方法では、含フッ素ポリマーがカチオン交換樹脂に吸着されやすく、得量が減少する傾向があった。その一方で、分散安定性を高めるために分散体を塩基性になると、酸化鉄の微粒子が生成し、イオン交換によって分散体から除去することが困難になるという問題があった。

このように、従来の技術には、含フッ素ポリマー水性分散体から鉄イオンを効率的に除去するための工夫の余地があった。

[0009] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、含フッ素ポリマー水性分散体から鉄イオンを効率的に除去することが可能な含フッ素ポリマー水性分

散体の製造方法及び精製含フッ素ポリマー水性分散体を提供することを目的とするものである。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、 $-SO_2Y$ 及び $-COOR$ （ $Y$ は、ハロゲン原子を表す。 $R$ は炭素数1～4のアルキル基を表す。）からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する含フッ素ポリマーを含む含フッ素ポリマー水性分散体から鉄イオン（2価及び3価）を効率的に除去する方法について種々検討した結果、含フッ素ポリマーの重合反応終了後、含フッ素ポリマー水性分散体の $pH$ が7以下（塩基性にならない範囲）に保たれた条件下で、含フッ素ポリマー水性分散体を $50^{\circ}C$ 以上に加熱した後、該分散体に対してカチオン交換型イオン交換樹脂によるカチオン交換処理を行うことにより、含フッ素ポリマーの得量を低下させることなく水性分散体中の鉄イオンを十分に除去できることを見いだした。 $50^{\circ}C$ 以上に加熱することにより、含フッ素ポリマーが有する $-SO_2Y$ の一部が $-SO_3H$ に変化（ $-COOR$ は $-COOH$ に変化）し、分散安定性が向上する。その結果、含フッ素ポリマーがイオン交換樹脂に吸着されにくくなり、得量の低下を抑制することができる。また、水性分散体の $pH$ が低下するので、酸化鉄の微粒子の生成を抑制することができ、鉄イオンをイオン交換によって除去しやすくなる。このように、本発明者は、特定の加熱処理の後、カチオン交換処理を行うことによって、含フッ素ポリマー水性分散体中の鉄イオンを効率的に除去できることを見だし、本発明に到達した。

[0011] すなわち、本発明は、乳化重合により、 $-SO_2Y$ 及び $-COOR$ （ $Y$ は、ハロゲン原子を表す。 $R$ は炭素数1～4のアルキル基を表す。）からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する含フッ素ポリマーを含む含フッ素ポリマー水性分散体を準備する工程（A）、含フッ素ポリマー水性分散体を $50^{\circ}C$ 以上に加熱する工程（B）、及び、工程（B）の後に、含フッ素ポリマー水性分散体とカチオン交換型イオン交換樹脂とを接触させて、精製された含フッ素ポリマー水性分散体を得る工程（C）を含み、工程（A）におけ

る重合反応が終了してから工程（C）が終了するまでの期間中、含フッ素ポリマー水性分散体のpHが7以下に維持されることを特徴とする含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法である。

[0012] 本発明はまた、上記含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法により得られることを特徴とする精製含フッ素ポリマー水性分散体でもある。

以下に本発明を詳細に説明する。

[0013] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法は、乳化重合により、 $-SO_2Y$ 及び $-COOR$ （Yは、ハロゲン原子を表す。Rは炭素数1～4のアルキル基を表す。）からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する含フッ素ポリマーを含む含フッ素ポリマー水性分散体を準備する工程（A）を含む。 $-SO_2Y$ におけるYとしては、フッ素原子が好ましい。 $-COOR$ におけるRとしては、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0014] 上記含フッ素ポリマーとしては、 $-SO_2Y$ 及び $-COOR$ （Yは、ハロゲン原子を表す。Rは炭素数1～4のアルキル基を表す。）からなる群より選択される少なくとも1種の基を有するフルオロモノマーに由来する構成単位を有するものが好ましく、 $-SO_2Y$ （Yは、ハロゲン原子を表す。）を有するフルオロモノマーに由来する構成単位を有するものがより好ましい。

[0015] 上記含フッ素ポリマーとしては、例えば、下記一般式（I）：



（式中、 $Y^1$ は、ハロゲン原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 $n_1$ は0又は1の整数を表す。 $n_2$ は、0～3の整数を表す。 $n_2$ 個の $Y^1$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $Y^2$ は、ハロゲン原子を表す。 $n_3$ は、1～8の整数を表す。 $n_3$ 個の $Y^2$ は、同一であってもよいし異なってもよい。Aは、 $-SO_2Y$ 又は $-COOR$ （Yは、ハロゲン原子を表す。Rは炭素数1～4のアルキル基を表す。）を表す。）で表されるフルオロモノマーに由来する構成単位を有するものが好ましく、 $-SO_2Y$ （Yは、ハロゲン原子を表す。）で表されるフルオロモノマーに由来する構成単位を有するもの

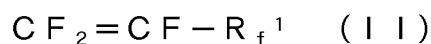
がより好ましい。

[0016] 上記 $Y^1$ 及び $Y^2$ のハロゲン原子としては特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子の何れであってもよいが、好ましくは、フッ素原子である。上記パーフルオロアルキル基としては特に限定されず、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。上記 $n_1$ は、1であることが好ましい。上記 $n_2$ は、0又は1であることが好ましい。上記 $n_3$ は2、3又は4であることが好ましく、2であることがより好ましい。

[0017] 上記フルオロモノマーとしては、上記一般式(1)における $Y^1$ がトリフルオロメチル基、 $Y^2$ がフッ素原子、 $n_1$ が1、 $n_2$ が0又は1、及び、 $n_3$ が2であるものが好ましい。

[0018] 上記含フッ素ポリマーは、上記一般式(1)で表されるフルオロモノマーに由来する構成単位、及び、その他の含フッ素エチレン性単量体に由来する構成単位を有する2元以上の共重合体であることが好ましい。上記含フッ素エチレン性単量体は、上記一般式(1)で表されるフルオロモノマーと共重合可能なモノマーであり、ビニル基を有するものであれば特に限定されず、上記一般式(1)で表されるフルオロモノマーとは異なるものである。

[0019] 上記含フッ素エチレン性単量体としては、例えば、下記一般式(11)：



(式中、 $R_f^1$ は、フッ素原子、塩素原子、 $R_f^2$ 又は $OR_f^2$ を表す。 $R_f^2$ は、エーテル結合を有していてもよい炭素数1~9の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。)で表される少なくとも1種の単量体であることが好ましい。上記一般式(11)で表される単量体は、一部又は全部がテトラフルオロエチレンであることがより好ましい。

[0020] また、上記含フッ素エチレン性単量体としては、下記一般式(111)：



(式中、 $Y^3$ は、水素原子又はフッ素原子を表し、 $Y^4$ は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、 $R_f^3$ 又は $-OR_f^3$ を表す。 $R_f^3$ は、炭素数1~9のエーテ

ル結合を有していてもよい直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。

) で表される水素含有フルオロエチレン性単量体等を挙げることができる。

[0021] 上記含フッ素エチレン性単量体は、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f^4$  (式中、 $\text{R}_f^4$ は、炭素数1~9のフルオロアルキル基又は炭素数1~9のフルオロポリエーテル基を表す。) で表されるフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。上記フルオロビニルエーテルは、 $\text{R}_f^4$ の炭素数が1~3のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0022] 上記含フッ素エチレン性単量体は、特にパーフルオロエチレン性単量体であることが好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ であることがより好ましい。上記含フッ素エチレン性単量体としては、1種又は2種以上を用いることができる。

[0023] 上記含フッ素エチレン性単量体以外にも、更に、上記含フッ素ポリマーに種々の機能を付与するために、含フッ素ポリマーとしての基本的な性能を損なわない範囲で、その他の共重合可能な単量体を添加してもよい。上記その他の共重合可能なモノマーとしては特に限定されず、例えば、重合速度の制御、ポリマー組成の制御、弾性率等の機械的物性の制御、架橋サイトの導入等の目的に応じて共重合可能なモノマーのなかから適宜選択され、パーフルオロジビニルエーテル等の不飽和結合を2つ以上有するモノマー、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 等のシアノ基を含有するモノマー等が挙げられる。

