(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
2022年7月14日(14.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/149531 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 210/02 (2006.01) *C08F 2/06* (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/048650

(22) 国際出願日： 2021年12月27日(27.12.2021)

(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 2021-002103 2021年1月8日(08.01.2021) JP

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

(72) 発明者: 折戸 優樹(**ORITO, Yuki**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 渡貫 俊(**WATANUKI, Shun**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

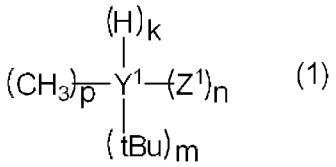
(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

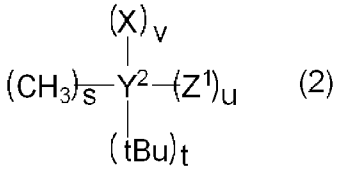
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) **Title:** FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER PRODUCTION METHOD AND FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

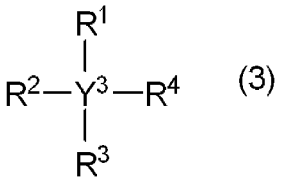
(54) 発明の名称： 含フッ素共重合体の製造方法及び含フッ素共重合体



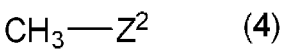
(1)



(2)



(3)



(4)

(57) **Abstract:** The fluorine-containing copolymer production method and the fluorine-containing copolymer according to the present invention involve performing solution polymerization using monomers including ethylene and tetrafluoroethylene, in a polymerization medium containing at least one polymerization solvent A selected from the group consisting of compounds represented by formulae 1-4. The descriptions regarding formulae 1-4 are omitted.

(57) 要約： 式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａを含む重合媒体中で、エチレン及びテトラフルオロエチレンを含むモノマーを用いて溶液重合を行う、含フッ素共重合体の製造方法及び含フッ素共重合体。式１～式４中の説明は省略する。

WO 2022/149531 A1

［続葉有］

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 含フッ素共重合体の製造方法及び含フッ素共重合体

技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素共重合体の製造方法及び含フッ素共重合体に関する。

背景技術

[0002] 近年、フッ素系重合体は耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに優れた高分子材料であることから、その特徴を生かして種々の用途に利用されている。

[0003] フッ素系重合体の製造方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の重合法が知られている。

[0004] 例えば、中国特許出願公開第１１０４６７６９５号明細書には、エチレン及びテトラフルオロエチレンを原料とし、乳化重合法によって、水及び有機溶媒の混合液中で重合反応を行う方法が記載されている。また、特開平８－５９７１７号公報には、有機懸濁媒体中、ラジカル光開始剤と紫外－可視線の存在下で－６０℃から３０℃の温度で（共）重合させることからなる水素含有フルオロポリマーの製造法が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、中国特許出願公開第１１０４６７６９５号明細書及び特開平８－５９７１７号公報に記載されている製造方法では、重合速度が遅く、より効率的に含フッ素共重合体を得る方法が望まれている。

[0006] 本発明の実施形態によれば、従来と比較して重合速度の速い含フッ素共重合体の製造方法と、その製造方法によって得られる含フッ素共重合体が提供される。

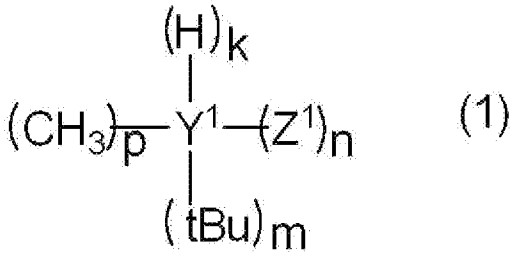
課題を解決するための手段

[0007] 本開示には、以下の態様が含まれる。

＜１＞下記式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａを含む重合媒体中で、エチレン及びテトラフルオロエチ

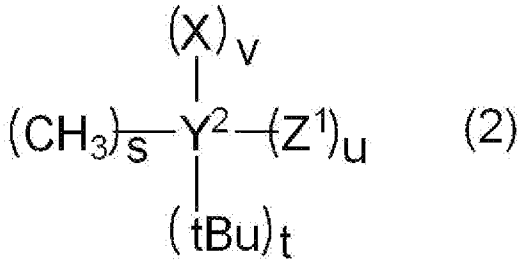
レンを含むモノマーを用いて溶液重合を行う、含フッ素共重合体の製造方法。

[化1]



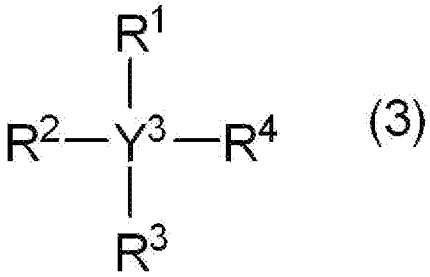
(1)

[化2]



(2)

[化3]



(3)

[化4]



(4)

式１中、Ｙ^{1}は窒素原子又は酸素原子を表し、

Ｙ^{1}が窒素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝３を満たす整数であり、

Ｙ^{1}が酸素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝２を満たす整数であり、

ｐが１以上であるとき、ｎは１以上であり、

式２中、Y^2は炭素原子、ケイ素原子、リン原子、又は硫黄原子を表し、

Y^2が炭素原子又はケイ素原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝４を満たす整数であり、

Y^2がリン原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝３を満たす整数であり、

Y^2が硫黄原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝２を満たす整数であり、

ｓが１以上であるとき、ｕは１以上であり、

Ｘはそれぞれ独立に、塩素原子又は臭素原子を表し、

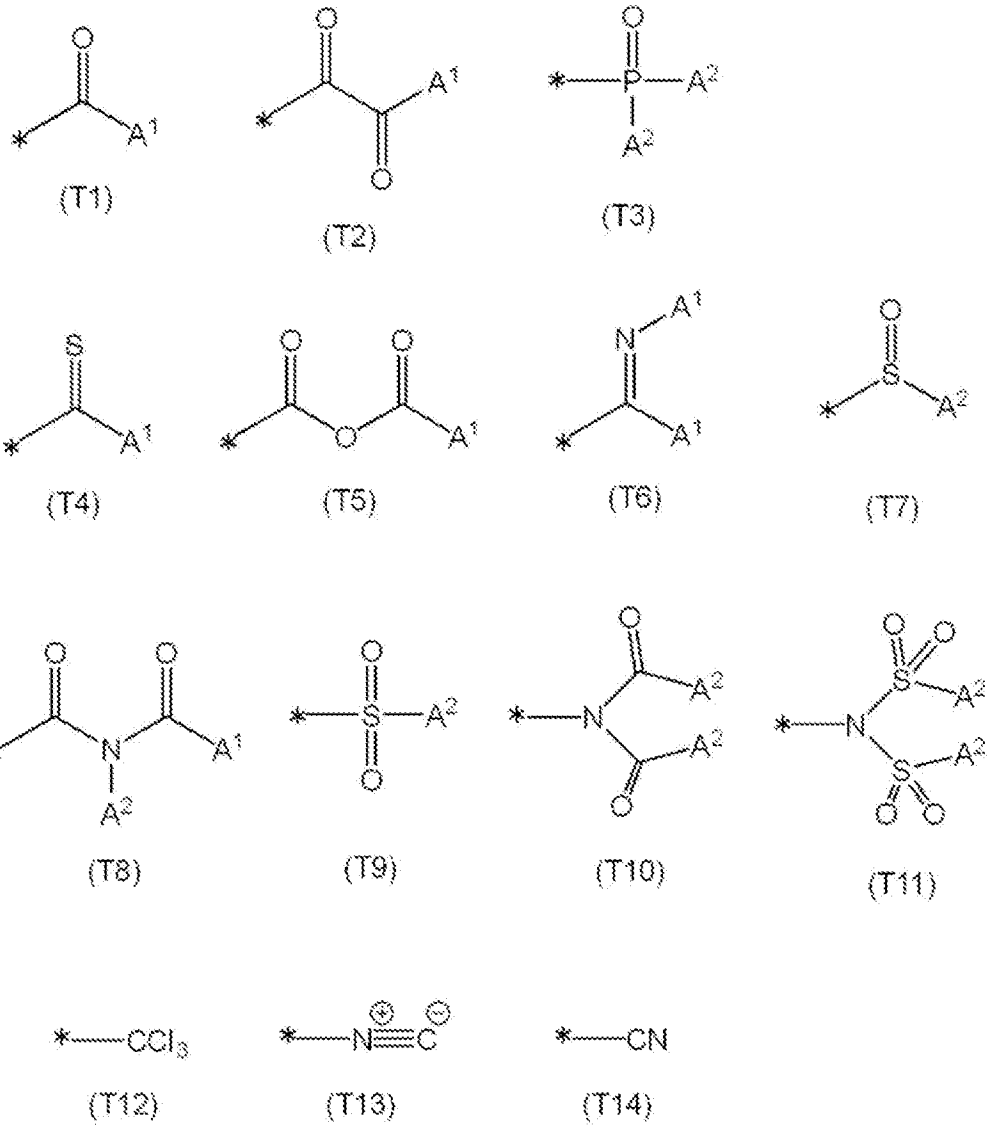
式１及び式２中、Z^1はそれぞれ独立に、下記式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基であり、

式３中、Y^3は炭素原子又はケイ素原子を表し、

R^1～R^4はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、又はｔｅｒｔ－ブトキシ基を表し、

式４中、Z^2は下記式Ｔ１４で表される基である。

[化5]



式Ｔ１～Ｔ１４中、Ａ^{1}はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ａ^{2}はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、＊は結合部位を表す。

＜２＞式２中、Ｙ^{2}は炭素原子、ケイ素原子、又は硫黄原子を表す、＜１＞に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

＜３＞式２中、Ｙ^{2}は炭素原子又はケイ素原子を表す、＜１＞に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

＜４＞式２中、Ｘは塩素原子を表す、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

＜５＞式Ｔ１～Ｔ１４中、A^1はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、又は－NR_2を表し、A^2はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、又は－NR_2を表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表す、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

＜６＞式１及び式２中、Z^1はそれぞれ独立に、式Ｔ１～Ｔ７のいずれか１つで表される基である、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

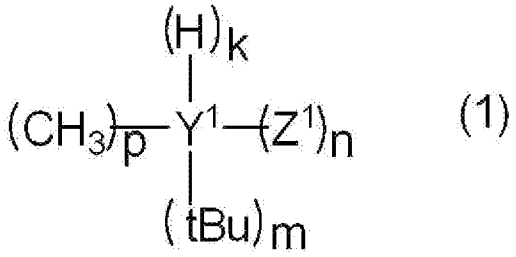
＜７＞式１及び式２中、Z^1はそれぞれ独立に、式Ｔ１～Ｔ３のいずれか１つで表される基である、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

＜８＞式３中、Y^3は炭素原子を表す、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

＜９＞重合中のいずれかの段階において、重合溶媒Ａの物質量（ｍｏｌ）をM_{sol}、重合溶媒Ａに対するエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計溶解度（ｍｏｌ／ｍｏｌ）をＳ、重合媒体に溶解しているエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計物質量（ｍｏｌ）をM_{mon}としたとき、$0.5 \leqq M_{sol} \times S / M_{mon} \leqq 1.0$を満たす、＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

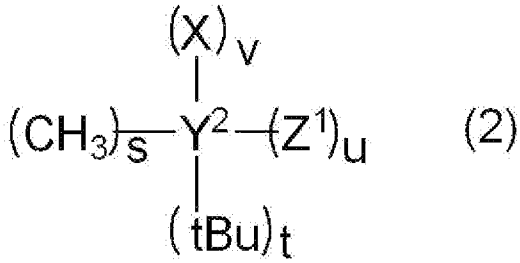
＜１０＞エチレン及びテトラフルオロエチレンに由来する構造単位を含み、下記式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａに由来する末端基の物質量が、含フッ素共重合体の全質量に対して、０．１μｍｏｌ／ｇ～１００μｍｏｌ／ｇである、含フッ素共重合体。

[化6]



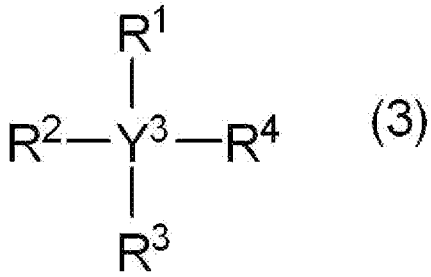
(1)

[化7]



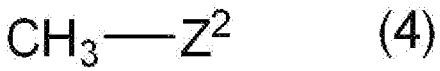
(2)

[化8]



(3)

[化9]



(4)

