(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年3月20日(20.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/057732 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 216/14 (2006.01) *C08F 214/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/030619

(22) 国際出願日： 2024年8月28日(28.08.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-147444 2023年9月12日(12.09.2023) 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: 松本 光久 (**MATSUMOTO Mitsuhisa**); 〒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). 佐橋 祐亮 (**SAHASHI Yusuke**); 〒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). 早部 慎太朗 (**HAYABE Shintaro**); 〒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). 中村 駿介 (**NAKAMURA Shunsuke**); 〒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). 黒田 泰樹 (**KURODA Taiki**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人Ｔ．Ｓ．パートナーズ，外 (**T.S. PARTNERS** et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目１８番１３号 内神田中央ビル７階 Tokyo (JP).

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

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

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING POLYMER

(54) 発明の名称： 含フッ素ポリマーの製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a fluorine-containing polymer capable of producing a fluorine-containing polymer having excellent melt elongation and having low ion exchange capacity when converted into acid form. This method for producing a fluorine-containing polymer produces a fluorine-containing polymer by copolymerizing TFE with a monomer m1 represented by the formula CF_2=CF-O-R^{f1}-A (R^{f1} is a perfluoroalkylene group that may contain an oxygen atom between carbon atoms, and A is a group that can be converted into a sulfonic acid-type functional group) in the presence of an organic solvent in a reaction vessel. The ratio M1, which is the molar ratio of the content of the monomer m1 to the content of TFE in the reaction vessel during copolymerization, is maintained so as to be 0.45 to 3.0, and the composition change rate is -20 to 20%.

(57) 要約：酸型化したときのイオン交換容量が低く、溶融伸度に優れた含フッ素ポリマーを製造できる含フッ素ポリマーの製造方法の提供。 本発明の含フッ素ポリマーの製造方法は、反応器内において有機溶剤の存在下にてＴＦＥと式CF_2＝ＣＦ－Ｏ－R^{f1}－Ａ（R^{f1}は炭素原子間に酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキレン基、Ａはスルホン酸型官能基に変換できる基）で表されるモノマーｍ１とを共重合させて、含フッ素ポリマーを製造する方法であって、共重合中において反応器内におけるＴＦＥの含有量に対するモノマーｍ１の含有量のモル比である比Ｍ１が０．４５～３．０となるように維持されており、かつ、組成変化率が－２０～２０％である。

WO 2025/057732 A1

［続葉有］

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 ： 含フッ素ポリマーの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、含フッ素ポリマーの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　固体高分子形燃料電池や水電解装置が有するイオン交換膜（電解質膜）は、スルホン酸基等のイオン交換基を有する含フッ素ポリマーを膜状にして得られる。

このようなイオン交換基を有する含フッ素ポリマーの製造方法として、特許文献１の例１には、テトラフルオロエチレン及び$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$で表されるモノマーをラジカル重合開始剤の存在下で１００～２００℃の温度で共重合させた後、$-SO_2F$基を加水分解して、酸型化してスルホン酸基に変換する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１６／１０４３７９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　上記特許文献１の例１に記載の方法で得られたスルホン酸基含有含フッ素ポリマーは、イオン交換容量が高いものであるが、近年、その用途によっては、酸型化したときのイオン交換容量が低い含フッ素ポリマーが求められる場合がある。

本発明者らが、特許文献１の例１に記載の方法を参考にして、酸型化したときのイオン交換容量が低くなるような含フッ素ポリマーを製造したところ、得られた含フッ素ポリマーの溶融伸度に改善の余地があることを見出した。

[0005]　本発明は、上記課題に鑑みてなされ、酸型化したときのイオン交換容量が

低く、溶融伸度に優れた含フッ素ポリマーを製造できる含フッ素ポリマーの製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、有機溶剤の存在下でテトラフルオロエチレンと後述の式（ｍ１）で表されるモノマーを共重合する際に、反応器内におけるテトラフルオロエチレンの含有量に対する式（ｍ１）で表されるモノマーの含有量のモル比が特定範囲内となるように維持されており、かつ、後述の式（Ｃ１）で算出される組成変化率が特定範囲内にあれば、所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

[0007] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

［１］

反応器内において、有機溶剤の存在下にて、テトラフルオロエチレンと、下記式（ｍ１）で表されるモノマーｍ１とを共重合させて、含フッ素ポリマーを製造する方法であって、

上記共重合中において、上記反応器内における、上記テトラフルオロエチレンの含有量に対する、上記モノマーｍ１の含有量のモル比である比Ｍ１が０．４５～３．０となるように維持されており、かつ、下記式（Ｃ１）により算出される組成変化率が－２０～２０％であることを特徴とする、含フッ素ポリマーの製造方法。

式（ｍ１）　　$CF_2=CF-O-R^{f1}-A$

式（ｍ１）中、R^{f1}は、炭素原子間に酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキレン基であり、Ａは、スルホン酸型官能基に変換できる基である。

式（Ｃ１）　　組成変化率（％）＝１００×｛（共重合を停止する時点の比Ｍ１）－（共重合を開始する時点の比Ｍ１）｝／（共重合を開始する時点の比Ｍ１）

［２］

上記共重合がラジカル重合開始剤の存在下で行われ、

上記反応器内に仕込んだ上記有機溶剤の全添加量及び上記モノマーｍ１の全添加量の合計量に対する、上記反応器内に仕込んだ上記ラジカル重合開始剤の全添加量の比率Ｒ１が、１～１０００質量ｐｐｍである、［１］に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

［３］

上記共重合における温度が、１００℃以下である、［１］又は［２］に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

［４］

上記反応器内に、上記テトラフルオロエチレン及び上記モノマーｍ１を連続的又は逐次的に添加する、［１］～［３］のいずれかに記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

［５］

上記含フッ素ポリマーが、芳香族化合物の電解水素化に使用する電解水素化装置が有するイオン交換膜の製造に用いられる、［１］～［４］のいずれかに記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

［６］

上記比率Ｒ１が、１００質量ｐｐｍ以上、８００質量ｐｐｍ以下である、［２］～［５］のいずれかに記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

