

(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)



(10) 国際公開番号

WO 2025/057733 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 6/00 (2006.01) C08F 216/14 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/030622

(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 2023-147520 2023年9月12日(12.09.2023) JP

(71) 出願人: A G C 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 Mitsuhsa);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 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 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 早部 慎太郎 (HAYABE Shintaro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 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 A G C 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 A G C 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,

(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. A method for producing a fluorine-containing polymer according to the present invention comprises copolymerizing TFE and a monomer m1 in a reaction vessel to obtain a fluorine-containing polymer F1, and then heating the fluorine-containing polymer F1 at 250°C or higher to obtain a fluorine-containing polymer F2. The fluorine-containing polymer F1 has a TFE unit/m1 unit (molar ratio) of 6.5-12.5. Formula (m1): $CF_2=CF-O-R^{f1}-A$. In formula (m1), R^{f1} is a perfluoroalkylene group which may contain an oxygen atom between carbon atoms, and A is a group which can be converted into a sulfonic acid type functional group.

(57) 要約: 酸型化したときのイオン交換容量が低く、熔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、反応容器内において TFE とモノマー m1 とを共重合させて含フッ素ポリマー F1 を得た後、含フッ素ポリマー F1 を 250°C 以上で加熱して含フッ素ポリマー F2 を得る含フッ素ポリマーの製造方法において、含フッ素ポリマー F1 中の TFE 単位/m1 単位 (モル比) が 6.5 ~ 12.5 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り、A は、スルホン酸型官能基に変換できる基である。

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 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ で表されるモノマーをラジカル重合開始剤の存在下で $100\sim 200^\circ\text{C}$ の温度で共重合させた後、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 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、熔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、テトラフルオロエチレンに基づく単位の含有量と後述の式（m 1）で表されるモノマーに基づく単位の含有量とが所定のモル比である含フッ素ポリマーに対して、所定温度以上の加熱処理を施せば、所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

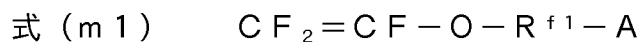
[0007] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1]

反応容器内において、テトラフルオロエチレンと、式（m 1）で表されるモノマー m 1 とを共重合させて、上記テトラフルオロエチレンに基づく単位と、上記モノマー m 1 に基づく単位と、を有する含フッ素ポリマー F 1 を得た後、

上記含フッ素ポリマー F 1 を 2 5 0℃以上で加熱して、含フッ素ポリマー F 2 を得る含フッ素ポリマーの製造方法であって、

上記含フッ素ポリマー F 1 中における、上記モノマー m 1 に基づく単位の含有量に対する、上記テトラフルオロエチレンに基づく単位の含有量のモル比が、6. 5～1 2. 5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（m 1）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。

[2]

上記含フッ素ポリマー F 1 に上記加熱を施した後、冷却する、[1]に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[3]

上記冷却における冷却速度が100℃/分以上である、[2]に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[4]

上記共重合は、連鎖移動剤が実質的に存在しない条件で実施される、[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]

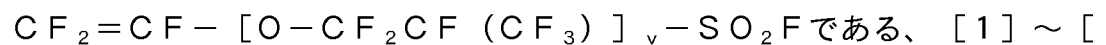
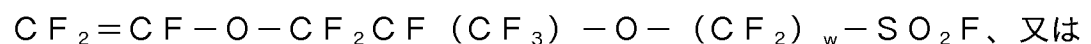
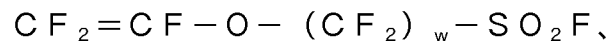
上記含フッ素ポリマーF1の加熱温度が300℃以上である、[1]～[4]のいずれかに記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[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]～[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、



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。)

[8]

上記記モル比が、7.5以上、11.5以下である、[1]～[7]のいずれかに記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

[9]

上記冷却が、上記含フッ素ポリマーF2の温度が100℃以下になるまで実施される、[2]～[8]のいずれかに記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

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、熔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 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、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、($-\text{SO}_3^-$) Ma^+ 、($-\text{SO}_3^-$)₂ Mb^{2+} 、及び、($-\text{SO}_3^-$)₃ Mc^{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值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。