[0024] 上記含フッ素ポリマーは、フルオロモノマー単位の含有率が5~40モル%であるものが好ましい。5モル%未満であると、後述の酸処理工程を経て、又は、後述の酸処理工程とアルカリ処理工程とを経て得られる含フッ素ポリマーの電解質としての性能が低下する場合があります。40モル%を超えると、上記含フッ素ポリマーを用いて得られる膜の機械的強度が不十分になる場合がある。上記フルオロモノマー単位の含有率は、上記一般式(1)におけるAの存在比率が含フッ素ポリマーからなる微粒子の粒子内部よりも粒子表面の方が大きい場合、含フッ素ポリマーからなる微粒子の粒子表面において上

記範囲であることが好ましい。

上記「粒子内部」とは、粒子の全質量のうち中心の50質量%を占める部分を意味する。上記「粒子表面」とは、粒子のうち、上記粒子内部を除く部分を意味する。

[0025] 本明細書において、上記「フルオロモノマー単位」とは、上記含フッ素ポリマーの分子構造上の一部分であって、上記一般式(1)で表されるフルオロモノマーに由来する部分を意味する。

上記「フルオロモノマー単位の含有率」は、含フッ素ポリマーの分子における全単量体単位が由来する単量体のモル数に占める、フルオロモノマー単位が由来するフルオロモノマーのモル数の割合である。上記「全単量体単位」は、上記含フッ素ポリマーの分子構造上、単量体に由来する部分の全てである。上記「全単量体単位が由来する単量体」は、上記含フッ素ポリマーをなすこととなった単量体全量である。

上記フルオロモノマー単位の含有率は、赤外吸収スペクトル分析[IR]、又は、300℃における溶融NMRを用いて得られる値である。

[0026] 上記フルオロモノマーに由来する構成単位を有するフルオロポリマーは、乳化重合によって得られるものである。本明細書において、本発明の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法についての「乳化重合」とは、水性反応媒体中において、乳化剤及び／又は乳化作用剤を用いて行う重合を意味する。上記乳化剤は、従来の乳化重合に通常用いられている乳化剤又は上記既存乳化剤とは異なるものを使用してもよいし、既存乳化剤と新規乳化剤との両方を使用してもよい。

[0027] 上記乳化剤としては、炭素数が4から12の酸素を含んでも良いフルオロアルキル基と解離性極性基からなる化合物をもちいることができ、例えばパーフルオロオクタン酸アンモニウム  $[C_7F_{15}COONH_4]$ 、パーフルオロヘキサン酸  $[C_5F_{11}COONH_4]$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 等が挙げられる。上記乳化重合に用いる上記乳化剤は、一般に、水性反応媒体の0.01~10質量%使用することができる。

- [0028] 上記乳化作用剤としては、上記一般式 (I) において、A を  $-SO_3M_{1/L}$ 、 $-SO_3NR^1_4$ 、 $-COONR^1_4$  又は  $-COOM_{1/L}$  (M は、水素原子又は L 価の金属を表し、前記 L 価の金属は、周期表の 1 族、2 族、4 族、8 族、11 族、12 族又は 13 族に属する金属である。R<sup>1</sup> はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す。) に置き換えたフルオロモノマーを用いることができ、特に  $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3Na$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CO_2Na$  等の重合反応に参与してポリマー乳化剤を与え得るフルオロモノマーが好ましい。上記フルオロモノマーは、乳化重合において乳化作用を有するとともに、エチレン性化合物であるので、重合反応における単量体として付加させ、含フッ素ポリマーの分子構造上の少なくとも一部となるように重合させることができる。
- [0029] 上記乳化作用剤を使用した場合、水性反応媒体は既存乳化剤を有さなくても乳化することができるので、乳化剤を使用せずに乳化重合を行うことができる。
- [0030] 上記乳化重合は、重合条件によっては、得られる含フッ素ポリマーの粒子数が低下して粒子径が大きくなり、製膜の際に膜が不均質になる場合があるので、上記乳化重合は、上記乳化剤を用いることが好ましい場合もある。また、粒子数を増やすためには、多量の乳化剤を用いて重合し得られたディスページョンを希釈し、引き続き重合を継続する、いわゆる「シード重合」を行うことができる。
- [0031] 本明細書において、上記「水性反応媒体」とは、上記重合において用いられる水からなる媒体であって、水そのもの、又は、水に有機媒体を溶解若しくは分散させてなる媒体を意味する。上記水性反応媒体は、上記有機媒体を含まないものが好ましく、上記有機媒体を含むものであってもごく微量であることが好ましい。
- [0032] 上記重合反応は、重合開始剤を用いて行ってもよい。上記重合開始剤としては特に限定されず、通常、フルオロポリマーの重合に用いられているもので

あればよく、例えば有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。特に、過硫酸アンモニウム〔APS〕を用いることが好ましい。上記重合開始剤の添加量としては、重合反応に使用する全ての単量体の合計の0.01～1質量%であることが好ましい。

[0033] 上記重合反応における水性反応媒体のpHとしては、4～7であることが好ましい。pHが上記範囲内であると、重合反応が円滑に進行し、また、重合反応中のフルオロモノマー及び／又は含フッ素ポリマーが有する $-SO_2Y$ 及び／又は $-COOR$ （Y、Rは、上記定義したものと同一。）の加水分解を最小限に抑えることができる。

[0034] 上記重合反応における反応温度等の反応条件は、特に限定されず通常の方法に従って行うことができる。

[0035] 上記重合反応によって得られた含フッ素ポリマー水性分散体は、希釈、濃縮、分散安定化等の後処理を経ずに、重合上がりの状態で後述の工程（B）に供されることが好ましい。特に、上記重合反応の終了後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物を含フッ素ポリマー水性分散体に添加することなく工程（B）に移行することが好ましい。

[0036] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法は、含フッ素ポリマー水性分散体を50℃以上に加熱する工程（B）を含む。工程（B）により、含フッ素ポリマーの分散安定性が向上するため、後述するカチオン交換処理において含フッ素ポリマーがイオン交換樹脂に吸着されにくくなり、得量の低下を抑制することができる。また、水性分散体のpHが低下するので、酸化鉄の微粒子の生成を抑制することができ、鉄イオンを後述するカチオン交換処理によって除去しやすくなる。

[0037] 工程（B）により分散安定性が向上する理由については明確では無いが、本発明者らの検討により、工程（B）の後の含フッ素ポリマーに含まれる $SO_3H$ 基、又は $COOH$ 基の量と強い相関があることが確認されている。

含フッ素ポリマーに含まれる $SO_3H$ 基、又は $COOH$ 基は、ポリマーに含まれる $SO_2F$ 基又は $COOR$ 基が工程（B）の間に加水分解されることで生成

するものと考えられる。

$\text{SO}_3\text{H}$ 基及び $\text{COOH}$ 基は、例えば、工程（B）の後の含フッ素ポリマー水性分散体を硝酸等で凝析して、十分水洗した後、熱プレス等でフィルム化して、赤外分光分析することにより定量することができる。

赤外分光分析における $\text{SO}_3\text{H}$ 基に由来する吸収は、 $1055\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れ、 $\text{SO}_2\text{F}$ 基に由来する吸収と明確に区別できる。吸収強度を元に定量する方法は、公知技術を用いて、ランバート・ベール則に従って実施できる。