式１中、Ｙ[1]は窒素原子又は酸素原子を表し、

Ｙ[1]が窒素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝３を満たす整数であり、

Ｙ[1]が酸素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝２を満たす整数であり、

ｐが１以上であるとき、ｎは１以上であり、

式２中、Ｙ[2]は炭素原子、ケイ素原子、リン原子、又は硫黄原子を表し、

Ｙ[2]が炭素原子又はケイ素原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ

独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝４を満たす整数であり、

Y^2がリン原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝３を満たす整数であり、

Y^2が硫黄原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝２を満たす整数であり、

ｓが１以上であるとき、ｕは１以上であり、

Ｘはそれぞれ独立に、塩素原子又は臭素原子を表し、

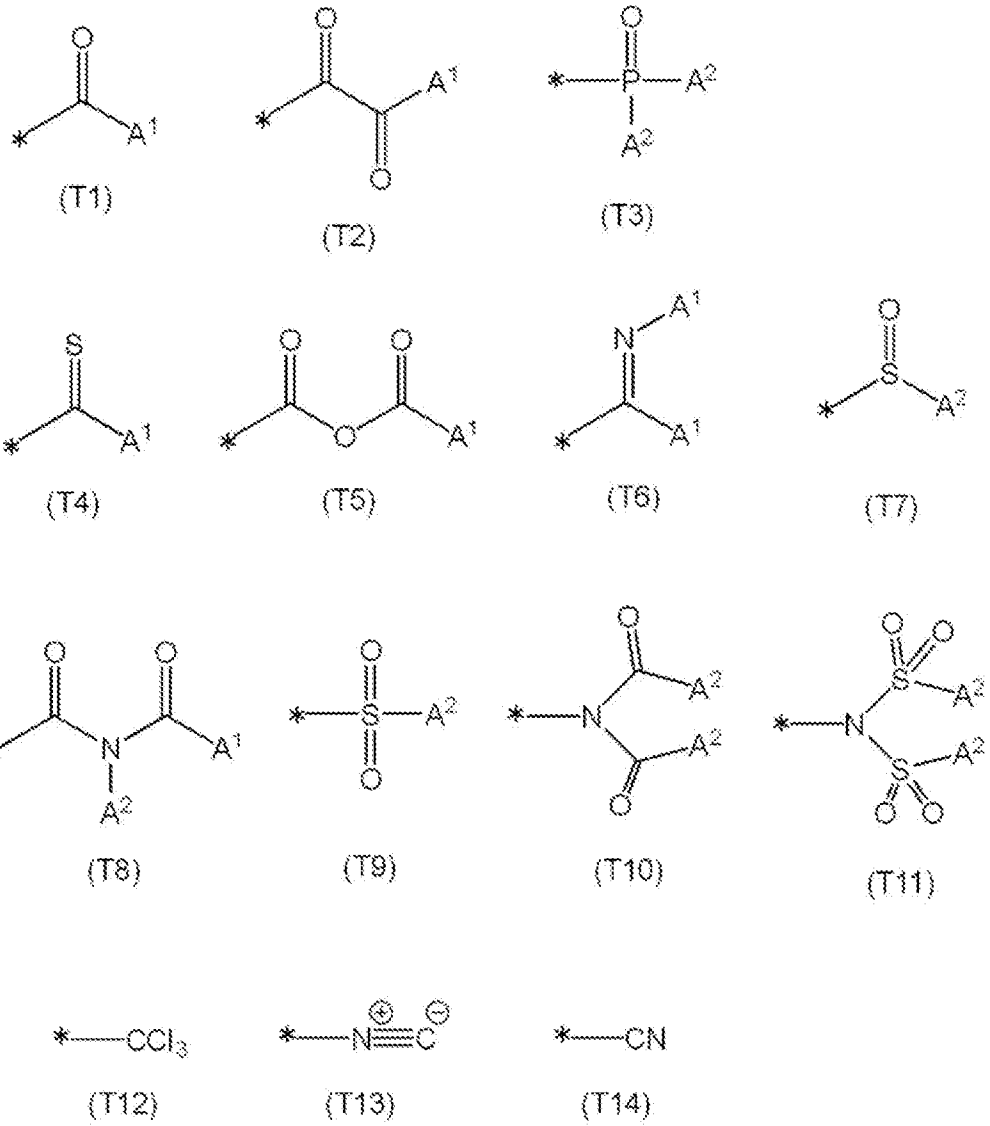
式１及び式２中、Z^1はそれぞれ独立に、下記式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基であり、

式３中、Y^3は炭素原子又はケイ素原子を表し、

R^1～R^4はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、又はｔｅｒｔ－ブトキシ基を表し、

式４中、Z^2は下記式Ｔ１４で表される基である。

[化10]



式Ｔ１～Ｔ１４中、Ａ^{1}はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ａ^{2}はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、＊は結合部位を表す。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、従来と比較して重合速度の速い含フッ素共重合体の製造方法と、その製造方法によって得られる含フッ素共重合体が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

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

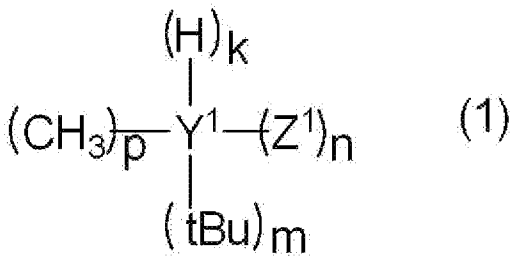
本開示において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

[0010] ［含フッ素共重合体の製造方法］

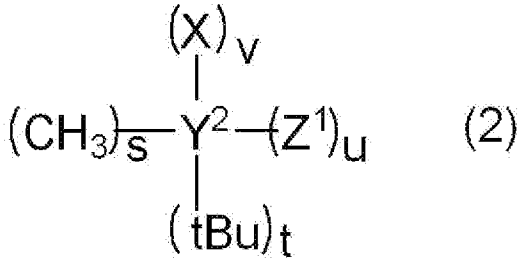
本開示の含フッ素共重合体の製造方法は、下記式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａを含む重合媒体中で、エチレン及びテトラフルオロエチレンを含むモノマーを用いて溶液重合を行う方法である。

[0011] [化11]



(1)

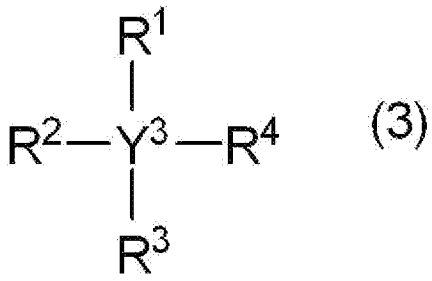
[0012] [化12]



(2)

[0013]

[化13]



(3)

[0014] [化14]



(4)

[0015] 式１中、Ｙ[1]は窒素原子又は酸素原子を表し、

Ｙ[1]が窒素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝３を満たす整数であり、

Ｙ[1]が酸素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝２を満たす整数であり、

ｐが１以上であるとき、ｎは１以上であり、

式２中、Ｙ[2]は炭素原子、ケイ素原子、リン原子、又は硫黄原子を表し、

Ｙ[2]が炭素原子又はケイ素原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝４を満たす整数であり、

Ｙ[2]がリン原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝３を満たす整数であり、

Ｙ[2]が硫黄原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝２を満たす整数であり、

ｓが１以上であるとき、ｕは１以上であり、

Ｘはそれぞれ独立に、塩素原子又は臭素原子を表し、

式１及び式２中、Ｚ[1]はそれぞれ独立に、下記式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基であり、

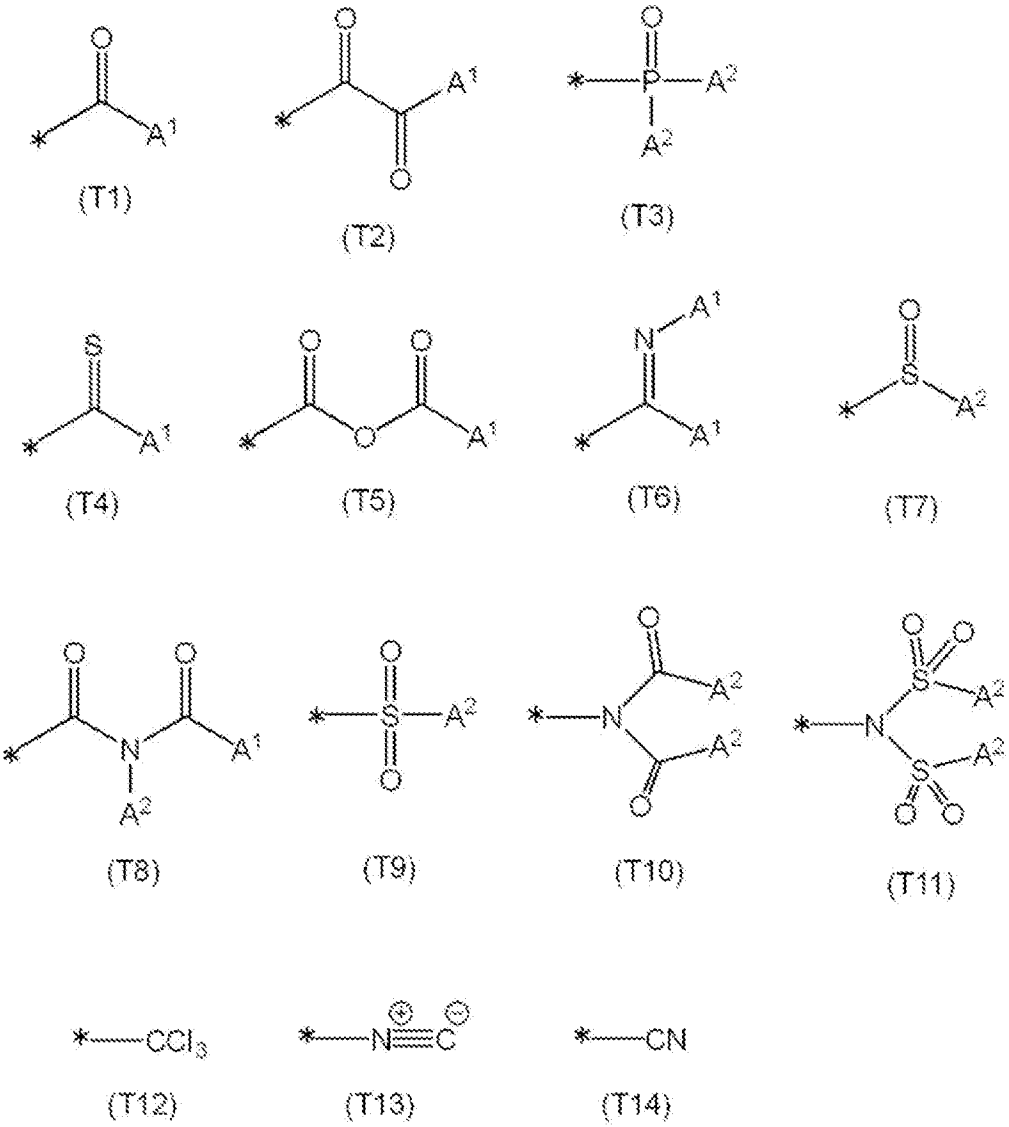
式３中、Ｙ[3]は炭素原子又はケイ素原子を表し、

Ｒ[1]～Ｒ[4]はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、又はｔｅｒ

ｔ－ブトキシ基を表し、

式４中、Z^2は下記式Ｔ１４で表される基である。

[0016] [化15]



[0017] 式Ｔ１～Ｔ１４中、A^1はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－NR_2、又は－ＳＲを表し、A^2はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－NR_2、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、＊は結合部位を表す。

[0018] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法を用いると、従来と比較して速い重

合速度で重合が進行し、含フッ素共重合体を得ることができる。このような効果を奏し得る理由について、本発明者らは、以下のように推測している。

[0019] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａを含む重合媒体中で重合が行われる。重合溶媒Ａはいずれも連鎖移動性が低い。そのため、エチレン及びテトラフルオロエチレンを含むモノマーの重合がスムーズに進行するものと推測される。

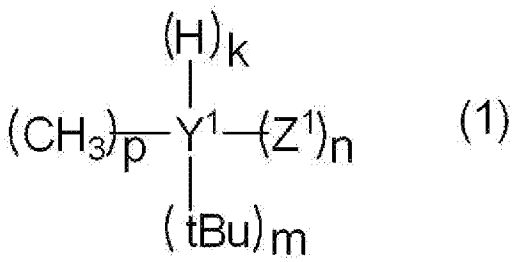
[0020] 以下、本開示の含フッ素共重合体の製造方法及び含フッ素共重合体について詳細に説明する。

[0021] （重合媒体）

重合媒体は、式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａを含む。

[0022] ＜式１で表される化合物＞

[化16]



(1)