[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、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、TFEに基づく単位（以下、「TFE単位」ともいう。）と、モノマーm1に基づく単位（以下、「m1単位」ともいう。）とを有する含フッ素ポリマーF1（以下、「ポリマーF1」ともいう。）を得た後、上記含フッ素ポリマーF1を250℃以上で加熱して、含フッ素ポリマーF2（以下、「ポリマーF2」ともいう。）を得る含フッ素ポリマーの製造方法である。

また、ポリマーF1中における、m1単位の含有量に対する、TFE単位の含有量のモル比が、6.5～12.5である。

本明細書において、本製造方法によって得られた含フッ素ポリマー（すなわち、ポリマーF2）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含フッ素ポリマーを、「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。

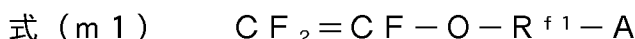
含フッ素ポリマー中においてTFE単位が連続した構造が増えると、含フッ素ポリマー中に結晶が生じて、溶融伸度の低下の原因となる。このような溶融伸度の低い含フッ素ポリマーを用いて膜の形成を試みた場合、薄膜化することが困難になる等の問題がある。特に、酸型化したときのイオン交換容量が低くなる含フッ素ポリマーは、TFE単位が連続した構造が多く含まれ

るので、このような問題が顕著に生じる。

この問題に対して、含フッ素ポリマーに250℃以上の加熱処理を施すことで、含フッ素ポリマー中に存在するTFE単位の連続した構造に起因する結晶が融解して、熔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。

[0015] <モノマーm1>

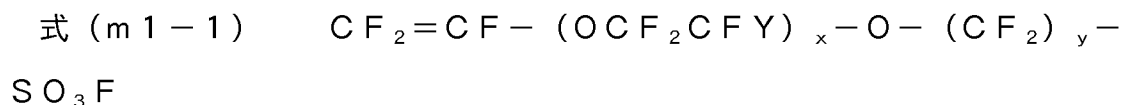
モノマーm1は、下式m1で表されるモノマーである。



式(m1)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。

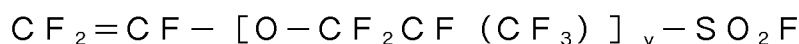
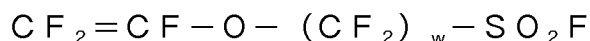
式(m1)中、Aは、スルホン酸型官能基に変換できる基である。スルホン酸型官能基に変換できる基は、加水分解によってスルホン酸型官能基に変換し得る官能基が好ましい。スルホン酸型官能基に変換できる基の具体例としては、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Br}$ が挙げられる。

[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)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CF₃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。



[0018] <有機溶剤>

本製造方法における共重合は、重合溶媒である有機溶剤の存在下で実施さ

れてもよい。

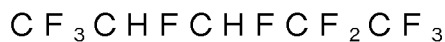
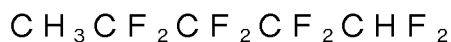
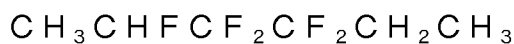
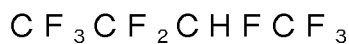
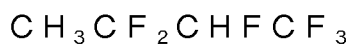
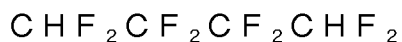
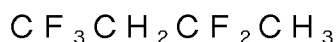
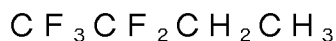
有機溶剤の具体例としては、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン（例えば、1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン（HCF₃O-1233 y d））、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテルが挙げられ、中でもハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテルが好ましい。有機溶剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

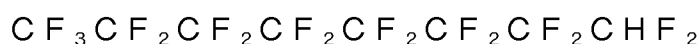
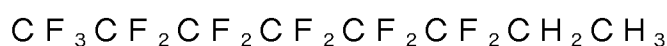
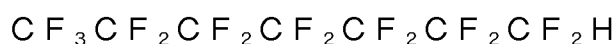
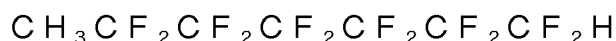
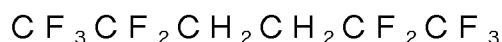
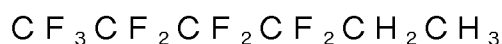
[0019] ハイドロフルオロカーボンの炭素数は、4～10が好ましく、4～8がより好ましい。

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、0.05～2.0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2.0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。