［７］

上記モノマーｍ１が、

$CF_2=CF-O-(CF_2)_w-SO_2F$、

$CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-(CF_2)_w-SO_2F$、又は

$CF_2=CF-[O-CF_2CF(CF_3)]_v-SO_2F$である、［１］～［６］のいずれかに記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

（式中のｗは１～８の整数であり、ｖは１～５の整数である。）

発明の効果

[0008] 本発明によれば、酸型化したときのイオン交換容量が低く、溶融伸度に優

れた含フッ素ポリマーを製造できる含フッ素ポリマーの製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下の用語の定義は、特に断りのない限り、本明細書及び特許請求の範囲にわたって適用される。

「スルホン酸型官能基」とは、スルホン酸基（－SO_3H）、又はスルホン酸塩基を意味する。ここで、スルホン酸塩基の形態としては、例えば、（－SO_3^-）Ma^+、（－SO_3^-）$_2Mb^{2+}$、及び、（－SO_3^-）$_3Mc^{3+}$が挙げられる（ただし、Ma^+はアルカリ金属イオン又は第４級アンモニウムカチオンであり、Mb^{2+}は２価の金属イオンであり、Mc^{3+}は３価の金属イオンである。）。なお、配位子が２つの場合、イオン交換基の数は２、配位子が３つの場合、イオン交換基の数は３と数える。

「スルホン酸型官能基に変換できる基」とは、加水分解処理、酸型化処理等の公知の処理によって、スルホン酸型官能基に変換できる基を意味する。

[0010] ポリマーにおける「単位」は、モノマーが重合することによって形成された、該モノマー１分子に由来する原子団を意味する。単位は、重合反応によって直接形成された原子団であってもよく、重合反応によって得られたポリマーを処理することによって該原子団の一部が別の構造に変換された原子団であってもよい。なお、以下において、場合により、個々の単量体に由来する単位をその単量体名に「単位」を付した名称で記す。

[0011] 「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。本明細書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、本明細書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。

[0012] 「Ａの全添加量」とは、ポリマーの重合に使用するために反応器内に添加したＡの全添加量を意味し、例えば、Ａを重合前及び重合中に反応器内に添

加する場合には、重合前に反応器内に添加したＡの添加量、及び、重合中に反応器内に添加したＡの添加量の合計量を意味する。なお、「Ａ」は重合に使用する成分であり、例えば、後述のＴＦＥ、モノマーｍ１、又は、ラジカル重合開始剤が挙げられる。

「共重合中」とは、共重合を開始する時点から、共重合を停止する時点までを意味する。

「共重合を開始する時点」としては、反応器内を所定温度以上にした後にモノマー及びラジカル重合開始剤を所定圧力下で反応器内に共存させた時点、及び、モノマーとラジカル重合開始剤を反応器内に共存させた後に反応器内を所定温度以上にした時点等が挙げられる。なお、所定温度の具体例としては、７５℃が挙げられる。所定圧力の具体例としては、モノマーであるテトラフルオロエチレンの分圧が０．１ＭＰａ以上である圧力が挙げられる。

「共重合を停止する時点」としては、反応器内を所定温度未満にした時点、モノマーであるテトラフルオロエチレンをパージ（放出）した時点、及び、反応器内に重合禁止剤を添加した時点等が挙げられる。なお、テトラフルオロエチレンのパージは、テトラフルオロエチレンの分圧を０．０１ＭＰａ以下にすることを意味する。

[0013] ［含フッ素ポリマーの製造方法］

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法は、反応器内において、有機溶剤の存在下にて、テトラフルオロエチレン（以下、「ＴＦＥ」ともいう。）と、後述の式（ｍ１）で表されるモノマー（以下、「モノマーｍ１」ともいう。）とを共重合させて、含フッ素ポリマーを製造する方法である。

また、上記共重合中において、上記反応器内における、上記ＴＦＥの含有量に対する、上記モノマーｍ１の含有量のモル比である比Ｍ１が０．４５～３．０となるように維持されており、かつ、後述の式（Ｃ１）により算出される組成変化率が－２０～２０％である。

本製造方法によって得られた含フッ素ポリマーを、本明細書において「ポリマーＦ」ともいう。また、ポリマーＦのスルホン酸型官能基に変換できる

基を、加水分解処理、酸型化処理等の公知の処理によって、スルホン酸型官能基にして得られたポリマーを、「ポリマーＨ」ともいう。

[0014] 本製造方法によれば、酸型化したときのイオン交換容量が低く、溶融伸度に優れた含フッ素ポリマーが得られる。この理由の詳細は未だ明らかになっていないが、以下の理由によるものと推測される。

含フッ素ポリマー中においてＴＦＥ単位が連続した構造が増えると、含フッ素ポリマー中に結晶が生じて、溶融伸度の低下の原因となる。このような溶融伸度の低い含フッ素ポリマーを用いて膜の形成を試みた場合、薄膜化することが困難になる等の問題がある。

この問題に対して、上記比Ｍ１を下限値以上になるように維持すること、及び、上記組成変化率を上記範囲内にすることで、得られる含フッ素ポリマー中においてＴＦＥ単位の連続した構造に起因する結晶の発生が抑制された結果、溶融伸度に優れた含フッ素ポリマーが得られたと考えられる。

また、上記比Ｍ１を上限値以下になるように維持することで、ＴＦＥ単位とｍ１単位との比率が調整されて、酸型化したときのイオン交換容量が低くなる含フッ素ポリマーが得られたと考えられる。

[0015] ＜モノマーｍ１＞

モノマーｍ１は、下式ｍ１で表されるモノマーである。

式（ｍ１）　　$CF_2=CF-O-R^{f1}-A$

式（ｍ１）中、R^{f1}は、炭素原子間に酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキレン基である。ペルフルオロアルキレン基中の炭素数は、１以上が好ましく、２以上がより好ましく、また、２０以下が好ましく、１０以下がより好ましい。

