

(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
2021年1月21日(21.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/010443 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 14/18 (2006.01) *C08F 214/22* (2006.01)
C08F 14/22 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
C08F 4/40 (2006.01) *C08F 2/24* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027711

(22) 国際出願日: 2020年7月16日(16.07.2020)

(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 2019-131327 2019年7月16日(16.07.2019) JP
特願 2019-165537 2019年9月11日(11.09.2019) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 玉井 利奈(TAMAI, Rina); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 森川 達也(MORIKAWA, Tatsuya); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 川崎 一良(KAWASAKI, Kazuyoshi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 入江 正樹(IRIE, Masaki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル 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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER, AND COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマーの製造方法および組成物

(57) Abstract: Provided is a method for producing a fluorine-containing elastomer characterized by including a polymerization step for emulsion polymerizing a fluorine-containing monomer in an aqueous medium in the presence of a fluorine-containing compound (A) containing a functional group and a hydrophilic group capable of reacting by radical polymerization and a hydrocarbon-based surfactant (B), to obtain a fluorine-containing elastomer.

(57) 要約: ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物 (A) 及び炭化水素系界面活性剤 (B) の存在下、水性媒体中で含フッ素単量体を乳化重合して含フッ素エラストマーを得る重合工程を含むことを特徴とする含フッ素エラストマーの製造方法を提供する。



WO 2021/010443 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素エラストマーの製造方法および組成物

技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素エラストマーの製造方法および組成物に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素エラストマーは、その卓越した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、過酷な条件下で使用されるシール材などの原料として、自動車工業、半導体工業、化学工業等の広い産業分野において使用されている。

[0003] これらの含フッ素エラストマーの製造は、含フッ素単量体を乳化重合することにより行なわれている。

[0004] 例えば、特許文献 1 には、水溶性ラジカル重合開始剤を添加して含フッ素モノマーの乳化重合を行うことよりなる含フッ素エラストマーの製造方法であって、前記乳化重合は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基とを有する化合物（1）、及び、フッ素原子が直接結合した炭素原子が 1～6 個の範囲で連続して結合するものであるフルオロカーボン基と親水基とを有する含フッ素化合物（2）の存在下で行うことを特徴とする含フッ素エラストマーの製造方法が記載されている。

[0005] 特許文献 2 には、含フッ素ビニル基含有乳化剤と、キュアサイトモノマー（b 1）、並びに／又は、臭素原子及び／若しくはヨウ素原子を有する飽和脂肪族化合物（b 2）との存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体を重合することよりなる含フッ素エラストマー重合体の製造方法であって、前記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物からなるものであることを特徴とする含フッ素エラストマー重合体の製造方法が記載されている。

[0006] 特許文献 3 には、含フッ素ビニル基含有乳化剤と連鎖移動剤との存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体を重合することよりなる含フッ素エラストマー重合体の製造方法であって、前記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、分

子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物からなるものであることを特徴とする含フッ素エラストマー重合体の製造方法が記載されている。

[0007] 特許文献4には、水性媒体、アニオン性乳化剤、および熱分解型ラジカル重合開始剤の存在下で、テトラフルオロエチレンとプロピレンとを含む単量体混合物を、重合温度50℃～100℃の範囲で乳化重合して、含フッ素共重合体のラテックスを製造する方法であって、前記水性媒体が、水単独、または水と水溶性有機溶剤とからなり、該水溶性有機溶剤の含有量が水100質量部に対して1質量部未満であり、前記アニオン性乳化剤の使用量が、生成する含フッ素共重合体100質量部に対して、1.5～5.0質量部であることを特徴とする、含フッ素共重合体ラテックスの製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2008/001895号
特許文献2：特開2005-320499号公報
特許文献3：特開2005-320500号公報
特許文献4：国際公開第2012/111770号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本開示では、炭化水素系界面活性剤を用いて含フッ素エラストマーを製造する製造方法であって、しかも、炭化水素系界面活性剤を用いるにもかかわらず、重合槽へのポリマー付着を抑制しながら、所望の量の含フッ素エラストマーを、短時間で製造することができる含フッ素エラストマーの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本開示は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化

合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）の存在下、水性媒体中で含フッ素単量体を乳化重合して含フッ素エラストマーを得る工程を含むことを特徴とする含フッ素エラストマーの製造方法を提供する。

[0011] 上記含フッ素化合物（A）は、ラジカル重合で反応可能な官能基としてラジカル重合性不飽和結合を含有する基を有する化合物であることが好ましい。

[0012] 上記含フッ素化合物（A）及び上記炭化水素系界面活性剤（B）は、それぞれ、アニオン性及び／又は非イオン性の親水基を含有する化合物であることが好ましい。

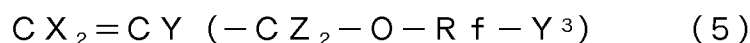
[0013] 上記含フッ素化合物（A）の親水基は、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{B}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{OB}(\text{OM})_2$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）であることが好ましい。

[0014] 上記含フッ素化合物（A）は、下記式（A）



（式中、 X^i 、 X^j 及び X^k は、それぞれ独立して、F、Cl、H又は CF_3 であり； Y^3 は、親水基であり； R^a は連結基であり； Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、H、F又は CF_3 であり；kは0又は1である。但し、 X^i 、 X^k 、 X^j 、 R^a 、 Z^1 及び Z^2 の少なくとも1つはフッ素原子を含む。但し、kが0である場合、 R^a は単結合以外の連結基である。）で表される化合物であることが好ましい。

[0015] 上記含フッ素化合物（A）は、下記一般式（5）：

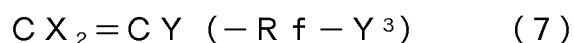


（式中、Xは、同一又は異なって、 $-\text{H}$ 又は $-\text{F}$ であり、Yは $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Zは、同一又は異なって、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。R^fは炭素数1～40

の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。)で表される単量体、下記一般式(6)：

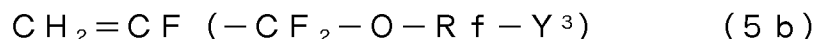


(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、R^fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。)で表される単量体、及び、下記一般式(7)：

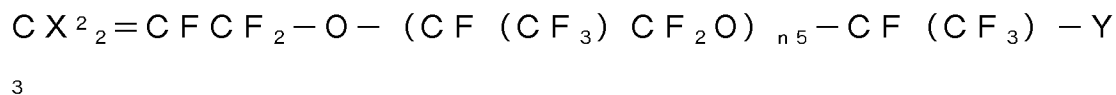


(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、R^fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。)で表される単量体、からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0016] 上記含フッ素化合物(A)は、下記一般式(5b)：

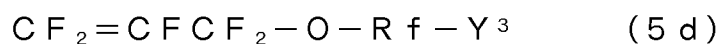


(式中、R^f及びY³は上記と同じ。)で表される単量体、下記一般式(5c)：



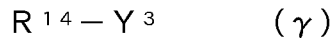
(5c)

(式中、各X²は、同一であり、F又はHを表す。n₅は、0又は1～10の整数を表し、Y³は、上記と同じ。)で表される単量体、下記一般式(5d)：



(式中、R^f及びY³は上記と同じ)で表される単量体、からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。

[0017] 上記炭化水素系界面活性剤（B）は、下記一般式（ γ ）：



（式中、 R^{14} は、カルボニル基を含んでもよい脂肪族炭化水素基を表す。 Y^3 は親水基である。）で表される界面活性剤であることが好ましい。

[0018] 上記一般式（ γ ）の Y^3 は、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-B(OM)_2$ 又は $-OB(OM)_2$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）であることが好ましい。

[0019] 上記一般式（ γ ）において、 R^{14} は一つ以上のカルボニル基を含む脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

[0020] 上記一般式（ γ ）において、 R^{14} はカルボニル基を含まない脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

[0021] 炭化水素系界面活性剤（B）は、下記一般式：



（式中、nは1～2000の整数であり、 Y^5 は親水基である。）で表される界面活性剤であることが好ましい。

[0022] Y^5 は、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-B(OM)_2$ 又は $-OB(OM)_2$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）であることが好ましい。

[0023] 上記含フッ素化合物（A）の量は、水性媒体の5～5000ppmに相当する量であることが好ましい。

[0024] 上記炭化水素系界面活性剤（B）の量は、水性媒体の3～5000ppmに

相当する量であることが好ましい。

- [0025] 上記重合工程において使用する全ての重合開始剤を存在させる前に上記含フッ素化合物（A）及び上記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在していることが好ましい。
- [0026] 上記重合工程は、水性媒体中の含フッ素エラストマーの固形分濃度が1.0質量％以下であるときに、上記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在しているものであることが好ましい。
- [0027] 上記重合工程は、重合開始剤を存在させる前に、上記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在しているものであることが好ましい。
- [0028] 上記重合工程は、水性媒体中の含フッ素エラストマーの固形分濃度が1.0質量％以下であるときに、上記含フッ素化合物（A）が水性媒体中に存在しているものであることが好ましい。
- [0029] 上記重合工程は、重合開始剤を存在させる前に、上記含フッ素化合物（A）が水性媒体中に存在しているものであることが好ましい。
- [0030] 上記乳化重合を重合開始剤の存在下に行い、上記重合開始剤は、水溶性の重合開始剤であることが好ましい。
- [0031] 上記含フッ素エラストマーは、主鎖に $-CH_2-$ を含むことが好ましい。
- [0032] 上記含フッ素エラストマーは、ビニリデンフルオライド単位を含むことが好ましい。
- [0033] 上記含フッ素エラストマーは、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの組成が（32～85）／（10～34）／（0～34）（モル％）であることが好ましい。
- [0034] 上記乳化重合は、レドックス開始剤の存在下で行なうことが好ましい。
- [0035] 上記乳化重合の温度は、10～120℃であることが好ましい。
- [0036] 上記乳化重合は、ヨウ素移動重合又は臭素移動重合であることが好ましい。
- [0037] 本開示はまた、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物（A）由来の構造単位を含む含フッ素エラストマーと炭化水素系界面活性剤（B）とを含むことを特徴とする組成物を提供する。

- [0038] 上記含フッ素エラストマーは、 $-\text{CH}_2-$ 構造を含むことが好ましい。
- [0039] 上記含フッ素エラストマーは、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 構造を含むことが好ましい。
- [0040] 上記含フッ素エラストマーは、 $-\text{CH}_2-$ 構造100モル%に対する $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 構造の量が0.05～1.50モル%であることが好ましい。
- [0041] 本開示の組成物は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい。

発明の効果

- [0042] 本開示によれば、炭化水素系界面活性剤を用いて含フッ素エラストマーを製造する製造方法であって、しかも、炭化水素系界面活性剤を用いるにもかかわらず、重合槽へのポリマー付着を抑制しながら、所望の量の含フッ素エラストマーを、短時間で製造することができる含フッ素エラストマーの製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

- [0043] 本開示の製造方法を具体的に説明する前に、本明細書で使用するいくつかの用語を定義又は説明する。
- [0044] 本明細書中、特に断りのない限り、「有機基」は、1個以上の炭素原子を含有する基、又は有機化合物から1個の水素原子を除去して形成される基を意味する。

当該「有機基」の例は、

- 1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
- 1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
- 1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、

1 個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、
シアノ基、
ホルミル基、
 $RaO-$ 、
 $RaCO-$ 、
 $RaSO_2-$ 、
 $RaCOO-$ 、
 $RaN RaCO-$ 、
 $RaCON Ra-$ 、
 $RaOCO-$ 、及び
 $RaOSO_2-$

(これらの式中、 Ra は、独立して、

1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
1 個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
1 個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、又は
1 個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基である)
を包含する。

上記有機基としては、1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

本明細書中、特に断りのない限り、「置換基」は、置換可能な基を意味する。当該「置換基」の例は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ

環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、芳香族スルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、芳香族オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、芳香族スルフィニル基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、芳香族オキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、又は、ジ芳香族オキシホスフィニル基を包含する。

[0045] 上記脂肪族基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記脂肪族基としては、総炭素原子数1～8、好ましくは1～4のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、シクロヘキシル基、カルバモイルメチル基等が挙げられる。

[0046] 上記芳香族基は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記芳香族基としては、炭素数6～12、好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基、例えば、フェニル基、4-ニトロフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-メタンスルホニルフェニル基等が挙げられる。

[0047] 上記ヘテロ環基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上

記ヘテロ環基としては、総炭素原子数2～12、好ましくは2～10の5～6員ヘテロ環、例えば2-テトラヒドロフリル基、2-ピリミジル基等が挙げられる。

[0048] 上記アシル基は、脂肪族カルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、芳香族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記アシル基としては、総炭素原子数2～8、好ましくは2～4のアシル基、例えばアセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、3-ピリジンカルボニル基等が挙げられる。

[0049] 上記アシルアミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基等を有していてもよく、例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基等を有していてもよい。上記アシルアミノ基としては、総炭素原子数2～12、好ましくは2～8のアシルアミノ基、総炭素原子数2～8のアルキルカルボニルアミノ基、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基等が挙げられる。

[0050] 上記脂肪族オキシカルボニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記脂肪族オキシカルボニル基としては、総炭素原子数2～8、好ましくは2～4のアルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、(t)-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

[0051] 上記カルバモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基等を有していてもよい。上記カルバモイル基としては、無置換のカルバモイル基、総炭素数2～9のアルキルカルバモイル基、好ましくは無置換のカルバモイル基、総炭素原子数2～5のアルキルカルバモイル基、例えばN-メチルカルバモイル

基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等が挙げられる。

[0052] 上記脂肪族スルホニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、ヒドロキシ基、芳香族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記脂肪族スルホニル基としては、総炭素原子数1～6、好ましくは総炭素原子数1～4のアルキルスルホニル基、例えばメタンスルホニル等が挙げられる。

[0053] 上記芳香族スルホニル基は、ヒドロキシ基、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基等を有していてもよい。上記芳香族スルホニル基としては、総炭素原子数6～10のアリールスルホニル基、例えばベンゼンスルホニル等が挙げられる。

[0054] 上記アミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基等を有していてもよい。

[0055] 上記アシルアミノ基は、例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基等を有していてもよい。上記アシルアミノ基としては、総炭素原子数2～12、好ましくは総炭素原子数2～8のアシルアミノ基、より好ましくは総炭素原子数2～8のアルキルカルボニルアミノ基、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-ピリジンカルボニルアミノ基、プロパノイルアミノ基等が挙げられる。

[0056] 上記脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基は、例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、2-ピリジンスルホンアミド基等であってもよい。

[0057] 上記スルファモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基等を有していてもよい。上記スルファモイル基としては、スルファモイル基、総炭素原子数1～9のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数2～10のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数7～13のアリールスルファモイル基、総炭

素原子数 2 ～ 12 のヘテロ環スルファモイル基、より好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数 1 ～ 7 のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数 3 ～ 6 のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数 6 ～ 11 のアリールスルファモイル基、総炭素原子数 2 ～ 10 のヘテロ環スルファモイル基、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、N，N-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、4-ピリジンスルファモイル基等が挙げられる。

[0058] 上記脂肪族オキシ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、メトキシ基、エトキシ基、i-プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基等を有していてもよい。上記脂肪族オキシ基としては、総炭素原子数 1 ～ 8、好ましくは 1 ～ 6 のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、i-プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基等が挙げられる。

[0059] 上記芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基は、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、該アリール基と縮環したヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、好ましくは総炭素原子数 1 ～ 4 の脂肪族基、総炭素原子数 1 ～ 4 の脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、総炭素原子数 1 ～ 4 のカルバモイル基、ニトロ基、総炭素原子数 2 ～ 4 の脂肪族オキシカルボニル基を有していてもよい。