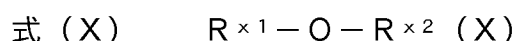
ハイドロフルオロカーボンの具体例としては、下記の化合物が挙げられる。





[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、 $\text{C}_{n+m}\text{F}_{2n+1}\text{H}_{2m+1}$ （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、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ （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）、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4－ノナフルオロヘキサン、 H/F 比=0.56）、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （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。



[0023] $\text{R}^{\times 1}$ 及び $\text{R}^{\times 2}$ は、ポリフルオロアルキル基であり、 $\text{R}^{\times 1}$ 及び $\text{R}^{\times 2}$ の少なくとも一方は水素原子を有し、 $\text{R}^{\times 1}$ 及び $\text{R}^{\times 2}$ 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。 $\text{R}^{\times 1}$ 及び $\text{R}^{\times 2}$ のうちの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、 $\text{R}^{\times 1}$ 及び $\text{R}^{\times 2}$ 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。

$R \times 1$ 及び $R \times 2$ 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。 $R \times 1$ 及び $R \times 2$ 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。

$R \times 1$ 及び $R \times 2$ 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。

[0027] <工程>

本明細書において、反応器内においてTFEとモノマーm1とを共重合させて、TFE単位とm1単位とを有するポリマーF1を得る工程を「工程1」ともいう。

また、ポリマーF1を250℃以上で加熱してポリマーF2を得る工程を「工程2」ともいう。

以下において工程毎に詳細に説明する。

[0028] (工程1)

工程1における共重合法の具体例としては、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合方法、乳化重合法が挙げられ、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で使用する有機溶剤の具体例は、上述の通りである。

[0029] モノマーm1とTFEとの共重合温度は、副反応を制御する点から、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。

[0030] 工程1では、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 m 1 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。

[0031] 反応器内に仕込む T F E の添加量及びモノマー m 1 の添加量は、得られるポリマー F 1 中の m 1 単位の含有量に対する T F E 単位の含有量のモル比が後述の範囲となるように適宜設定すればよい。

[0032] 工程 1 における共重合は、連鎖移動剤の存在下で実施されてもよく、連鎖移動剤が実質的に存在しない条件で実施されてもよい。

連鎖移動剤が実質的に存在しない条件とは、反応容器内に仕込んだ T F E 及びモノマー m 1 の全添加量に対して、反応容器内に存在する連鎖移動剤の含有量が 1 0 0 0 質量 p p m 以下であること意味し、5 0 0 質量 p p m 以下が好ましく、1 0 0 質量 p p m 以下であることがより好ましい。

連鎖移動剤が実質的に存在しない条件で共重合を行った場合、ポリマー F 1 の末端に連鎖移動剤由来の炭化水素基が導入されにくくなるので、ポリマー F 2 の化学的耐久性が向上する。

[0033] 工程 1 によって得られるポリマー F 1 は、T F E 単位と、m 1 単位とを有する。

ポリマー F 1 中において、m 1 単位の含有量に対する T F E 単位の含有量

のモル比（T F E 単位の含有量／m 1 単位の含有量）は、6. 5～1 2. 5 である。

上記モル比（T F E 単位の含有量／m 1 単位の含有量）は、ポリマー F 2 の溶融伸度がより向上する点から、7. 0 以上が好ましく、7. 5 以上がより好ましく、上述の結晶の発生をより抑制できる点から、1 2. 0 以下が好ましく、1 1. 5 以下がより好ましい。

ポリマー F 1 中の各単位の含有量（単位：モル）は、後述の実施例欄に記載の方法によって求められる。

[0034] （工程 2）

ポリマー F 1 の加熱温度は、2 5 0℃以上であり、上述の結晶がより融解しやすくなって、得られるポリマー F 2 の溶融伸度がより優れる点から、2 8 0℃以上が好ましく、3 0 0℃以上がより好ましく、3 2 0℃以上が更に好ましい。

ポリマー F 1 の加熱温度は、ポリマーの熱劣化をより抑制できる点から、4 0 0℃以下が好ましく、3 7 0℃以下がより好ましく、3 5 0℃以下が更に好ましい。

ポリマー F 1 の加熱時間は、加熱による効果がより発揮される点から、1 分以上が好ましく、5 分以上がより好ましく、1 0 分以上が更に好ましく、また、ポリマーの熱劣化をより抑制できる点から、6 0 0 分以下が好ましく、3 0 0 分以下がより好ましく、1 0 0 分以下が更に好ましい。