式（ｍ１）中、Ａは、スルホン酸型官能基に変換できる基である。スルホン酸型官能基に変換できる基は、加水分解によってスルホン酸型官能基に変換し得る官能基が好ましい。スルホン酸型官能基に変換できる基の具体例としては、$-SO_2F$、$-SO_2Cl$、$-SO_2Br$が挙げられる。

[0016] モノマーｍ１としては、式（ｍ１－１）で表される化合物が好ましい。

式（ｍ１－１）　　$CF_2=CF-(OCF_2CFY)_x-O-(CF_2)_y-SO_3F$

式（ｍ１－１）中、ｘは０～２の整数であり、ｙは１～４の整数であり、ＹはＦ又はCF_3である。

[0017] 式（ｍ１）で表される化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。式中のｗは１～８の整数であり、ｖは１～５の整数である。

$CF_2=CF-O-(CF_2)_w-SO_2F$

$CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-(CF_2)_w-SO_2F$

$CF_2=CF-[O-CF_2CF(CF_3)]_v-SO_2F$

[0018] ＜有機溶剤＞

有機溶剤は、本製造方法における共重合に用いられる重合溶媒である。

有機溶剤の具体例としては、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン（例えば、１－クロロ－２，３，３－トリフルオロ－１－プロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｙｄ））、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテルが挙げられ、中でもハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテルが好ましい。有機溶剤は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0019] ハイドロフルオロカーボンの炭素数は、４～１０が好ましく、４～８がより好ましい。

ハイドロフルオロカーボンにおけるモル基準での水素原子数／フッ素原子数の割合（以下、Ｈ／Ｆと記す。）は、０．０５～２０が好ましく、０．０６～１がより好ましい。Ｈ／Ｆ比が０．０５以上であると、ラジカル重合開始剤の溶解性が良好となる。Ｈ／Ｆ比が２０以下であると、重合反応の連鎖移動定数が適切となり、所望の分子量の含フッ素ポリマーが得られやすい。

[0020] ハイドロフルオロカーボンの分子構造は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

ハイドロフルオロカーボンの具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

$CF_3CF_2CH_2CH_3$

$CF_3CH_2CF_2CH_3$

$CHF_2CF_2CF_2CHF_2$

$CH_3CF_2CHFCF_3$

$CF_3CF_2CHFCF_3$

$CF_3CF_2CF_2CF_2H$

$(CF_3)_2CFCH_2CH_3$

$CH_3CHFCF_2CF_2CH_2CH_3$

$CH_3CF_2CF_2CF_2CHF_2$

$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$

$CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$

$CF_3CF_2CH_2CH_2CF_2CF_3$

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$

$(CF_3)_2CFCHFCHFCF_3$

$CH_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CHF_2$

[0021] ハイドロフルオロカーボンは、適切な沸点である点、及び、高分子量の含フッ素ポリマーが得られる点から、$C_{n+m}F_{2n+1}H_{2m+1}$（ただし、ｎは２～８の整数であり、ｍは０～３の整数である。）で表わされるハイドロフルオロカーボンが好ましく、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$（１，１，１，２，２，３，３，４，４，５，５，６，６－トリデカフルオロヘキサン、Ｈ／Ｆ比＝０．０７７）、$CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$（１，１，１，２，２，３，３，４，４－ノナフルオロヘキサン、Ｈ／Ｆ比＝０．５６）、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$（１，１，１，２，２，３，３，４，４，５，５，６，６－トリデカフルオロオクタン、Ｈ／Ｆ比＝０．３８）がより好ましい。

[0022] ハイドロフルオロエーテルは、式（Ｘ）で表される化合物（ハイドロフルオロアルキルエーテル。以下、ＨＦＥと記す。）が好ましい。

式（Ｘ）　　$R^{x1}-O-R^{x2}$（Ｘ）

[0023] R^{x1}及びR^{x2}は、ポリフルオロアルキル基であり、R^{x1}及びR^{x2}の少なくとも一方は水素原子を有し、R^{x1}及びR^{x2}の合計の炭素原子数は３～８である。

ポリフルオロアルキル基としては、直鎖状又は分岐状の、ハイドロフルオロアルキル基又はペルフルオロアルキル基が好ましい。R^{x1}及びR^{x2}のうち一方がペルフルオロアルキル基である場合、他方はハイドロフルオロアルキル基である。また、R^{x1}及びR^{x2}は、同一又は異なるポリフルオロアルキル基であってよい。

R^{x1}及びR^{x2}が有するフッ素原子の合計数は、水素原子の合計数よりも多いことが好ましい。R^{x1}及びR^{x2}が有するフッ素原子の合計数は、水素原子とフッ素原子の合計数に対して６０％以上が好ましく、６５％以上がより好ましい。

R^{x1}及びR^{x2}の炭素数の合計は、３～８が好ましく、４～６がより好ましい。

[0024] ＨＦＥとしては、$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$、$CHF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、及び$CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$がより好ましい。

[0025] ＜ラジカル重合開始剤＞

本製造方法における共重合は、ラジカル重合開始剤の存在下で行われることが好ましい。

ラジカル重合開始剤の具体例としては、ジアシルペルオキシド類（例えば、ジコハク酸ペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ペルフルオロ－ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ビス（ペンタフルオロプロピオニル）ペルオキシド）、アゾ化合物（例えば、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）塩酸類、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリアン

酸）、２，２’－アゾビス（イソ酪酸ジメチル）、アゾビスイソブチロニトリル）、ペルオキシエステル類（例えば、ｔ－ブチルペルオキシイソブチレート、ｔ－ブチルペルオキシピバレート）、ペルオキシジカーボネート類（例えば、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス（２－エチルヘキシル）ペルオキシジカーボネート）、ハイドロペルオキシド類（例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、ｔ－ブチルハイドロペルオキシド）、ジアルキルペルオキシド（例えば、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、ペルフルオロ－ジ－ｔ－ブチルペルオキシド）が挙げられる。

ラジカル重合開始剤は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0026] ＜他の成分＞

本製造方法では、重合禁止剤、連鎖移動剤（例えば、メタノール、クロロホルム、シクロヘキサン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン）等の成分を用いてもよい。