[0060] 上記脂肪族チオ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、総炭素原子数 1 ～ 8、より好ましくは総炭素原子数 1 ～ 6 のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、カルバモイルメチルチオ基、t-ブチルチオ基等が挙げられる。

[0061] 上記カルバモイルアミノ基は、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等を有していてもよい。上記カルバモイルアミノ基としては、カルバモイルアミノ基、総炭素原子数 2 ～ 9 のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 3 ～ 10 のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 7 ～ 13 のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 3 ～ 12 のヘテロ環カルバモイルアミ

ノ基、好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～7のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～6のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数7～11のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～10のヘテロ環カルバモイルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、メチルカルバモイルアミノ基、N，N－ジメチルカルバモイルアミノ基、フェニルカルバモイルアミノ、4－ピリジンカルバモイルアミノ基等が挙げられる。

以下、本開示の製造方法を詳細に説明する。

[0062] 従来、含フッ素エラストマーの乳化重合には含フッ素界面活性剤が用いられていたが、含フッ素界面活性剤は自然環境下で分解されにくく、自然環境下で分解されやすい炭化水素系界面活性剤を用いた乳化重合も検討されている。しかし、炭化水素系界面活性剤を用いた重合では重合槽へのポリマー付着物が多かったり、反応時間が長くなったりする点で改善の余地があった。

本開示の製造方法は、炭化水素系界面活性剤と特定の含フッ素化合物とを併用することによって、自然環境下で分解されやすい炭化水素系界面活性剤を用いたとしても、重合槽へのポリマー付着が少なく、所望の量の含フッ素エラストマーを、短時間で製造できることを見いだしたことに基づき、完成されたものである。

[0063] 本開示の含フッ素エラストマーの製造方法は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）の存在下、水性媒体中で含フッ素単量体を乳化重合して含フッ素エラストマーを得る工程を含む。

本開示の製造方法は、上記構成を有することによって、炭化水素系界面活性剤を用いているにも関わらず、重合槽へのポリマー付着物を少なく、更に、反応時間を短くすることができる。また、重合により得られる含フッ素エラストマーの水性分散液中の含フッ素エラストマー粒子の粒子数を多くすることができ、水性分散液の安定性を向上させることができる。

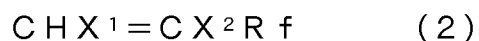
また、炭化水素系界面活性剤を用いているにも関わらず、優れた加硫特性を

有する含フッ素エラストマー、及び、優れた常態物性を有する含フッ素エラストマー成形品（架橋成形品）を得ることができる。

[0064] 本開示の製造方法により得られる含フッ素エラストマーは特に限定されるものではないが、二種以上の含フッ素単量体の共重合体、または含フッ素単量体とフッ素非含有単量体との共重合体などが挙げられる。

本開示において、含フッ素エラストマーとは、非晶質フルオロポリマーである。「非晶質」とは、フルオロポリマーの示差走査熱量測定〔DSC〕（昇温速度10℃／分）あるいは示差熱分析〔DTA〕（昇温速度10℃／分）において現われた融解ピーク（ΔH）の大きさが4.5 J／g以下であることをいう。含フッ素エラストマーは、架橋することにより、エラストマー特性を示す。エラストマー特性とは、ポリマーを延伸することができ、ポリマーを延伸するのに必要とされる力がもはや適用されなくなったときに、その元の長さを保持できる特性を意味する。

[0065] 上記含フッ素単量体としては、フッ化ビニリデン（ビニリデンフルオライド）（VdF）、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、一般式（2）



（式中、X¹およびX²は、一方がHであり、他方がFであり、Rfは炭素数1～12の直鎖または分岐したフルオロアルキル基）で表される含フッ素単量体（2）などのフッ素含有単量体が挙げられる。

[0066] 上記PAVEとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）がより好ましく、特にPMVEが好ましい。

[0067] また、上記 PAVE としては、式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^\circ$ （式中、 Rf° は、炭素数 1～6 の直鎖または分岐鎖状パーフルオロアルキル基、炭素数 5～6 の環状パーフルオロアルキル基、又は、1～3 個の酸素原子を含む炭素数 2～6 の直鎖または分岐鎖状パーフルオロオキシアルキル基である）で表されるパーフルオロビニルエーテルを用いることもできる。例えば、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、または、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ を用いることが好ましい。

[0068] 上記式（2）で表される含フッ素単量体としては、 Rf が直鎖のフルオロアルキル基である単量体が好ましく、 Rf が直鎖のパーフルオロアルキル基である単量体がより好ましい。 Rf の炭素数は 1～6 であることが好ましい。上記式（2）で表される含フッ素単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ （1，3，3，3-テトラフルオロプロペン）などが挙げられ、なかでも、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ で示される 2，3，3，3-テトラフルオロプロピレンが好ましい。

[0069] 上記フッ素非含有単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの炭素数 2～10 の α -オレフィン単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキル基が炭素数 1～20 であるアルキルビニルエーテルなどが挙げられ、これらの単量体や化合物のなかから 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0070] 上記含フッ素エラストマーとしては、主鎖に $-\text{CH}_2-$ を含む含フッ素エラストマーが好ましい。主鎖に $-\text{CH}_2-$ を含む含フッ素エラストマーとしては後述する含フッ素エラストマーが挙げられる。主鎖に $-\text{CH}_2-$ を含む含フッ素エラストマーとしては $-\text{CH}_2-$ で表される化学構造を含むものであれば特に限定されず、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 等の構造を含むエラストマーが挙げられ、これらは、例えば、

ビニリデンフルオライド、プロピレン、エチレン等を重合することにより、含フッ素エラストマーの主鎖に導入することができる。

[0071] 上記含フッ素エラストマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン (TFE)、フッ化ビニリデン (VdF) および式 (1) :



(式中、 Rf^a は $-\text{CF}_3$ または $-\text{ORf}^b$ (Rf^b は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)) で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物 (たとえばヘキサフルオロプロピレン (HFP)、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE) など) よりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を含むことが好ましい。

[0072] 上記含フッ素エラストマーとしてより具体的には、VdF系含フッ素エラストマー、TFE/プロピレン (Pr) 系含フッ素エラストマー、TFE/Pr/VdF系含フッ素エラストマー、エチレン (Et)/HFP系含フッ素エラストマー、Et/HFP/VdF系含フッ素エラストマー、Et/HFP/PAVE系含フッ素エラストマー、Et/TFE/PAVE系含フッ素エラストマーなどが挙げられる。これらの中でも、VdF系含フッ素エラストマー、TFE/Pr系含フッ素エラストマー、TFE/Pr/VdF系含フッ素エラストマー又はEt/TFE/PAVE系含フッ素エラストマーが、耐熱老化性、耐油性が良好な点からより好適である。

[0073] 上記VdF系含フッ素エラストマーは、VdF単位を有する含フッ素エラストマーである。VdF系含フッ素エラストマーは、VdF単位が、VdF単位とその他の単量体に由来する単量体単位との合計モル数の20モル%以上、90モル%以下が好ましく、40モル%以上、85モル%以下がより好ましく、45モル%以上、80モル%以下が更に好ましく、50モル%以上、80モル%以下が特に好ましい。

[0074] そして、上記VdF系含フッ素エラストマーにおけるその他の単量体としてはVdFと共重合可能であれば特に限定されず、たとえば、上述した含フッ素単量体を使用することができる。

[0075] 上記VdF系含フッ素エラストマーとしては、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/CTFE共重合体、VdF/CTFE/TFE共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/HFP/PAVE共重合体、VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体、VdF/TFE/Pr共重合体、VdF/Et/HFP共重合体及びVdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましい。また、VdF以外の他の単量体として、TFE、HFP及びPAVEからなる群より選択される少なくとも1種の単量体を有するものであることがより好ましい。このなかでも、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/HFP/PAVE共重合体、VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましく、VdF/HFP共重合体、VdF/HFP/TFE共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体及びVdF/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体がより好ましい。

[0076] VdF/PAVE共重合体としては、VdF/PAVEの組成が(65~90)/(35~10)(モル%)のものが好ましい。

また、VdF/PAVEの組成は、(50~78)/(50~22)(モル%)であることも好ましい形態の一つである。

[0077] VdF/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/TFE/PAVEの組成が(40~80)/(3~40)/(15~35)(モル%)のものが好ましい。

[0078] VdF/HFP/PAVE共重合体としては、VdF/HFP/PAVEの組成が(65~90)/(3~25)/(3~25)(モル%)のものが好ましい。

[0079] VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/HFP/T

FE/PVEの組成が(40~90)/(0~25)/(0~40)/(3~35) (モル%)のものが好ましく、(40~80)/(3~25)/(3~40)/(3~25) (モル%)のものがより好ましい。

[0080] VdF/式(2)で表される含フッ素単量体(2)系共重合体としては、VdF/含フッ素単量体(2)単位が(85~20)/(15~80) (モル%)であり、VdFおよび含フッ素単量体(2)以外の他の単量体単位が全単量体単位の0~50モル%のものが好ましく、VdF/含フッ素単量体(2)単位のモル%比が(80~20)/(20~80)であることがより好ましい。また、VdF/含フッ素単量体(2)単位の組成は、(78~50)/(22~50) (モル%)であることも好ましい形態の一つである。

またVdF/含フッ素単量体(2)単位が(85~50)/(15~50) (モル%)であり、VdFおよび含フッ素単量体(2)以外他の単量体単位が全単量体単位の1~50モル%であるものも好ましい。VdFおよび含フッ素単量体(2)以外の他の単量体としては、TFE、HFPE、PMVE、パーフルオロエチルビニルエーテル(PVE)、PPVE、CTFE、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、Et、Pr、アルキルビニルエーテル、架橋性基を与える単量体などの上記VdF系含フッ素エラストマーにおけるその他の単量体として例示した単量体が好ましく、なかでもPMVE、CTFE、HFPE、TFEであることがより好ましい。

[0081] TFE/Pr系含フッ素エラストマーは、TFE45~70モル%、Pr55~30モル%からなる含フッ素共重合体をいう。これら2成分に加えて、特定の第3成分を含んでもよい。

特定の第3成分としては、例えばTFE以外の含フッ素オレフィン(例えば、VdF、HFPE、CTFE、パーフルオロ(ブチルエチレン)等)、含フッ素ビニルエーテル(パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)等)等の含フッ素単量体； α -オレフィン(エチレン、1-ブテン等)、ビニルエーテル類(エチルビニルエーテル、ブ

チルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニル、メタクリル酸ビニル等)の炭化水素系単量体;等を含んでいてもよい。上記特定の第3成分は、1種でもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

T F E / P r 系含フッ素エラストマーは、V d Fを含むことが好ましく、T F E / P r 系含フッ素エラストマーの中で、T F E と P r と V d F とからなるエラストマーを、T F E / P r / V d F 系含フッ素エラストマーという。

T F E / P r / V d F 系含フッ素エラストマーは、更に、V d F 以外の上記特定の第3成分を含んでいてもよい。上記特定の第3成分は、1種でもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

T F E / P r 系含フッ素エラストマーにおける、第3成分の合計の含有量は、35モル%以下が好ましく、33モル%以下がより好ましく、31モル%以下が更に好ましい。

[0082] E t / H F P 共重合体としては、E t / H F P の組成が、(35~80) / (65~20) (モル%)であることが好ましく、(40~75) / (60~25) (モル%)がより好ましい。

[0083] E t / H F P / T F E 共重合体は、E t / H F P / T F E の組成が、(35~75) / (25~50) / (0~15) (モル%)であることが好ましく、(45~75) / (25~45) / (0~10) (モル%)がより好ましい。

[0084] E t / T F E / P A V E 共重合体は、E t / T F E / P A V E の組成が、(10~40) / (32~60) / (20~40) (モル%)であることが好ましく、(20~40) / (40~50) / (20~30) (モル%)であることがより好ましい。P A V E としてはP M V E が好ましい。

[0085] 上記含フッ素エラストマーとしては、V d F 単位を含むことが好ましく、V d F / H F P 共重合体又はV d F / H F P / T F E 共重合体が特に好ましく、例えば、V d F / H F P / T F E の組成が(32~85) / (10~34) / (0~34) (モル%)であるものが特に好ましい。上記V d F / H F

P/T F Eの組成は、(32~85)/(15~34)/(0~34) (モル%) がより好ましく、(47~81)/(17~29)/(0~26) (モル%) が更に好ましい。

例えば、上記V d F/H F P共重合体は、V d F/H F Pの組成が、(45~85)/(15~55) (モル%) であることが好ましく、より好ましくは(50~83)/(17~50) (モル%) であり、更に好ましくは(55~81)/(19~45) (モル%) であり、更により好ましくは(60~80)/(20~40) (モル%) である。

上記V d F/H F P/T F E共重合体は、V d F/H F P/T F Eの組成が(32~80)/(10~34)/(4~34) (モル%) であることが好ましい。

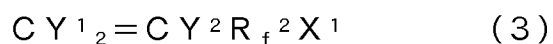
[0086] 上記含フッ素エラストマーとしては、含フッ素化合物(A)由来の構造単位が、全単量体単位の0.001~3.0モル%のものが好ましく、0.005~2.0モル%のものがより好ましく、0.01~1.5モル%のものが更に好ましい。

上記含フッ素化合物(A)由来の構造単位の含有量は、 ^{19}F -NMRと ^1H -NMR、元素分析などでの測定値を元に算出することにより測定できる。

[0087] 上記含フッ素エラストマーとして例示したものは主単量体の構成であり、架橋性基を与える単量体を共重合したものをを用いてもよい。架橋性基を与える単量体としては、製造法や架橋系に応じて適切な架橋性基を導入できるものであればよく、たとえばヨウ素原子、臭素原子、炭素-炭素二重結合、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、エステル基などの架橋性基を含む公知の重合性化合物が挙げられる。

[0088] 好ましい架橋性基を与える単量体としては、

一般式(3)：



(式中、 Y^1 、 Y^2 はフッ素原子、水素原子または $-\text{CH}_3$ ； R_f^2 は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく、芳香環を有していてもよい、

水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基； X^1 はヨウ素原子または臭素原子）

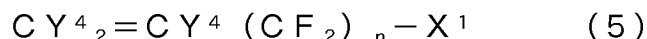
で示される化合物が挙げられる。

[0089] 架橋性基を与える単量体としては、具体的には、たとえば、一般式（4）：



（式中、 Y^1 、 Y^2 、 X^1 は前記同様であり、 R_f^3 は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基、すなわち水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素オキシアルキレン基、または水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素ポリオキシアルキレン基； R^1 は水素原子またはメチル基）

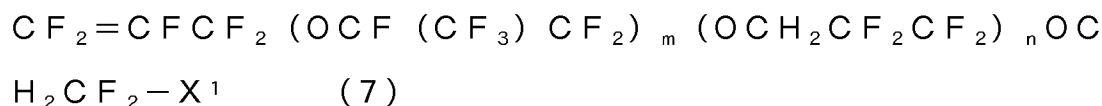
で示されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式（5）～（22）：



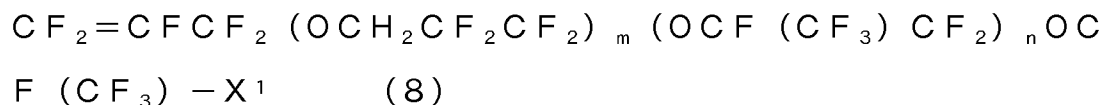
（式中、 Y^4 は、同一又は異なり、水素原子またはフッ素原子、 n は1～8の整数）