加熱手段は特に限定されず、例えば、電気炉、ガス炉、赤外加熱炉が挙げられる。

[0035] 工程 2 は、ポリマー F 1 に上記加熱を施した後に、冷却する処理を更に有することが好ましい。ポリマー F 1 に加熱を施した後に冷却することで、ポリマー F 2 中に結晶が生じることをより抑制できる。これにより、得られるポリマー F 2 の溶融伸度がより優れる。

冷却速度は、冷却による上記効果がより発揮される点から、1 0 0℃／分以上が好ましく、2 0 0℃／分以上がより好ましく、3 0 0℃／分以上が更

に好ましく、500℃/分以上が特に好ましい。

冷却速度は、大きければ大きいほど好ましく、上限は特に限定されない。

冷却は、ポリマーF2の熱劣化が抑制される点から、得られるポリマーF2の温度が200℃以下になるまで実施されることが好ましく、150℃以下になるまで実施されることがより好ましく、100℃以下になるまで実施されることがより好ましい。

冷却手段は特に限定されず、送風機や高圧装置による空冷、風冷、液冷、ミスト冷却、その他接触式の冷却装置が挙げられる。

[0036] <物性>

ポリマーF2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：100 m³/秒を示す温度で示したものである。

ポリマーF2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。

[0037] ポリマーF2の溶融伸度は、薄膜が形成できる点から、5 m/分以上が好ましく、15 m/分以上がより好ましく、25 m/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、300 m/分以下が好ましく、250 m/分以下がより好ましく、200 m/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。

[0038] 上述したように、ポリマーF2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。

[0039] <用途>

本製造方法によって得られたポリマーF2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

[0040] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1～例7は実施例であり、例8～例11は比較例である。

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。

[0041] [イオン交換容量]

各例で得られたフルオロスルホニル基含有含フッ素ポリマーを用いて、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、フルオロスルホニル基含有含フッ素ポリマーの膜を得た。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℃にてフルオロスルホニル基含有含フッ素ポリマーの膜を16時間浸漬させ、フルオロスルホニル基含有含フッ素ポリマーの $-SO_2F$ を加水分解し、 $-SO_3K$ に変換した。更にポリマー

の膜を、 3 mol/L の塩酸水溶液に 50°C で30分間浸漬した後、 80°C 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 $-\text{SO}_3\text{K}$ を $-\text{SO}_3\text{H}$ 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、スルホン酸基含有含フッ素ポリマーの膜を得た。

スルホン酸基含有含フッ素ポリマーの膜を 120°C で12時間真空乾燥した後、 0.85 mol/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 mol/L の塩酸で逆滴定して、スルホン酸基含有含フッ素ポリマーのイオン交換容量を求めた。

[0042] [TQ値]

内径 1 mm 、長さ 1 mm のノズルを備えたフローテスト（島津製作所社製 細管式レオメータ フローテスト、CFT-500D）を用い、断面積 1 cm^2 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含有含フッ素ポリマーを 260°C で 30 kg 荷重下、 2.94 MPa の圧力でノズルより押し出した。その際、ポリマーの押し出される速度が安定した時の、押し出されるポリマーの容量流速（ $\text{mm}^3/\text{秒}$ ）を 260°C 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 $100\text{ mm}^3/\text{秒}$ となる温度をTQ値とした。

[0043] [溶融伸度]

直径 1 mm 、長さ 10 mm 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 9.55 mm 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°C 、 25 kN 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 5 m/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。

◎：25 m／分以上

○：15 m／分以上、25 m／分未満

△：5 m／分以上、15 m／分未満

×：5 m／分未満

[0044] [各単位の割合]

モノマー単位に由来するポリマー中の各単位の割合の分析は、測定したイオン交換容量からモル比換算して算出した

[0045] [例1]

攪拌機を有する2.7 Lのステンレス鋼反応器（オートクレーブ）を真空中に脱気した後、重合溶媒として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ （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1652 g、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ （以下、「PSVE」ともいう。）の184 gを仕込み、反応器の内温が75℃になるまで昇温した。

次いで、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）を74 g、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開始剤溶液を17 g仕込み、重合を開始した。重合反応中は、重合開始時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の導入量が134 g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。

続けて、反応器内のスラリー状内容物中にメタノールを入れて攪拌し、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F1-1の177 gを得た。