連鎖移動剤を用いると、ポリマーＦの溶融伸度をより向上できる。これは連鎖移動反応によりＴＦＥ単位の連続した構造に起因する結晶の発生が抑制できるためと推測される。

[0027] ＜共重合＞

本製造方法における共重合は、上記有機溶剤を用いて行われる溶液重合法によって行われる。

[0028] モノマーｍ１とＴＦＥとの共重合温度は、副反応を制御できる点から、１００℃以下が好ましく、９５℃以下がより好ましく、９０℃以下が更に好ましく、８０℃以下が特に好ましく、また、モノマーの反応速度がより向上するの点から、２０℃以上が好ましく、４０℃以上がより好ましく、６０℃以上が更に好ましい。

[0029] 本製造方法においては、反応器内に予めモノマーｍ１を仕込み、その後、共重合を開始することが好ましい。

ＴＦＥは、共重合を開始する前にモノマーｍ１とともに反応器内に添加してもよいし、モノマーｍ１が仕込まれている反応器内に添加してもよい。

ラジカル重合開始剤を使用する場合、ラジカル重合開始剤は、共重合を開始する前にモノマーｍ１とともに反応器内に添加してもよいし、モノマーｍ１が仕込まれている反応器内に添加してもよい。

ＴＦＥ、モノマーｍ１及び開始剤はそれぞれ、反応器内に連続添加してもよく、逐次添加してもよく、一括添加してもよい。中でも、ＴＦＥ及びモノマーｍ１は、連続添加又は逐次添加することが好ましい。また、開始剤は、一括添加することが好ましい。

ここで、本発明において、「逐次添加」とは、重合に使用する添加対象物（例えば、モノマー、ラジカル重合開始剤）を分割して間欠的に添加する方法であって、添加対象物を添加する期間と、添加対象物を添加しない期間と、を交互に繰り返し、添加対象物を添加する期間が２回以上ある添加方法を意味する。

また、本発明において、「連続添加」とは、重合に使用する添加対象物（例えば、モノマー、ラジカル重合開始剤）を所定期間内に間断なく添加する方法であって、所定期間外に添加対象物を添加しない添加方法を意味する。

また、本発明において、「一括添加」とは、重合に使用する添加対象物（例えば、モノマー、ラジカル重合開始剤）の全量を一度に添加する方法を意味する。

[0030] 本製造方法における共重合中において、反応器内における、ＴＦＥの含有量に対するモノマーｍ１の含有量のモル比である比Ｍ１（モノマーｍ１の含有量／ＴＦＥの含有量）は、０．４５～３．０となるように維持されている。

本明細書において、「共重合中において、反応器内における、ＴＦＥの含有量に対するモノマーｍ１の含有量のモル比」を、「比Ｍ１」ともいう。

比Ｍ１は、ポリマーＦの溶融伸度がより向上する点から、共重合中において、０．５０以上になるように維持されているのが好ましく、０．６５以上になるように維持されているのがより好ましく、０．８０以上になるように維持されているのが更に好ましい。

比Ｍ１は、ポリマーＨのイオン交換容量を低くできる点から、共重合中において、２．７５以下になるように維持されているのが好ましく、２．５０以下になるように維持されているのがより好ましく、２．２０以下になるように維持されているのが更に好ましい。

比Ｍ１が共重合中に上記値を維持できるように調整する方法としては、共重合中におけるＴＦＥ及びモノマーｍ１の少なくとも一方の添加量を逐次添加又は連続添加によって調整する方法が挙げられる。

ここで、比Ｍ１が上記値を維持できているかどうかの判断は、共重合を開始する時点から１０分後毎に比Ｍ１を測定することによって行う。測定した全ての比Ｍ１が上記値を満たしていれば、比Ｍ１が上記値を維持できていると判断する。ただし、共重合時間が１０分に満たない場合には、共重合を停止する時点における比Ｍ１を測定して、この値が上記値を満たしているかどうかを判断する。

[0031] 本製造方法において、下記式（Ｃ１）により算出される組成変化率が－２０～２０％である。

式（Ｃ１）　組成変化率（％）＝１００×｛（共重合を停止する時点の比Ｍ１）－（共重合を開始する時点の比Ｍ１）｝／（共重合を開始する時点の比Ｍ１）

組成変化率は、ＴＦＥ単位の連続した構造に起因する結晶の発生を抑制できること、又は、ポリマーＦの溶融伸度がより向上する点から、－１０％以上が好ましく、－３％以上がより好ましく、また、１０％以下が好ましく、３％以下がより好ましい。

組成変化率が上記範囲を満たすように調整する方法としては、共重合中におけるＴＦＥ及びモノマーｍ１の少なくとも一方の添加量を逐次添加又は連続添加によって調整する方法が挙げられる。

[0032] 共重合がラジカル重合開始剤の存在下で行われる場合、反応器内に仕込んだ有機溶剤の全添加量及びモノマーｍ１の全添加量の合計量に対する、反応器内に仕込んだラジカル重合開始剤の全添加量の比率（ラジカル重合開始剤

の全添加量／（有機溶剤の全添加量＋モノマーｍ１の全添加量）。以下、「比率Ｒ１」ともいう。）は、１質量ｐｐｍ以上が好ましく、高分子量化に伴う成形加工性の低下を抑制できる点から、５０質量ｐｐｍ以上がより好ましく、１００質量ｐｐｍ以上が更に好ましく、２００質量ｐｐｍ以上が特に好ましい。

比率Ｒ１は、ラジカル重合開始剤末端基が導入されることによるポリマーの熱劣化をより抑制できる点から、１０００質量ｐｐｍ以下が好ましく、８００質量ｐｐｍ以下がより好ましく、７００質量ｐｐｍ以下が更に好ましく、６００質量ｐｐｍ以下が特に好ましい。

[0033] ポリマーＦの溶融伸度は、薄膜が形成できる点から、５ｍ／分以上が好ましく、１５ｍ／分以上がより好ましく、２５ｍ／分以上が更に好ましく、また、ポリマーの自重で伸びて、ポリマーが配向してしまうことを抑制する点から、３００ｍ／分以下が好ましく、２５０ｍ／分以下がより好ましく、２００ｍ／分以下が更に好ましい。