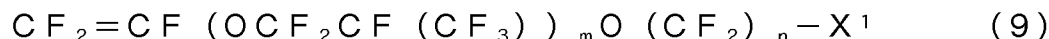
（式中、 R^4 は、 $-(OCF_2)_n-$ または $-(OCF(CF_3))_n-$ であり、 n は0～5の整数）



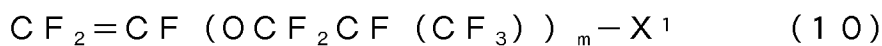
（式中、 m は0～5の整数、 n は0～5の整数）



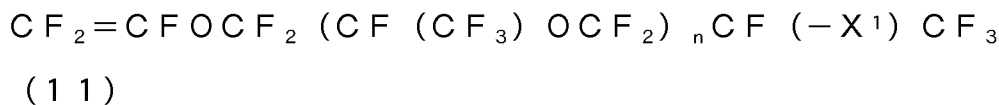
（式中、 m は0～5の整数、 n は0～5の整数）



（式中、 m は0～5の整数、 n は1～8の整数）



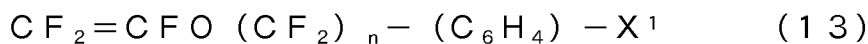
(式中、mは1～5の整数)



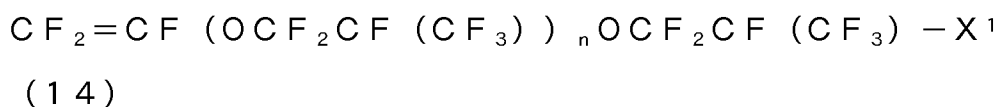
(式中、nは1～4の整数)



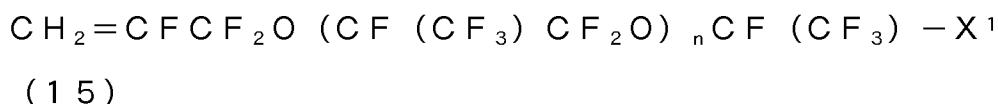
(式中、nは2～5の整数)



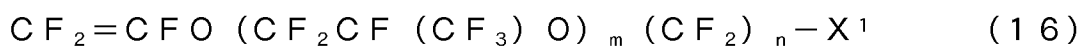
(式中、nは1～6の整数)



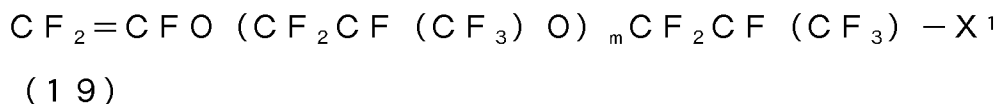
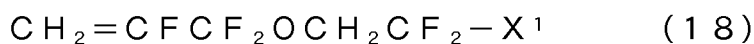
(式中、nは1～2の整数)



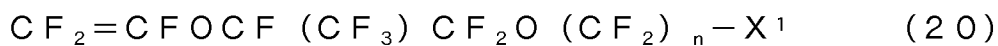
(式中、nは0～5の整数)、



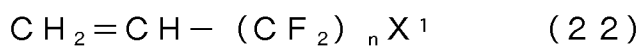
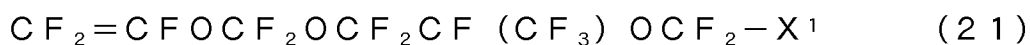
(式中、mは0～5の整数、nは1～3の整数)



(式中、mは0以上の整数)



(式中、nは1以上の整数)



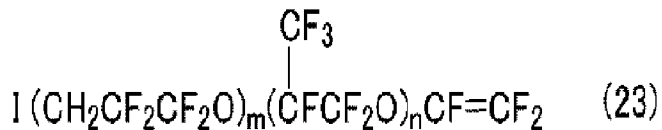
(式中、nは2～8の整数)

(一般式(5)～(22)中、X¹は前記と同様)

で表されるヨウ素または臭素含有単量体などが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

[0090] 一般式（４）で示されるヨウ素または臭素含有単量体としては、一般式（２３）：

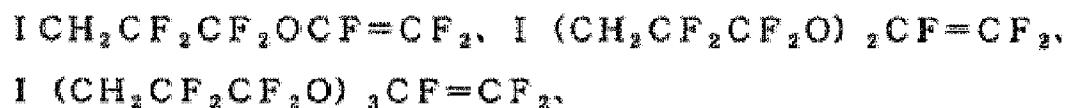
[化1]



（式中、 m は１～５の整数であり、 n は０～３の整数）

で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルが好ましく挙げられ、より具体的には、

[化2]



などが挙げられるが、これらの中でも、 $\text{I} \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましい。

[0091] 一般式（５）で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{I} \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

[0092] 一般式（９）で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましく挙げられる。

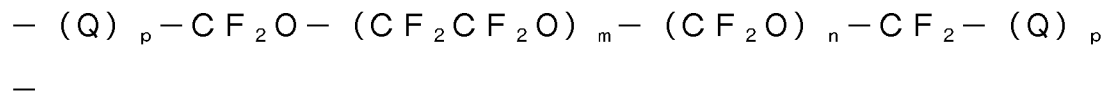
[0093] 一般式（２２）で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

[0094] また、式： $R^2R^3C=CR^4-Z-CR^5=CR^6R^7$

(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は同じかまたは異なり、いずれもH、または炭素数1～5のアルキル基；Zは、直鎖もしくは分岐鎖状の、酸素原子を含んでいてもよい、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化された炭素数1～18のアルキレンもしくはシクロアルキレン基、または(パー)フルオロポリオキシアルキレン基)で示されるビスオレフィン化合物も架橋性基を与える単量体として好ましい。なお、本明細書において、「(パー)フルオロポリオキシアルキレン基」とは、「フルオロポリオキシアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基」を意味する。

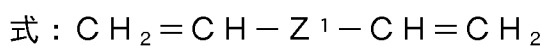
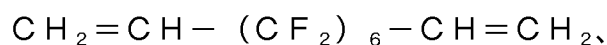
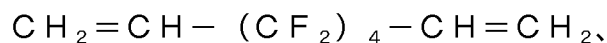
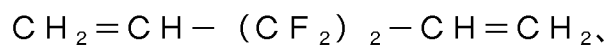
[0095] Zは好ましくは炭素数4～12の(パー)フルオロアルキレン基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は好ましくは水素原子である。

[0096] Zが(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である場合、式：



(式中、Qは炭素数1～10のアルキレン基または炭素数2～10のオキシアルキレン基であり、pは0または1であり、m及びnはm/n比が0.2～5となり且つ該(パー)フルオロポリオキシアルキレン基の分子量が500～10000、好ましくは1000～4000の範囲となるような整数である。)で表される(パー)フルオロポリオキシアルキレン基であることが好ましい。この式において、Qは好ましくは、 $-CH_2OCH_2-$ 及び $-CH_2O(CH_2CH_2O)_sCH_2-$ ($s=1\sim3$)の中から選ばれる。

[0097] 好ましいビスオレフィンは、



(式中、 Z^1 は $-CH_2OCH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-CH_2OCH_2-$ (m/n は0.5)、分子量が好ましくは200

0である)

などが挙げられる。

[0098] なかでも、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ で示される3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロ-1, 9-デカジエンが好ましい。

[0099] 上記含フッ素エラストマーの数平均分子量 M_n は、1000~1000000が好ましく、10000~500000が更に好ましく、特に20000~300000が好ましい。

[0100] 上記含フッ素エラストマーは、フッ素含有率が50質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが更に好ましい。フッ素含有率の上限は、75質量%以下であることが好ましく、73質量%以下であることがより好ましい。

上記フッ素含有率は、 ^{19}F -NMRと ^1H -NMR、元素分析などでの測定値を元に算出する。

[0101] 上記含フッ素エラストマーは、100℃におけるムーニー粘度が130以下であることが好ましい。上記ムーニー粘度は110以下がより好ましく、90以下が更に好ましい。また、上記ムーニー粘度は、10以上がより好ましく、20以上が更に好ましい。ここで、ムーニー粘度は、JIS K 6300-1, 2013に準拠して測定した値である。

[0102] 上記含フッ素エラストマーは、ガラス転移温度が-50~0℃であることが好ましい。上記ガラス転移温度は-2℃以下がより好ましく、-3℃以下が更に好ましい。また、上記ガラス転移温度は、-45℃以上がより好ましく、-40℃以上が更に好ましい。上記ガラス転移温度は、-10℃以上であってよく、-9℃以上であってもよい。ここで、ガラス転移温度は、示差走査熱量計（例えば、日立ハイテクサイエンス社製X-DSC7000）を用い、試料10mgを20℃/minで昇温することによりDSC曲線を得て、JIS K 6240:2011に従い、DSC微分曲線からガラス転移温度を求めることができる。

[0103] 上記含フッ素エラストマーは、ヨウ素含有量が0.05～1.0質量%であることが好ましい。上記ヨウ素含有量は、0.08質量%以上がより好ましく、0.10質量%以上が更に好ましく、また、0.8質量%以下がより好ましく、0.60質量%以下が更に好ましい。

上記ヨウ素含有量は、元素分析により求めることができる。

具体的には、含フッ素エラストマー12mgに Na_2SO_3 を5mg混ぜ、純水20mlに Na_2CO_3 と K_2CO_3 とを1対1（質量比）で混合したものを30mg溶解した吸収液を用い、石英製のフラスコ中、酸素中で燃焼させ、30分放置後、島津20Aイオンクロマトグラフを用い測定することができる。検量線としては、KI標準溶液、ヨウ素イオン0.5ppmを含むもの及び1.0ppmを含むものを用いることができる。

[0104] 本開示の含フッ素エラストマーの製造方法における含フッ素単量体としては、上記含フッ素エラストマーについて記載した含フッ素単量体を適宜使用することができる。

[0105] 本開示の含フッ素エラストマーの製造方法は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）の存在下、水性媒体中で含フッ素単量体を乳化重合して含フッ素エラストマーを得る工程を含む。

[0106] 上記含フッ素化合物（A）は、アニオン性又は非イオン性の親水基を含有する化合物であることが好ましく、アニオン性の親水基を含有する化合物であることが更に好ましい。

例えば、上記含フッ素化合物（A）は、アニオン性の親水基のみを含有してもよいし、非イオン性の親水基のみを含有してもよい。

また、上記含フッ素化合物（A）としては、アニオン性の親水基を含有する化合物のみを用いてもよいし、非イオン性の親水基を含有する化合物のみを用いてもよいし、アニオン性の親水基を含有する化合物と、非イオン性の親水基を含有する化合物とを併用してもよい。

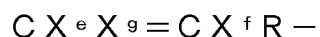
[0107] 上記含フッ素化合物（A）における親水基としては、例えば、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{P}$

O_3M ($-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$)、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ ($-\text{OP}(\text{O})(\text{OM})_2$)、
 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{B}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OB}(\text{OM})_2$ (各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ が好ましく、 $-\text{COOM}$ がより好ましい。 R^7 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、H又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましく、Hが最も好ましい。

各式において2つのMが含まれる場合は、2つのMは同一でも異なってもよい。上記金属原子としては、1価又は2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

[0108] 上記含フッ素化合物（A）における「ラジカル重合で反応可能な官能基」としては、ラジカル重合性不飽和結合を含有する基が挙げられる。

[0109] 上記ラジカル重合性不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基は、下記式：



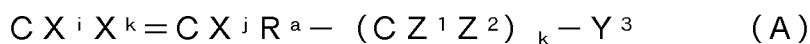
(式中、X^e、X^f及びX^gは、それぞれ独立して、F、Cl、H、CF₃、CF₂H、CFH₂、又は、CH₃であり；Rは連結基である。)で示すことができる。Rの連結基としては後述するR^aとしての連結基が挙げられる。好ましくは-CH=CH₂、-CF=CH₂、-CH=CF₂、-CF=CF₂、-CH₂-CH=CH₂、-CF₂-CF=CH₂、-CF₂-CF=CF₂、-(C=O)-CH=CH₂、-(C=O)-CF=CH₂、-(C=O)-CH=CF₂、-(C=O)-CF=CF₂、-(C=O)-C(CH₃)=CH₂、-(C=O)-C(CF₃)=CH₂、-(C=O)-C(CH₃)=CF₂、-

(C=O) - C (CF₃) = CF₂、-O-CH₂-CH=CH₂、-O-CF₂-CF=CH₂、-O-CH₂-CH=CF₂、-O-CF=CF₂、-O-CF₂-CF=CF₂等の不飽和結合を有する基が挙げられる。

[0110] 上記含フッ素化合物 (A) は、ラジカル重合で反応可能な官能基を有するので、上記重合において使用すると、重合反応初期に含フッ素単量体と反応し、上記含フッ素化合物 (A) に由来する親水基を有し安定性が高い粒子が形成されると推測される。このため、上記含フッ素化合物 (A) の存在下に重合を行うと、重合の際に発生する含フッ素エラストマーの粒子数が増えると考えられる。

[0111] 上記乳化重合は、上記含フッ素化合物 (A) を1種存在させるものであってもよいし、2種以上存在させるものであってもよい。

[0112] 上記含フッ素化合物 (A) は、一般式 (A) :



(式中、Xⁱ、X^j及びX^kは、それぞれ独立して、F、Cl、H又はCF₃であり；Y³は、親水基であり；R^aは連結基であり；Z¹及びZ²は、それぞれ独立して、H、F又はCF₃であり、kは0又は1である。但し、Xⁱ、X^k、X^j、R^a、Z¹及びZ²の少なくとも1つはフッ素原子を含む。但し、kが0である場合、R^aは単結合以外の連結基である。) で表される化合物が好ましい。

上記親水基としては、例えば、-NH₂、-PO₃M (-P(O)(OM)₂)、-OPO₃M (-OP(O)(OM)₂)、-SO₃M、-OSO₃M、-COOM、-B(OM)₂、-OB(OM)₂ (各式において、Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム又は置換基を有してもよいホスホニウム、R⁷は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つが互いに結合して、環を形成してもよい。) が挙げられる。上記親水基としては、なかでも、-SO₃M又は-COOMが好ましく、-COOMがより好ましい。R⁷としては、H又はC₁₋₁₀の有機基が好ましく、H又はC₁₋₄の有機基

がより好ましく、H又はC₁₋₄のアルキル基が更に好ましく、Hが最も好ましい。

上記金属原子としては、1価又は2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

上記含フッ素化合物（A）を用いることによって、炭化水素系界面活性剤を用いているにも関わらず、重合槽へのポリマー付着物が少なく、更に、反応時間を短くすることができる。また、より平均粒子径が小さく、より安定性に優れる水性分散液を得ることができる。

[0113] 上記R^aは、連結基である。本明細書において「連結基」は、二価連結基を指す。連結基は、単結合であってもよく、少なくとも1個の炭素原子を含むことが好ましい。但し、kが0である場合、R^aは、単結合以外の連結基であり、少なくとも1個の炭素原子を含む基であることが好ましい。炭素原子の数は、2以上であってよく、4以上であってよく、8以上であってよく、10以上であってよく、20以上であってよい。上限は限定されないが、例えば、100以下であってよく、50以下であってよい。

上記連結基は、鎖状又は分岐鎖状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってよく、所望により硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み、所望によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素及びカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を含んでよい。上記連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄又は窒素等のカテナリーヘテロ原子であってもよい。