含フッ素ポリマーF1-1のTQ値、含フッ素ポリマーF1-1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含フッ素ポリマーのイオ

ン交換容量（以下、「IEC」ともいう。）を表1（物性（加熱処理前））に示す。

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。

[0046] 続けて、得られた含フッ素ポリマーF1-1をステンレス鋼容器に乗せた状態で350℃の恒温槽に入れ、40分加熱処理を行った後、恒温槽から取り出した含フッ素ポリマーを、熱電対温度計により測温しながら風冷によって冷却速度1000℃/分の条件で40℃まで冷却処理を行い、含フッ素ポリマーF2-1を得た。

含フッ素ポリマーF2-1のTQ値、含フッ素ポリマーF2-1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含フッ素ポリマーH-1のIECを表1（物性（加熱処理後））に示す。

また、含フッ素ポリマーF2-1の溶融伸度の評価結果を表1に示す。

[0047] [例2～例5]

加熱処理の温度、及び、冷却速度を表1の条件にした以外は、例1と同様にして、例2～例5における含フッ素ポリマーF2-2～F2-5を得た。

含フッ素ポリマーF2-2～F2-5のTQ値、含フッ素ポリマーF2-2～F2-5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含フッ素ポリマーH-2～H-5のIECを表1（物性（加熱処理後））に示す。

また、含フッ素ポリマーF2-2～F2-5の溶融伸度の評価結果を表1に示す。

[0048] [例6～例7]

各成分の仕込み量を表1に記載の通りにした以外は、例1と同様にして、含フッ素ポリマーF1-6～F1-7（加熱処理前）を得て、これを用いて例6～例7における含フッ素ポリマーF2-6～F2-7（加熱処理後）を得た。

含フッ素ポリマーF2-6～F2-7のTQ値、含フッ素ポリマーF2-

6～F 2－7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含フッ素ポリマーH－6～H－7のIECを表1（物性（加熱処理後））に示す。

また、含フッ素ポリマーF 2－6～F 2－7の溶融伸度の評価結果を表1に示す。

[0049] [例 8]

例1で得られた含フッ素ポリマーF 1－1（すなわち、加熱処理及び冷却処理を行っていない含フッ素ポリマー）を用いて、溶融伸度を測定した。結果を表1に示す。

[0050] [例 9]

加熱処理の温度、及び、冷却速度を表1の条件にした以外は、例1と同様にして、例9における含フッ素ポリマーF 2－8を得た。

含フッ素ポリマーF 2－8のTQ値、含フッ素ポリマーF 2－8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含フッ素ポリマーH－8のIECを表1（物性（加熱処理後））に示す。

また、含フッ素ポリマーF 2－8の溶融伸度の評価結果を表1に示す。

[0051] [例 10]

各成分の仕込み量を表1の通りにした以外は、例1と同様にして、例10における含フッ素ポリマーF 2－9を得た。

含フッ素ポリマーF 2－9のTQ値、含フッ素ポリマーF 2－9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含フッ素ポリマーH－9のIECを表1（物性（加熱処理後））に示す。

また、含フッ素ポリマーF 2－9の溶融伸度の評価結果を表1に示す。

[0052] [例 11]

例6で得られた含フッ素ポリマーF 1－6（すなわち、加熱処理及び冷却処理を行っていない含フッ素ポリマー）を用いて、溶融伸度を測定した。結果を表1に示す。

[0053] 表1中、「TFE／PSVE」とは、加熱処理前の含フッ素ポリマーF 1

－ 1 中の P S V E 単位に対する T F E 単位のマール比を表す。

[0054]

[表1]