ポリマーＦ２の溶融伸度は、後述の実施例欄に記載の方法によって求められる。

[0034] ＜物性＞

ポリマーＦのＴＱ値は、１８０℃以上が好ましく、１９０℃以上がより好ましく、２００℃以上が更に好ましく、また、３００℃以下が好ましく、２８０℃以下がより好ましく、２６０℃以下が更に好ましい。

ＴＱ値は、ポリマーの分子量に関係する値であって、容量流速：１００ｍｍ^3／秒を示す温度で示したものである。

ポリマーＦのＴＱ値は、後述の実施例欄に記載の方法によって求められる。

[0035] 上述したように、ポリマーＦのスルホン酸型官能基に変換できる基を、加水分解処理、酸型化処理等の公知の処理によって、スルホン酸型官能基に変換すると、ポリマーＨが得られる。

ポリマーＨのイオン交換容量は、後述の電解水素化装置が有するイオン交

換膜の製造に好適である点から、１．０ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以下が好ましく、０．９ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以下がより好ましく、０．８ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以下が更に好ましい。

ポリマーＨのイオン交換容量は、後述の電解水素化装置の性能がより優れる点から、０．４ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以上が好ましく、０．５ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以上がより好ましく、０．６ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以上が更に好ましい。

ポリマーＨのイオン交換容量は、後述の実施例欄に記載の方法によって求められる。

[0036] ＜用途＞

本製造方法によって得られたポリマーＦの用途は特に限定されないが、芳香族化合物（例えば、ベンゼン、トルエン、ナフタレン）の電解水素化に使用する電解水素化装置が有するイオン交換膜の製造に用いられることが好ましい。

芳香族化合物の電解水素化に使用する電解水素化装置の詳細については、国際公開第２０２１／１５７６３９号に記載の通りである。

実施例

[0037] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例１～例８は実施例であり、例９～例１０は比較例である。

実施例に係るフルオロスルホニル基含有含フッ素ポリマーを「ポリマーＦ」、比較例に係るフルオロスルホニル基含有含フッ素ポリマーを「ポリマーＦ’」と記す。また、ポリマーＦのフルオロスルホニル基をスルホン酸基に変換して得られたポリマーを「ポリマーＨ」と記し、ポリマーＦ’のフルオロスルホニル基をスルホン酸基に変換して得られたポリマーを「ポリマーＨ’」と記す。

なお、本発明はこれらの例に限定されない。また、後述する表中における各成分の配合量は、特に断りのない限り質量基準を示す。

[0038] ［イオン交換容量］

各例で得られたポリマーＦ又はポリマーＦ’を用いて、ＴＱ値より１０℃高い温度又は２６０℃のうち、どちらか低い方の温度、及び、４ＭＰａ（ゲージ圧）で加圧プレス成形し、ポリマーＦ又はポリマーＦ’の膜を得た。アルカリ水溶液（水溶液Ａ：水酸化カリウム／水＝２０／８０（質量比））中に、８０℃にてポリマーＦ又はポリマーＦ’の膜を１６時間浸漬させ、ポリマーＦ又はポリマーＦ’の－SO_2Fを加水分解し、－SO_3Kに変換した。更にポリマーの膜を、３ｍｏｌ／Ｌの塩酸水溶液に５０℃で３０分間浸漬した後、８０℃の超純水に３０分間浸漬した。塩酸水溶液への浸漬と超純水への浸漬のサイクルを合計５回実施し、ポリマーの－SO_3Kを－SO_3Hに変換した。ポリマーの膜を浸漬している水のｐＨが７となるまで超純水による洗浄を繰り返した。ポリマーの膜をろ紙に挟んで風乾し、各例におけるポリマーＨ及びポリマーＨ’の膜を得た。

ポリマーＨ及びポリマーＨ’の膜を１２０℃で１２時間真空乾燥した後、０．８５ｍｏｌ／ｇの水酸化ナトリウム溶液（溶媒：水／メタノール＝１０／９０（質量比））に浸漬して、イオン交換基を中和した。イオン交換基を中和した後の水酸化ナトリウム溶液を０．１モル／Ｌの塩酸で逆滴定してポリマーＨ及びポリマーＨ’のイオン交換容量を求めた。

[0039] ［ＴＱ値］

内径１ｍｍ、長さ１ｍｍのノズルを備えたフローテスタ（島津製作所社製細管式レオメータ フローテスタ、ＣＦＴ－５００Ｄ）を用い、断面積１ｃｍ^{2}のシリンダに充填したポリマーＦ又はポリマーＦ’を２６０℃で３０ｋｇ荷重下、２．９４ＭＰａの圧力でノズルより押出した。その際、ポリマーの押出される速度が安定した時の、押出されるポリマーの容量流速（ｍｍ^3／秒）を２６０℃におけるＱ値とした。次に、温度を変化させて測定した容量流速Ｑ値が１００ｍｍ^3／秒となる温度をＴＱ値とした。

[0040] ［溶融伸度］

直径１ｍｍ、長さ１０ｍｍのキャピラリーを備えたキャピラリーレオメーター（東洋精機社製、キャピログラフ（登録商標）　型式Ｆ－１）を用い、

直径９．５５ｍｍのシリンダに充填した各例で得られたフルオロスルホニル基を有する含フッ素ポリマーを、２７０℃、２５ｋＮ荷重下でノズルより押し出した。

押し出された含フッ素ポリマー（ストランド形状）を、滑車を使用して、加速度５ｍ／ｓ^{2}の条件で引き取り、含フッ素ポリマーのストランドが切れたときの速度（ｍ／分）を測定し、この速度を溶融伸度とした。

◎：２５ｍ／分以上

○：１５ｍ／分以上、２５ｍ／分未満

△：５ｍ／分以上、１５ｍ／分未満

×：５ｍ／分未満

[0041] ［例１］

撹拌機を有する２．７Ｌのステンレス鋼反応器（オートクレーブ）を真空に脱気した後、重合溶媒として$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$（１，１，１，２，２，３，３，４，４，５，５，６，６－トリデカフルオロヘキサン（以下、「Ｃ６Ｈ」ともいう。）の１６５２ｇ、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$（以下、「ＰＳＶＥ」ともいう。）の１６３ｇを仕込み、反応器の内温が７５℃になるまで昇温した。