[0114] 上記R^aは、例えば、酸素、硫黄、窒素等のカテナリーヘテロ原子、又は、2価の有機基であることが好ましい。

R^aが2価の有機基である場合、炭素原子に結合する水素原子は、フッ素以外のハロゲン、例えば塩素等で置き換えられてもよく、二重結合を含んでも含まなくてもよい。また、R^aは、鎖状及び分岐鎖状のいずれでもよく、環状及

び非環状のいずれでもよい。また、 R^a は、官能基（例えば、エステル、エーテル、ケトン、アミン、ハロゲン化物等）を含んでもよい。

R^a はまた、非フッ素の2価の有機基であってもよいし、部分フッ素化又は過フッ素化された2価の有機基であってもよい。

R^a としては、例えば、炭素原子にフッ素原子が結合していない炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭化水素基、炭素原子に結合する水素原子の全てがフッ素原子で置換された炭化水素基、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、又は、 $-(C=O)-$ を含有する炭化水素基であってもよく、これらは酸素原子を含んでいてもよく、二重結合を含んでいてもよく、官能基を含んでいてもよい。

[0115] R^a は、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、又は、エーテル結合を含んでいてもよく、カルボニル基を含んでいてもよい炭素数1～100の炭化水素基であることが好ましく、該炭化水素基は、炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素に置換されていてもよい。

R^a として好ましくは、 $-(CH_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-$ 、 $-O-(CF_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 、 $-O-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 、 $-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$ 、 $-O-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$ 、 $-[(CF_2)_a-O]_b-[CF_2)_c-O]_d-$ 、 $-O-[(CF_2)_a-O]_b-[CF_2)_c-O]_d-$ 、 $-O-[CF_2CF(CF_3)O]_a-(CF_2)_b-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-(C=O)-(CH_2)_a-$ 、 $-(C=O)-(CF_2)_a-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)_a-$ 、 $-(C=O)-O-(CF_2)_a-$ 、 $-(C=O)-[(CH_2)_a-O]_b-$ 、 $-(C=O)-[(CF_2)_a-O]_b-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_a-O]_b-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_a-O]_b-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_a-O]_b-(CH_2)_c-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_a-O]_b-(CF_2)_c-$ 、 $-(C=O)-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$ 、 $-(C=O)-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$ 、 $-(C=O)-O-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 、 $-($

$\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、及び、これらの組み合わせから選択される少なくとも1種である。

式中、a、b、c及びdは独立して少なくとも1以上である。a、b、c及びdは独立して、2以上であってよく、3以上であってよく、4以上であってよく、10以上であってよく、20以上であってよい。a、b、c及びdの上限は、例えば、100である。

[0116] R^a として好適な具体例としては、 $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-(\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-[(\text{CF}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}[(\text{CF}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}[(\text{CF}_2)_2-\text{O}]_n-(\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-(\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-(\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等が挙げられる。中でも、上記 R^a は、具体的には、 $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、又は、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ が好ましい。

上記式中、 n は1～10の整数である。

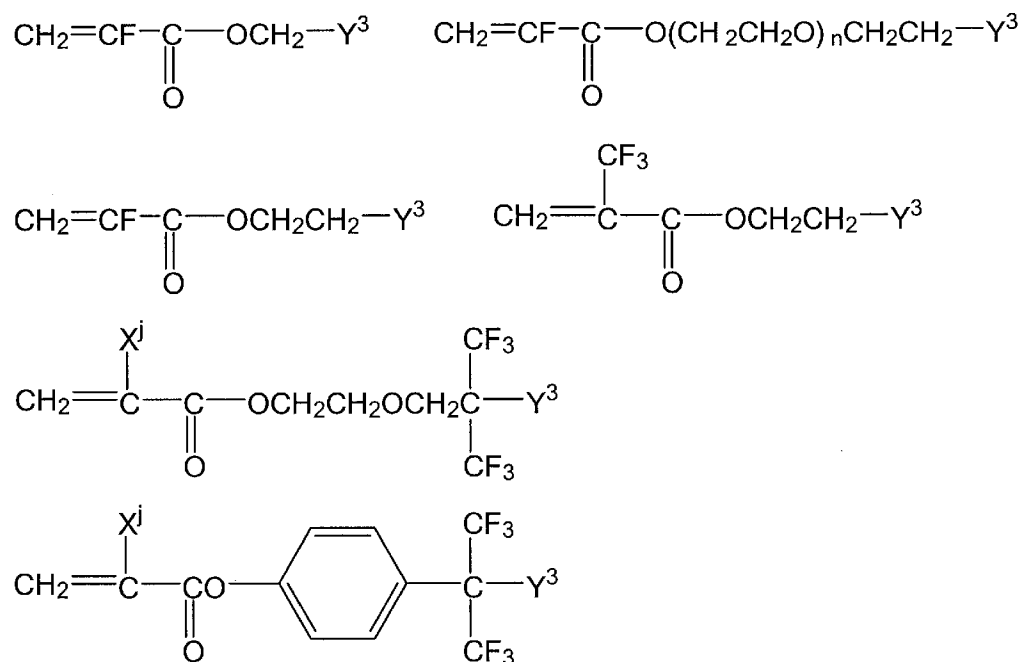
[0117] 上記一般式(A)における $-R^a-(CZ^1Z^2)_k$ としては、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF_2CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF_2-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-C(CF_3)_2-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-(C=O)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-(CH_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-(CF_2)-$ 、 $-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-C(CF_3)_2-$ 、 $-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-C(CF_3)_2-$ 、又は、 $-(C$

$=O) - O - C_6H_4 - C(CF_3)_2$ が好ましく、 $-CF_2 - O - CF(CF_3) -$ 、 $-CF_2 - O - CF_2 - CF(CF_3) -$ 、 $-CF_2 - O - CF_2CF_2 - CF(CF_3) -$ 、 $-CF_2 - O - CF(CF_3) - CF(CF_3) -$ 、 $-CF_2 - O - CF(CF_3)CF_2 - CF(CF_3) -$ 、 $-CF_2 - O - CF(CF_3)CF_2 - O - CF(CF_3) -$ 、 $-(C=O) -$ 、 $-(C=O) - O - (CH_2) -$ 、 $-(C=O) - O - (CH_2) - (CH_2) -$ 、 $-(C=O) - O - [(CH_2)_2 - O]_n - (CH_2) - (CH_2) -$ 、 $-(C=O) - O - (CH_2)_2 - O - (CH_2) - C(CF_3)_2 -$ 、又は、 $-(C=O) - O - C_6H_4 - C(CF_3)_2 -$ がより好ましい。

上記式中、 n は 1 ～ 10 の整数である。

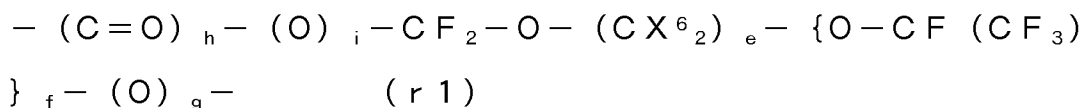
[0118] 一般式 (A) で表される化合物の具体例としては、

[化3]

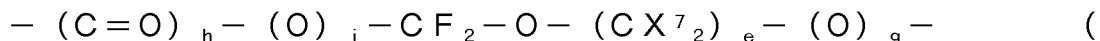


(式中、 X^j 及び Y^3 は上記と同じ。 n は 1 ～ 10 の整数である。) 等が挙げられる。

[0119] R^a としては、下記一般式 (r1) :

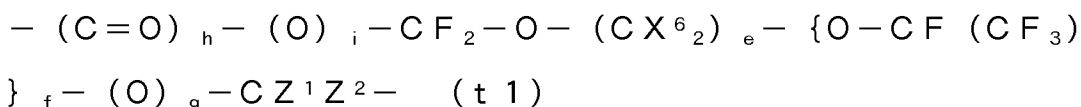


(式中、 X^6 はそれぞれ独立してH、F又は CF_3 であり、 e は0～3の整数であり、 f は0～3の整数であり、 g は0又は1であり、 h は0又は1であり、 i は0又は1である)で表される2価の基が好ましく、下記一般式($r2$):

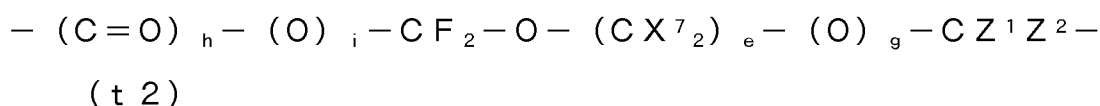


($r2$) (式中、 X^7 はそれぞれ独立してH、F又は CF_3 であり、 e は0～3の整数であり、 g は0又は1であり、 h は0又は1であり、 i は0又は1である。)で表される2価の基も好ましい。

[0120] 上記一般式(A)の $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$ としてはまた、下記式($t1$):



(式中、 X^6 はそれぞれ独立してH、F又は CF_3 であり、 e は0～3の整数であり、 f は0～3の整数であり、 g は0又は1であり、 h は0又は1であり、 i は0又は1であり、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、F又は CF_3 である)で表される2価の基も好ましく、式($t1$)において、 Z^1 及び Z^2 は、一方がFで他方が CF_3 であることがより好ましい。また、上記一般式(A)において、 $-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$ としては、下記式($t2$):



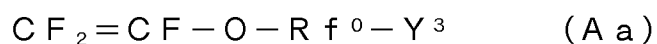
(式中、 X^7 はそれぞれ独立してH、F又は CF_3 であり、 e は0～3の整数であり、 g は0又は1であり、 h は0又は1であり、 i は0又は1であり、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、H、F又は CF_3 である)で表される2価の基も好ましく、式($t2$)において、 Z^1 及び Z^2 は、一方がFで他方が CF_3 であることがより好ましい。

[0121] 一般式(A)で表される化合物は、親水基(Y^3)を除いて、C-F結合を有し、C-H結合を有していないことも好ましい。すなわち、一般式(A)において、 X^i 、 X^j 、及び X^k の全てがFであり、 R^a は炭素数が1以上のパー

フルオロアルキレン基であることが好ましく、上記パーフルオロアルキレン基は、鎖状及び分岐鎖状のいずれでもよく、環状及び非環状のいずれでもよく、少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含んでもよい。上記パーフルオロアルキレン基の炭素数は、2～20であってよく、4～18であってよい。

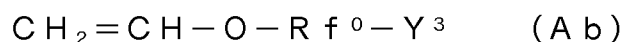
[0122] 一般式(A)で表される化合物は、部分フッ素化されたものであってもよい。すなわち、一般式(A)で表される化合物は、親水基(Y^3)を除いて、炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子を有し、炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を有することも好ましい。

[0123] 一般式(A)で表される化合物は、下記式(Aa)で示される化合物であることも好ましい。



(式中、 Y^3 は親水基であり、 R^{f0} は、過フッ素化されており、鎖状又は分岐鎖状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってよく、硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を任意追加的に含有する過フッ素化二価連結基である。)

[0124] 一般式(A)で表される化合物は、下記式(Ab)で示される化合物であることも好ましい。



(式中、 Y^3 は親水基であり、 R^{f0} は式(Aa)で定義される過フッ素化二価連結基である。)

[0125] 一般式(A)において、 Y^3 は $-OSO_3M$ であることが好ましい形態の一つである。 Y^3 が $-OSO_3M$ である場合、一般式(A)で表される化合物としては、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH$

$_2\text{OSO}_3\text{M}$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M})$ 等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

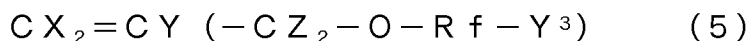
[0126] 一般式 (A) において、 Y^3 は $-\text{SO}_3\text{M}$ であることも好ましい形態の一つである。 Y^3 が $-\text{SO}_3\text{M}$ である場合、一般式 (A) で表される化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{M})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{M})$ 等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0127] 一般式 (A) において、 Y^3 は $-\text{COOM}$ であることも好ましい形態の一つである。 Y^3 が $-\text{COOM}$ である場合、一般式 (A) で表される化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{COOM})$ (n は 1 より大きい)、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}((\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{COOM})$ 等が挙げられる。上記式中、 R' は H 又は C_{1-4} アルキル基であり、Mは上記と同じである。

[0128] 一般式 (A) において、 Y^3 は $-OPO_3M(-OP(O)(OM)_2)$ であることも好ましい形態の一つである。 Y^3 が $-OPO_3M$ である場合、一般式 (A) で表される化合物としては、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OP(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3CH_2OP(O)(OM)_2)$ 等が挙げられる。上記式中、M は上記と同じである。

[0129] 一般式 (A) において、 Y^3 は $-PO_3M(-P(O)(OM)_2)$ であることも好ましい形態の一つである。 Y^3 が $-PO_3M$ である場合、一般式 (A) で表される化合物としては、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_4P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)P(O)(OM)_2)$ 、 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH(CF_2CF_2P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_4P(O)(OM)_2)$ 、 $CH_2=CH((CF_2)_3P(O)(OM)_2)$ 等が挙げられ、式中、M は上記と同じである。

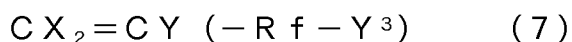
[0130] 上記一般式 (4) で表される化合物としては、下記一般式 (5) :



(式中、X は、同一又は異なって、 $-H$ 又は $-F$ であり、Y は $-H$ 、 $-F$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Z は、同一又は異なって、 $-H$ 、 $-F$ 、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。Rf は炭素数 1~40 の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。 Y^3 は、前記と同じである。) で表される単量体、下記一般式 (6) :



(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、R^fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。)で表される単量体、及び、下記一般式(7)：



(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、R^fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。)で表される単量体、からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

なお、上記炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0131] 上記一般式(5)において、Xは-H又は-Fである。Xは、両方が-Fであってもよいし、少なくとも1つが-Hであってもよい。例えば、片方が-Fで他方が-Hであってもよいし、両方が-Hであってもよい。

[0132] 上記一般式(5)において、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。

上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。

上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも1つ含有するアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。

上記Yとしては、-H、-F又は-CF₃が好ましく、-Fがより好ましい。

[0133] 上記一般式(5)において、Zは、同一又は異なって、-H、-F、アルキ

ル基又はフルオロアルキル基である。

上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。

上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも1つ含有するアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。

上記Zとしては、 $-H$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ が好ましく、 $-F$ がより好ましい。

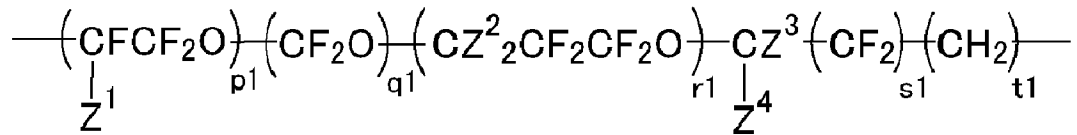
[0134] 上記一般式(5)において、上記X、Y及びZの少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。例えば、Xが $-H$ であり、Y及びZが $-F$ であってよい。

[0135] 上記一般式(5)において、上記R^fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

上記含フッ素アルキレン基の炭素数は2以上が好ましい。また、上記含フッ素アルキレン基の炭素数は、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CH_2-$ 等が挙げられる。上記含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0136] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は3以上が好ましい。また、上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、60以下が好ましく、30以下がより好ましく、12以下が更に好ましい。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基としては、例えば、下記式：

[化4]



(式中、 Z^1 はFまたは CF_3 ； Z^2 及び Z^3 はそれぞれHまたはF； Z^4 はH、Fまたは CF_3 ； $p1 + q1 + r1$ が1～10の整数； $s1$ は0または1； $t1$ は0～5の整数)で表される2価の基であることも好ましい。