[0038] 含フッ素ポリマー水性分散体の分散安定性を向上させ、得量の低下を抑制するには、含まれる含フッ素ポリマーに対する $\text{SO}_3\text{H}$ 基、又は $\text{COOH}$ 基の量を $500\text{ ppm}$ 以上にすることが好ましく、より好ましくは $1000\text{ ppm}$ 以上、さらに好ましくは $2000\text{ ppm}$ 以上にすることである。含フッ素ポリマーに対する $\text{SO}_3\text{H}$ 基、又は $\text{COOH}$ 基の量はまた、加水分解により発生させる際にフッ化水素が発生することから、安全上の理由により $20000\text{ ppm}$ 以下にすることが好ましく、 $10000\text{ ppm}$ 以下にすることがより好ましい。

含フッ素ポリマーに $\text{SO}_3\text{H}$ 基及び $\text{COOH}$ 基の両方が含まれる場合には、 $\text{SO}_3\text{H}$ 基及び $\text{COOH}$ 基の合計量が上記範囲内にあることが好ましい。

[0039] 工程（B）においては、含フッ素ポリマー水性分散体を $50^\circ\text{C}$ 超に加熱することが好ましく、 $60^\circ\text{C}$ 以上に加熱することがより好ましく、 $70^\circ\text{C}$ 以上に加熱することがさらに好ましい。工程（B）においてはまた、含フッ素ポリマー水性分散体を $120^\circ\text{C}$ 以下に加熱することが好ましく、 $100^\circ\text{C}$ 以下に加熱することがより好ましい。

[0040] 工程（B）における加熱は、1時間以上行うものであることが好ましい。より好ましくは2時間以上である。工程（B）における加熱はまた、24時間以下行うものであることが好ましい。より好ましくは20時間以下である。

[0041] 工程（B）は、含フッ素ポリマー水性分散体を $50^\circ\text{C}$ 以上に加熱することにより、含フッ素ポリマー水性分散体の $\text{pH}$ を2以下にする工程であることが好ましい。 $\text{pH}$ を2以下にすることで、酸化鉄の微粒子の生成を効果的に抑

制することができ、後述のカチオン交換処理によって分散体中の鉄イオンを除去しやすくなる。

上記 pH はまた、0 以上が好ましい。

上記 pH は、pH メーター等を用いて測定することができる。

[0042] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法は、工程 (B) の後に、含フッ素ポリマー水性分散体とカチオン交換型イオン交換樹脂（以下、カチオン交換樹脂ともいう。）とを接触させて、精製された含フッ素ポリマー水性分散体を得る工程 (C) を含む。工程 (B) で特定の加熱処理を行った後にカチオン交換処理を施すことにより、含フッ素ポリマー水性分散体中の鉄イオンを効率的に除去することができる。本願発明の効果を十分に発揮させる観点から、工程 (B) で得られた加熱処理済みの含フッ素ポリマー水性分散体を、後処理することなく工程 (C) に供することが好ましい。特に、工程 (B) の終了後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物を含フッ素ポリマー水性分散体に添加することなく工程 (C) に移行することが好ましい。

[0043] 含フッ素ポリマー水性分散体とカチオン交換樹脂とを接触させる方法としては特に限定されず、カチオン交換樹脂を充填したカラムに水性分散体を流通させる方法や、水性分散体中にカチオン交換樹脂を分散させてイオン交換した後、カチオン交換樹脂を濾別する等して分離する方法等を採用することができる。

[0044] イオン交換の程度は、使用するカチオン交換樹脂の量や接触させる時間等により制御することができ、処理後の水性分散体に含まれる鉄イオンの量が所定量以下になる点を終点とすることが好ましい。得られる塗膜の着色を抑制し、化学的安定性を確保するためには、水性分散体に含まれる鉄イオンは、水性分散体に対して 1000 ppb 以下であることが好ましく、より好ましくは 500 ppb 以下、さらに好ましくは 300 ppb 以下、さらにより好ましくは 50 ppb 以下、特に好ましくは 10 ppb 以下である。

このように、工程 (C) で得られた精製された含フッ素ポリマー水性分散体

に対する鉄イオンの含有量が1000ppb以下であることは、本発明の好適な実施形態の1つである。

なお、本明細書において鉄イオンの含有量とは、分散体中に遊離している鉄イオンだけでなく、例えば酸化鉄微粒子を構成する鉄イオン等も含めた、分散体中に含まれる全ての鉄成分に基づく含有量をいう。

上記鉄イオンの含有量は、原子吸光光度法により測定することができる。

[0045] カチオン交換樹脂は水性分散体に含まれるカチオン不純物を、水素イオンと交換可能な樹脂であれば特に限定されず、例えば、有機ポリマー分子に酸性官能基を導入したカチオン交換樹脂を用いることができる。

[0046] 使用するカチオン交換樹脂の酸性度は、ポリマー骨格と官能基の種類から、種々設定することができ、一般的にスチレン系骨格にスルホン酸官能基を導入したもの、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、パーフルオロポリマー骨格にスルホン酸、カルボン酸を導入したもの等を用いることができる。本用途では、酸性度によらず所期の目的を達成することができ、特に限定されるものではないが、入手が容易である点から、市販のものを用いることが好ましい。このようなカチオン交換樹脂は通常Na型で市販されている樹脂を鉱酸でコンディショニングしてH型に調製して用いられるが、H型で市販されている樹脂を使用してもよい。具体的には、ローム&ハース社製のアンバーライトIR120B、アンバーライトIR124、アンバーライトFPC3500、三菱化学社製のダイヤイオンSK1B、同SK110、同SK112、ダイヤイオンWK10、同WK11、同WK100、同WK40等から選択することができる。

[0047] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法においては、工程(A)における重合反応が終了してから工程(C)が終了するまでの期間中、含フッ素ポリマー水性分散体のpHが7以下に維持される。すなわち、工程(A)における重合反応が終了してから工程(C)が終了するまでの期間中、含フッ素ポリマー水性分散体を塩基性にしないことが必要である。鉄イオンを含む含フッ素ポリマー水性分散体を一旦塩基性になると、その後にpHを下げ

ても鉄イオンの除去が困難になる。

好ましくは、工程（A）における重合反応が終了してから工程（C）が終了するまでの期間中、含フッ素ポリマー水性分散体のpHが4以下に維持されることである。ここで工程（A）における重合反応の終了は、モノマー追加を終了した時点、ガス状モノマーを排気した時点、重合停止剤を添加した時点などとすることができる。中でも、ガス状モノマーを排気した時点、または重合停止剤を添加した時点を上記重合反応の終点とすることが好ましい。

[0048] 工程（A）における重合反応が終了してから工程（C）が終了するまでの期間中、含フッ素ポリマー水性分散体のpHを7以下に維持するために、本発明の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法は、工程（A）における重合反応が終了してから工程（C）が終了するまでの期間中に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物を含フッ素ポリマー水性分散体に添加する工程を含まないことが好ましい。

[0049] 本発明は、上述した含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法により得られることを特徴とする精製含フッ素ポリマー水性分散体でもある。

[0050] 上記精製含フッ素ポリマー水性分散体は、上述の含フッ素ポリマーからなる微粒子が水性分散媒に分散したものであり、かつ、鉄イオン含有量が十分に低減されたものである。

上記水性分散媒は、水からなるものであっても、水及び水溶性の有機溶剤からなるものであってもよい。上記水性分散媒は、水性の分散体に通常用いられる界面活性剤、安定剤等の添加剤を有するものであってもよい。

上記水性分散媒は、水含有率が10～100質量%であることが好ましい。

10質量%未満であると、分散性が悪化しやすく環境及び人体への影響の点でも好ましくない。より好ましい下限は40質量%である。

[0051] 本発明の製造方法によって得られた精製含フッ素ポリマー水性分散体は、 $-SO_2Y$ 及び $-COOR$ からなる群より選択される少なくとも1種の基を加水分解する工程に供されることが好ましい。この加水分解により、 $-SO_2Y$ 及び $-COOR$ からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する含フッ

素ポリマーを、 $-SO_3X$ 、 $-SO_2NR^1_2$ 及び $-COOX$ （Xは、 $M_{1/L}$ 又は $NR^1_4$ を表す。Mは、水素原子又はL価の金属を表し、前記L価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族又は13族に属する金属である。R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。）からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する含フッ素ポリマーに変換することができる。