[0023] 式１中、Y^1は窒素原子又は酸素原子を表す。

Y^1が窒素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝３を満たす整数である。

Y^1が酸素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝２を満たす整数である。

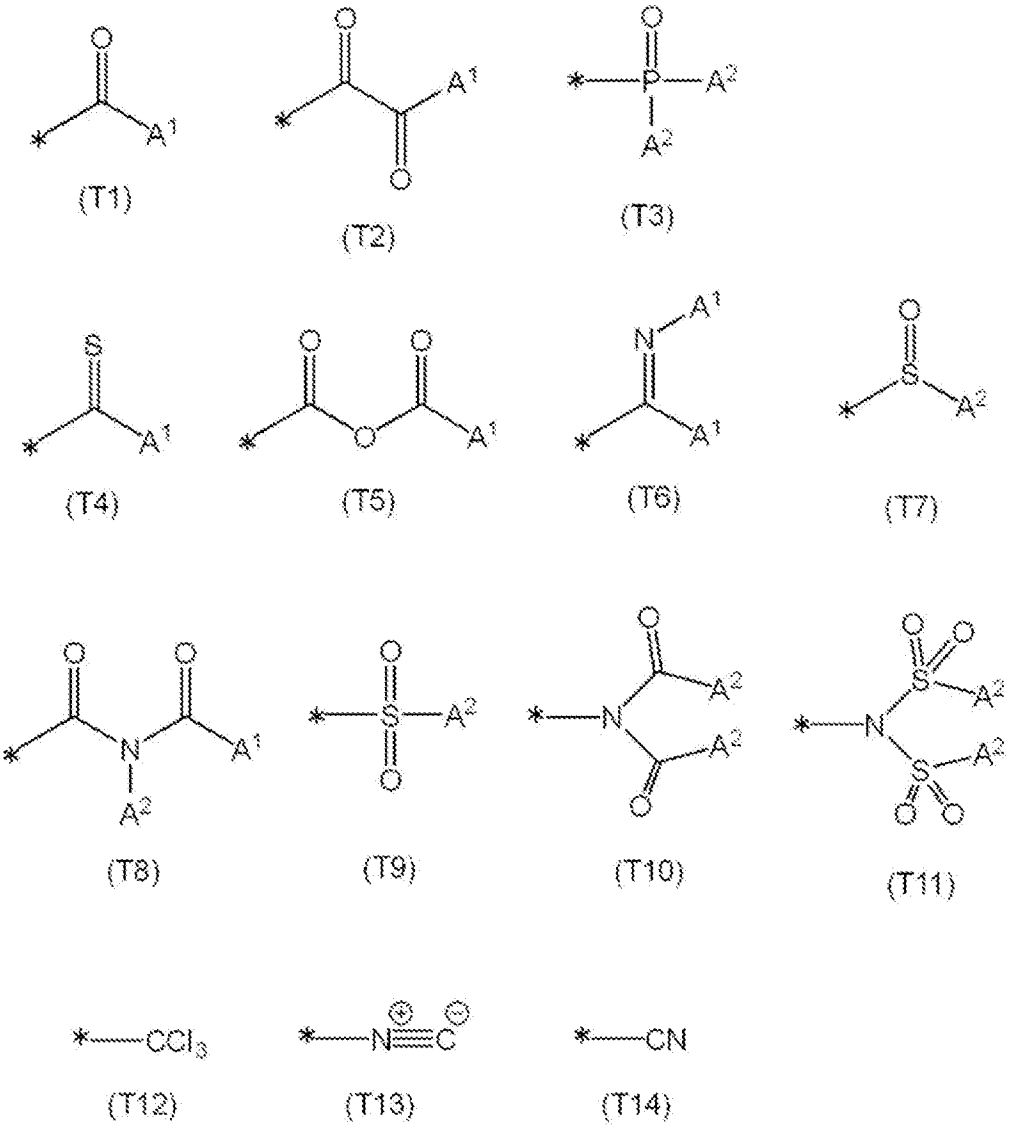
ｐが１以上であるとき、ｎは１以上である。

Z^1はそれぞれ独立に、式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基である。

[0024] 式Ｔ１～Ｔ１４中、A^1はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基

、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_2$、又は－ＳＲを表し、Ａ^{2}はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_2$、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、＊は結合部位を表す。

[0025] [化17]



[0026] 式１中、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋの組み合わせとしては、以下の態様が挙げられる。

Ｙ^{1}が窒素原子であるとき、

（ｐ、ｍ、ｎ、ｋ）＝（０、１、０、２）、（０、１、１、１）、（０、１、２、０）、（１、０、１、１）、（１、０、２、０）、（０、２、０、１

）、（０、２、１、０）、（１、１、１、０）、（２、０、１、０）、（０、３、０、０）、

Ｙ[1]が酸素原子であるとき、

（ｐ、ｍ、ｎ、ｋ）＝（０、１、０、１）、（０、１、１、０）、（１、０、１、０）、（０、２、０、０）

[0027] 重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式１中、Ｙ[1]は酸素原子であることが好ましい。中でも、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋの組み合わせとしては、（ｐ、ｍ、ｎ、ｋ）が（０、１、０、１）、（０、１、１、０）、又は（１、０、１、０）であることが好ましい。

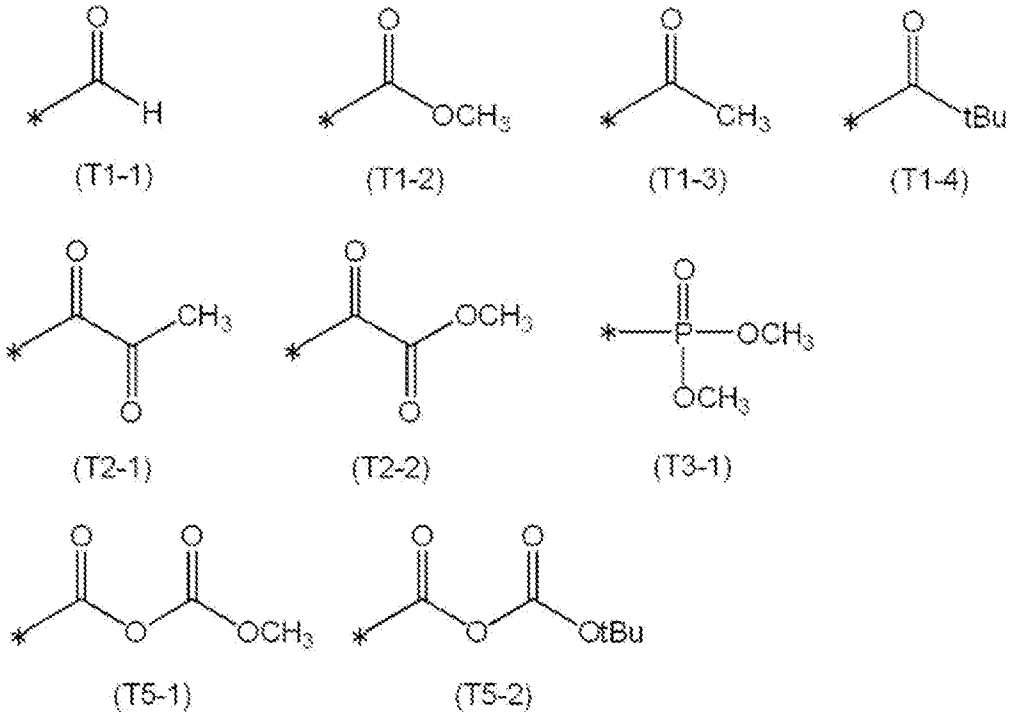
[0028] ｎが１以上である場合に、重合速度を高める観点から、Ｚ[1]はそれぞれ独立に、式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基であり、式Ｔ１～Ｔ７のいずれか１つで表される基であることが好ましく、式Ｔ１～Ｔ３のいずれか１つで表される基であることがより好ましい。

[0029] 式Ｔ１～Ｔ１４中、Ａ[1]はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_2$、又は－ＳＲを表し、Ａ[2]はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_2$、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表す。中でも、Ａ[1]はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、又は－ＮＲ$_2$を表し、Ａ[2]はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、又は－ＮＲ$_2$を表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表すことが好ましい。

[0030] 式１で表される化合物において、Ｚ[1]としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

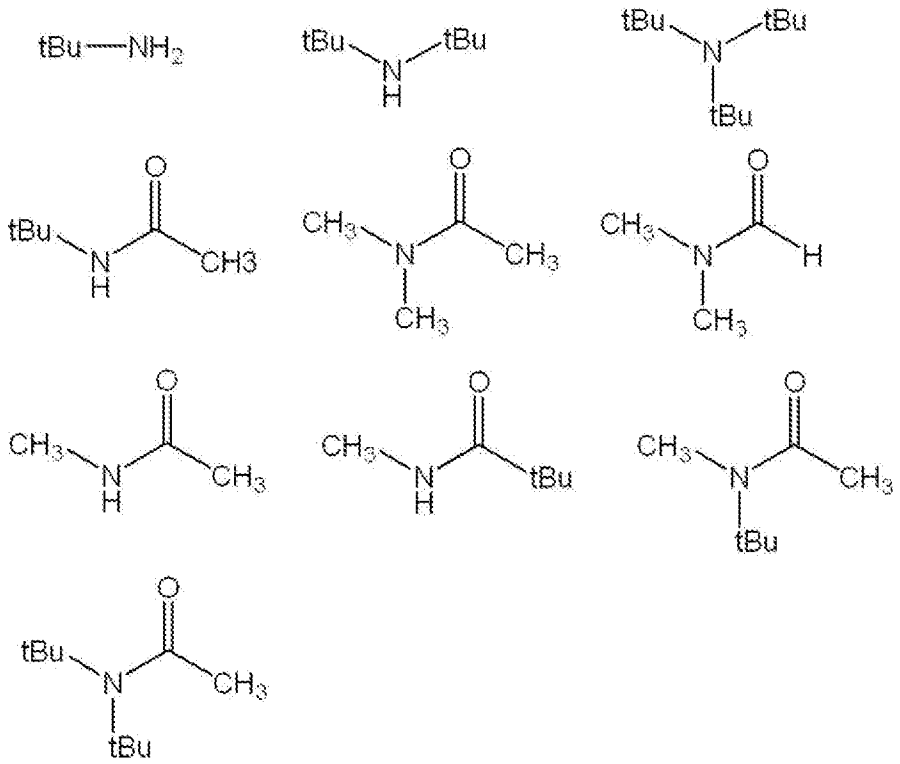
[0031]

[化18]

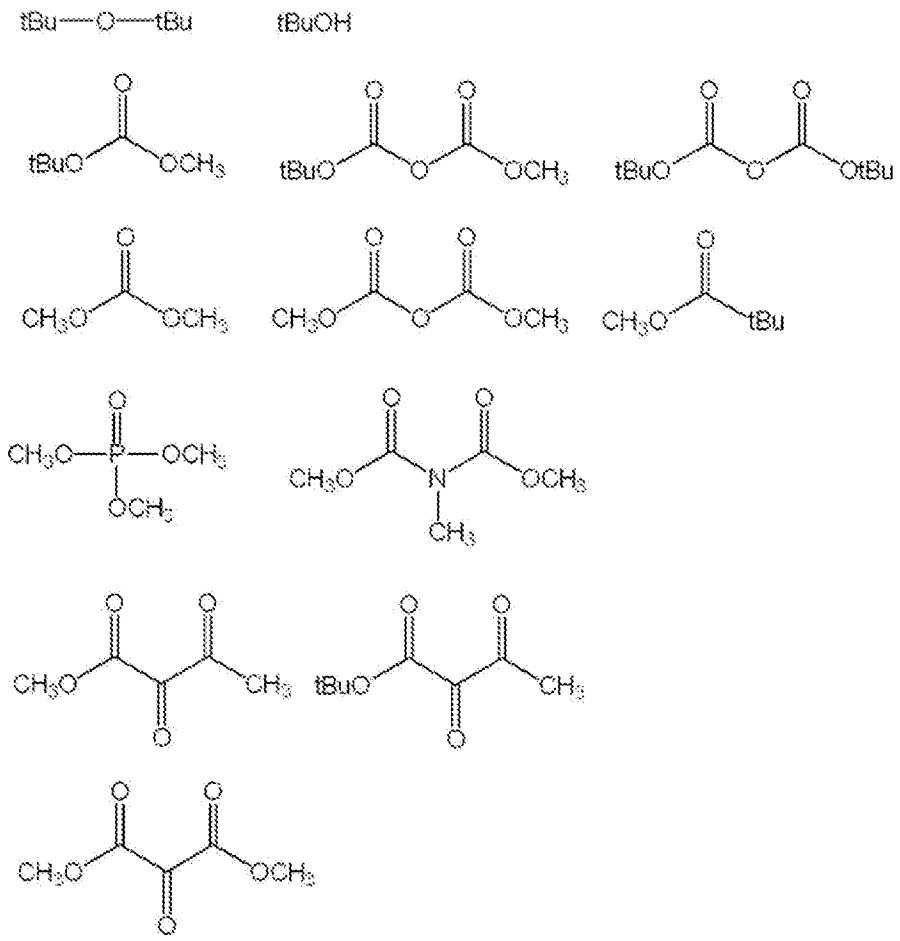


[0032] 以下、式１で表される化合物の具体例を挙げるが、式１で表される化合物はこれらに限定されない。

[0033] [化19]

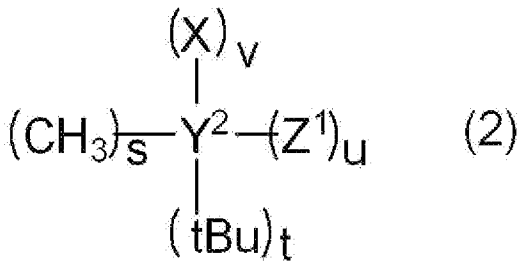


[0034] [化20]



[0035] ＜式２で表される化合物＞

[化21]



(2)

[0036] 式２中、Ｙ^{2}は炭素原子、ケイ素原子、リン原子、又は硫黄原子を表す。

Ｙ^{2}が炭素原子又はケイ素原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝４を満たす整数である。