上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_n-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (式中、 n は1～10の整数)、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ (式中、 n は1～10の整数)、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0137] 上記一般式(5)において、 Y^3 は、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M は、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)であることが好ましい。

R^7 における有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^7 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、H又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましい。

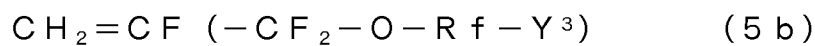
上記金属原子としては、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

上記Mとしては、 $-\text{H}$ 、金属原子又は $-\text{NR}^7_4$ が好ましく、 $-\text{H}$ 、アルカリ

金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）又は $-NR^7_4$ がより好ましく、 $-H$ 、 $-Na$ 、 $-K$ 、 $-Li$ 又は $-NH_4$ が更に好ましく、 $-Na$ 、 $-K$ 又は $-NH_4$ が更により好ましく、 $-Na$ 又は $-NH_4$ が特に好ましく、 $-NH_4$ が最も好ましい。

上記 Y^3 としては、 $-COOM$ 又は $-SO_3M$ が好ましく、 $-COOM$ がより好ましい。

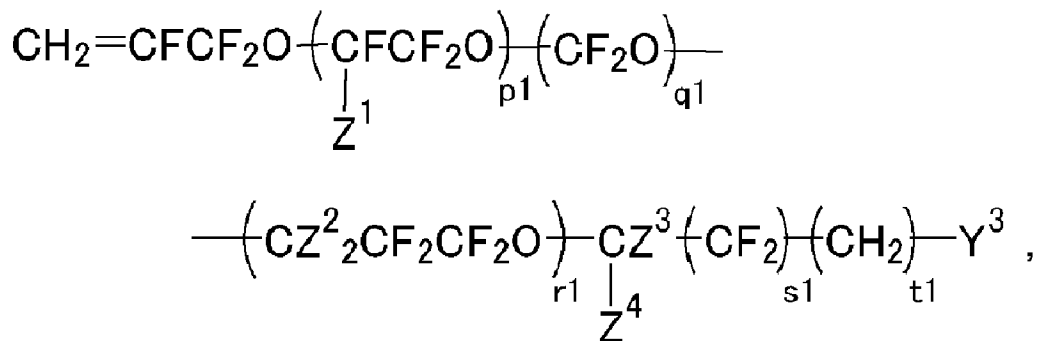
[0138] 一般式（５）で表される単量体は、下記一般式（５ｂ）で表される単量体（５ｂ）であることが好ましい。



（式中、 R^f 及び Y^3 は前記と同じ。）

[0139] 一般式（５ｂ）で表される単量体として具体的には、下記式

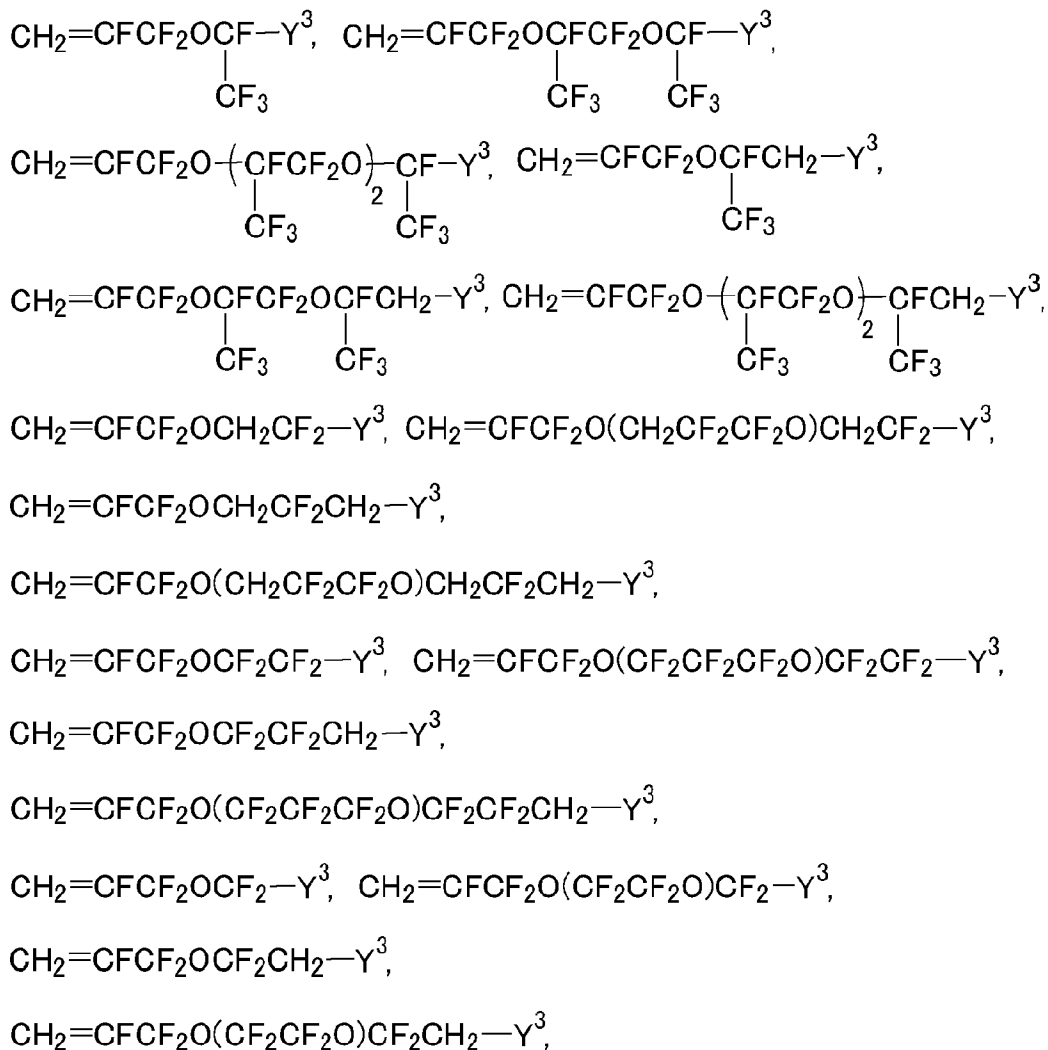
[0140] [化5]



[0141] （式中、 Z^1 は F または CF_3 ； Z^2 及び Z^3 はそれぞれ H または F ； Z^4 は H 、 F または CF_3 ； $p1+q1+r1$ が $0\sim10$ の整数； $s1$ は 0 または 1 ； $t1$ は $0\sim5$ の整数、 Y^3 は前記と同じ。ただし、 Z^3 及び Z^4 がともに H の場合、 $p1+q1+r1+s1$ が 0 でない）で表される単量体が挙げられる。より具体的には、

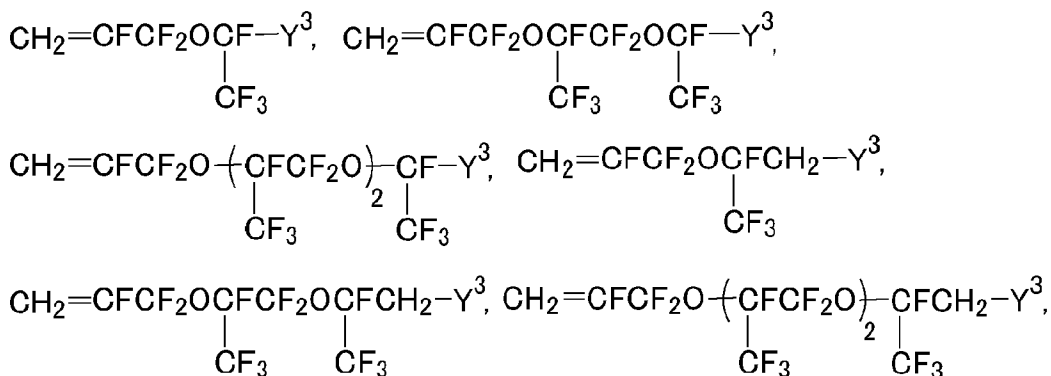
[0142]

[化6]



[0143] などが好ましく挙げられ、なかでも

[0144] [化7]

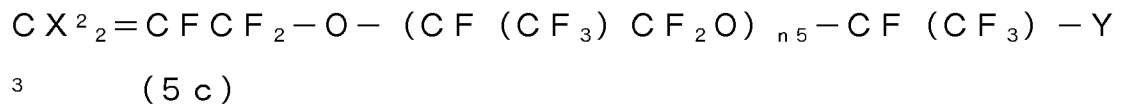


[0145] であることが好ましい。

[0146] 上記一般式(5b)で表される単量体としては、式(5b)中の Y^3 が $-\text{CO}$

OMであることが好ましく、特に、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}$
 M 、及び、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$
 (式中、Mは上記定義と同じ。) からなる群より選択される少なくとも1種
 が好ましい。

[0147] 一般式(5)で表される単量体は、下記一般式(5c)で表される単量体(5c)であることが好ましい。

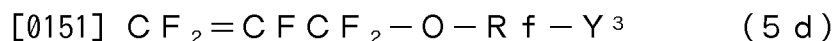


(式中、各 X^2 は、同一であり、F又はHを表す。 $n5$ は、0又は1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)

[0148] 上記式(5c)において、上記 $n5$ は、得られる水性分散液の安定性の点で0又は1～5の整数であることが好ましく、0、1又は2であることがより好ましく、0又は1であることが更に好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で $-\text{COOM}$ であることが好ましく、上記Mは、不純物として残留しにくく、得られた成形品の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0149] 上記式(5c)で表される単量体としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ (式中、Mは上記定義と同じ。)が挙げられる。

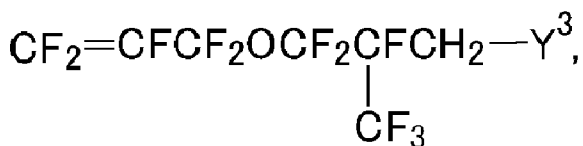
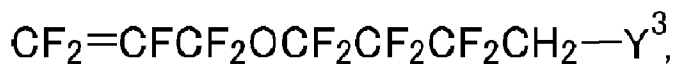
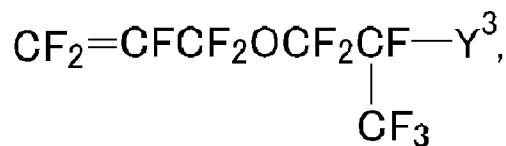
[0150] また、一般式(5)で表される単量体としては、下記一般式(5d)で表される単量体等も挙げられる。



(式中、Rf及び Y^3 は上記と同じ)

[0152] より具体的には、

[化8]



等が挙げられる。

[0153] 上記一般式（6）において、Xは—H又は—Fである。Xは、両方が—Fであってもよいし、少なくとも1つが—Hであってもよい。例えば、片方が—Fで他方が—Hであってもよいし、両方が—Hであってもよい。

[0154] 上記一般式（6）において、Yは—H、—F、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。

上記アルキル基は、フッ素原子を含有しないアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。

上記含フッ素アルキル基は、フッ素原子を少なくとも1つ含有するアルキル基であり、炭素数は1以上であればよい。上記含フッ素アルキル基の炭素数は6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。

上記Yとしては、—H、—F又は—CF₃が好ましく、—Fがより好ましい。

上記一般式（6）において、Y³は、—COOM、—SO₃M又は—OSO₃M

（Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、R⁷は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つが互いに結合して、環を形成してもよい。）であることが好ま

しい。

R^7 における有機基としてはアルキル基が好ましい。 R^7 としては、 H 又は C_{1-10} の有機基が好ましく、 H 又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、 H 又は C_{1-4} のアルキル基が更に好ましい。

上記金属原子としては、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）等が挙げられ、 Na 、 K 又は Li が好ましい。

上記 M としては、 $-H$ 、金属原子又は $-NR^7_4$ が好ましく、 $-H$ 、アルカリ金属（１族）、アルカリ土類金属（２族）又は $-NR^7_4$ がより好ましく、 $-H$ 、 $-Na$ 、 $-K$ 、 $-Li$ 又は $-NH_4$ が更に好ましく、 $-Na$ 、 $-K$ 又は $-NH_4$ が更により好ましく、 $-Na$ 又は $-NH_4$ が特に好ましく、 $-NH_4$ が最も好ましい。

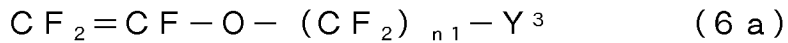
上記 Y^3 としては、 $-COOM$ 又は $-SO_3M$ が好ましく、 $-COOM$ がより好ましい。

[0155] 上記一般式（６）において、上記 X 及び Y の少なくとも１つはフッ素原子を含むことが好ましい。例えば、 X が $-H$ であり、 Y 及び Z が $-F$ であってよい。

[0156] 上記一般式（６）において、上記 R^f は炭素数１～４０の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数２～１００のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

上記含フッ素アルキレン基の炭素数は２以上が好ましい。また、上記含フッ素アルキレン基の炭素数は、３０以下が好ましく、２０以下がより好ましく、１０以下が更に好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CH_2-$ 等が挙げられる。上記含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

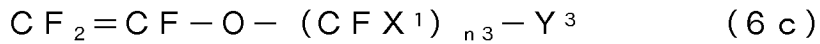
[0157] 上記一般式（６）で表される単量体は、下記一般式（６a）～（６f）で表される単量体からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。



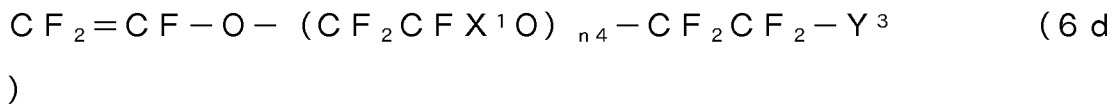
(式中、 $n1$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



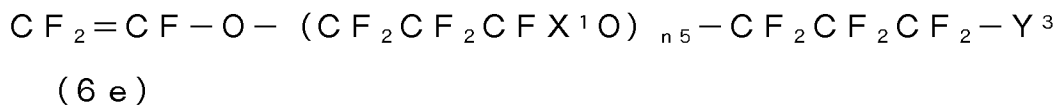
(式中、 $n2$ は、1～5の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



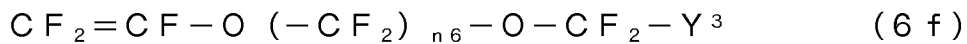
(式中、 X^1 は、F又は CF_3 を表し、 $n3$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n4$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 及び X^1 は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n5$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 及び X^1 は、前記定義と同じ。)



(式中、 $n6$ は、1～6の整数を表し、 Y^3 及び X^1 は、前記定義と同じ。)

[0158] 上記式(6a)において、上記 $n1$ は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-\text{COOM}$ であることが好ましく、Mは、不純物として残留しにくく、得られる成形品の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0159] 上記式(6a)で表される単量体としては、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{COOM}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM})$ (式中、Mは上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0160] 上記式(6b)において、上記 $n2$ は、得られる水性分散液の安定性の点で、3以下の整数であることが好ましく、 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-\text{COOM}$ であることが好ましく、Mは、不純物

として残留しにくく、得られる成形品の耐熱性が向上する点で、H又はNH₄であることが好ましい。

[0161] 上記式(6c)において、上記n³は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記Y³は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性が得られる点で、-COOMであることが好ましく、上記Mは、分散安定性がよくなる点で、H又はNH₄であることが好ましい。

[0162] 上記式(6d)において、上記X¹は、水性分散液の安定性の点で、-CF₃であることが好ましく、上記n⁴は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記Y³は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で-COOMであることが好ましく、上記Mは、H又はNH₄であることが好ましい。