[0052] また、上記加水分解を行った後、酸処理を行うことが好ましい。すなわち、加水分解は塩基性で行うことが多いため、加水分解後の含フッ素ポリマーは塩の構造を有する。このため、Hへ置換するために酸処理を行うことが好ましい。酸処理工程の後に更にアルカリ工程を行うことによって、 $-SO_3M^2_{1/L}$ 若しくは $-SO_3NR^3R^4R^5R^6$ 、及び/又は、 $-COOM^2_{1/L}$ 若しくは $-COONR^3R^4R^5R^6$ （M<sup>2</sup>はL価の金属を表し、L価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族又は13族に属する金属である。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及び、R<sup>6</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。）とすることもできる。

[0053] 上記精製含フッ素ポリマー水性分散体に含まれる上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の固形分質量は、上記精製含フッ素ポリマー水性分散体の合計質量の2～80質量%が好ましい。上記精製含フッ素ポリマー水性分散体中の含フッ素ポリマーからなる微粒子の量は、通常、上記精製含フッ素ポリマー水性分散体中の固形分質量に相当する。含フッ素ポリマー分散体中の含フッ素ポリマーからなる微粒子の含有量が2質量%未満であると、水性分散媒の量が多くなり製膜に用いた場合、生産性が低下する場合がある。一方、80質量%を超えると、粘度が高くなり取り扱いが困難になりやすい。より好ましい下限は、5質量%、より好ましい上限は、60質量%である。

[0054] 上記含フッ素ポリマーからなる微粒子は、実質的に球形である含フッ素ポリマー球形微粒子を25質量%以上含むものであることが好ましい。本明細書において、上記「含フッ素ポリマー球形微粒子を25質量%以上含む」とは、含フッ素ポリマーからなる微粒子の25質量%以上が含フッ素ポリマー球

形微粒子であることを意味する。

[0055] 上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の粒子形状は、アスペクト比を目安にすることができる。本明細書において、上記「実質的に球形である」とは、アスペクト比が3以下であることを意味する。通常、アスペクト比が1に近づくほど球形に近くなる。上記含フッ素ポリマーからなる微粒子のアスペクト比は、3以下であることが好ましい。より好ましい上限は、2であり、更に好ましい上限は、1.5である。

一般に、ポリマー微粒子の粒子形状に異方性があると、上記ポリマー微粒子の分散体は高粘度になりやすく、上記ポリマー微粒子の分散体が高粘度であると、分散体中のポリマー微粒子の濃度を高くすることが困難になることから好ましくない。

[0056] 上記含フッ素ポリマーからなる微粒子が、実質的に球形である含フッ素ポリマー球形微粒子を25質量%以上含むものであると、例えば、精製含フッ素ポリマー水性分散体の粘度を、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の形状が実質的に球形でない場合に比べて、低くすることが可能であり、精製含フッ素ポリマー水性分散体の固形分濃度を高くすることができ、ひいてはキャスト製膜等の方法によって製膜する際、高い生産性を実現することが可能である。

[0057] 上記含フッ素ポリマーからなる微粒子は、含フッ素ポリマー球形微粒子を50質量%以上含むものであることがより好ましい。

含フッ素ポリマー球形微粒子を上記範囲内の含有率で有する精製含フッ素ポリマー水性分散体は、乳化重合により得たディスパージョンから調製することにより得ることができる。乳化重合により得たディスパージョンから含フッ素ポリマー球形微粒子が90質量%以上のものも得ることができる。本発明の精製含フッ素ポリマー水性分散体は、含フッ素ポリマー球形微粒子を比較的高い含有率で有する分散体に、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、実質的に球形ではない微粒子を配合して目的に応じた性能を発揮するよう調整することも可能である。

上記球形微粒子を50質量%以上含む含フッ素ポリマーからなる微粒子は、例えば、 $-SO_2F$ を有するフルオロモノマーを乳化重合させ、その後加水分解することによって製造することができる。

[0058] 上記含フッ素ポリマーからなる微粒子は、平均粒子径が10nm以上であることが好ましい。10nm未満であると、電極材料として使用する場合において、活性点を被覆してしまい良好な電池特性が得られない場合がある。

上記平均粒子径は、上記範囲内であれば、精製含フッ素ポリマー水性分散体の安定性や含フッ素ポリマーの作りやすさという点から、上限を例えば300nmとすることができるが、300nmを超えるものであっても電池特性に大きく影響を与えるものではない。

上記含フッ素ポリマーからなる微粒子は、平均粒子径が10~300nmであるものがより好ましい。平均粒子径の更に好ましい下限は、30nmであり、更に好ましい上限は、160nmである。

[0059] 上述のアスペクト比と平均粒子径とは、走査型若しくは透過型の電子顕微鏡、原子間力顕微鏡等で、上記精製含フッ素ポリマー水性分散体をガラス板に塗布したのち水性分散媒を除去して得られた上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の集合体を観測し、得られた画像上の20個以上の微粒子について測定した長軸及び短軸の長さの比（長軸/短軸）を上記アスペクト比、長軸及び短軸の長さの平均値を後述の平均粒子径としてそれぞれ得ることができる。

[0060] 上記精製含フッ素ポリマー水性分散体は、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、平均粒子径が10nm以上である含フッ素ポリマー球形微粒子を25質量%以上含むものであることが好ましい。

上記精製含フッ素ポリマー水性分散体は、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、平均粒子径が10~300nmである含フッ素ポリマー球形微粒子を25質量%以上含むものであることがより好ましい。

上記精製含フッ素ポリマー水性分散体は、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、平均粒子径が30~160nmである含フッ素ポリマー球形微粒子

を25質量%以上含むものであることが更に好ましい。

[0061] 本発明の精製含フッ素ポリマー水性分散体は、上述した製造方法によって得られるものであるため、鉄イオン含有量が十分に低減されたものである。精製含フッ素ポリマー水性分散体に含まれる鉄イオンは、水性分散体に対して1000ppb以下であることが好ましく、より好ましくは500ppb以下、さらに好ましくは300ppb以下、さらにより好ましくは50ppb以下、特に好ましくは10ppb以下である。

[0062] 本発明の精製含フッ素ポリマー水性分散体は、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子のほか、必要に応じて、添加剤を添加してなるものであってよい。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、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／ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔FEP〕、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体〔PFA〕等のフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート〔PET〕等の熱可塑性樹脂；ポリアミド、ポリイミド等の熱硬化性樹脂；他のイオン交換樹脂等の微粉末；アルミナ、シリカ、ジルコニア、カーボン等の無機材料の微粉末等が挙げられる。

[0063] 本発明の精製含フッ素ポリマー水性分散体は、必要に応じて上述の水性分散媒とは異なる液状媒体を配合して膜形成用分散体組成物とし、多孔性支持体に含浸させて製膜したり、キャスト製膜したりして、膜形成用途に好適に用いることができる。本発明の精製含フッ素ポリマー水性分散体は、また、必要に応じてポリエチレングリコール等を配合して、厚膜を形成する用途に用いることもできる。

上記液状媒体は、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子を濡らし得る液体である。上記液状媒体は室温で液体であることが好ましい。

上記液状媒体としては、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の良好な分散性が望まれる場合には、例えば、アルコール類；N-メチルピロリドン〔NMP〕等の含窒素溶剤；アセトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；ジグリム、テトラヒドロフラン〔THF〕等の極性エーテル類；ジエチ

レンカーボネート等の炭酸エステル類；ジメチルスルホキシド〔DMSO〕等のスルホン類等の極性を有する有機溶剤が挙げられ、これらのなかから1種又は2種以上を混合して用いることができる。上記液状媒体は、上述の水性分散媒における水溶性有機溶剤を含み得る概念である。