Ｙ^{2}がリン原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝３を満たす整数である。

Y^2が硫黄原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝２を満たす整数である。

ｓが１以上であるとき、ｕは１以上である。

Ｘはそれぞれ独立に、塩素原子又は臭素原子を表す。

Z^1はそれぞれ独立に、式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基である。

[0037] 式２中、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖの組み合わせとしては、以下の態様が挙げられる。

Y^2が炭素原子又はケイ素原子であるとき、

（ｓ、ｔ、ｕ、ｖ）＝（０、１、０、３）、（０、１、１、２）、（０、１、２、１）、（０、１、３、０）、（１、０、１、２）、（１、０、２、１）、（１、０、３、０）、（０、２、０、２）、（０、２、１、１）、（０、２、２、０）、（１、１、１、１）、（１、１、２、０）、（２、０、１、１）、（２、０、２、０）、（０、３、０、１）、（０、３、１、０）、（１、２、１、０）、（２、１、１、０）、（３、０、１、０）

Y^2がリン原子であるとき、

（ｓ、ｔ、ｕ、ｖ）＝（０、１、０、２）、（０、１、１、１）、（０、１、２、０）、（１、０、１、１）、（１、０、２、０）、（０、２、０、１）、（０、２、１、０）、（１、１、１、０）、（２、０、１、０）、（０、３、０、０）

Y^2が硫黄原子であるとき、

（ｓ、ｔ、ｕ、ｖ）＝（０、１、０、１）、（０、１、１、０）、（１、０、１、０）、（０、２、０、０）

[0038] 中でも、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖの組み合わせとしては、Y^2が炭素原子であるとき、（ｓ、ｔ、ｕ、ｖ）が（３、０、１、０）であることが好ましく、Y^2がリン原子であるとき、（ｓ、ｔ、ｕ、ｖ）が（０、３、０、０）であることが好ましい。

[0039] 重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式２中、Y^2は炭素原子、

ケイ素原子、又は硫黄原子であることが好ましく、炭素原子又はケイ素原子であることがより好ましく、炭素原子であることがさらに好ましい。

[0040] 重合速度を高める観点から、式２中、Ｘは塩素原子であることが好ましい。

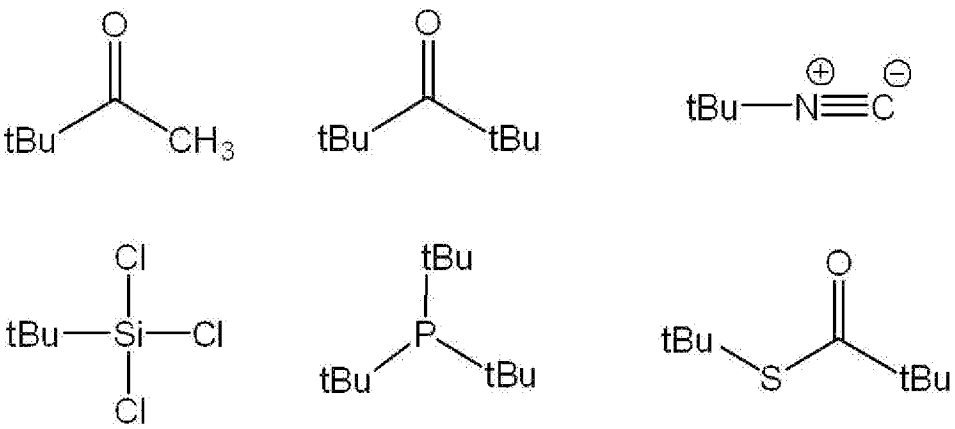
[0041] ｕが１以上である場合に、重合速度を高める観点から、Z^1はそれぞれ独立に、式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基であり、式Ｔ１～Ｔ７のいずれか１つで表される基であることが好ましく、式Ｔ１～Ｔ３のいずれか１つで表される基であることがより好ましい。

[0042] 式Ｔ１～Ｔ１４中、A^1はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－NR_2、又は－ＳＲを表し、A^2はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－NR_2、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表す。中でも、A^1はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、又は－NR_2を表し、A^2はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、又は－NR_2を表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表すことが好ましい。

[0043] 式２で表される化合物において、Z^1としては、式１で表される化合物におけるZ^1と同様のものが挙げられる。

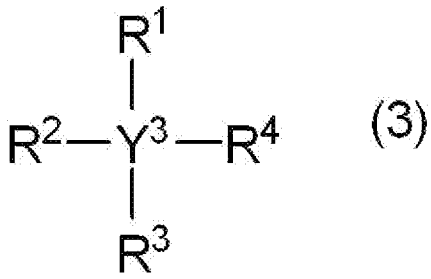
[0044] 以下、式２で表される化合物の具体例を挙げるが、式２で表される化合物これらに限定されない。

[0045] [化22]



[0046] ＜式３で表される化合物＞

[化23]



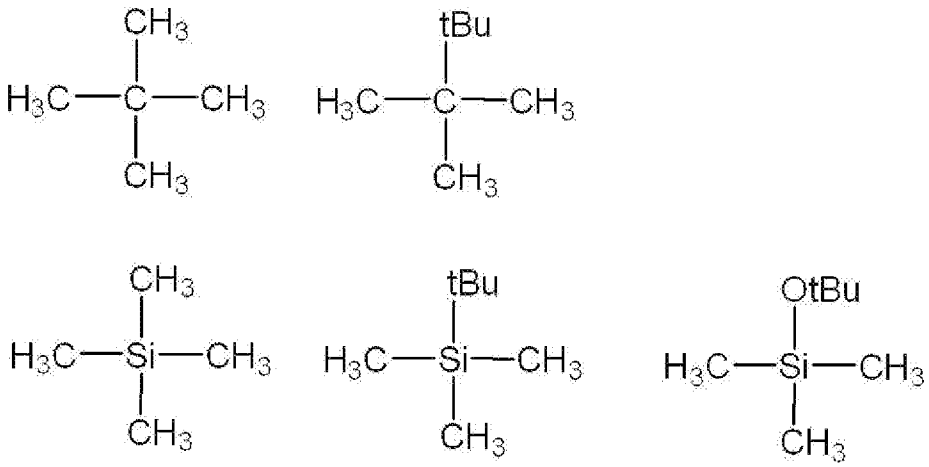
(3)

[0047] 式３中、Ｙ[3]は炭素原子又はケイ素原子を表す。

Ｒ[1]～Ｒ[4]はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、又はｔｅｒｔ－ブトキシ基を表す。

[0048] 以下、式３で表される化合物の具体例を挙げるが、式３で表される化合物はこれらに限定されない。

[0049] [化24]



[0050] 重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式３中、Ｙ[3]は炭素原子であることが好ましい。

[0051] また、重合速度を高め、分子量を大きくする観点から、式３中、Ｒ[1]～Ｒ[4]はメチル基であることが好ましい。

[0052] ＜式４で表される化合物＞

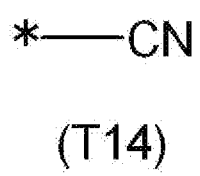
[化25]



(4)

[0053] 式４中、Z^2は下記式Ｔ１４で表される基である。

[0054] [化26]



(T14)

[0055] すなわち、式４で表される化合物は、アセトニトリルである。

[0056] なお、重合溶媒Ａにおいて、式１で表される化合物に該当し、かつ、式２で表される化合物に該当する化合物は、式１で表される化合物であるとする。すなわち、式２で表される化合物には、式１で表される化合物は含まれないものとする。また、重合溶媒Ａにおいて、式１で表される化合物に該当し、かつ、式３で表される化合物に該当する化合物は、式１で表される化合物であるとする。すなわち、式３で表される化合物には、式１で表される化合物は含まれないものとする。

[0057] 例えば、ピバル酸メチル及びピバル酸ｔｅｒｔ－ブチルは、式１で表される化合物に該当し、かつ、式２で表される化合物に該当するが、式１で表され化合物とする。すなわち、式２で表される化合物には、ピバル酸メチル及びピバル酸ｔｅｒｔ－ブチルは含まれないものとする。また、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテルは、式１で表される化合物に該当し、かつ、式３で表される化合物に該当するが、式１で表され化合物とする。すなわち、式３で表される化合物には、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテルは含まれないものとする。

[0058] ＜他の重合溶媒＞

本開示の含フッ素共重合体の製造方法において、重合媒体は、重合溶媒Ａ以外の他の重合溶媒を含んでいてもよい。しかし、重合速度を高める観点から、重合媒体は、他の重合溶媒を含まないことが好ましく、重合溶媒Ａのみからなることが好ましい。

[0059] 他の重合溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）等のスルホキシド系溶媒；アセトン、２－ブタノン（メチルエチルケトン）等のケトン系溶媒；

テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；及び、ヘキサフルオロイソプロパノール、クロロホルム、１Ｈ－ペルフルオロヘキサン、１Ｈ，１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ペルフルオロオクタン、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ベンゾトリフルオリド、クロロベンゼン、１，２－ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒が挙げられる。

[0060]（エチレン及びテトラフルオロエチレンを含むモノマー）

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、エチレン及びテトラフルオロエチレンを含むモノマーを重合する。すなわち、本開示の含フッ素共重合体の製造方法によって得られる含フッ素共重合体は、エチレンに由来する構造単位（以下、「Ｅ単位」ともいう）と、テトラフルオロエチレンに由来する構造単位（以下、「ＴＦＥ単位」ともいう）を含む。

[0061] 重合に用いられるモノマーには、エチレン及びテトラフルオロエチレン以外の他のモノマーが含まれていてもよい。すなわち、含フッ素共重合体は、Ｅ単位及びＴＦＥ単位以外の他の構造単位を含んでいてもよい。

[0062] エチレン及びテトラフルオロエチレン以外の他のモノマーとしては、例えば、以下のモノマー（１）～（７）が挙げられる。他のモノマーは１種であってもよく、２種以上であってもよい。

[0063] モノマー（１）：$CH_2=CX^{11}(CF_2)_nY^{11}$で表される化合物。

ただし、X^{11}及びY^{11}はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子であり、ｎは２～８の整数である。

モノマー（２）：フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン等のエチレン性不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン。

モノマー（３）：ヘキサフルオロプロピレン等のエチレン性不飽和基に水素原子を有しないフルオロオレフィン（ただし、ＴＦＥを除く。）。

モノマー（４）：ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペ

ルフルオロ（ブチルビニルエーテル）等のペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）。

モノマー（５）：$CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$、$CF_2=CFO(CF_2)_2CF=CF_2$等のエチレン性不飽和結合を２個有し、かつ環化重合しうるペルフルオロ（ビニルアルケニルエーテル）。

モノマー（６）：ペルフルオロ（２，２－ジメチル－１，３－ジオキソール）、２，２，４－トリフルオロ－５－トリフルオロメトキシ－１，３－ジオキソール、ペルフルオロ（２－メチレン－４－メチル－１，３－ジオキソラン）等の脂肪族環構造を有する含フッ素モノマー。

モノマー（７）：極性官能基を有し、フッ素原子を有していないモノマー（以下、極性官能基含有モノマーともいう。）。

[0064] 極性官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、及び酸無水物残基が挙げられる。中でも、極性官能基は、酸無水物残基が好ましい。

[0065] 極性官能基含有モノマーとしては、水酸基とエポキシ基を有するビニルエーテル、不飽和カルボン酸（例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、及びウンデシレン酸）、不飽和多価カルボン酸無水物（例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、及び無水ハイミック酸）が挙げられる。

[0066] 上記モノマー（１）～（７）の中でも、エチレン及びテトラフルオロエチレンとの反応性が良いという点で、モノマー（１）が好ましい。モノマー（１）としては、具体的には、$CH_2=CF(CF_2)_2F$、$CH_2=CF(CF_2)_3F$、$CH_2=CF(CF_2)_4F$、$CH_2=CF(CF_2)_5F$、$CH_2=CF(CF_2)_8F$、$CH_2=CF(CF_2)_2H$、$CH_2=CF(CF_2)_3H$、$CH_2=CF(CF_2)_4H$、$CH_2=CF(CF_2)_5H$、$CH_2=CF(CF_2)_8H$、$CH_2=CH(CF_2)_2F$、$CH_2=CH(CF_2)_3F$、$CH_2=CH(CF_2)_4F$、$CH_2=CH(CF_2)_5F$、$CH_2=CH(CF_2)_6F$、$CH_2=CH(CF_2)_8F$、$CH_2=CH(CF_2)_2H$、$CH_2=CH(CF_2)_3H$

、$CH_2=CH(CF_2)_4H$、$CH_2=CH(CF_2)_5H$、及び$CH_2=CH(CF_2)_8H$が挙げられる。中でも、モノマー（１）は、$CH_2=CH(CF_2)_nF$が好ましい。モノマー（１）における整数ｎは２～８であり、３～７が好ましく、４～６がより好ましい。

[0067] 重合に用いられるモノマー中、他のモノマーの含有量は、モノマー全量に対して、０．００１モル％～２０モル％であることが好ましく、０．１モル％～１５モル％であることがより好ましく、０．２モル％～５モル％であることがさらに好ましい。なお、他のモノマーがモノマー（７）である場合は、０．０１モル％～５モル％であることが好ましく、０．０５モル％～３モル％であることがより好ましく、０．１モル％～１モル％であることがさらに好ましい。