表1	重合溶媒 種類	仕込み量					重合後 ポリマー量 [g]	TFE/PSVE [mol]/[mol]	物性 (加熱処理前)		加熱処理 温度 [°C]	冷却処理 冷却速度 [°C/分]	物性 (加熱処理後)		熔融伸度
		重合溶媒	TFE	PSVE	開始剤 溶液	TFE 後添加量			IEC	TQ値			IEC	TQ値	
		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]			[meq/g]	[°C]			[meq/g]	[°C]	
例1	C6H	1,636	74	184	17	134	177	11.4	0.63	232	350	1000	0.63	213	[-]
例2	C6H	1,636	74	184	17	134	177	11.4	0.63	232	350	500	0.63	213	◎
例3	C6H	1,636	74	184	17	134	177	11.4	0.63	232	350	100	0.63	220	△
例4	C6H	1,636	74	184	17	134	177	11.4	0.63	232	300	1000	0.63	212	◎
例5	C6H	1,636	74	184	17	134	177	11.4	0.63	232	250	1000	0.63	221	○
例6	C6H	1,519	61	183	16	39	50	9.4	0.72	220	350	1000	0.71	215	◎
例7	C6H	1,519	61	183	5	127	163	11.9	0.61	254	350	1000	0.61	235	○
例8	C6H	1,636	74	184	17	134	177	11.4	0.63	232	-	-	-	-	x
例9	C6H	1,636	74	184	17	134	177	11.4	0.63	232	200	1000	0.63	230.0	x
例10	C6H	1,519	47	103	18	39	49	13.7	0.55	250	350	1000	0.55	239.0	x
例11	C6H	1,519	61	183	16	39	50	9.4	0.72	220	-	-	-	-	x

[0055] 表 1 に示す通り、T F E と後述のモノマー m 1 を共重合して得られた T F E 単位と m 1 単位とのモル比が所定範囲内にある含フッ素ポリマーに対して、250℃以上の加熱処理を施せば、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 7）。

[0056] なお、2023年9月12日に出願された日本特許出願2023-147520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] 反応容器内において、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、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位と、前記モノマー m1 に基づく単位と、を有する含フッ素ポリマー F1 を得た後、
- 前記含フッ素ポリマー F1 を 250℃以上で加熱して、含フッ素ポリマー F2 を得る含フッ素ポリマーの製造方法であって、
- 前記含フッ素ポリマー F1 中における、前記モノマー m1 に基づく単位の含有量に対する、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位の含有量のモル比が、6.5～12.5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。
- [請求項2] 前記含フッ素ポリマー F1 に前記加熱を施した後、冷却する、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] 前記冷却における冷却速度が100℃/分以上である、請求項2に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。
- [請求項4] 前記共重合は、連鎖移動剤が実質的に存在しない条件で実施される、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5] 前記含フッ素ポリマー F1 の加熱温度が300℃以上である、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6] 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7] 前記モノマー m1 が、
- $$CF_2=CF-O-(CF_2)_w-SO_2F、$$



F、又は

$\text{CF}_2 = \text{CF} - [\text{O} - \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_v - \text{SO}_2\text{F}$ 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。)

[請求項8] 前記モル比が、7.5以上、11.5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9] 前記冷却が、前記含フッ素ポリマーF2の温度が100℃以下になるまで実施される、請求項2又は3に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/030622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 6/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/14</i> (2006.01)i FI: C08F6/00; C08F214/26; C08F216/14 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) C08F6/00; C08F214/26; C08F216/14 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) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/013533 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 01 February 2007 (2007-02-01) claims, examples, paragraphs [0102], [0108], tables 1, 3-4, 6	1-5, 8-9
A		6-7
X	WO 2007/013532 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 01 February 2007 (2007-02-01) claims 8, 13, examples, paragraphs [0160]-[0161], table 6	1-5, 8-9
Y	paragraph [0105]	6
A		7
Y	WO 2021/157639 A1 (AGC INC.) 12 August 2021 (2021-08-12) claims, paragraphs [0123]-[0128]	6
A	WO 2017/038824 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 09 March 2017 (2017-03-09) claims, examples	1-9
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 November 2024		Date of mailing of the international search report 26 November 2024
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/038827 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 09 March 2017 (2017-03-09) claims, examples	1-9
A	WO 2016/104379 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 30 June 2016 (2016-06-30) claims, examples	1-9
A	WO 2019/221243 A1 (AGC INC.) 21 November 2019 (2019-11-21) claims, examples	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/030622