[0064] 上記膜形成用分散体組成物は、上記膜形成用分散体組成物の製膜性等の特性を損なわない範囲で、上記精製含フッ素ポリマー水性分散体及び上記液状媒体以外のその他の成分を含有していてもよい。上記その他の成分としては、例えば造膜補助剤、活性物質等が挙げられる。

[0065] 上記精製含フッ素ポリマー水性分散体又は上記膜形成用分散体組成物は、膜の形成に好適に用いることができる。製膜方法としては特に限定されないが、例えば、キャスト製膜、多孔性支持体に含浸させることによる製膜等を挙げることができる。上記キャスト製膜とは、通常、上記精製含フッ素ポリマー水性分散体又は上記膜形成用分散体組成物をガラス等の基材の表面に塗布し、常温下及び／又は加熱下で乾燥し、必要に応じて水中に浸漬して基材の表面から剥離することにより薄膜を得ることをいう。また、多孔性支持体に含浸させることによる製膜は、上記精製含フッ素ポリマー水性分散体又は上記膜形成用分散体組成物を多孔性支持体に含浸させたのち、液状媒体を除去することにより膜を得ることをいう。液状媒体は、通常、常温下及び／又は加熱下で乾燥することにより除去することができる。

[0066] このようにして得られた膜は、固体高分子電解質型燃料電池における活性物質固定体や膜電極接合体に特に好適に用いることができる。

### 発明の効果

[0067] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法は、上述の構成を有するので、含フッ素ポリマー水性分散体から鉄イオンを効率的に除去することができる。本発明の製造方法によって得られた精製含フッ素ポリマー水性分散体は、膜形成用分散体組成物、膜、活性物質固定体、膜電極接合体及び固体高分子電解質型燃料電池において好適に使用することができる。

### 発明を実施するための形態

[0068] 本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例により限定されるものではない。

[0069] 以下の実施例および比較例において使用した陽イオン交換樹脂ビーズは、ローム・アンド・ハース社製、アンバーライト I R 1 2 0 B を塩酸で処理することによって酸型に変換したものである。

[0070] 以下の実施例および比較例において、原子吸光光度法による鉄イオン量の測定に用いた装置は、(株)日立製作所製 Z 8 0 0 0 であり、検出下限は 1 p p b である。

[0071] 実施例 1

(1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成

(1-1) 容積 6 0 0 0 m l のステンレス製攪拌式オートクレーブに、 $CF_3(CF_2)_6CO_2NH_4$  の 2 0 質量%水溶液 1 5 0 g と純水 2 8 5 0 g を仕込み、十分に真空、窒素置換を行った。オートクレーブを十分に真空にした後、テトラフルオロエチレン [TFE] ガスをゲージ圧力で 0. 2 MP a まで導入し、5 0 °C まで昇温した。その後、 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$  を 1 8 0 g 注入し、TFE ガスを導入してゲージ圧力で 0. 7 MP a まで昇圧した。引き続き 1. 5 g の過硫酸アンモニウム [APS] を 3 0 g の純水に溶解した水溶液を注入して重合を開始した。

[0072] 重合により消費された TFE を補給するため、連続的に TFE を供給してオートクレーブの圧力を 0. 7 MP a に保つようにした。さらに供給した TFE に対して、質量比で 0. 6 5 倍に相当する量の  $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$  を連続的に供給して重合を継続した。

[0073] 供給した TFE が 7 8 0 g になった時点で、オートクレーブの圧力を開放し、重合を停止した。その後室温まで冷却し、 $SO_2F$  を含む含フッ素ポリマーを約 2 8 質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体 4 4 5 0 g を得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 3 であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は 3 p p m であった。

- [0074] (1-2) 得られた含フッ素ポリマー水性分散体 10 g に対し、10 質量%の水酸化カリウム水溶液 5 g を加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が褐色を帯びた白濁色に変化した。
- [0075] (2) 含フッ素ポリマー水性分散体の加熱安定化  
(2-1) (1-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量 1000 ml のポリエチレン製容器 10 本に 450 ml ずつ入れ、恒温槽を用いて 80°C に加熱し、20 時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 2 であった。
- [0076] (2-2) 加熱を行った含フッ素ポリマー水性分散体 100 g に対し、60 質量%硝酸を 5 g 加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°C で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約 25 g であった。
- [0077] (2-3) (2-2) で得られた含フッ素ポリマーを 270°C の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した。得られたフィルムの IR スペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対して  $\text{SO}_3\text{H}$  が 2000 ppm 含まれていることが分かった。
- [0078] (3) イオン交換処理  
(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径 10 cm、高さ 50 cm のガラスカラムを準備し、(2-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体 4450 g を流通させた。流通速度は、1 分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が 120 g 流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約 25 質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が 5000 g 得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 1 であった。
- [0079] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体を含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は 4 ppb であった。

- [0080] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体 10 g に対し、10 質量%の水酸化カリウム水溶液 5 g を加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化したが、褐色成分は目視で確認できなかった。
- [0081] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体 100 g に対し、60 質量%硝酸を 5 g 加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°C で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約 20 g であった。
- [0082] (3-5) (3-4) で得られた含フッ素ポリマーを 270°C の条件で加熱溶融させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90°C で 24 時間処理した後水洗した。引き続き、6 規定硫酸中、60°C で 24 時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を 110°C で十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれる  $\text{SO}_2\text{F}$  基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。
- [0083] (3-6) テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体製のボトルに、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1 mg を 30%過酸化水素水溶液 20 ml に溶解させて入れ、安定性試験用膜 3 g を浸漬し、85°C で 20 時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は 15 ppm であった。
- [0084] 実施例 2
- (1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成
- (1-1) 容積 6000 ml のステンレス製攪拌式オートクレーブに、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CO}_2\text{NH}_4$  の 20 質量%水溶液 100 g と、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na}$  を 10 g と純水 2850 g を仕込み、十分に真空、窒素置換を行った。オートクレーブを十分に真空にした後、テトラフルオロエチレン [TFE] ガスをゲージ圧力で 0.2 MPa まで導入し、50°C まで昇温し

た。その後、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を180g注入し、TFEガスを導入してゲージ圧力で0.7MPaまで昇圧した。引き続き1.5gの過硫酸アンモニウム〔APS〕を30gの純水に溶解した水溶液を注入して重合を開始した。

[0085] 重合により消費されたTFEを補給するため、連続的にTFEを供給してオートクレーブの圧力を0.7MPaに保つようにした。さらに供給したTFEに対して、質量比で0.65倍に相当する量の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を連続的に供給して重合を継続した。

[0086] 供給したTFEが780gになった時点で、オートクレーブの圧力を開放し、重合を停止した。その後室温まで冷却し、 $\text{SO}_2\text{F}$ を含む含フッ素ポリマーを約28質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体4450gを得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは3であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は3ppmであった。

[0087] (2) 含フッ素ポリマー水性分散体の加熱安定化

(2-1) (1-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量1000mlのポリエチレン製容器10本に450mlずつ入れ、恒温槽を用いて80℃に加熱し、20時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体のpHは2であった。

[0088] (2-2) 加熱を行った含フッ素ポリマー水性分散体100gに対し、60質量%硝酸を5g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150℃で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約25gであった。

[0089] (2-3) (2-2) で得られた含フッ素ポリマーを270℃の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した。得られたフィルムのIRスペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対して $\text{SO}_3\text{H}$ が2000ppm含まれていることが分かった。

## [0090] (3) イオン交換処理

(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径3 cm、高さ40 cmのガラスカラムを準備し、(2-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体4450 gを流通させた。流通速度は、1分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が6 g 流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約25質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が5000 g 得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは1であった。

[0091] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体を含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は20 ppbであった。

[0092] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体10 g に対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液5 gを加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化したが、褐色成分は目視で確認できなかった。

[0093] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体100 g に対し、60質量%硝酸を5 g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°Cで熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約20 gであった。