[0068] また、エチレンとテトラフルオロエチレンとの含有モル比（エチレン／テトラフルオロエチレン）は、２０／８０～８０／２０であることが好ましく、７０／３０～３０／７０であることがより好ましく、５０／５０～３５／６５であることがさらに好ましい。

[0069]（重合開始剤）

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、重合反応を開始させるために重合開始剤を用いることが好ましい。

[0070] 重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であることが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス(４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート；ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル；ジイソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の非フッ素系ジアシルペルオキシド；$(Z(CF_2)_pCOO)_2$（Ｚは、水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、ｐは１～１０の整数である。）等の含フッ素ジアシルペルオキシド；ペル

フルオロ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド；及び、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物が挙げられる。

[0071]（連鎖移動剤）

本開示の含フッ素共重合体の製造方法は、重合反応が連鎖移動剤の存在下で行われてもよい。連鎖移動剤を存在させることにより、製造される含フッ素重合体の分子量を調整しやすくなる。

[0072] 連鎖移動剤としては、例えば、メタノール、エタノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロパノール、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパノール等のアルコール；ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボン；CF_2H_2等のハイドロフルオロカーボン；アセトン等のケトン；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；及び、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテルが挙げられる。

[0073]（重合方法）

本開示の含フッ素共重合体の製造方法における重合は、溶液重合である。溶液重合法とは、モノマーを重合媒体中に溶解させた状態で重合を行う重合方法である。溶液重合は、モノマーを重合媒体中に分散させた状態で重合を行う乳化重合、懸濁重合とは区別される。

[0074] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、例えば、重合媒体中に、エチレン及びテトラフルオロエチレンを含むモノマーを連続的又は断続的に添加することにより重合反応を進行させる。

[0075]（重合条件）

本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、重合中のいずれかの段階において、重合溶媒Ａの物質量（ｍｏｌ）をM_{sol}、重合溶媒Ａに対するエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計溶解度（ｍｏｌ／ｍｏｌ）をＳ、重合媒体に溶解しているエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計物質量（ｍｏｌ）をM_{mon}としたとき、$0.5 \leqq M_{sol} \times S / M_{mon} \leqq 1.0$を満たすこと

が好ましい。

[0076] 本開示において、「重合中」とは、エチレン及びテトラフルオロエチレンを含む含フッ素共重合体が生成している間をいう。

[0077] 重合媒体が重合溶媒Ａのみからなり、重合溶媒Ａ以外の重合媒体を含まない場合には、$M_{sol}\times S/M_{mon}$は１．０となる。重合媒体が重合溶媒Ａ以外の重合媒体を含む場合には、$M_{sol}\times S/M_{mon}$は１．０未満となる。

[0078] $M_{sol}\times S/M_{mon}$が０．５～１．０であると、重合媒体による連鎖移動が抑制され、重合速度が向上する。重合速度をより向上させる観点から、$M_{sol}\times S/M_{mon}$は、０．７～１．０であることがより好ましく、０．８５～１．０であることがさらに好ましい。

[0079] ＜重合溶媒Ａの物質量M_{sol}＞

重合溶媒Ａの物質量を表すM_{sol}は、下記式を用いて算出される。

M_{sol}（ｍｏｌ）＝重合溶媒Ａの重量（ｇ）／重合溶媒Ａの分子量

重合溶媒Ａの重量は、大気圧下で測定して得られた値を採用する。

[0080] ＜重合溶媒Ａに対するエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計溶解度Ｓ＞

重合溶媒Ａに対するエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計溶解度Ｓは、以下の方法で算出される。

まず、重合溶媒Ａの蒸気圧P_{sol}を測定する。P_{sol}は、重合媒体を攪拌機付きステンレス製オートクレーブに入れて、凍結脱気を２回行った後に、反応器の内温を所定温度Ｔで保持したときに示す圧力とする。Ｔは液相温度を意味する。気相部の温度は、液相温度と等しいものとする。

撹拌機付きステンレス製オートクレーブに、秤量した重合溶媒Ａを入れる。秤量した重合溶媒Ａの重量（ｇ）に基づいて、重合溶媒Ａの物質量Ｍ’（ｍｏｌ）を算出する。

次に、撹拌機付きステンレス製オートクレーブに、秤量したエチレン及びテトラフルオロエチレンの混合ガスを入れる。このとき、エチレンとテトラフルオロエチレンとの混合比（モル比）を、エチレン：テトラフルオロエチ

レン＝ｘ：ｙとする。エチレン及びテトラフルオロエチレンの混合ガスの仕込み量M_{all}（ｍｏｌ）は、秤量した混合ガスの重量Ｗ（ｇ）を用いて、下記式より算出される。

$M_{all}=W/(28x+100y)$

十分に時間が経過して圧力が一定となったとき、その圧力を全圧P_{all}とする。

エチレンとテトラフルオロエチレンとの混合ガスの分圧P_{mon}は、下記式より算出される。

$P_{mon}=P_{all}-P_{sol}$

撹拌機付きステンレス製オートクレーブの気相部の体積Ｖは、下記式より算出される。

Ｖ＝撹拌機付きステンレス製オートクレーブの体積－重合溶媒Ａの体積

撹拌機付きステンレス製オートクレーブの気相部に存在するエチレンとテトラフルオロエチレンとの混合ガスの物質量M_g（ｍｏｌ）は、下記式より算出される。なお、Ｒは気体定数を意味する。

$M_g=P_{mon}V/RT$

重合溶媒Ａに溶解しているエチレン及びテトラフルオロエチレンの混合ガスの物質量M'_{mon}（ｍｏｌ）は、下記式より算出される。

$M'_{mon}=M_{all}-M_g$

重合溶媒Ａに対するエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計溶解度Ｓは、下記式より算出される。

$S=M'_{mon}/M'$

[0081] ＜重合媒体に溶解しているエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計物質量M_{mon}＞

重合媒体に溶解しているエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計物質量M_{mon}は、以下の方法で算出される。

まず、重合媒体の蒸気圧P'_{sol}を測定する。P'_{sol}は、重重合媒体を撹拌機付きステンレス製オートクレーブに入れて、凍結脱気を２回行った後に

、反応器の内温を所定温度Ｔで保持したときに示す圧力とする。Ｔは液相温度を意味する。気相部の温度は、液相温度と等しいものとする。

次に、撹拌機付きステンレス製オートクレーブに、秤量したエチレン及びテトラフルオロエチレンの混合ガスを入れる。このとき、エチレンとテトラフルオロエチレンとの混合比（モル比）を、エチレン：テトラフルオロエチレン＝ｘ：ｙとする。エチレン及びテトラフルオロエチレンの混合ガスの仕込み量M'_{all}（ｍｏｌ）は、秤量した混合ガスの重量Ｗ’（ｇ）を用いて、下記式より算出される。

$M'_{all}=W'/(28x+100y)$

十分に時間が経過して圧力が一定となったとき、その圧力を全圧P'_{all}とする。

エチレンとテトラフルオロエチレンとの混合ガスの分圧P'_{mon}は、下記式より算出される。

$P'_{mon}=P'_{all}-P'_{sol}$

撹拌機付きステンレス製オートクレーブの気相部の体積Ｖ’は、下記式より算出される。

Ｖ’＝撹拌機付きステンレス製オートクレーブの体積－重合媒体の体積

撹拌機付きステンレス製オートクレーブの気相部に存在するエチレンとテトラフルオロエチレンとの混合ガスの物質量M'_{g}（ｍｏｌ）は、下記式より算出される。なお、Ｒは気体定数を意味する。

$M'_{g}=P'_{mon}\times V'/RT$

重合媒体に溶解しているエチレン及びテトラフルオロエチレンの混合ガスの物質量M_{mon}（ｍｏｌ）は、下記式より算出される。

$M_{mon}=M'_{all}-M'_{g}$

[0082] 本開示の含フッ素共重合体の製造方法では、重合温度は、０℃～１００℃が好ましく、２０℃～９０℃がより好ましい。重合圧力は、０．１ＭＰａＧ～１０ＭＰａＧが好ましく、０．５ＭＰａＧ～３ＭＰａＧがより好ましい。重合時間は、１時間～３０時間が好ましく、２時間～２０時間がより好まし

い。

[0083] ［含フッ素重合体］

本開示の含フッ素共重合体は、エチレン及びテトラフルオロエチレンに由来する構造単位を含む。

[0084] 本開示の含フッ素共重合体は、Ｅ単位と、ＴＦＥ単位を含み、Ｅ単位及びＴＦＥ単位以外の他の構造単位を含んでいてもよい。

[0085] 他の構造単位としては、上記エチレン及びテトラフルオロエチレン以外の他のモノマーとして例示したモノマー（１）～（７）に由来する構造単位が挙げられる。

[0086] 本開示の含フッ素共重合体において、Ｅ単位及びＴＦＥ単位以外の他の構造単位の割合は、含フッ素共重合体の全量に対して、０．００１モル％～２０モル％であることが好ましく、０．１モル％～１５モル％であることがより好ましく、０．２～５モル％であることがさらに好ましい。なお、他のモノマーがモノマー（７）である場合は、０．０１モル％～５モル％であることが好ましく、０．０５モル％～３モル％であることがより好ましく、０．１モル％～１モル％であることがさらに好ましい。

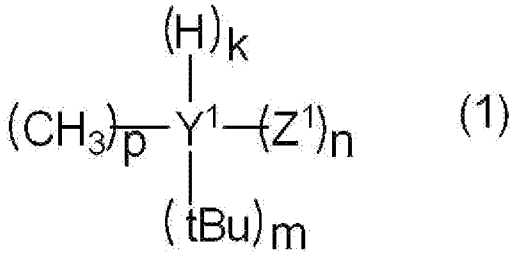
[0087] また、Ｅ単位とＴＦＥ単位との含有モル比（Ｅ単位／ＴＦＥ単位）は、２０／８０～８０／２０であることが好ましく、７０／３０～３０／７０であることがより好ましく、５０／５０～３５／６５であることがさらに好ましい。

[0088] （末端基）

本開示の含フッ素共重合体は、下記式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａに由来する末端基の物質量が、含フッ素共重合体の全質量に対して、０．１μｍｏｌ／ｇ～１００μｍｏｌ／ｇである。

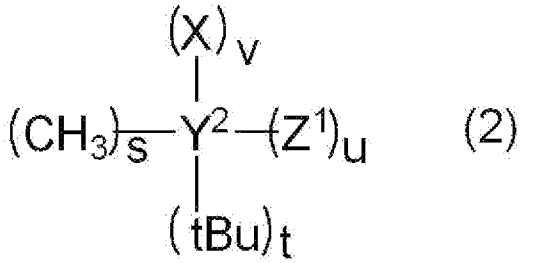
[0089]

[化27]



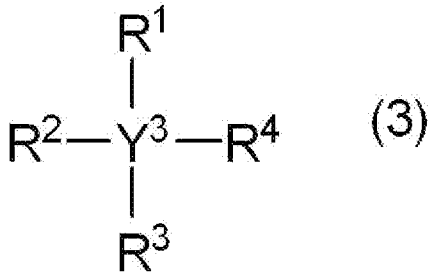
(1)

[0090] [化28]



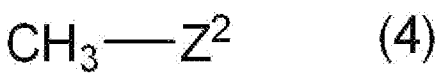
(2)

[0091] [化29]



(3)

[0092] [化30]



(4)

[0093] 式１中、Ｙ[1]は窒素原子又は酸素原子を表し、

Ｙ[1]が窒素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝３を満たす整数であり、

Ｙ[1]が酸素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝２を満たす整数であり、

ｐが１以上であるとき、ｎは１以上であり、

式２中、Ｙ[2]は炭素原子、ケイ素原子、リン原子、又は硫黄原子を表し、

Ｙ[2]が炭素原子又はケイ素原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ

独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝４を満たす整数であり、

Y^2がリン原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝３を満たす整数であり、

Y^2が硫黄原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝２を満たす整数であり、

ｓが１以上であるとき、ｕは１以上であり、

Ｘはそれぞれ独立に、塩素原子又は臭素原子を表し、

式１及び式２中、Z^1はそれぞれ独立に、下記式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基であり、