[0042] 次いで、テトラフルオロエチレン（以下、「ＴＦＥ」ともいう。）を７３ｇ、開始剤として２，２’－アゾビス（イソ酪酸ジメチル）（以下、「Ｖ－６０１」ともいう。）を１０質量％の濃度で重合溶媒に溶解した溶液を４ｇ仕込み、重合を開始した。仕込量から換算される共重合を開始する時点における比Ｍ１は、２．００である。重合反応中は、共重合を開始する時点と同じ圧力に保持されるようにＴＦＥを連続的に添加し、添加したＴＦＥの質量に応じて比Ｍ１が０．４５～３．０の範囲を維持できるようにＰＳＶＥも連続的に添加した。さらに、比Ｍ１が共重合中に上記値を維持できているかどうかの確認として、共重合を開始する時点から１０分後毎にサンプリングを行い、反応器内の未反応ＴＦＥ量と未反応ＰＳＶＥ量の確認を行った。

反応開始からのＴＦＥの導入量（共重合を開始する時点における仕込み量

を除く。後述の表１中、「ＴＦＥ後添加量」と記す。）が１３４ｇとなった時点で、反応器を１０℃まで冷却した後、未反応のＴＦＥを系外に放出して重合を終了させた。

なお、反応開始からのＰＳＶＥの導入量（共重合を開始する時点における仕込み量を除く。後述の表１中、「ＰＳＶＥ後添加量」と記す。）は、５５ｇであった。

比Ｍ１の定義は上述した通りである。

[0043] 反応器の中のスラリー状内容物を全て取り出しその質量を測定し、総仕込量との差分から系外に放出した共重合を停止する時点における未反応ＴＦＥの質量を算出した。続けて、スラリー状内容物中にメタノールを入れて撹拌し、ポリマーを凝集・沈降させた。吸引濾過により凝集粗液からポリマーを回収し、８０℃で１０時間乾燥して、白色粉体であるＴＦＥ／ＰＳＶＥ共重合体である含フッ素ポリマーＦ１の１８０ｇを得た。

更に、凝集粗液をガスクロマトグラフィ（ＧＣ）で定量分析したところ、ＰＳＶＥが８．１質量％含まれていることから共重合を停止する時点における未反応ＰＳＶＥの質量を算出した。同様に、共重合を開始する時点から１０分後毎の反応環境における比Ｍ１を算出すべく、１０分毎にサンプリングした液のＧＣを測定し、液相における未反応ＴＦＥ、未反応ＰＳＶＥの質量を算出し、また、気相部に存在する未反応ＴＦＥ、未反応ＰＳＶＥの質量は、ＰＳＶＥの蒸気圧、反応器の空間体積と温度、圧力を考慮した気体の状態方程式より算出し、液相部と気相部の質量の和から比Ｍ１を算出した。その結果、１０分毎に測定した比Ｍ１が全て２．００～２．０１の範囲内にあることが確認されたことから、例１の製造方法では、共重合中において比Ｍ１が０．４５～３．０の範囲を維持できているといえる。

また、共重合を停止する時点における比Ｍ１は２．０１であることから、以下の式（Ｃ１）によって算出される組成変化率は、０．５％であった。

組成変化率（％）＝１００×｛（共重合を停止する時点の比Ｍ１）－（共重合を開始する時点の比Ｍ１）｝／（共重合を開始する時点の比Ｍ１）

[0044] 含フッ素ポリマーＦ１のＴＱ値は２４７℃であり、含フッ素ポリマーＦ１に対応する含フッ素ポリマーＨ１のイオン交換容量（以下、「ＩＥＣ」ともいう。）は、０．６４ミリ当量／ｇ乾燥樹脂であった。なお、表１中の「ｍｅｑ／ｇ」は、イオン交換容量の単位である「ミリ当量／ｇ乾燥樹脂」を意味する。

また、含フッ素ポリマーＦ１の溶融伸度の評価結果を表１に示す。

[0045] ［例２～例３］

重合溶媒であるＣ６ＨをＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｈ（アサヒクリン　ＡＥ－３０００、ＡＧＣ株式会社製。以下、「ＡＥ３０００」と記す。）に変更し、例１における各条件を表１のように変更した以外は、例１と同様にして、例２～例３における含フッ素ポリマーＦ２～Ｆ３を得た。

含フッ素ポリマーＦ２～Ｆ３のＴＱ値及び溶融伸度、並びに、含フッ素ポリマーＦ２～Ｆ３に対応する含フッ素ポリマーＨ２～Ｈ３のＩＥＣを表１に示す。

[0046] ［例４］

例１における各条件を表１のように変更した以外は、例１と同様にして、例４における含フッ素ポリマーＦ４を得た。

含フッ素ポリマーＦ４のＴＱ値及び溶融伸度、並びに、含フッ素ポリマーＦ４に対応する含フッ素ポリマーＨ４のＩＥＣを表１に示す。

[0047] ［例５～例７］

重合溶媒であるＣ６ＨをＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｈ（アサヒクリン　ＡＥ－３０００、ＡＧＣ株式会社製。以下、「ＡＥ３０００」と記す。）に変更し、例１における各条件を表１のように変更した以外は、例１と同様にして、例５～例７における含フッ素ポリマーＦ５～Ｆ７を得た。

含フッ素ポリマーＦ５～Ｆ７のＴＱ値及び溶融伸度、並びに、含フッ素ポリマーＦ５～Ｆ７に対応する含フッ素ポリマーＨ５～Ｈ７のＩＥＣを表１に示す。

[0048] ［例８］

例１における各条件を表１のように変更した以外は、例１と同様にして、例８における含フッ素ポリマーＦ８を得た。

含フッ素ポリマーＦ８のＴＱ値及び溶融伸度、並びに、含フッ素ポリマーＦ８に対応する含フッ素ポリマーＨ８のＩＥＣを表１に示す。

[0049] ［例９］

撹拌機を有する２．７Ｌのステンレス鋼反応器（オートクレーブ）を真空に脱気した後、重合溶媒としてＣ６Ｈを１６３６ｇ、ＰＳＶＥを１８４ｇ仕込み、反応器の内温が７５℃になるまで昇温した。