[0163] 上記式(6d)で表される単量体としては、例えば、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOM、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂COOM、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂OOM(式中、Mは、H、NH₄又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

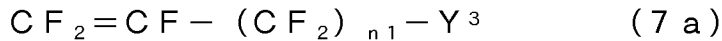
[0164] 一般式(6e)において、上記n⁵は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記Y³は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で-COOMであることが好ましく、上記Mは、H又はNH₄であることが好ましい。

[0165] 一般式(6e)で表される単量体としては、例えば、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂COOM(式中、Mは、H、NH₄又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

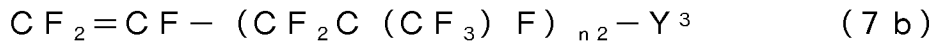
[0166] 一般式(6f)で表される化合物としては、例えば、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₂COOM(式中、Mは、H、NH₄又はアルカリ金属を表す。)が挙げられる。

[0167] 上記一般式(7)において、R^fは、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。一般式(7)において、X及びYの少なくとも1つはフッ素原子を含むことが好ましい。

[0168] 上記一般式 (7) で表される単量体は、下記一般式 (7 a) :



(式中、 $n1$ は、1 ~ 10 の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。) で表される単量体、及び、下記一般式 (7 b) :



(式中、 $n2$ は、1 ~ 5 の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。) で表される単量体からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

上記 Y^3 は、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ が好ましく、 M は、 H 、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであることが好ましい。上記 R^7 は、 H 又は有機基を表す。

[0169] 上記式 (7 a) において、上記 $n1$ は、5 以下の整数であることが好ましく、2 以下の整数であることがより好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-\text{COOM}$ であることが好ましく、 M は、不純物として残留しにくく、得られる成形品の耐熱性が向上する点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

上記式 (7 a) で表される単量体としては、例えば、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{COOM}$ (式中、 M は上記定義と同じ。) が挙げられる。

[0170] 上記式 (7 b) において、上記 $n2$ は、得られる水性分散液の安定性の点で、3 以下の整数であることが好ましく、 Y^3 は、適度な水溶性及び水性分散液の安定性を得られる点で、 $-\text{COOM}$ であることが好ましく、 M は、不純物として残留しにくく、得られる成形品の耐熱性が向上する点で、 H 又は NH_4 であることが好ましい。

[0171] 上記含フッ素化合物 (A) としては、一般式 (5) で表される単量体、一般式 (6) で表される単量体及び一般式 (7) で表される単量体からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましく、一般式 (5) で表される単量体及び一般式 (6) で表される単量体からなる群より選択される少なくとも 1 種がより好ましく、一般式 (5) で表される単量体が更に好ましい。

また、一般式（５）で表される単量体としては、一般式（５ｂ）で表される単量体、一般式（５ｃ）で表される単量体及び一般式（５ｄ）で表される単量体からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。中でも一般式（５ｂ）で表される単量体及び一般式（５ｃ）で表される単量体からなる群より選択される少なくなる１種がより好ましく、一般式（５ｂ）で表される単量体が更に好ましい。

[0172] 上記炭化水素系界面活性剤（Ｂ）としては、例えば、特表２０１３－５４２３０８号公報、特表２０１３－５４２３０９号公報、特表２０１３－５４２３１０号公報に記載されているもの等を使用することができる。

[0173] 上記炭化水素系界面活性剤（Ｂ）は、同じ分子上に親水基及び疎水基を有する界面活性剤であってよい。これらは、カチオン性、非イオン性またはアニオン性であってよい。

[0174] カチオン性炭化水素系界面活性剤は、通常、アルキル化臭化アンモニウムなどのアルキル化ハロゲン化アンモニウムなどの正に帯電した親水基と、長鎖脂肪酸などの疎水基を有する。

[0175] アニオン性炭化水素系界面活性剤は、通常、カルボン酸塩、スルホン酸塩又は硫酸塩などの親水基と、アルキルなどの長鎖炭化水素部分である疎水基とを有する。

[0176] 非イオン性炭化水素系界面活性剤は、通常、帯電した基を含まず、長鎖炭化水素である疎水基を有する。非イオン性炭化水素系界面活性剤の親水基は、エチレンオキシドとの重合から誘導されるエチレンエーテルの鎖などの水溶性官能基を含む。

[0177] 非イオン性炭化水素系界面活性剤の例

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、グリセロールエステル、それらの誘導体。

[0178] ポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例：ポリオキシエチレンラウリ

ルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル等。

[0179] ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの具体例：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等。

[0180] ポリオキシエチレンアルキルエステルの具体例：ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールモノステアレート等。

[0181] ソルビタンアルキルエステルの具体例：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等。

[0182] ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルの具体例：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等。

[0183] グリセロールエステルの具体例：モノミリスチン酸グリセロール、モノステアリン酸グリセロール、モノオレイン酸グリセロール等。

[0184] 上記誘導体の具体例：ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド凝縮物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート等。

[0185] 上記エーテル及びエステルは、10～18のHLB値を有してよい。

[0186] 非イオン性炭化水素系界面活性剤としては、Dow Chemical Company製のTriton（登録商標）Xシリーズ（X15、X45、X100等）、Tergitol（登録商標）15-Sシリーズ、Tergitol（登録商標）TMNシリーズ（TMN-6、TMN-10、TMN-100等）、Tergitol（登録商標）Lシリーズ、BASF製のPluronic（登録商標）Rシリーズ（31R1、17R2、10R5、

25R4 (m~22、n~23)、Iconol (登録商標) TDAシリーズ (TDA-6、TDA-9、TDA-10) 等が挙げられる。

[0187] アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、Resolution Performance ProductsのVersatic (登録商標) 10、BASF製のAvanel Sシリーズ (S-70、S-74等) 等が挙げられる。

[0188] 上記炭化水素系界面活性剤 (B) は、アニオン性及び／又は非イオン性の親水基を含有する化合物であることが好ましく、アニオン性の親水基を含有する化合物が更に好ましい。上記炭化水素系界面活性剤 (B) は、例えば、アニオン性の親水基のみを含有してもよいし、非イオン性の親水基のみを含有してもよいし、アニオン性の親水基と非イオン性の親水基の両方を含有してもよい。

また、上記炭化水素系界面活性剤 (B) としては、アニオン性の親水基を含有する化合物のみを用いてもよいし、非イオン性の親水基を含有する化合物のみを用いてもよいし、アニオン性の親水基を含有する化合物と、非イオン性の親水基を含有する化合物とを併用してもよい。

上記炭化水素系界面活性剤 (B) は、ラジカル重合で反応可能な官能基を含有しないことが好ましい。

[0189] 上記炭化水素系界面活性剤としては、R-L-M (式中、Rが、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。Lが、 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 又は $-COO^-$ であり、Mが、H、金属原子、 NR^5_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^5 は、H又は有機基、 $-ArSO_3^-$ は、アリールスルホン酸塩である。) によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。 R^5 は、H又は炭素数1~10の有機基が好ましく、H又は炭素数1~4の有機基

がより好ましい。

具体的には、ラウリン酸、ラウリル硫酸（ドデシル硫酸）などに代表されるような $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{L} - \text{M}$ （式中、 n が、6～17の整数である。LおよびMが、上記と同じ）によって表されるものが挙げられる。

Rが、12～16個の炭素原子を有するアルキル基であり、L-Mが、硫酸塩であるものの混合物も使用できる。

炭化水素系界面活性剤としては、 $\text{R}^6 (-\text{L}-\text{M})_2$ （式中、 R^6 が、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキレン基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。Lが、 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 又は $-\text{COO}^-$ であり、Mが、H、金属原子、 NR^5_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^5 は、H又は有機基、 $-\text{ArSO}_3^-$ は、アリールスルホン酸塩である。）によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。

上記炭化水素系界面活性剤としては、 $\text{R}^7 (-\text{L}-\text{M})_3$ （式中、 R^7 が、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキリジン基、又は、置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキリジン基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。Lが、 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 又は $-\text{COO}^-$ であり、Mが、H、金属原子、 NR^5_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^5 はH又は有機基である。 $-\text{ArSO}_3^-$ は、アリールスルホン酸塩である。）によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。

R^5 としては、H又はアルキル基が好ましく、H又は炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、H又は炭素数1～4のアルキル基が更に好ましい。

本明細書中、特に断りのない限り、「置換基」は、置換可能な基を意味する。当該「置換基」の例は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、芳香族スルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、芳香族オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、芳香族スルフィニル基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、芳香族オキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、又は、ジ芳香族オキシホスフィニル基を包含する。

[0190] 上記炭化水素系界面活性剤（B）としては、シロキサン炭化水素系界面活性剤も挙げられる。シロキサン炭化水素系界面活性剤としては、Silicone Surfactants, R. M. Hill, Marcel Dekker, Inc., ISBN: 0-8247-00104に記載されているものが挙げられる。シロキサン炭化水素系界面活性剤の構造は、明確な疎水基および親水基を含む。疎水基は、1つ以上のジヒドロカルビルシロキサン単位を含み、ここで、シリコーン原子上の置換基が、完全に炭化水素である。

ヒドロカルビル基の炭素原子が、フッ素などのハロゲンによって置換され得る場合に、水素原子によって完全に置換されるという意味では、これらのシロキサン炭化水素系界面活性剤は、炭化水素系界面活性剤とみなすこともでき、すなわち、ヒドロカルビル基の炭素原子上の一価置換基は水素である。

[0191] シロキサン炭化水素系界面活性剤の親水基は、スルフェート、スルホネート、ホスホネート、リン酸エステル、カルボキシレート、カーボネート、スルホサクシネート、タウレート（遊離酸、塩またはエステルとしての）、ホスフィンオキシド、ベタイン、ベタインコポリオール、第4級アンモニウム塩などのイオン性基を含む1つ以上の極性部分を含んでもよい。イオン性疎水基は、イオンの官能化されたシロキサングラフトも含み得る。このようなシロキサン炭化水素系界面活性剤としては、例えば、ポリジメチルシロキサンーグラフトー（メタ）アクリル酸塩、ポリジメチルシロキサンーグラフトーポリアクリレート塩およびポリジメチルシロキサングラフト化第4級アミンが挙げられる。

シロキサン炭化水素系界面活性剤の親水基の極性部分は、ポリエチレンオキシド（PEO）、および混合されたポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドポリエーテル（PEO／PPO）などのポリエーテル；単糖類および二糖類；およびピロリジノンなどの水溶性複素環によって形成される非イオン性基を含み得る。エチレンオキシド対プロピレンオキシド（EO／PO）の比率は、混合されたポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドポリエーテルにおいて変化され得る。

[0192] シロキサン炭化水素系界面活性剤の親水基は、イオン性部分と非イオン性部分との組合せも含み得る。このような部分としては、例えば、イオンの末端官能化されたまたはランダムに官能化されたポリエーテルまたはポリオールが挙げられる。本開示の実施に好ましいのは、非イオン性部分を有するシロキサン、すなわち、非イオン性シロキサン炭化水素系界面活性剤である。

[0193] シロキサン炭化水素系界面活性剤の構造の疎水基および親水基の配置は、ジブロックポリマー（AB）、トリブロックポリマー（ABA）（ここで、「B」は、分子のシロキサン部分を表す）、またはマルチブロックポリマーの形態をとってもよい。あるいは、シロキサン界面活性剤は、グラフトポリマーを含んでもよい。

[0194] シロキサン炭化水素系界面活性剤については、米国特許第6,841,61

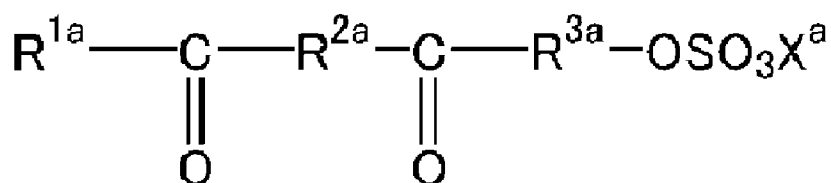
6号明細書にも開示されている。

- [0195] シロキサンベースのアニオン性炭化水素系界面活性剤としては、Lubrizol Advanced Materials, Inc. の Noveon (登録商標) Consumer Specialties から入手可能な SilSense™ PE-100 シリコン、SilSense™ CA-1 シリコン等が挙げられる。
- [0196] アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、Akzo Nobel Surface Chemistry LLC の スルホサクシネート界面活性剤 Lankropol (登録商標) K8300 等も挙げられる。
- スルホサクシネート界面活性剤としては、スルホコハク酸ジイソデシル Na 塩、(Clariant の Emulsogen (登録商標) SB10)、スルホコハク酸ジイソトリデシル Na 塩 (Cesapinia Chemicals の Poliroil (登録商標) TR/LNA) 等が挙げられる。
- [0197] 上記炭化水素系界面活性剤としては、Omnova Solutions, Inc. の PolyFox (登録商標) 界面活性剤 (PolyFox™ PF-156A、PolyFox™ PF-136A 等) も挙げられる。
- [0198] 上記炭化水素系界面活性剤としては、アニオン性炭化水素系界面活性剤であることが好ましい。アニオン性炭化水素系界面活性剤としては上述したものを採用できるが、例えば、下記の炭化水素系界面活性剤を好適に採用できる。
- [0199] 上記炭化水素系界面活性剤としては、カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を1つ以上有する炭化水素系界面活性剤も挙げられる。
- [0200] 上記カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を1つ以上有する炭化水素系界面活性剤としては、式： R^x-X （式中、 R^x は、カルボニル基（但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く）を1つ以上有する炭素数1～2000のフッ素非含有有機基であり、 X は、 $-OSO_3X^1$ 、 $-COOX^1$ 又は $-SO_3X^1$ （ X^1 は、H、金属原子、 $NR^{1 \times 4}$ 、置換基を

有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{1*} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。))で示される界面活性剤が好ましい。 R^* は、炭素数が500以下であることが好ましく、100以下であることがより好ましく、50以下であることが更に好ましく、30以下であることが更により好ましい。

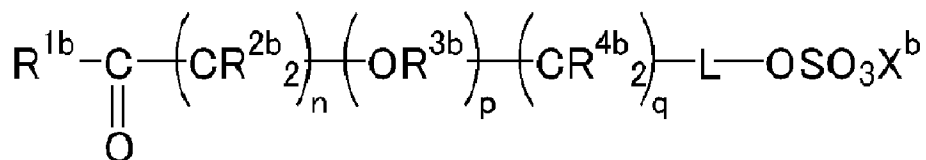
上記炭化水素系界面活性剤としては、下記式(a)：

[化9]



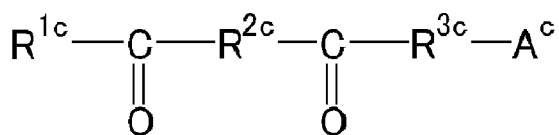
(式中、 R^{1a} は、炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素原子に結合した水素原子がヒドロキシ基又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよく、炭素数が2以上の場合はカルボニル基を含んでもよく、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでも環を形成していてもよい。 R^{2a} 及び R^{3a} は、独立に、単結合又は2価の連結基である。 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、炭素数が合計で6以上である。 X^a は、H、金属原子、 NR^{4a}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{4a} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)で示される界面活性剤(a)、下記式(b)：

[化10]