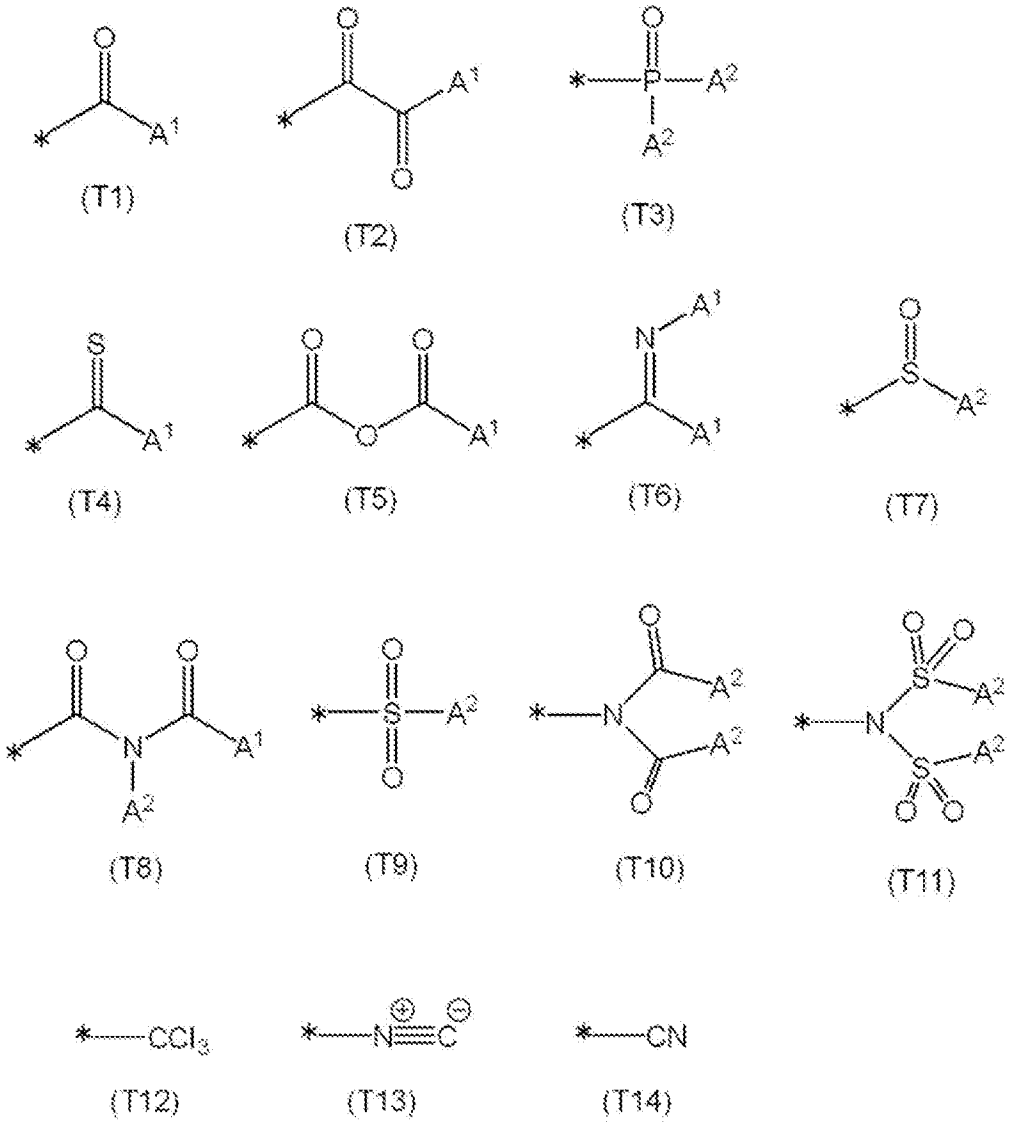
式３中、Y^3は炭素原子又はケイ素原子を表し、

R^1～R^4はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、又はｔｅｒｔ－ブトキシ基を表し、

式４中、Z^2は下記式Ｔ１４で表される基である。

[0094]

[化31]



[0095] 式Ｔ１～Ｔ１４中、Ａ^{1}はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ａ^{2}はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、＊は結合部位を表す。

[0096] 本開示において、「末端基」とは、主鎖を構成する末端の原子に結合する原子又は原子団を意味する。なお、末端基には、水素原子、及び、式（２）におけるＸは含まれない。

[0097] 含フッ素共重合体の全質量に対する、重合溶媒Ａに由来する末端基の物質

量は、０．５μｍｏｌ／ｇ～２０．０μｍｏｌ／ｇであることが好ましく、１．０μｍｏｌ／ｇ～１０．０μｍｏｌ／ｇであることがより好ましい。

[0098] 含フッ素共重合体の全質量に対する、重合溶媒Ａに由来する末端基の物質量は、以下の方法を用いて測定される。

[0099] まず、各重合溶媒において、１５００ｃｍ$^{-1}$よりも高波長側のピーク波長に着目し、着目したピーク波長におけるモル吸光係数を算出する。

以下に、各重合溶媒と、着目したピーク波長とを記載する。

炭酸ジメチル（ＤＭＣ）：１７００～１８００ｃｍ$^{-1}$

ピバル酸メチル（ＭｅＰｉｖ）：１７００～１８００ｃｍ$^{-1}$

ｔｅｒｔ－ブチルアルコール（ｔ－ＢｕＯＨ）：３３００～３６００ｃｍ$^{-1}$

ジ－ｔｅｒｔ－ブチルカーボネート（Boc_2O）：１７００～１８００ｃｍ$^{-1}$

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）：１６００～１８００ｃｍ$^{-1}$

リン酸トリメチル（ＴＭＰ）：３３００～３６００ｃｍ$^{-1}$

アセトニトリル（CH_3CN）：２０００～２５００ｃｍ$^{-1}$

ジ－ｔｅｒｔ－ブチルケトン：１５００～１８００ｃｍ$^{-1}$

２－クロロ－２，４，４－トリメチル－３－ペンタノン：１５００～１８００ｃｍ$^{-1}$

ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルホキシド：１０００～１２００ｃｍ$^{-1}$

ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルホン：１０００～１４００ｃｍ$^{-1}$

[0100] 算出したモル吸光係数を用いて、重合溶媒がポリマー中に取り込まれた際の濃度を、ランベルト・ベールの法則より算出する。

吸光度Ａ＝εｃｄ

なお、εはモル吸光係数（ｍＬ／（ｍｏｌ・ｃｍ））、ｃは溶液中のポリマー濃度（ｍｏｌ／ｍＬ）、ｄは光路長（ｃｍ）を意味する。

ＡＳＴＭ－Ｄ７９２に準拠し、ポリマーの密度を測定する。また、下記式よりサンプルＩＲ透過体積を算出する。

サンプルＩＲ透過体積＝ＩＲビーム径×ポリマーの厚さ

得られたポリマー濃度(ｍｏｌ／ｍＬ)から、ポリマーの密度、ＩＲ透過体積を用いて、末端基の物質量を算出する。

実施例

[0101] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0102] ［例１］

内容積が６００ｍＬの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを氷水浴につけて１０分間保持した後、重合媒体として、３６０ｍＬ（４．２９ｍｏｌ）の炭酸ジメチル（表中、「ＤＭＣ」）を仕込み、凍結脱気を２回行った。

反応器の内温を３０℃まで昇温させながら攪拌し、モノマーとして、エチレンとテトラフルオロエチレンとの混合ガス（エチレン：テトラフルオロエチレン（モル比）＝５０：５０）を、反応器の内圧が１．５ＭＰａＧになるように圧入した。さらに、重合開始剤として、２１．９ｍｇ（０．１２６ｍｍｏｌ）のジイソブチリルペルオキシド（製品名「パーロイルＩＢ」、日油株式会社製、表中「ＩＢＰＯ」）を圧入し、内温を３０℃に保持したまま、２００ｒｐｍ（毎分２００回転）で３時間撹拌した。これにより、エチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を含む重合体溶液を得た。

反応器を室温下で放冷した後、未反応のエチレン及びテトラフルオロエチレンを排出した。

得られた重合体溶液をメタノールに投入した後、析出物を濾別した。析出物を４０℃の真空オーブンで１２時間乾燥させた。エチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を３３．９ｇ得た。

なお、炭酸ジメチルは、式１で表される化合物に該当し、式１中、Y^1は酸素原子であり、ｐは１、ｍは０、ｎは１、ｋは０であり、Z^1はＴ１で表される基であり、Ｔ１中、A^1は－ＯＲであり、Ｒはメチル基である。

[0103] ［例２］

重合媒体である炭酸ジメチルを仕込む際に、モノマーであるパーフルオロブチルエチレン２．６４ｇ（１０．７ｍｍｏｌ）も仕込んだこと以外は、例

１と同様の方法で、エチレンとテトラフルオロエチレンとパーフルオロブチルエチレンとの共重合体を得た。

[0104] ［例３］

重合開始剤を２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）（製品名「Ｖ７０」、富士フイルム和光純薬株式会社製、表中「ＡＭＶＮ」）に変更し、重合温度を３５℃に変更したこと以外は、例２と同様の方法で、エチレンとテトラフルオロエチレンとパーフルオロブチルエチレンとの共重合体を得た。

[0105] ［例４］

重合開始剤をｔｅｒｔ－ブチルペルオキシピバレート（製品名「パーブチルＰＶ」、日油株式会社製、表中「ＰＢＰＶ」）に変更し、重合温度を６６℃に変更したこと以外は、例２と同様の方法で、エチレンとテトラフルオロエチレンとパーフルオロブチルエチレンとの共重合体を得た。

[0106] ［例５］

重合媒体を、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルカーボネート（表中、「Boc_2O」）に変更し、重合開始剤をジイソプロピルペルオキシジカーボネート（製品名「パーロイルＩＰＰ」、日油株式会社製、表中「ＩＰＰ」）に変更し、重合温度を４５℃に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルカーボネートは、式１で表される化合物に該当し、式１中、Y^1は酸素原子であり、ｐは０、ｍは１、ｎは１、ｋは０であり、Z^1はＴ１で表される基であり、Ｔ１中、A^1は－ＯＲであり、Ｒはｔｅｒｔ－ブチル基である。

[0107] ［例６］

重合媒体を、ピバル酸メチル（表中、「ＭｅＰｉｖ」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、ピバル酸メチルは、式１で表される化合物に該当し、式１中、Y^1は

酸素原子であり、ｐは１、ｍは０、ｎは１、ｋは０であり、Z^1はＴ１で表される基であり、Ｔ１中、A^1はｔｅｒｔ－ブチル基である。

[0108] ［例７］

重合媒体を、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール（表中、「ｔ－ＢｕＯＨ」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、ｔ－ブタノールは、式１で表される化合物に該当し、式１中、Y^1は酸素原子であり、ｐは０、ｍは１、ｎは０、ｋは０である。

[0109] ［例８］

重合媒体を、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（表中、「ＤＭＦ」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドは、式１で表される化合物に該当し、式１中、Y^1は窒素原子であり、ｐは２、ｍは０、ｎは１、ｋは０であり、Z^1はＴ１で表される基であり、Ｔ１中、A^1は水素原子である。

[0110] ［例９］

重合媒体を、トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（表中、「ＴＴＢＰ」）に変更し、重合温度を３５℃に変更したこと以外は、例５と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィンは、式２で表される化合物に該当し、式２中、Y^2はリン原子であり、ｓは０、ｔは３、ｕは０、ｖは０である。

[0111] ［例１０］

重合媒体を、リン酸トリメチル（表中、「ＴＭＰ」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、リン酸トリメチルは、式１で表される化合物に該当し、式１中、Y^1は酸素原子であり、ｐは１、ｍは０、ｎは１、ｋは０であり、Z^1はＴ３で表

される基であり、Ｔ３中、A^2は－ＯＲであり、Ｒはメチル基である。

[0112] ［例１１］

重合媒体を、テトラメチルシラン（表中、「ＴＭＳ」）に変更し、重合温度を２５℃に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、テトラメチルシランは、式３で表される化合物に該当し、式３中、Y^3はケイ素原子であり、R^1～R^4はメチル基である。

[0113] ［例１２］

重合媒体を、炭酸ジメチルとメチルエチルケトン（表中、「ＭＥＫ」）との混合物（物質量比８５：１５）（表中、「ＤＭＣ／ＭＥＫ＝８５／１５」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

[0114] ［例１３］

重合媒体を、炭酸ジメチルとメチルエチルケトン（表中、「ＭＥＫ」）との混合物（物質量比７０：３０）（表中、「ＤＭＣ／ＭＥＫ＝７０／３０」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

[0115] ［例１４］

重合媒体を、アセトニトリル（表中、「CH_3CN」）と炭酸ジメチルとの混合物（物質量比５０：５０）（表中、「CH_3CN／ＤＭＣ＝５０／５０」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、アセトニトリルは、式４で表される化合物に該当し、式４中、Z^2はＴ１４で表される基である。

[0116] ［例１５］

重合媒体を、ネオペンタンに変更し、重合温度を２０℃に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、ネオペンタンは、式３で表される化合物に該当し、式３中、Y^3は炭素原子であり、R^1～R^4はメチル基である。

[0117] ［例１６］

重合媒体を、蒸留精製したジ－ｔｅｒｔ－ブチルケトンに変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルケトンは、式２で表される化合物に該当し、式２中、Y^2は炭素原子であり、ｓは３、ｔは０、ｕは１、ｖは０であり、Z^1はＴ１で表される基であり、Ｔ１中、A^1はｔｅｒｔ－ブチル基である。

[0118] ［例１７］

重合媒体を、２－クロロ－２，４，４－トリメチル－３－ペンタノンに変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、２－クロロ－２，４，４－トリメチル－３－ペンタノンは、式２で表される化合物に該当し、式２中、Y^2は炭素原子であり、ｓは２、ｔは０、ｕは１、ｖは１であり、Ｘは塩素原子であり、Z^1はＴ１で表される基であり、Ｔ１中、A^1はｔｅｒｔ－ブチル基である。