次いで、ＴＦＥを７４ｇ、開始剤としてＶ－６０１を１０質量％の濃度で重合溶媒に溶解した溶液を１７ｇ仕込み、重合を開始した。仕込量から換算される共重合を開始する時点における比Ｍ１は１．７８である。重合反応中は、共重合を開始する時点と同じ圧力に保持されるようにＴＦＥを連続的に添加した。反応開始からのＴＦＥの導入量（すなわち、ＴＦＥ後添加量）が１３４ｇとなった時点で、反応器を１０℃まで冷却した後、未反応のＴＦＥを系外に放出して重合を終了させた。

[0050] 反応器の中のスラリー状内容物を全て取り出しその質量を測定し、総仕込量との差分から系外に放出した共重合を停止する時点における未反応ＴＦＥの重量を算出した。続けて、スラリー状内容物中にメタノールを入れて撹拌し、ポリマーを凝集・沈降させた。吸引濾過により凝集粗液からポリマーを回収し、８０℃で１０時間乾燥して、白色粉体であるＴＦＥ／ＰＳＶＥ共重合体である含フッ素ポリマーＦ’１の１７７ｇを得た。

更に、凝集ろ液をガスクロマトグラフィ（ＧＣ）で定量分析したところ、ＰＳＶＥが６．７質量％含まれていることから共重合を停止する時点における未反応ＰＳＶＥの重量を算出した。また、例１と同様の方法で、共重合を開始する時点から１０分後毎の反応環境における比Ｍ１を測定したところ、全ての比Ｍ１が１．７８～２．４９の範囲内にあることが確認された。

また、共重合を停止する時点における比Ｍ１は２．４９であることから、上記組成変化率が－２０～２０％の範囲を満たさないことを確認した。

[0051] 含フッ素ポリマーＦ’１のＴＱ値は２３２℃であり、含フッ素ポリマーＦ’１に対応する含フッ素ポリマーＨ’１のＩＥＣは、０．６３ミリ当量／ｇ乾燥樹脂であった。

また、含フッ素ポリマーＦ’１の溶融伸度の評価結果を表１に示す。

[0052] ［例１０］

例９における各条件を表１のように変更した以外は、例９と同様にして、例１０における含フッ素ポリマーＦ’２を得た。

含フッ素ポリマーＦ’２のＴＱ値及び溶融伸度、並びに、含フッ素ポリマーＦ’２に対応する含フッ素ポリマーＨ’２のＩＥＣを表１に示す。

[0053]

[表1]

表1

	重合溶媒	共重合を開始する時点における各成分の仕込み量				各成分の後添加量		総仕込量	共重合を停止する時点で得られたスラリー状内容物の分析			比MI (TFE/PSVE)			比率R1	物性		
	種類	重合溶媒 [g]	TFE [g]	PSVE [g]	開始剤溶液 [g]	TFE後添加量 [g]	PSVE後添加量 [g]	[g]	スラリー状内容物の量 [g]	スラリー中におけるPSVE割合 [質量%]	ポリマー量 [g]	10分毎に測定した比M1の範囲 [mol]/[mol]	共重合を開始する時点の比M1 [mol]/[mol]	共重合を停止する時点の比M1 [mol]/[mol]	組成変化率 [%]	[質量ppm]	IEC [meq/g]	TQ [℃]	溶融伸度
例1	C6H	1,652	73	163	4	134	55	2,082	2,008	8.1	180	2.00～2.01	2.00	2.01	0.5	226	0.64	247	◎
例2	AE3000	1,472	50	163	4	134	55	1,879	1,828	9.0	178	1.38～1.37	1.38	1.37	-0.7	251	0.64	240	◎
例3	AE3000	993	197	716	10	130	65	2,111	1,914	37.3	188	1.23～1.23	1.23	1.23	0.0	574	0.75	243	◎
例4	C6H	1,636	74	184	17	134	50	2,095	2,021	8.8	181	1.78～1.85	1.78	1.85	3.9	908	0.67	210	○
例5	AE3000	1,347	141	527	4	145	54	2,218	2,076	24.2	212	1.20～1.25	1.20	1.25	4.2	203	0.79	241	◎
例6	AE3000	1,347	120	527	4	145	54	2,197	2,076	23.4	227	1.02～1.10	1.02	1.10	7.8	203	0.88	210	◎
例7	AE3000	1,100	166	816	4	121	45	2,253	2,086	36.5	209	0.91～0.97	0.91	0.97	6.6	198	1.01	200	◎
例8	C6H	1,652	73	163	4	134	80	2,107	2,034	8.8	188	1.83～2.00	2.00	1.83	-8.5	226	0.74	233	◎
例9	C6H	1,636	74	184	17	134	0	2,045	1,971	6.7	177	1.78～2.49	1.78	2.49	39.9	908	0.63	232	×
例10	C6H	1,645	74	184	8	67	0	1,978	1,904	8.0	94	1.78～2.16	1.78	2.16	21.3	452	0.72	240	×

[0054] 表１に示す通り、共重合中において反応器内の比Ｍ１の値が０．４５～３．０となるように維持されており、かつ、組成変化率が－２０～２０％の範囲内にあれば、酸型化したときのイオン交換容量が低く、溶融伸度に優れた含フッ素ポリマーを製造できることが確認された（例１～例８）。

[0055] なお、２０２３年９月１２日に出願された日本特許出願２０２３－１４７４４４号の明細書、特許請求の範囲、および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 反応器内において、有機溶剤の存在下にて、テトラフルオロエチレンと、下記式（ｍ１）で表されるモノマーｍ１とを共重合させて、含フッ素ポリマーを製造する方法であって、