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2007/013533	A1	01 February 2007	US 2008/0138685	A1
				claims, examples, paragraphs [0110], [0113], tables 1, 3-4, 6	
				US 2008/0146841	A1
				US 2009/0187044	A1
				WO 2007/013532	A1
				EP 1914824	A1
				EP 1916237	A1
				CN 101228117	A
WO	2007/013532	A1	01 February 2007	CN 101228655	A
				CN 102382017	A
				US 2008/0146841	A1
				claims 8, 13, examples, paragraphs [0090], [0150]-[0151], table 6	
				US 2009/0187044	A1
				US 2008/0138685	A1
				EP 1916237	A1
				EP 1914824	A1
WO	2021/157639	A1	12 August 2021	CN 101228117	A
				CN 101228655	A
				CN 102382017	A
				US 2022/0396890	A1
				claims, paragraphs [0232]-[0245]	
				EP 4101946	A1
				CN 115066515	A
WO	2017/038824	A1	09 March 2017	US 2018/0190994	A1
				claims, examples	
				EP 3345936	A1
				CN 107949585	A
				KR 10-2018-0048587	A
				US 2018/0186913	A1
				claims, examples	
				EP 3345937	A1
WO	2017/038827	A1	09 March 2017	CN 107922532	A
				KR 10-2018-0048588	A
				US 2017/0283523	A1
				claims, examples	
				EP 3239215	A1
				CN 107108907	A
				US 2021/0070903	A1
				claims, examples	
WO	2019/221243	A1	21 November 2019	US 2024/0254266	A1
				EP 3795598	A1
				CN 112154162	A
				KR 10-2021-0010839	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 6/00(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i

FI: C08F6/00; C08F214/26; C08F216/14

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））

C08F6/00; C08F214/26; C08F216/14

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）

CPlus/REGISTRY (STN)

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 2007/013533 A1（旭硝子株式会社）01.02.2007（2007-02-01） 請求の範囲、実施例、[0102]，[0108]，表1、3～4、6	1-5，8-9
A		6-7
X	WO 2007/013532 A1（旭硝子株式会社）01.02.2007（2007-02-01） 請求項8、13、実施例、[0160]-[0161]，表6	1-5，8-9
Y	[0105]	6
A		7
Y	WO 2021/157639 A1（AGC株式会社）12.08.2021（2021-08-12） 請求の範囲、[0123]-[0128]	6
A	WO 2017/038824 A1（旭硝子株式会社）09.03.2017（2017-03-09） 請求の範囲、実施例	1-9
A	WO 2017/038827 A1（旭硝子株式会社）09.03.2017（2017-03-09） 請求の範囲、実施例	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“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

11.11.2024

国際調査報告の発送日

26.11.2024

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）

尾立 信広 4J 2670

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	WO 2016/104379 A1 (旭硝子株式会社) 30.06.2016 (2016 - 06 - 30) 請求の範囲、実施例	1-9
A	WO 2019/221243 A1 (AGC株式会社) 21.11.2019 (2019 - 11 - 21) 請求の範囲、実施例	1-9

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/JP2024/030622

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2007/013533	A1	01.02.2007	US	2008/0138685	A1	
				Claims, Examples, [0110], [0113], Tables 1, 3-4, 6			
				US	2008/0146841	A1	
				US	2009/0187044	A1	
				WO	2007/013532	A1	
				EP	1914824	A1	
				EP	1916237	A1	
				CN	101228117	A	
				CN	101228655	A	
				CN	102382017	A	

WO	2007/013532	A1	01.02.2007	US	2008/0146841	A1	
				Claims 8, 13, Examples, [0090], [0150]-[0151], Table 6			
				US	2009/0187044	A1	
				US	2008/0138685	A1	
				EP	1916237	A1	
				EP	1914824	A1	
				CN	101228117	A	
				CN	101228655	A	
				CN	102382017	A	

WO	2021/157639	A1	12.08.2021	US	2022/0396890	A1	
				Claims, [0232]-[0245]			
				EP	4101946	A1	
				CN	115066515	A	

WO	2017/038824	A1	09.03.2017	US	2018/0190994	A1	
				Claims, Examples			
				EP	3345936	A1	
				CN	107949585	A	
				KR	10-2018-0048587	A	

WO	2017/038827	A1	09.03.2017	US	2018/0186913	A1	
				Claims, Examples			
				EP	3345937	A1	
				CN	107922532	A	
				KR	10-2018-0048588	A	

WO	2016/104379	A1	30.06.2016	US	2017/0283523	A1	
				Claims, Examples			
				EP	3239215	A1	
				CN	107108907	A	

WO	2019/221243	A1	21.11.2019	US	2021/0070903	A1	
				Claims, Examples			
				US	2024/0254266	A1	
				EP	3795598	A1	
				CN	112154162	A	
				KR	10-2021-0010839	A	