[0119] ［例１８］

重合媒体を、ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルホキシドに変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルホキシドは、式２で表される化合物に該当し、式２中、Y^2は炭素原子であり、ｓは３、ｔは０、ｕは１、ｖは０であり、Z^1はＴ７で表される基であり、Ｔ７中、A^2はメチル基である。

[0120] ［例１９］

重合媒体を、ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルホンに変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。

なお、ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルホンは、式２で表される化合物に該当

し、式２中、Y^2は炭素原子であり、ｓは３、ｔは０、ｕは１、ｖは０であり、Z^1はＴ９で表される基であり、Ｔ９中、A^2はメチル基である。

[0121] ［例２０］

重合媒体を、アセトンに変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得ることを試みた。しかし、共重合体は得られなかった。アセトンは、重合溶媒Ａに該当しない。

[0122] ［例２１］

重合媒体を、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル（表中、「ＴＢＭＥ」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得ることを試みた。しかし、共重合体は得られなかった。ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルは、重合溶媒Ａに該当しない。

[0123] ［例２２］

重合媒体を、亜リン酸トリメチル（表中、「Ｐ（ＯＭｅ）$_3$」）に変更したこと以外は、例１と同様の方法でエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を得ることを試みた。しかし、共重合体は得られなかった。亜リン酸トリメチルは、重合溶媒Ａに該当しない。

[0124] 例１～例１９の製造方法における重合速度と、例１～例１９で得られた共重合体のメルトフローレート値（ＭＦＲ値）及び重合溶媒Ａに由来する末端基の物質量を測定した。また、重合中において、重合溶媒Ａの物質量（ｍｏｌ）をM_{sol}、重合溶媒Ａに対するエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計溶解度（ｍｏｌ／ｍｏｌ）をＳ、重合媒体に溶解しているエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計物質量（ｍｏｌ）をM_{mon}としたときの、$M_{sol}\times S/M_{mon}$を算出した。測定方法及び算出方法は以下のとおりである。なお、測定することができなかったものに関しては、表中、「－」とした。

[0125] ＜重合速度＞

重合速度は、下記式より算出した。

重合速度（ｇ／ｈ・Ｌ）＝得られた共重合体の収量（ｇ）／｛重合時間（ｈ）・重合溶媒の体積（Ｌ）｝

なお、ここでいう重合溶媒には、重合開始剤は含まれない。

[0126] ＜ＭＦＲ値＞

熱流動評価装置（製品名「フローテスターＣＦＴ－１００ＥＸ」、島津製作所製）を用い、ＡＳＴＭ　Ｄ３１５９に準拠し、温度：２９７℃、荷重：４９．０Ｎの条件下で直径：２．０９５ｍｍ、長さ：８．０００ｍｍのオリフィスから１０分間に流出する共重合体の質量（ｇ）を測定し、ＭＦＲ（ｇ／１０分）とした。

[0127] ＜重合溶媒Ａに由来する末端基の物質量＞

まず、各重合溶媒において、１５００ｃｍ$^{-1}$よりも高波長側のピーク波長に着目し、着目したピーク波長におけるモル吸光係数を算出した。

以下に、各重合溶媒と、着目したピーク波長とを記載する。

炭酸ジメチル（ＤＭＣ）：１７００～１８００ｃｍ$^{-1}$

ピバル酸メチル（ＭｅＰｉｖ）：１７００～１８００ｃｍ$^{-1}$

ｔｅｒｔ－ブチルアルコール（ｔ－ＢｕＯＨ）：３３００～３６００ｃｍ$^{-1}$

ジ－ｔｅｒｔ－ブチルカーボネート（Boc_2O）：１７００～１８００ｃｍ$^{-1}$

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）：１６００～１８００ｃｍ$^{-1}$

リン酸トリメチル（ＴＭＰ）：３３００～３６００ｃｍ$^{-1}$

アセトニトリル（CH_3CN）：２０００～２５００ｃｍ$^{-1}$

ジ－ｔｅｒｔ－ブチルケトン：１５００～１８００ｃｍ$^{-1}$

２－クロロ－２，４，４－トリメチル－３－ペンタノン：１５００～１８００ｃｍ$^{-1}$

ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルホキシド：１０００～１２００ｃｍ$^{-1}$

ｔｅｒｔ－ブチルメチルスルホン：１０００～１４００ｃｍ$^{-1}$

[0128] 算出したモル吸光係数を用いて、重合溶媒がポリマー中に取り込まれた際の濃度を、ランベルト・ベールの法則より算出した。

吸光度Ａ＝εｃｄ

なお、εはモル吸光係数（ｍＬ／（ｍｏｌ・ｃｍ））、ｃは溶液中のポリマ

一濃度（ｍｏｌ／ｍＬ）、ｄは光路長（ｃｍ）を意味する。

ＡＳＴＭ－Ｄ７９２に準拠し、ポリマーの密度を測定した。また、下記式よりサンプルＩＲ透過体積を算出した。

サンプルＩＲ透過体積＝ＩＲビーム径×ポリマーの厚さ

得られたポリマー濃度(ｍｏｌ／ｍＬ)から、ポリマーの密度、ＩＲ透過体積を用いて、末端基の物質量を算出した。

[0129] ＜M_{sol}×Ｓ／M_{mon}＞

まず、上記のとおり、重合溶媒Ａの物質量（ｍｏｌ）であるM_{sol}、重合溶媒Ａに対するエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計溶解度（ｍｏｌ／ｍｏｌ）Ｓ、及び、重合媒体に溶解しているエチレン及びテトラフルオロエチレンの合計物質量（ｍｏｌ）M_{mon}を算出した。その後、M_{sol}、Ｓ、及びM_{mon}を用いて、M_{sol}×Ｓ／M_{mon}を算出した。

[0130] 表１に、モノマー、重合媒体、及び重合開始剤の種類、重合溶媒Ａに由来する末端基の物質量、並びに、重合速度及びＭＦＲを記載した。モノマーとして、エチレンとテトラフルオロエチレンを用いた場合には２元系、エチレンとテトラフルオロエチレンとパーフルオロブチルエチレンを用いた場合には３元系と記載した。

[0131]

[表1]

	モノマー	重合媒体	重合開始剤	重合溶媒Aに由来する末端基の物質量[μmol/g]	重合速度[g/(L・h)]	MFR[g/10分]	重合温度[℃]	$M_{n,GPC} \times S / M_{mol}$
例1	2元系	DMC	IBPO	0.91	37.0	0.1	30	0.99
例2	3元系	DMC	IBPO	1.32	6.5	4.6	30	0.99
例3	3元系	DMC	AMVN	1.33	4.9	5.0	35	0.99
例4	3元系	DMC	PBPV	1.45	7.1	12.0	66	0.99
例5	2元系	Boc_2O	IPP	–	3.8	5.9	45	0.99
例6	2元系	MePiv	IBPO	1.41	2.9	9.1	30	0.99
例7	2元系	t-BuOH	IBPO	1.35	2.3	6.1	30	0.99
例8	2元系	DMF	IBPO	1.97	1.0	190.0	30	0.99
例9	2元系	TTBP	IPP	–	14.0	2.8	35	0.99
例10	2元系	TMP	IBPO	1.37	5.8	7.1	30	0.99
例11	2元系	TMS	IBPO	–	12.5	7.9	25	0.99
例12	2元系	DMC/MEK=85/15(mol%)	IBPO	–	24.7	58.7	30	0.84
例13	2元系	DMC/MEK=70/30(mol%)	IBPO	–	5.9	–	30	0.69
例14	2元系	CH_3CN/DMC=50/50(mol%)	IBPO	1.94	19.6	164.5	30	0.99
例15	2元系	ネオペンタン	IBPO	–	7.5	4.5	20	0.99
例16	2元系	ジ-tert-ブチルケトン	IBPO	1.18	27.3	1.2	30	0.99
例17	2元系	2-クロロ-2,4,4-トリメチル-3-ペンタノン	IBPO	1.24	41.6	2.3	30	0.99
例18	2元系	tert-ブチルメチルスルホキシド	IBPO	2.32	0.7	–	30	0.99
例19	2元系	tert-ブチルメチルスルホン	IBPO	2.63	0.6	–	30	0.99
例20	2元系	アセトン	IBPO	–	–	–	30	0.99
例21	2元系	TBME	IBPO	–	–	–	30	0.99
例22	2元系	$P(OMe_3)_3$	IBPO	–	–	–	30	0.99

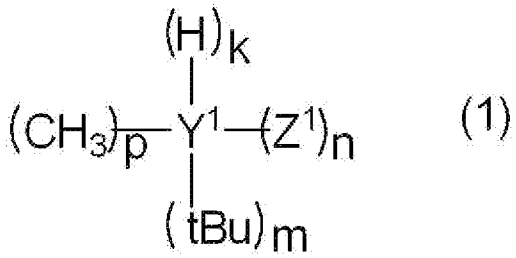
[0132] 表１に示すように、例１～例１９では、式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａを含む重合媒体中で、エチレン及びテトラフルオロエチレンを含むモノマーを用いて溶液重合を行ったため、重合速度が従来よりも速いことが分かった。

[0133] なお、２０２１年１月８日に出願された日本国特許出願２０２１－００２１０３号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

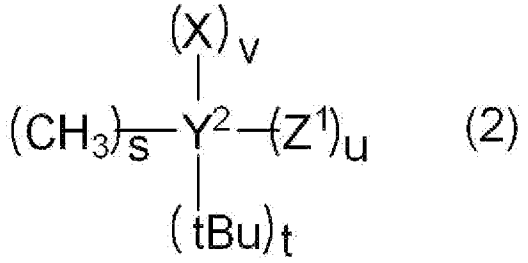
[請求項1] 下記式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａを含む重合媒体中で、エチレン及びテトラフルオロエチレンを含むモノマーを用いて溶液重合を行う、含フッ素共重合体の製造方法。

[化1]



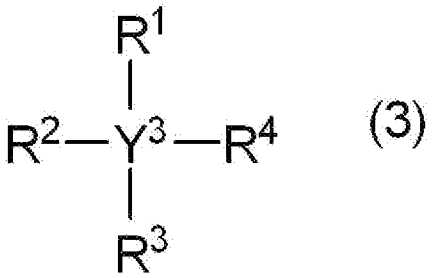
(1)

[化2]



(2)

[化3]



(3)

[化4]



(4)

式１中、Ｙ^{1}は窒素原子又は酸素原子を表し、

Ｙ^{1}が窒素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝３を満たす整数であり、

Y^1が酸素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝２を満たす整数であり、

ｐが１以上であるとき、ｎは１以上であり、

式２中、Y^2は炭素原子、ケイ素原子、リン原子、又は硫黄原子を表し、

Y^2が炭素原子又はケイ素原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝４を満たす整数であり、

Y^2がリン原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝３を満たす整数であり、

Y^2が硫黄原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝２を満たす整数であり、

ｓが１以上であるとき、ｕは１以上であり、

Ｘはそれぞれ独立に、塩素原子又は臭素原子を表し、

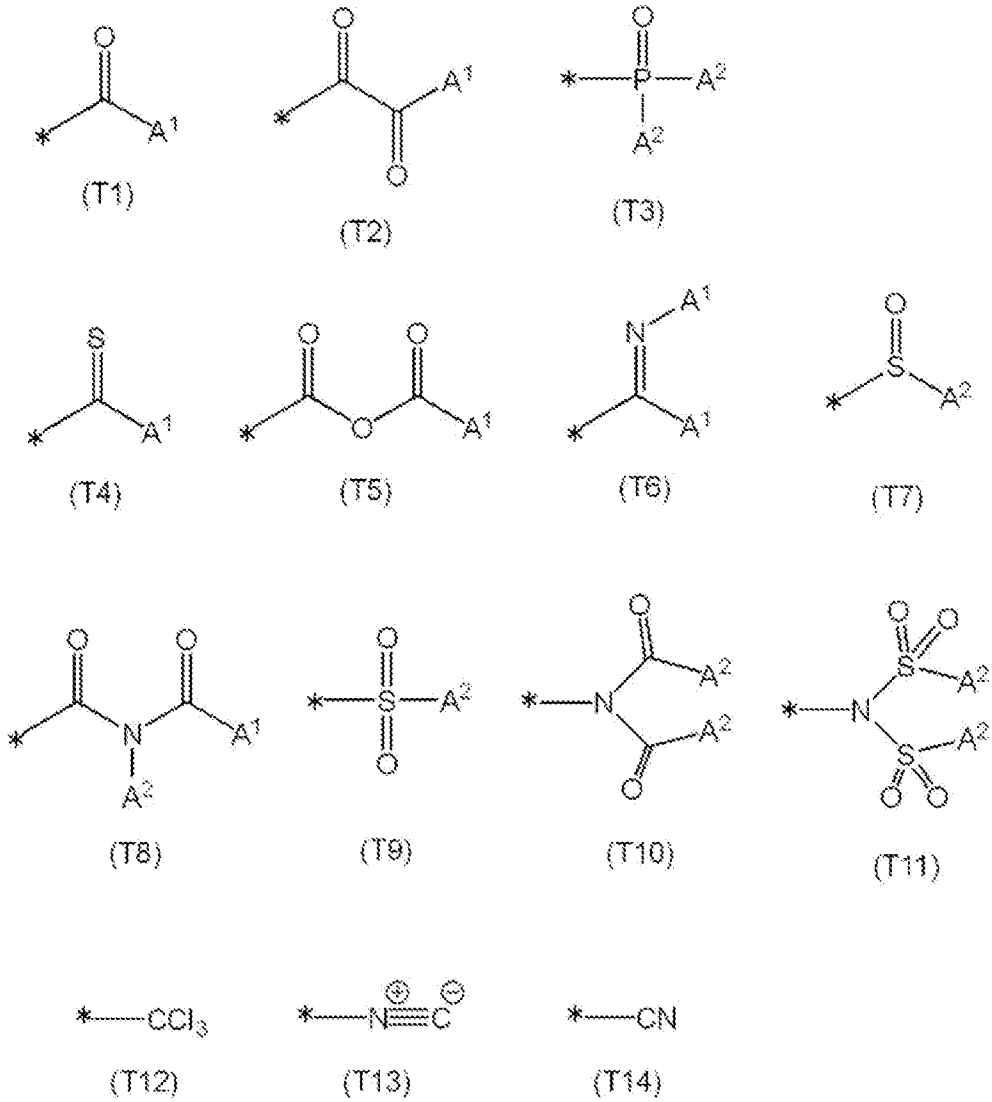
式１及び式２中、Z^1はそれぞれ独立に、下記式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基であり、