前記共重合中において、前記反応器内における、前記テトラフルオロエチレンの含有量に対する、前記モノマーｍ１の含有量のモル比である比Ｍ１が０．４５～３．０となるように維持されており、かつ、下記式（Ｃ１）により算出される組成変化率が－２０～２０％であることを特徴とする、含フッ素ポリマーの製造方法。

式（ｍ１） $CF_2=CF-O-R^{f1}-A$

式（ｍ１）中、R^{f1}は、炭素原子間に酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキレン基であり、Ａは、スルホン酸型官能基に変換できる基である。

式（Ｃ１） 組成変化率（％）＝１００×｛（共重合を停止する時点の比Ｍ１）－（共重合を開始する時点の比Ｍ１）｝／（共重合を開始する時点の比Ｍ１）

[請求項2] 前記共重合がラジカル重合開始剤の存在下で行われ、

前記反応器内に仕込んだ前記有機溶剤の全添加量及び前記モノマーｍ１の全添加量の合計量に対する、前記反応器内に仕込んだ前記ラジカル重合開始剤の全添加量の比率Ｒ１が、１～１０００質量ｐｐｍである、請求項１に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[請求項3] 前記共重合における温度が、１００℃以下である、請求項１又は２に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[請求項4] 前記反応器内に、前記テトラフルオロエチレン及び前記モノマーｍ１を連続的又は逐次的に添加する、請求項１又は２に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[請求項5] 前記含フッ素ポリマーが、芳香族化合物の電解水素化に使用する電解水素化装置が有するイオン交換膜の製造に用いられる、請求項１又

は２に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[請求項6] 前記比率Ｒ１が、１００質量ｐｐｍ以上、８００質量ｐｐｍ以下である、請求項２に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[請求項7] 前記モノマーｍ１が、

$CF_2=CF-O-(CF_2)_w-SO_2F$、

$CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-(CF_2)_w-SO_2F$、又は

$CF_2=CF-[O-CF_2CF(CF_3)]_v-SO_2F$である、請求項１又は２に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

（式中のｗは１～８の整数であり、ｖは１～５の整数である。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/030619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 216/14(2006.01)i; ***C08F 214/26***(2006.01)i
FI: C08F216/14; 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)

C08F216/14; C08F214/26

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/028522 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 31 March 2005 (2005-03-31) paragraph [0026], example 3	1-4, 6-7
Y		5
X	JP 2008-177167 A (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 31 July 2008 (2008-07-31) paragraph [0029], examples 1-2	1-4, 6-7
Y		5
X	JP 2020-512447 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.) 23 April 2020 (2020-04-23) example 1	1-4, 6-7
Y		5
X	JP 2016-515662 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.) 30 May 2016 (2016-05-30) example 1	1-4, 6-7
Y		5

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 September 2024	**01 October 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/030619

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2023-041181 A (AGC ENGINEERING CO., LTD.) 24 March 2023 (2023-03-24) paragraphs [0002]-[0003], [0051], examples 1-7	5
Y	JP 2018-031046 A (NAT UNIV YOKOHAMA) 01 March 2018 (2018-03-01) paragraphs [0006], [0098], example 1	5
Y	WO 2012/091128 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 05 July 2012 (2012-07-05) paragraph [0026], examples	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/030619

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2005/028522 A1	31 March 2005	US 2007/0129500 A1 paragraph [0054], example 3 EP 1666508 A1 CN 1849345 A	
JP 2008-177167 A	31 July 2008	US 2008/0275147 A1 paragraph [0030], examples 1-2	
JP 2020-512447 A	23 April 2020	US 2020/0017620 A1 example 1 WO 2018/167189 A1 EP 3375798 A1 KR 10-2019-0126389 A CN 110573541 A	
JP 2016-515662 A	30 May 2016	US 2016/0090429 A1 example 1 WO 2014/173782 A1 EP 2989131 A1	
JP 2023-041181 A	24 March 2023	(Family: none)	
JP 2018-031046 A	01 March 2018	(Family: none)	
WO 2012/091128 A1	05 July 2012	US 2013/0313127 A1 paragraph [0041], examples EP 2660356 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/030619

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 216/14(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i
FI: C08F216/14; 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））

C08F216/14; C08F214/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2005/028522 A1（ダイキン工業株式会社）31.03.2005（2005-03-31） 段落[0026],実施例3	1-4,6-7
Y		5
X	JP 2008-177167 A（旭硝子株式会社）31.07.2008（2008-07-31） 段落[0029],例1-2	1-4,6-7
Y		5
X	JP 2020-512447 A（ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ イタリー エス．ピー．エー．）23.04.2020（2020-04-23） 実施例1	1-4,6-7
Y		5
X	JP 2016-515662 A（ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ イタリー エス．ピー．エー．）30.05.2016（2016-05-30） 実施例1	1-4,6-7
Y		5

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20.09.2024	01.10.2024

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

小森　勇 4J 4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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
Y	JP 2023-041181 A（ＡＧＣエンジニアリング株式会社）24.03.2023（2023-03-24） 段落[0002]-[0003],[0051],例1-7	5
Y	JP 2018-031046 A（国立大学法人横浜国立大学）01.03.2018（2018-03-01） 段落[0006],[0098],実施例1	5
Y	WO 2012/091128 A1（ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社）05.07.2012（2012-07-05） 段落[0026],実施例	5

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/030619

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2005/028522 A1	31.03.2005	US 2007/0129500 A1 段落[0054],実施例3 EP 1666508 A1 CN 1849345 A	
JP 2008-177167 A	31.07.2008	US 2008/0275147 A1 段落[0030],実施例1-2	
JP 2020-512447 A	23.04.2020	US 2020/0017620 A1 実施例1 WO 2018/167189 A1 EP 3375798 A1 KR 10-2019-0126389 A CN 110573541 A	
JP 2016-515662 A	30.05.2016	US 2016/0090429 A1 実施例1 WO 2014/173782 A1 EP 2989131 A1	
JP 2023-041181 A	24.03.2023	（ファミリーなし）	
JP 2018-031046 A	01.03.2018	（ファミリーなし）	
WO 2012/091128 A1	05.07.2012	US 2013/0313127 A1 段落[0041],実施例 EP 2660356 A1	