[0094] (3-5) (3-4) で得られた含フッ素ポリマーを270°Cの条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90°Cで24時間処理した後水洗した。引き続き、6規定硫酸中、60°Cで24時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を110°Cで十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれるSO<sub>2</sub>F基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。

[0095] (3-6) テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体製のボトルに、FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 1 mgを30%過酸化水

素水溶液 20 ml に溶解させて入れ、安定性試験用膜 3 g を浸漬し、85℃で20時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は20 ppmであった。

[0096] 実施例 3

(1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成

(1-1) 実施例 1 の (1-1) と同様の手順を行い、含フッ素ポリマー水性分散体を作成した。SO<sub>2</sub>F を含む含フッ素ポリマーを約 28 質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体 4500 g を得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 3 であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は 3 ppm であった。

[0097] (2) 含フッ素ポリマー水性分散体の加熱安定化

(2-1) (1-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量 1000 ml のポリエチレン製容器 10 本に 450 ml ずつ入れ、恒温槽を用いて 80℃に加熱し、20 時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 2 であった。

[0098] (2-2) 加熱を行った含フッ素ポリマー水性分散体 100 g に対し、60 質量%硝酸を 5 g 加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150℃で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約 25 g であった。

[0099] (2-3) (2-2) で得られた含フッ素ポリマーを 270℃の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した。得られたフィルムの IR スペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対して SO<sub>3</sub>H が 2000 ppm 含まれていることが分かった。

[0100] (3) イオン交換処理

(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径 3 cm、

高さ30cmのガラスカラムを準備し、(2-1)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体4450gを流通させた。流通速度は、1分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が4g流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約25質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が5000g得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは1であった。

- [0101] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体を含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は200ppbであった。
- [0102] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体10gに対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液5gを加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化した。褐色成分は目視で確認できなかった。
- [0103] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体100gに対し、60質量%硝酸を5g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°Cで熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約20gであった。
- [0104] (3-5) (3-4)で得られた含フッ素ポリマーを270°Cの条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90°Cで24時間処理した後水洗した。引き続き、6規定硫酸中、60°Cで24時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を110°Cで十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれるSO<sub>2</sub>F基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。
- [0105] (3-6) テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体製のボトルに、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 1mgを30%過酸化水素水溶液20mlに溶解させて入れ、安定性試験用膜3gを浸漬し、85°Cで20時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し

、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は20 ppmであった。

[0106] 実施例4

(1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成

(1-1) 実施例1の(1-1)と同様の手順を行い、含フッ素ポリマー水性分散体を作成した。SO<sub>2</sub>Fを含む含フッ素ポリマーを約28質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体4500gを得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは3であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は3 ppmであった。

[0107] (2) 含フッ素ポリマー水性分散体の加熱安定化

(2-1) (1-1)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量1000mlのポリエチレン製容器10本に450mlずつ入れ、恒温槽を用いて80℃に加熱し、20時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体のpHは2であった。

[0108] (2-2) 加熱を行った含フッ素ポリマー水性分散体100gに対し、60質量%硝酸を5g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150℃で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約25gであった。

[0109] (2-3) (2-2)で得られた含フッ素ポリマーを270℃の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した。得られたフィルムのIRスペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対してSO<sub>3</sub>Hが2000 ppm含まれていることが分かった。

[0110] (3) イオン交換処理

(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径3cm、高さ20cmのガラスカラムを準備し、(2-1)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体4450gを流通させた。流通速度は、1分間あたり含フッ

素ポリマー水性分散体が4 g 流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約25質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が500 g 得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは1であった。

- [0111] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体を含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は450 ppbであった。
- [0112] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体10 g に対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液5 g を加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化した。褐色成分は目視で確認できなかった。
- [0113] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体100 g に対し、60質量%硝酸を5 g 加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°Cで熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約20 g であった。
- [0114] (3-5) (3-4) で得られた含フッ素ポリマーを270°Cの条件で加熱溶融させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90°Cで24時間処理した後水洗した。引き続き、6規定硫酸中、60°Cで24時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を110°Cで十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれるSO<sub>2</sub>F基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。
- [0115] (3-6) テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体製のボトルに、FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 1 mg を30%過酸化水素水溶液20 ml に溶解させて入れ、安定性試験用膜3 g を浸漬し、85°Cで20時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は20 ppmであった。

## [0116] 実施例 5

## (1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成

(1-1) 実施例 1 の (1-1) と同様の手順を行い、含フッ素ポリマー水性分散体を作成した。SO<sub>2</sub>F を含む含フッ素ポリマーを約 28 質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体 4500 g を得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 3 であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は 3 ppm であった。

## [0117] (2) 含フッ素ポリマー水性分散体の加熱安定化

(2-1) (1-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量 1000 ml のポリエチレン製容器 10 本に 450 ml ずつ入れ、恒温槽を用いて 80°C に加熱し、20 時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 2 であった。

[0118] (2-2) 加熱を行った含フッ素ポリマー水性分散体 100 g に対し、60 質量%硝酸を 5 g 加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°C で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約 25 g であった。

[0119] (2-3) (2-2) で得られた含フッ素ポリマーを 270°C の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した。得られたフィルムの IR スペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対して SO<sub>3</sub>H が 2000 ppm 含まれていることが分かった。

## [0120] (3) イオン交換処理

(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径 3 cm、高さ 15 cm のガラスカラムを準備し、(2-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体 4450 g を流通させた。流通速度は、1 分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が 4 g 流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約 25 質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が 50

00 g 得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 1 であった。

- [0121] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体を含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は 900 ppb であった。
- [0122] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体 10 g に対し、10 質量%の水酸化カリウム水溶液 5 g を加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化したが、褐色成分は目視で確認できなかった。
- [0123] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体 100 g に対し、60 質量%硝酸を 5 g 加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°C で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約 20 g であった。
- [0124] (3-5) (3-4) で得られた含フッ素ポリマーを 270°C の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90°C で 24 時間処理した後水洗した。引き続き、6 規定硫酸中、60°C で 24 時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を 110°C で十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれる  $\text{SO}_2\text{F}$  基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。
- [0125] (3-6) テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体製のボトルに、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1 mg を 30%過酸化水素水溶液 20 ml に溶解させて入れ、安定性試験用膜 3 g を浸漬し、85°C で 20 時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は 25 ppm であった。
- [0126] 実施例 6

(1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成

(1-1) 実施例1の(1-1)と同様の手順を行い、含フッ素ポリマー水性分散体を作成した。SO<sub>2</sub>Fを含む含フッ素ポリマーを約28質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体4500gを得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは3であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は3ppmであった。

[0127] (2) 含フッ素ポリマー水性分散体の加熱安定化

(2-1) (1-1)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量1000mlのポリエチレン製容器10本に450mlずつ入れ、恒温槽を用いて80℃に加熱し、5時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体のpHは2であった。

[0128] (2-2) 加熱を行った含フッ素ポリマー水性分散体100gに対し、60質量%硝酸を5g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150℃で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約25gであった。

[0129] (2-3) (2-2)で得られた含フッ素ポリマーを270℃の条件で加熱溶融させ、フィルムを作成した。得られたフィルムのIRスペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対してSO<sub>3</sub>Hが550ppm含まれていることが分かった。

[0130] (3) イオン交換処理

(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径3cm、高さ15cmのガラスカラムを準備し、(2-1)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体4450gを流通させた。流通速度は、1分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が4g流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約25質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が5000g得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは1であった。

- [0131] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体が含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は900ppbであった。
- [0132] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体10gに対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液5gを加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化した。褐色成分は目視で確認できなかった。
- [0133] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体100gに対し、60質量%硝酸を5g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150℃で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約20gであった。
- [0134] (3-5) (3-4) で得られた含フッ素ポリマーを270℃の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90℃で24時間処理した後水洗した。引き続き、6規定硫酸中、60℃で24時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を110℃で十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれるSO<sub>2</sub>F基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。
- [0135] (3-6) テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体製のボトルに、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 1mgを30%過酸化水素水溶液20mlに溶解させて入れ、安定性試験用膜3gを浸漬し、85℃で20時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は25ppmであった。
- [0136] 実施例7
- (1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成
- (1-1) 容積500mlのステンレス製攪拌式オートクレーブに、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>の20質量%水溶液100gと純水225gを仕込み、