式３中、Y^3は炭素原子又はケイ素原子を表し、

R^1～R^4はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、又はｔｅｒｔ－ブトキシ基を表し、

式４中、Z^2は下記式Ｔ１４で表される基である。

[化5]



式Ｔ１～Ｔ１４中、Ａ^{1}はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ａ^{2}はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、＊は結合部位を表す。

[請求項2] 前記式２中、Ｙ^{2}は炭素原子、ケイ素原子、又は硫黄原子を表す、請求項１に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項3] 前記式２中、Ｙ^{2}は炭素原子又はケイ素原子を表す、請求項１に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項4] 前記式２中、Ｘは塩素原子を表す、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項5] 前記式Ｔ１～Ｔ１４中、A^1はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、又は－NR_2を表し、A^2はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、又は－NR_2を表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表す、請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記式１及び前記式２中、Z^1はそれぞれ独立に、前記式Ｔ１～Ｔ７のいずれか１つで表される基である、請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項7] 前記式１及び前記式２中、Z^1はそれぞれ独立に、前記式Ｔ１～Ｔ３のいずれか１つで表される基である、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

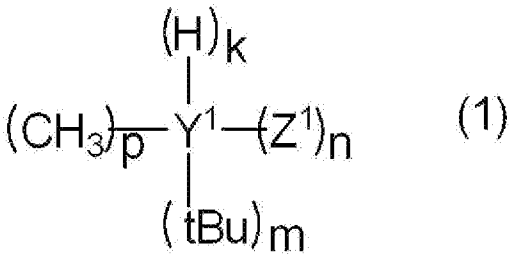
[請求項8] 前記式３中、Y^3は炭素原子を表す、請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項9] 重合中のいずれかの段階において、前記重合溶媒Ａの物質量（ｍｏｌ）をM_{sol}、前記重合溶媒Ａに対する前記エチレン及び前記テトラフルオロエチレンの合計溶解度（ｍｏｌ／ｍｏｌ）をＳ、前記重合媒体に溶解している前記エチレン及び前記テトラフルオロエチレンの合計物質量（ｍｏｌ）をM_{mon}としたとき、$0.5 \leqq M_{sol} \times S / M_{mon} \leqq 1.0$を満たす、請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

[請求項10] エチレン及びテトラフルオロエチレンに由来する構造単位を含み、

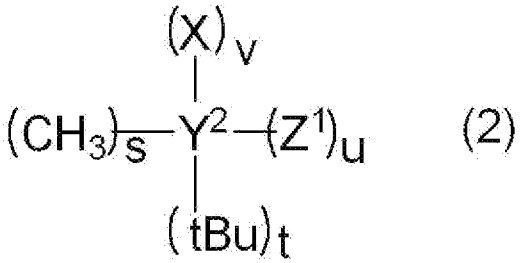
下記式１～式４で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の重合溶媒Ａに由来する末端基の物質量が、含フッ素共重合体の全質量に対して、０．１μｍｏｌ／ｇ～１００μｍｏｌ／ｇである、含フッ素共重合体。

[化6]



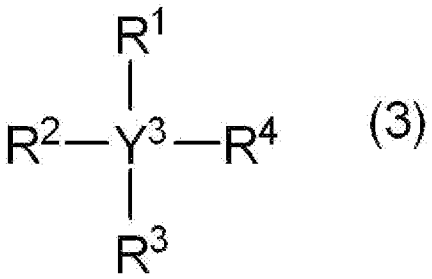
(1)

[化7]



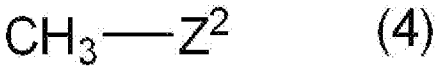
(2)

[化8]



(3)

[化9]



(4)

式１中、Ｙ[1]は窒素原子又は酸素原子を表し、

Ｙ[1]が窒素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝３を満たす整数であり、

Ｙ[1]が酸素原子であるとき、ｐ、ｍ、ｎ、及びｋはそれぞれ独立に、ｐ＋ｍは１以上、かつ、ｐ＋ｍ＋ｎ＋ｋ＝２を満たす整数であり、

ｐが１以上であるとき、ｎは１以上であり、

式２中、Ｙ[2]は炭素原子、ケイ素原子、リン原子、又は硫黄原子を表し、

Y^2が炭素原子又はケイ素原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝４を満たす整数であり、

Y^2がリン原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝３を満たす整数であり、

Y^2が硫黄原子であるとき、ｓ、ｔ、ｕ、及びｖはそれぞれ独立に、ｓ＋ｔは１以上、かつ、ｓ＋ｔ＋ｕ＋ｖ＝２を満たす整数であり、

ｓが１以上であるとき、ｕは１以上であり、

Ｘはそれぞれ独立に、塩素原子又は臭素原子を表し、

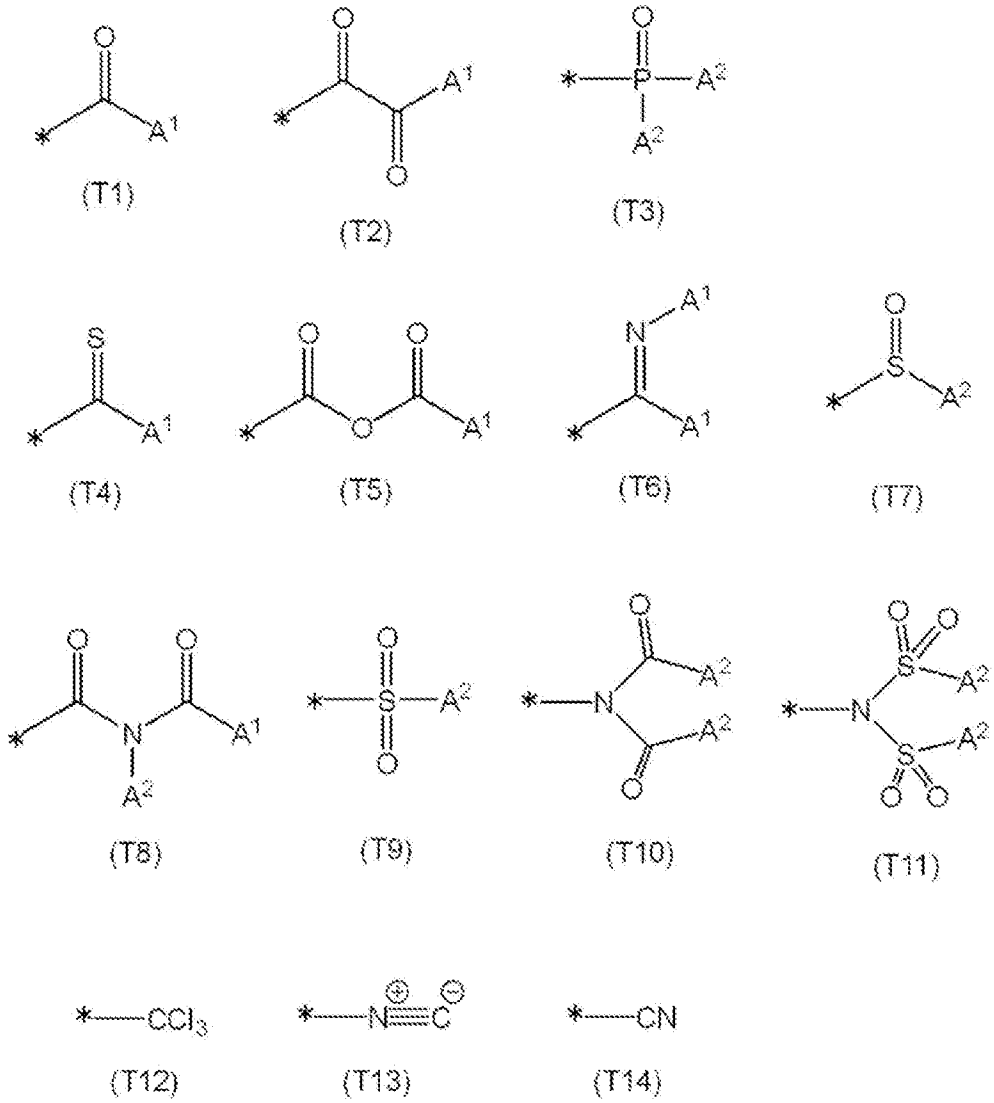
式１及び式２中、Z^1はそれぞれ独立に、下記式Ｔ１～Ｔ１４のいずれか１つで表される基であり、

式３中、Y^3は炭素原子又はケイ素原子を表し、

R^1～R^4はそれぞれ独立に、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、又はｔｅｒｔ－ブトキシ基を表し、

式４中、Z^2は下記式Ｔ１４で表される基である。

[化10]



式Ｔ１～Ｔ１４中、Ａ^{1}はそれぞれ独立に、水素原子、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ａ^{2}はそれぞれ独立に、塩素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、－ＯＲ、－ＮＲ$_{2}$、又は－ＳＲを表し、Ｒはそれぞれ独立に、メチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、＊は結合部位を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/048650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/02(2006.01)i; ***C08F 214/26***(2006.01)i; ***C08F 2/06***(2006.01)i
FI: C08F2/06; C08F210/02; C08F214/26

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)

C08C19/00-19/44, C08F2/00-2/60, 6/00-246/00, 301/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN), CASREACT (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 47-2853 B1 (JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE) 26 January 1972 (1972-01-26) claims, example 1	1-10
X	JP 8-67718 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 12 March 1996 (1996-03-12) claims, examples	1-10
X	WO 2020/226178 A1 (DAIKIN IND LTD) 12 November 2020 (2020-11-12) claims, paragraph [0076]	1-10
X	JP 6-298810 A (ASAHI GLASS CO LTD) 25 October 1994 (1994-10-25) claims, paragraphs [0017]-[0018]	1-8, 10
A		9
X	WO 2018/164147 A1 (AGC INC) 13 September 2018 (2018-09-13) claims, paragraphs [0054], [0067]-[0068], example 5	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	Date of mailing of the international search report
08 March 2022	**22 March 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/048650

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 47-2853 B1	26 January 1972	(Family: none)	
JP 8-67718 A	12 March 1996	(Family: none)	
WO 2020/226178 A1	12 November 2020	(Family: none)	
JP 6-298810 A	25 October 1994	(Family: none)	
WO 2018/164147 A1	13 September 2018	US 2019/0389983 A1 claims, paragraphs [0066]-[0067], [0084]-[0085], example 5 EP 3594250 A1 CN 110418806 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/048650

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 210/02(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08F 2/06(2006.01)i
FI: C08F2/06; C08F210/02; C08F214/26

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））

C08C19/00-19/44, C08F2/00-2/60, 6/00-246/00, 301/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (STN), CASREACT (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 47-2853 B1 (日本原子力研究所) 26.01.1972 (1972-01-26) 特許請求の範囲,実施例1	1-10
X	JP 8-67718 A (セントラル硝子株式会社) 12.03.1996 (1996-03-12) 特許請求の範囲,実施例	1-10
X	WO 2020/226178 A1 (ダイキン工業株式会社) 12.11.2020 (2020-11-12) 請求の範囲,[0076]	1-10
X	JP 6-298810 A (旭硝子株式会社) 25.10.1994 (1994-10-25) 特許請求の範囲,[0017]-[0018]	1-8,10
A		9
X	WO 2018/164147 A1 (ＡＧＣ株式会社) 13.09.2018 (2018-09-13) 請求の範囲,[0054],[0067]-[0068],実施例5	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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
08.03.2022	22.03.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
佐藤　玲奈 4J 1972
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/048650

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 47-2853 B1	26.01.1972	（ファミリーなし）	
JP 8-67718 A	12.03.1996	（ファミリーなし）	
WO 2020/226178 A1	12.11.2020	（ファミリーなし）	
JP 6-298810 A	25.10.1994	（ファミリーなし）	
WO 2018/164147 A1	13.09.2018	US 2019/0389983 A1 請求の範囲,[0066]-[0067], [0084]-[0085],実施例5 EP 3594250 A1 CN 110418806 A	