(式中、 R^{1b} は、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでも環を形成していてもよい。 R^{2b} 及び R^{4b} は、独立に、H又は置換基である。 R^{3b} は、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキレン基である。 n は、1以上の整数である。 p 及び q は、独立に、0以上の整数である。 X^b は、H、金属原子、 NR^{5b} 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{5b} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。 R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。 L は、単結合、 $-CO_2-B-*$ 、 $-OCO-B-*$ 、 $-CONR^{6b}-B-*$ 、 $-NR^{6b}CO-B-*$ 、又は、 $-CO-$ （但し、 $-CO_2-B-$ 、 $-OCO-B-$ 、 $-CONR^{6b}-B-$ 、 $-NR^{6b}CO-B-$ に含まれるカルボニル基を除く。）であり、 B は単結合もしくは置換基を有してもよい炭素数1から10のアルキレン基であり、 R^{6b} は、H又は置換基を有していてもよい、炭素数1～4のアルキル基である。 $*$ は、式中の $-OSO_3X^b$ に結合する側を指す。）で示される界面活性剤（b）、下記式（c）：

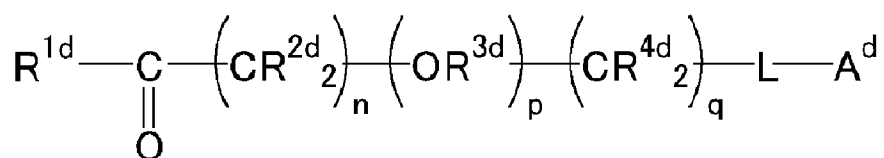
[化11]



(式中、 R^{1c} は、炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素原子に結合した水素原子がヒドロキシ基又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよく、炭素数が2以上の場合はカルボニル基を含んでもよく、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでも環を形成していてもよい。 R^{2c} 及び R^{3c} は、独立に、単結合又は2価の連結基である。 R^{1c} 、 R^{2c} 及び R^{3c} は、炭素数が合計で5以上である。 A^c は、 $-COOX^c$ 又は $-SO_3X^c$ （ X^c は

、H、金属原子、 NR^{4c}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{4c} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。)である。 R^{1c} 、 R^{2c} 及び R^{3c} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)で示される界面活性剤(c)、及び、下記式(d)：

[化12]



(式中、 R^{1d} は、置換基を有していてもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数3以上の環状のアルキル基であり、炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでも環を形成していてもよい。 R^{2d} 及び R^{4d} は、独立に、H又は置換基である。 R^{3d} は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基である。 n は、1以上の整数である。 p 及び q は、独立に、0以上の整数である。 A^d は、 $-\text{SO}_3\text{X}^d$ 又は $-\text{COOX}^d$ (X^d は、H、金属原子、 NR^{5d}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{5d} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。)である。 R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 及び R^{4d} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。 L は、単結合、 $-\text{CO}_2$ 、 $-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-*$ 、又は、 $-\text{CO}-$ (但し、 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-$ に含まれるカルボニル基を除く。)であり、 B は単結合もしくは置換基を有していてもよい炭素数1から10のアルキレン基であり、 R^{6d} は、H又は置換基を有していてもよい、炭素数1～4のアルキル基である。 $*$ は、式中の A^d に結合する側を指す。)で示される界面活性剤(d)からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0201] 界面活性剤(a)について説明する。

[0202] 式 (a) 中、 R^{1a} は、炭素数 1 以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数 3 以上の環状のアルキル基である。

上記アルキル基は、炭素数が 3 以上の場合、2 つの炭素原子間にカルボニル基 ($-C(=O)-$) を含んでもよい。また、上記アルキル基は、炭素数が 2 以上の場合、上記アルキル基の末端に上記カルボニル基を含むこともできる。すなわち、 $CH_3-C(=O)-$ で示されるアセチル基等のアシル基も、上記アルキル基に含まれる。

また、上記アルキル基は、炭素数が 3 以上の場合 1 価又は 2 価の複素環を含むこともできるし、環を形成することもできる。上記複素環としては、不飽和複素環が好ましく、含酸素不飽和複素環がより好ましく、例えば、フラン環等が挙げられる。 R^{1a} において、2 価の複素環が 2 つの炭素原子間に挿入されていてもよいし、2 価の複素環が末端に位置して $-C(=O)-$ と結合してもよいし、1 価の複素環が上記アルキル基の末端に位置してもよい。

[0203] なお、本明細書において、上記アルキル基の「炭素数」には、カルボニル基を構成する炭素原子の数及び上記複素環を構成する炭素原子の数も含めるものとする。例えば、 $CH_3-C(=O)-CH_2-$ で示される基は炭素数が 3 であり、 $CH_3-C(=O)-C_2H_4-C(=O)-C_2H_4-$ で示される基は炭素数が 7 であり、 $CH_3-C(=O)-$ で示される基は炭素数が 2 である。

[0204] 上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基 ($-OH$) 又はエステル結合を含む 1 価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む 1 価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{101a}$ (式中、 R^{101a} はアルキル基) で示される基が挙げられる。

上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の 75% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基

であることが好ましい。

[0205] 式中、 R^{2a} 及び R^{3a} は、独立に、単結合又は2価の連結基である。

R^{2a} 及び R^{3a} は、独立に、単結合又は炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又は炭素数3以上の環状のアルキレン基であることが好ましい。

R^{2a} 及び R^{3a} を構成する上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

[0206] 上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基($-OH$)又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{102a}$ （式中、 R^{102a} はアルキル基）で示される基が挙げられる。

上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレン基であることが好ましい。

[0207] R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、炭素数が合計で6以上である。合計の炭素数としては、8以上が好ましく、9以上がより好ましく、10以上が更に好ましく、20以下が好ましく、18以下がより好ましく、15以下が更に好ましい。

R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

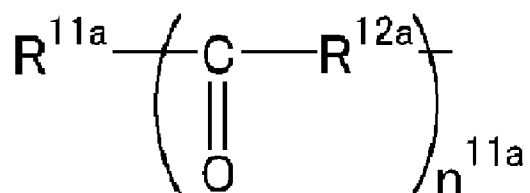
[0208] 式(a)中、 X^a は、H、金属原子、 NR^{4a}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{4a} はH又は有機基である。4つの R^{4a} は、同一でも異なってもよい。 R^{4a} としては、H又は炭素数1~10の有機基が好ましく、H又は炭素数1~4の有機基がより好ましい。上記金属原

子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。X^aとしては、H、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）又はNR^{4a}₄が好ましく、水に溶解しやすいことから、H、Na、K、Li又はNH₄がより好ましく、水に更に溶解しやすいことから、Na、K又はNH₄が更に好ましく、Na又はNH₄が特に好ましく、除去が容易であることから、NH₄が最も好ましい。X^aがNH₄であると、上記界面活性剤の水性媒体への溶解性が優れるとともに、含フッ素エラストマー中又は最終製品中に金属成分が残留しにくい。

[0209] R^{1a}としては、カルボニル基を含まない炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、カルボニル基を含まない炭素数3～8の環状のアルキル基、1～10個のカルボニル基を含む炭素数2～45の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、カルボニル基を含む炭素数3～45の環状のアルキル基、又は、炭素数が3～45の1価又は2価の複素環を含むアルキル基が好ましい。

[0210] また、R^{1a}としては、下記式：

[化13]



（式中、n^{11a}は0～10の整数であり、R^{11a}は炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～5の環状のアルキル基であり、R^{12a}は炭素数0～3のアルキレン基である。n^{11a}が2～10の整数である場合、R^{12a}は各々同じであっても異なってもよい。）で示される基がより好ましい。

[0211] n^{11a}としては、0～5の整数が好ましく、0～3の整数がより好ましく、1～3の整数が更に好ましい。

[0212] R^{11a} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

R^{11a} としての上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基（ $-OH$ ）又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{103a}$ （式中、 R^{103a} はアルキル基）で示される基が挙げられる。

R^{11a} としての上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0213] R^{12a} は炭素数0～3のアルキレン基である。上記炭素数は1～3が好ましい。

R^{12a} としての上記アルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状であってよい。

R^{12a} としての上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。 R^{12a} としては、エチレン基（ $-C_2H_4-$ ）又はプロピレン基（ $-C_3H_6-$ ）がより好ましい。

R^{12a} としての上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基（ $-OH$ ）又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{104a}$ （式中、 R^{104a} はアルキル基）で示される基が挙げられる。

R^{12a} としての上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲ

ン化アルキレン基であることが好ましい。

[0214] R^{2a} 及び R^{3a} としては、独立に、カルボニル基を含まない炭素数 1 以上のアルキレン基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数 1～3 のアルキレン基がより好ましく、エチレン基 ($-C_2H_4-$) 又はプロピレン基 ($-C_3H_6-$) が更に好ましい。

[0215] 次に界面活性剤 (b) について説明する。

[0216] 式 (b) 中、 R^{1b} は、置換基を有してもよい炭素数 1 以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数 3 以上の環状のアルキル基である。

上記アルキル基は、炭素数が 3 以上の場合は 1 価又は 2 価の複素環を含むこともできるし、環を形成することもできる。上記複素環としては、不飽和複素環が好ましく、含酸素不飽和複素環がより好ましく、例えば、フラン環等が挙げられる。 R^{1b} において、2 価の複素環が 2 つの炭素原子間に挿入されていてもよいし、2 価の複素環が末端に位置して $-C(=O)-$ と結合してもよいし、1 価の複素環が上記アルキル基の末端に位置してもよい。

[0217] なお、本明細書において、上記アルキル基の「炭素数」には、上記複素環を構成する炭素原子の数も含めるものとする。

[0218] R^{1b} としての上記アルキル基が有してもよい上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1～10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数 3～10 の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0219] R^{1b} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の 75% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25% 以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0220] R^{1b} としては、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3～10の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、置換基を有さない炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更により好ましく、メチル基($-CH_3$)又はエチル基($-C_2H_5$)が特に好ましく、メチル基($-CH_3$)が最も好ましい。

[0221] 式(b)中、 R^{2b} 及び R^{4b} は、独立に、H又は置換基である。複数個の R^{2b} 及び R^{4b} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0222] R^{2b} 及び R^{4b} としての上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～10の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0223] R^{2b} 及び R^{4b} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0224] R^{2b} 及び R^{4b} としての上記アルキル基としては、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、メチル基($-CH_3$)又はエチル基($-C_2H_5$)が特に好ましい。

[0225] R^{2b} 及び R^{4b} としては、独立に、H又はカルボニル基を含まない炭素数1～

10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、H又は置換基を有さない炭素数1～3の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、H、メチル基($-\text{CH}_3$)又はエチル基($-\text{C}_2\text{H}_5$)が更により好ましく、Hが特に好ましい。

[0226] 式(b)中、 R^{3b} は、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキレン基である。 R^{3b} は、複数個存在する場合、同一でも異なってもよい。

[0227] 上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキレン基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0228] 上記アルキレン基としては、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又は置換基を有してもよい炭素数3～10の環状のアルキレン基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状のアルキレン基が好ましく、置換基を有さない炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基($-\text{CH}_2-$)、エチレン基($-\text{C}_2\text{H}_4-$)、イソプロピレン基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)又はプロピレン基($-\text{C}_3\text{H}_6-$)が更に好ましい。

[0229] R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよいが、環を形成していないことが好ましい。

[0230] 式(b)中、 n は、1以上の整数である。 n としては、1～40の整数が好ましく、1～30の整数がより好ましく、5～25の整数が更に好ましく、5～9、11～25の整数が特に好ましい。

[0231] 式(b)中、 p 及び q は、独立に、0以上の整数である。 p としては、0～10の整数が好ましく、0又は1がより好ましい。 q としては、0～10の

整数が好ましく、0～5の整数がより好ましい。

[0232] n 、 p 及び q は、合計が5以上の整数であることが好ましい。 n 、 p 及び q の合計は8以上の整数であることがより好ましい。 n 、 p 及び q の合計はまた、60以下の整数であることが好ましく、50以下の整数であることがより好ましく、40以下の整数であることが更に好ましい。

[0233] 式 (b) 中、 X^b は、H、金属原子、 NR^{5b}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{5b} はH又は有機基である。4つの R^{5b} は、同一でも異なってもよい。 R^{5b} としては、H又は炭素数1～10の有機基が好ましく、H又は炭素数1～4の有機基がより好ましい。上記金属原子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。 X^b は金属原子又は NR^{5b}_4 (R^{5b} は上記のとおり) であってよい。

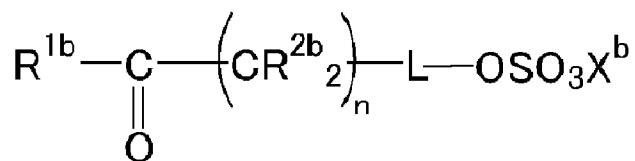
X^b としては、H、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）又は NR^{5b}_4 が好ましく、水に溶解しやすいことから、H、Na、K、Li又は NH_4 がより好ましく、水に更に溶解しやすいことから、Na、K又は NH_4 が更に好ましく、Na又は NH_4 が特に好ましく、除去が容易であることから、 NH_4 が最も好ましい。 X^b が NH_4 であると、上記界面活性剤の水性媒体への溶解性が優れるとともに、含フッ素エラストマー中又は最終製品中に金属成分が残留しにくい。

[0234] 式 (b) 中、 L は、単結合、 $-CO_2-B-*$ 、 $-OCO-B-*$ 、 $-CONR^{6b}-B-*$ 、 $-NR^{6b}CO-B-*$ 、又は、 $-CO-$ （但し、 $-CO_2-B-$ 、 $-OCO-B-$ 、 $-CONR^{6b}-B-$ 、 $-NR^{6b}CO-B-$ に含まれるカルボニル基を除く。）であり、 B は単結合もしくは置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基であり、 R^{6b} は、H又は置換基を有していてもよい、炭素数1～4のアルキル基である。上記アルキレン基は、炭素数が1～5であることがより好ましい。また、上記 R^{6b} は、H又はメチル基であることがより好ましい。 $*$ は、式中の $-OSO_3X^b$ に結合する側を指す。

[0235] Lは単結合であることが好ましい。

[0236] 界面活性剤（b）としては、下記式：

[化14]



（式中、 R^{1b} 、 R^{2b} 、L、n及び X^b は、上記のとおり。）で示される化合物が好ましい。

[0237] 上記界面活性剤（b）は、 ^1H -NMRスペクトルにおいて、ケミカルシフト2.0～5.0ppmの領域に観測される全ピーク強度の積分値が10%以上であることが好ましい。

[0238] 上記界面活性剤（b）は、 ^1H -NMRスペクトルにおいて、ケミカルシフト2.0～5.0ppmの領域に観測される全ピーク強度の積分値が上記範囲内にあることが好ましい。この場合、上記界面活性剤は分子中にケトン構造を有することが好ましい。

[0239] 上記界面活性剤（b）において、上記積分値は、15以上がより好ましく、95以下が好ましく、80以下がより好ましく、70以下が更に好ましい。

[0240] 上記積分値は、重水溶媒にて室温下に測定する。重水を4.79ppmとする。

[0241] 界面活性剤（c）について説明する。

[0242] 式（c）中、 R^{1c} は、炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3以上の環状のアルキル基である。

上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合、2つの炭素原子間にカルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）を含んでもよい。また、上記アルキル基は、炭素数が2以上の場合、上記アルキル基の末端に上記カルボニル基を含むこともできる。すなわち、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ で示されるアセチル基等のアシル基も、上記アルキル基に含まれる。

また、上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合には1価又は2価の複素環を

含むこともできるし、環を形成することもできる。上記複素環としては、不飽和複素環が好ましく、含酸素不飽和複素環がより好ましく、例えば、フラン環等が挙げられる。R^{1°}において、2価の複素環が2つの炭素原子間に挿入されていてもよいし、2価の複素環が末端に位置して—C(=O)—と結合してもよいし、1価の複素環が上記アルキル基の末端に位置してもよい。