十分に真空、窒素置換を行った。オートクレーブを十分に真空にした後、テトラフルオロエチレン [TFE] ガスをゲージ圧力で0.05 MPaまで導入し、60°Cまで昇温した。その後、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  を5 g 注入し、TFEガスを導入してゲージ圧力で0.15 MPaまで昇圧した。引き続き0.5 gの過硫酸アンモニウム [APS] を5 gの純水に溶解した水溶液を注入して重合を開始した。

[0137] 重合により消費されたTFEを補給するため、連続的にTFEを供給してオートクレーブの圧力を0.15 MPaに保つようにした。さらに供給したTFEに対して、質量比で1.67倍に相当する量の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  を連続的に供給して重合を継続した。

[0138] 供給したTFEが15 gになった時点で、オートクレーブの圧力を開放し、重合を停止した。その後室温まで冷却し、 $\text{SO}_2\text{F}$ を含む含フッ素ポリマーを約14質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体295 gを得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは3であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は3 ppmであった。

[0139] (2) 含フッ素ポリマー水性分散体の加熱安定化

(2-1) (1-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量100 mlのポリエチレン製容器に250 ml入れ、恒温槽を用いて80°Cに加熱し、5時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体のpHは2であった。

[0140] (2-2) 加熱を行った含フッ素ポリマー水性分散体50 gに対し、60質量%硝酸を3 g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°Cで熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約7 gであった。

[0141] (2-3) (2-2) で得られた含フッ素ポリマーを270°Cの条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した。得られたフィルムのIRスペクトルを測定

したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対して $\text{SO}_3\text{H}$ が510ppm含まれていることが分かった。

[0142] (3) イオン交換処理

(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径3cm、高さ15cmのガラスカラムを準備し、(2-1)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体200gを流通させた。流通速度は、1分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が4g流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約13質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が220g得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは1であった。

[0143] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体が含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は850ppbであった。

[0144] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体10gに対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液5gを加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化したが、褐色成分は目視で確認できなかった。

[0145] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体50gに対し、60質量%硝酸を3g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°Cで熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約6gであった。

[0146] (3-5) (3-4)で得られた含フッ素ポリマーを270°Cの条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90°Cで24時間処理した後水洗した。引き続き、6規定硫酸中、60°Cで24時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を110°Cで十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれる $\text{SO}_2\text{F}$ 基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。

[0147] (3-6) テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテ

ル) 共重合体製のボトルに、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1 mg を 30% 過酸化水素水溶液 20 ml に溶解させて入れ、安定性試験用膜 3 g を浸漬し、85°C で 20 時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は 23 ppm であった。

[0148] 実施例 8

(1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成

(1-1) 実施例 1 の (1-1) と同様の手順を行い、含フッ素ポリマー水性分散体を作成した。 $\text{SO}_2\text{F}$  を含む含フッ素ポリマーを約 28 質量% 含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体 4500 g を得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 3 であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は 3 ppm であった。

[0149] (2) 含フッ素ポリマー水性分散体の加熱安定化

(2-1) (1-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量 1000 ml のポリエチレン製容器 10 本に 450 ml ずつ入れ、恒温槽を用いて 55°C に加熱し、14 時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体の pH は 2 であった。

[0150] (2-2) 加熱を行った含フッ素ポリマー水性分散体 100 g に対し、60 質量% 硝酸を 5 g 加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°C で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約 25 g であった。

[0151] (2-3) (2-2) で得られた含フッ素ポリマーを 270°C の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した。得られたフィルムの IR スペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対して  $\text{SO}_3\text{H}$  が 500 ppm 含まれていることが分かった。

[0152] (3) イオン交換処理

(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径3 cm、高さ15 cmのガラスカラムを準備し、(2-1) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体4450 gを流通させた。流通速度は、1分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が4 g 流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約25質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が5000 g 得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは1であった。

[0153] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体を含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は800 ppbであった。

[0154] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体10 g に対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液5 gを加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化したが、褐色成分は目視で確認できなかった。

[0155] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体100 g に対し、60質量%硝酸を5 g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150°Cで熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約20 gであった。

[0156] (3-5) (3-4) で得られた含フッ素ポリマーを270°Cの条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90°Cで24時間処理した後水洗した。引き続き、6規定硫酸中、60°Cで24時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を110°Cで十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれるSO<sub>2</sub>F基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。

[0157] (3-6) テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体製のボトルに、FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 1 mgを30%過酸化水素水溶液20 mlに溶解させて入れ、安定性試験用膜3 gを浸漬し、85°C

で20時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は22 ppmであった。

[0158] 比較例1（加熱による分散安定化処理なし）

（1）含フッ素ポリマー水性分散体の合成

（1-1）実施例1の（1-1）と同様の手順を行い、含フッ素ポリマー水性分散体を作成した。SO<sub>2</sub>Fを含む含フッ素ポリマーを約28質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体4500gを得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは3であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は3 ppmであった。

[0159] （1-2）含フッ素ポリマー水性分散体100gに対し、60質量%硝酸を5g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150℃で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約25gであった。

[0160] （1-3）（1-2）で得られた含フッ素ポリマーを270℃の条件で加熱溶融させ、フィルムを作成した。得られたフィルムのIRスペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対してSO<sub>3</sub>Hが100 ppm含まれていることが分かった。

[0161] （2）イオン交換処理

（2-1）純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径10cm、高さ50cmのガラスカラムを準備し、（1-1）で得られた含フッ素ポリマー水性分散体4400gを流通させた。流通速度は、1分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が120g流通する速度で行った。

[0162] （2-2）ガラスカラムを流通させた後の含フッ素ポリマー水性分散体の含フッ素ポリマー含有量と総量を調べたところ、約12質量%含有したものが4900gであり、ガラスカラムを流通させる前に比べて、含フッ素ポリマ

一水性分散体に含まれる含フッ素ポリマーの量が減っていることがわかった。

[0163] (2-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体が含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は5 ppbであった。

[0164] (2-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体10gに対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液5gを加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が白濁色に変化した。褐色成分は目視で確認できなかった。

[0165] 比較例2 (アルカリを加えて安定化させた場合)

(1) 含フッ素ポリマー水性分散体の合成

(1-1) 実施例1の(1-1)と同様の手順を行い、含フッ素ポリマー水性分散体を作成した。SO<sub>2</sub>Fを含む含フッ素ポリマーを約28質量%含有する、やや白濁した含フッ素ポリマー水性分散体4500gを得た。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは3であった。これが含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量は3 ppmであった。

[0166] (2) アルカリ添加による含フッ素ポリマー水性分散体の安定化

(2-1) (1-1)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体4500gに対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液50gを加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色が褐色を帯びた白濁色に変化した。含フッ素ポリマー水性分散体のpHは1.4であった。

[0167] (2-2) (2-1)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体を容量1000mlのポリエチレン製容器10本に450mlずつ入れ、恒温槽を用いて80℃に加熱し、20時間後に室温となるまで放冷した。加熱後の含フッ素ポリマー水性分散体のpHは2であった。含フッ素ポリマー水性分散体の色はやや褐色を帯びた白濁色であった。

[0168] (2-3) (2-2)で得られた含フッ素ポリマー水性分散体100gに対

し、60質量%硝酸を5g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150℃で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約25gであった。

[0169] (2-4) (2-3) で得られた含フッ素ポリマーを270℃の条件で加熱溶解させ、フィルムを作成した。得られたフィルムのIRスペクトルを測定したところ、本ポリマー中にはポリマー質量に対してSO<sub>3</sub>Hが10000ppm含まれていることが分かった。

[0170] (3) イオン交換処理

(3-1) 純水とともに陽イオン交換樹脂ビーズを充填した、直径10cm、高さ50cmのガラスカラムを準備し、(2-2) で得られた含フッ素ポリマー水性分散体4400gを流通させた。流通速度は、1分間あたり含フッ素ポリマー水性分散体が120g流通する速度で行った。流通させた後には、含フッ素ポリマーを約25質量%含有した含フッ素ポリマー水性分散体が5000g得られた。得られた含フッ素ポリマー水性分散体のpHは1であった。

[0171] (3-2) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体10gに対し、10質量%の水酸化カリウム水溶液5gを加えたところ、含フッ素ポリマー水性分散体の色はやや褐色を帯びた白濁色であった。

[0172] (3-3) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体が含む陽イオン量を原子吸光光度法によって測定したところ、含フッ素ポリマー水性分散体に対して鉄イオンの含有量は2000ppbであった。

[0173] (3-4) ガラスカラムを流通させた含フッ素ポリマー水性分散体100gに対し、60質量%硝酸を5g加えることにより、含フッ素ポリマーの分離を行った。分離された含フッ素ポリマーに対し、洗液が中性となるまで純水で洗浄を行い、150℃で熱風乾燥することにより、含フッ素ポリマーを得た。得られた含フッ素ポリマーは約20gであった。

[0174] (3-5) (3-4) で得られた含フッ素ポリマーを270℃の条件で加熱

溶融させ、フィルムを作成した後、20%水酸化ナトリウム水溶液中、90℃で24時間処理した後水洗した。引き続き、6規定硫酸中、60℃で24時間処理した。その後洗液が中性になるまで水洗した後、この膜を110℃で十分に乾燥することにより、含フッ素ポリマーに含まれるSO<sub>2</sub>F基をスルホン酸基に変換した安定性試験用膜とした。

[0175] (3-6) テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体製のボトルに、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 1mgを30%過酸化水素水溶液20mlに溶解させて入れ、安定性試験用膜3gを浸漬し、85℃で20時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定したところ、フッ素イオン濃度は50ppmであった。

## 請求の範囲

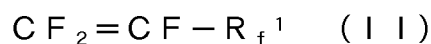
- [請求項1] 乳化重合により、 $-SO_2Y$ 及び $-COOR$ （ $Y$ は、ハロゲン原子を表す。 $R$ は炭素数1～4のアルキル基を表す。）からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する含フッ素ポリマーを含む含フッ素ポリマー水性分散体を準備する工程（A）、  
含フッ素ポリマー水性分散体を $50^\circ\text{C}$ 以上に加熱する工程（B）、及び、  
工程（B）の後に、含フッ素ポリマー水性分散体とカチオン交換型イオン交換樹脂とを接触させて、精製された含フッ素ポリマー水性分散体を得る工程（C）を含み、  
工程（A）における重合反応が終了してから工程（C）が終了するまでの期間中、含フッ素ポリマー水性分散体の $\text{pH}$ が7以下に維持される  
ことを特徴とする含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。
- [請求項2] 工程（B）における加熱は、1時間以上行うものである請求項1記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。
- [請求項3] 工程（B）は、含フッ素ポリマー水性分散体を $50^\circ\text{C}$ 以上に加熱することにより、含フッ素ポリマー水性分散体の $\text{pH}$ を2以下にする工程である請求項1又は2記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。
- [請求項4] 工程（C）で得られた精製された含フッ素ポリマー水性分散体に対する鉄イオンの含有量が $1000\text{ppb}$ 以下である請求項1、2又は3記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。
- [請求項5] 含フッ素ポリマーは、下記一般式（I）：  

$$CF_2=CF-(O)_{n_1}-(CF_2CFY^1-O)_{n_2}-(CFY^2)_{n_3}-A \quad (I)$$
（式中、 $Y^1$ は、ハロゲン原子又はパーフルオロアルキル基を表す。  
 $n_1$ は0又は1の整数を表す。 $n_2$ は、0～3の整数を表す。 $n_2$ 個

の $Y^1$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $Y^2$ は、ハロゲン原子を表す。 $n_3$ は、1～8の整数を表す。 $n_3$ 個の $Y^2$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $A$ は、 $-SO_2Y$ 又は $-COOR$  ( $Y$ は、ハロゲン原子を表す。 $R$ は炭素数1～4のアルキル基を表す。)を表す。)で表されるフルオロモノマーに由来する構成単位を有する請求項1、2、3又は4記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。

[請求項6] 含フッ素ポリマーは、前記一般式(1)で表されるフルオロモノマーに由来する構成単位、及び、その他の含フッ素エチレン性単量体に由来する構成単位を有する2元以上の共重合体である請求項5記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。

[請求項7] 含フッ素エチレン性単量体は、下記一般式(11)：



(式中、 $R_f^1$ は、フッ素原子、塩素原子、 $R_f^2$ 又は $OR_f^2$ を表す。 $R_f^2$ は、エーテル結合を有していてもよい炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。)で表される少なくとも1種の単量体である請求項6記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。

[請求項8] 一般式(11)で表される単量体は、一部又は全部がテトラフルオロエチレンである請求項7記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。

[請求項9] 一般式(1)における $Y^1$ はトリフルオロメチル基であり、 $Y^2$ はフッ素原子であり、 $n_1$ が1、 $n_2$ が0又は1、及び、 $n_3$ が2である請求項5、6、7又は8記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法。

[請求項10] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の含フッ素ポリマー水性分散体の製造方法により得られることを特徴とする精製含フッ素ポリマー水性分散体。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/064245

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*C08F6/16(2006.01) i, C08F14/18(2006.01) i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F6/16, C08F14/18-14/28, C08F114/18-114/28, C08F214/18-214/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 2008-506834 A (3M Innovative Properties Co.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraphs [0056] to [0058], [0061] & WO 2006/019652 A1 & EP 1769010 A1 & US 2006/014886 A1	1, 4-10 2, 3
A	WO 2008/004660 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims; paragraphs [0007] to [0011], [0027] to [0034] & US 2009/312443 A1	1-10

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

“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  
01 July, 2013 (01.07.13)

Date of mailing of the international search report  
09 July, 2013 (09.07.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/064245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-531232 A (3M Innovative Properties Co.), 21 October 2003 (21.10.2003), claims; paragraph [0022] & WO 01/079332 A1 & EP 1274771 A1 & US 2002/193500 A1	1-10
A	JP 2003-522232 A (Dyneon L.L.C.), 22 July 2003 (22.07.2003), claims; paragraphs [0021], [0060] to [0072] & WO 01/057100 A1 & EP 1276779 A1 & EP 1661922 A2 & US 2004/167236 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F6/16(2006.01)i, C08F14/18(2006.01)i

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))

Int.Cl. C08F6/16, C08F14/18-14/28, C08F114/18-114/28, C08F214/18-214/28

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 A	JP 2008-506834 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2008.03.06, 特許請求の範囲, [0056]-[0058], [0061] & WO 2006/019652 A1 & EP 1769010 A1 & US 2006/014886 A1	1, 4-10 2, 3
A	WO 2008/004660 A1 (ダイキン工業株式会社) 2008.01.10, 特許請求 の範囲, [0007]-[0011], [0027]-[0034] & US 2009/312443 A1	1-10

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  
 「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矛盾するものではなく、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

01.07.2013

国際調査報告の発送日

09.07.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9 5 5 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-531232 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2003. 10. 21, 特許請求の範囲, [0022] & WO 01/079332 A1 & EP 1274771 A1 & US 2002/193500 A1	1-10
A	JP 2003-522232 A (ダイネオン リミテッド ライアビリティー カ ンパニー) 2003. 07. 22, 特許請求の範囲, [0021], [0060]-[0072] & WO 01/057100 A1 & EP 1276779 A1 & EP 1661922 A2 & US 2004/167236 A1	1-10