[0243] なお、本明細書において、上記アルキル基の「炭素数」には、カルボニル基を構成する炭素原子の数及び上記複素環を構成する炭素原子の数も含めるものとする。例えば、CH₃—C(=O)—CH₂—で示される基は炭素数が3であり、CH₃—C(=O)—C₂H₄—C(=O)—C₂H₄—で示される基は炭素数が7であり、CH₃—C(=O)—で示される基は炭素数が2である。

[0244] 上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基(—OH)又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式：—O—C(=O)—R^{101°}(式中、R^{101°}はアルキル基)で示される基が挙げられる。

上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0245] 式(c)中、R^{2°}及びR^{3°}は、独立に、単結合又は2価の連結基である。

R^{2°}及びR^{3°}は、独立に、単結合又は炭素数1以上の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基又は炭素数3以上の環状のアルキレン基であることが好ましい。

R^{2°}及びR^{3°}を構成する上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

[0246] 上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換され

ていてもよく、例えば、ヒドロキシ基（ —OH ）又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $\text{—O—C(=O)—R}^{102\circ}$ （式中、 $\text{R}^{102\circ}$ はアルキル基）で示される基が挙げられる。

上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレン基であることが好ましい。

[0247] $\text{R}^{1\circ}$ 、 $\text{R}^{2\circ}$ 及び $\text{R}^{3\circ}$ は、炭素数が合計で5以上である。合計の炭素数としては、7以上が好ましく、9以上がより好ましく、20以下が好ましく、18以下がより好ましく、15以下が更に好ましい。

$\text{R}^{1\circ}$ 、 $\text{R}^{2\circ}$ 及び $\text{R}^{3\circ}$ は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

[0248] 式(c)中、式中、 A° は、 —COOX° 又は $\text{—SO}_3\text{X}^\circ$ （ X° は、H、金属原子、 $\text{NR}^{4\circ}_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $\text{R}^{4\circ}$ はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。）である。 $\text{R}^{4\circ}$ としては、H又は炭素数1～10の有機基が好ましく、H又は炭素数1～4の有機基がより好ましい。上記金属原子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

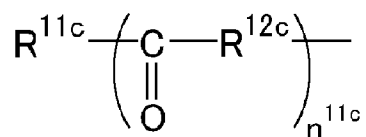
X° としては、H、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）又は $\text{NR}^{4\circ}_4$ が好ましく、水に溶解しやすいことから、H、Na、K、Li又は NH_4 がより好ましく、水に更に溶解しやすいことから、Na、K又は NH_4 が更に好ましく、Na又は NH_4 が特に好ましく、除去が容易であることから、 NH_4 が最も好ましい。 X° が NH_4 であると、上記界面活性剤の水性媒体への溶

解性が優れるとともに、含フッ素エラストマー中又は最終製品中に金属成分が残留しにくい。

[0249] R^{1c} としては、カルボニル基を含まない炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、カルボニル基を含まない炭素数3～8の環状のアルキル基、1～10個のカルボニル基を含む炭素数2～45の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、カルボニル基を含む炭素数3～45の環状のアルキル基、又は、炭素数が3～45の1価又は2価の複素環を含むアルキル基が好ましい。

[0250] また、 R^{1c} としては、下記式：

[化15]



(式中、 n^{11c} は0～10の整数であり、 R^{11c} は炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～5の環状のアルキル基であり、 R^{12c} は炭素数0～3のアルキレン基である。 n^{11c} が2～10の整数である場合、 R^{12c} は各々同じであっても異なってもよい。)で示される基がより好ましい。

[0251] n^{11c} としては、0～5の整数が好ましく、0～3の整数がより好ましく、1～3の整数が更に好ましい。

[0252] R^{11c} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。
 R^{11c} としての上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基(—OH)又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{103c}$ (式中、 R^{103c} はアルキル基)で示される基が挙げられる。

R^{11c} としての上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下

がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0253] R^{12c} は炭素数0～3のアルキレン基である。上記炭素数は1～3が好ましい。

R^{12c} としての上記アルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状であってよい。

R^{12c} としての上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。 R^{12c} としては、エチレン基 ($-C_2H_4-$) 又はプロピレン基 ($-C_3H_6-$) がより好ましい。

R^{12c} としての上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子が官能基により置換されていてもよく、例えば、ヒドロキシ基 ($-OH$) 又はエステル結合を含む1価の有機基により置換されていてもよいが、如何なる官能基によっても置換されていないことが好ましい。

上記エステル結合を含む1価の有機基としては、式： $-O-C(=O)-R^{104c}$ (式中、 R^{104c} はアルキル基) で示される基が挙げられる。

R^{12c} としての上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレン基であることが好ましい。

[0254] R^{2c} 及び R^{3c} としては、独立に、カルボニル基を含まない炭素数1以上のアルキレン基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～3のアルキレン基がより好ましく、エチレン基 ($-C_2H_4-$) 又はプロピレン基 ($-C_3H_6-$) が更に好ましい。

[0255] 界面活性剤 (d) について説明する。

[0256] 式 (d) 中、 R^{1d} は、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアル

キル基である。

上記アルキル基は、炭素数が3以上の場合には1価又は2価の複素環を含むこともできるし、環を形成することもできる。上記複素環としては、不飽和複素環が好ましく、含酸素不飽和複素環がより好ましく、例えば、フラン環等が挙げられる。R^{1d}において、2価の複素環が2つの炭素原子間に挿入されていてもよいし、2価の複素環が末端に位置して—C(=O)—と結合してもよいし、1価の複素環が上記アルキル基の末端に位置してもよい。

[0257] なお、本明細書において、上記アルキル基の「炭素数」には、上記複素環を構成する炭素原子の数も含めるものとする。

[0258] R^{1d}としての上記アルキル基が有してもよい上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～10の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0259] R^{1d}としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0260] R^{1d}としては、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3～10の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、置換基を有さない炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、メチル基(—CH₃)又はエチル基(—C₂H₅)が特に好ましく、メチル基(—CH₃)が最も好まし

い。

[0261] 式 (d) 中、 R^{2d} 及び R^{4d} は、独立に、H 又は置換基である。複数個の R^{2d} 及び R^{4d} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0262] R^{2d} 及び R^{4d} としての上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0263] R^{2d} 及び R^{4d} としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の 75 % 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50 % 以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25 % 以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0264] R^{2d} 及び R^{4d} としての上記アルキル基としては、カルボニル基を含まない炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数 3 ~ 10 の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数 1 ~ 3 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、メチル基 ($-CH_3$) 又はエチル基 ($-C_2H_5$) が特に好ましい。

[0265] R^{2d} 及び R^{4d} としては、独立に、H 又はカルボニル基を含まない炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、H 又は置換基を有さない炭素数 1 ~ 3 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、H、メチル基 ($-CH_3$) 又はエチル基 ($-C_2H_5$) が更により好ましく、H が特に好ましい。

[0266] 式 (d) 中、 R^{3d} は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基である。 R^{3d} は、複数個存在する場合、同一でも異なってもよい。

[0267] 上記アルキレン基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。

上記アルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の 75 % 以下がハロゲン

原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキレン基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0268] 上記アルキレン基としては、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又は置換基を有してもよい炭素数3～10の環状のアルキレン基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状のアルキレン基が好ましく、置換基を有さない炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基($-\text{CH}_2-$)、エチレン基($-\text{C}_2\text{H}_4-$)、イソプロピレン基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)又はプロピレン基($-\text{C}_3\text{H}_6-$)が更に好ましい。

[0269] R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 及び R^{4d} は、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

[0270] 式(d)中、 n は、1以上の整数である。 n としては、1～40の整数が好ましく、1～30の整数がより好ましく、5～25の整数が更に好ましい。

[0271] 式(d)中、 p 及び q は、独立に、0以上の整数である。 p としては、0～10の整数が好ましく、0又は1がより好ましい。 q としては、0～10の整数が好ましく、0～5の整数がより好ましい。

[0272] n 、 p 及び q は、合計が6以上の整数であることが好ましい。 n 、 p 及び q の合計は8以上の整数であることがより好ましい。 n 、 p 及び q の合計はまた、60以下の整数であることが好ましく、50以下の整数であることがより好ましく、40以下の整数であることが更に好ましい。

[0273] 式(d)中、 A^d は、 $-\text{SO}_3\text{X}^d$ 又は $-\text{COOX}^d$ (X^d は、H、金属原子、 N 、 R^{5d} 、置換基を有してもよいイミダゾリウム、置換基を有してもよいピリジニウム又は置換基を有してもよいホスホニウムであり、 R^{5d} はH又は有機基であり、同一でも異なってもよい。)である。 R^{5d} として

は、H又は炭素数1～10の有機基が好ましく、H又は炭素数1～4の有機基がより好ましい。上記金属原子としては、1、2価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。X^dは金属原子又はNR^{5d}₄（R^{5d}は上記のとおり）であってよい。

X^dとしては、H、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）又はNR^{5d}₄が好ましく、水に溶解しやすいことから、H、Na、K、Li又はNH₄がより好ましく、水に更に溶解しやすいことから、Na、K又はNH₄が更に好ましく、Na又はNH₄が特に好ましく、除去が容易であることから、NH₄が最も好ましい。X^dがNH₄であると、上記界面活性剤の水性媒体への溶解性が優れるとともに、含フッ素エラストマー中又は最終製品中に金属成分が残留しにくい。

[0274] 式（d）中、Lは、単結合、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-*$ 、又は、 $-\text{CO}-$ （但し、 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-$ に含まれるカルボニル基を除く。）であり、Bは単結合もしくは置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキレン基であり、R^{6d}は、H又は置換基を有していてもよい、炭素数1～4のアルキル基である。上記アルキレン基は、炭素数が1～5であることがより好ましい。また、上記R^{6d}は、H又はメチル基であることがより好ましい。＊は、式中のA^dに結合する側を指す。

[0275] Lは単結合であることが好ましい。

[0276] 上記界面活性剤は、¹H-NMRスペクトルにおいて、ケミカルシフト2.0～5.0ppmの領域に観測される全ピーク強度の積分値が10以上であることが好ましい。

[0277] 上記界面活性剤は、¹H-NMRスペクトルにおいて、ケミカルシフト2.0～5.0ppmの領域に観測される全ピーク強度の積分値が上記範囲内にあることが好ましい。この場合、上記界面活性剤は分子中にケトン構造を有することが好ましい。

[0278] 上記界面活性剤において、上記積分値は、１５以上がより好ましく、９５以下が好ましく、８０以下がより好ましく、７０以下が更に好ましい。

[0279] 上記積分値は、重水溶媒にて室温下に測定する。重水を4.79 ppmとする。

[0280] 界面活性剤（ a ）～（ d ）として、国際公開第2018／062448号、国際公開第2018／062449号、国際公開第2018／18906号および国際公開第2018／18907号に記載の界面活性剤を用いることができ、たとえば、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{X}^b$ （ X^b は上記のとおり）、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{A}^d$ （ A^d は上記のとおり）などを用いることができる。

[0281] 上記アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、例えば、下記式 (α) :



(式中、 R^{10} は、1個以上の炭素原子を含有する1価の有機基である。 M は、 H 、金属原子、 $NR^{11}4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 R^{11} は H 又は有機基であり、同一でも異なってもよい。)で示される界面活性剤(α)が挙げられる。 R^{11} としては H 又は C_{1-10} の有機基が好ましく、 H 又は C_{1-4} の有機基がより好ましい。

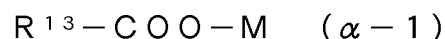
界面活性性能の観点から、 R^{10} の炭素数は2個以上が好ましく、3個以上がより好ましい。また、水溶性の観点から、 R^{10} の炭素数は、29個以下であることが好ましく、23個以下がより好ましい。

上記Mの金属原子としては、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。Mとしては、H、金属原子又はNR¹₄が好ましく、H、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）又はNR¹₄がより好ましく、H、Na、K、Li又はNH₄が更に好ましく、Na、K又はNH₄が更により好ましく、Na又はNH₄が特に好ましく、NH₄が最も好ましい。

[0282] 上記界面活性剤 (α) としては、 $R^{12}-COOM$ (式中、 R^{12} が、置換基を有してもよい炭素数1以上の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基又はアルケニレン基、若しくは、置換基を有してもよい炭素数3以上の環状のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基又はアルケニレン基であり、これらはエーテル結合を含んでもよい。炭素数が3以上の場合は1価又は2価の複素環を含んでもよいし、環を形成していてもよい。Mは上記と同じ。) によって表されるアニオン性界面活性剤も挙げられる。具体的には、 $CH_3-(CH_2)_n-COOM$ (式中、 n が、2~28の整数である。Mは上記と同じ) によって表されるものが挙げられる。

[0283] 上記界面活性剤 (α) は、乳化安定性の観点で、カルボニル基 (但し、カルボキシル基中のカルボニル基を除く) を含まないものであってもよい。

上記カルボニル基を含まない炭化水素含有界面活性剤としては、例えば、下記式 ($\alpha-1$) :



(式中、 R^{13} は、アルキル基、アルケニル基、アルキレン基又はアルケニレン基であり、これらはエーテル結合を含んでもよい。Mは、H、金属原子、 NR^{11}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムである。 R^{11} は、同一又は異なって、H又は炭素数1~10の有機基である。) の化合物が好ましく例示される。

上記式 ($\alpha-1$) において、 R^{13} は、アルキル基又はアルケニル基 (これらはエーテル基を含んでいてもよい) であることが好ましい。上記 R^{13} におけるアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記 R^{13} の炭素数は限定されないが、例えば、2~29であり、好ましくは4~29である。

[0284] R^{13} の炭素原子は6~17個であってよい。上記アルキル基が直鎖状である場合、 R^{13} の炭素数は3~29であることが好ましく、5~23であることがより好ましい。上記アルキル基が分岐鎖状である場合、 R^{13} の炭素数は5

～35であることが好ましく、11～23であることがより好ましい。

上記アルケニル基が直鎖状である場合、Rの炭素数は2～29であることが好ましく、9～23であることがより好ましい。上記アルケニル基が分岐鎖状である場合、Rの炭素数は4～29であることが好ましく、9～23であることがより好ましい。

[0285] 上記アルキル基及びアルケニル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ビニル基等が挙げられる。

[0286] R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} としては、炭化水素基が好ましく、不飽和結合を含まない炭化水素基がより好ましく、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基がさらに好ましく、直鎖状のアルキル基が特に好ましい。

R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} の炭化水素基は、炭素原子および水素原子のみからなる基であってよい。また、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} としては、カルボニル基を含まない炭化水素基であってよく、カルボニル基を含まないアルキル基であってよい。

R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} の炭化水素基の炭素数としては、好ましくは1～2000であり、より好ましくは1～30であり、さらに好ましくは5～24であり、特に好ましくは8～18である。

R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} のアルキル基の炭素数としては、好ましくは1～2000であり、より好ましくは1～30であり、さらに好ましくは5～24であり、特に好ましくは8～18である。

[0287] 上記界面活性剤(α) (カルボン酸型炭化水素系界面活性剤)としては、例えば、ブチル酸、バレリアン酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、(9, 12, 15)-トリノレン酸、(6, 9, 12)-トリノレン酸、エレオステアリン酸、アラキジン酸、8, 11-エイコサジエン酸、ミード酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ネルボン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、クロトン酸、ミリストレイ

ン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸、リノレン酸、ピノレン酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、ミード酸、ジホモ- γ -リノレン酸、エイコサトリエン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、エイコサテトラエン酸、アドレン酸、ボセオペンタエン酸、エイコサペンタエン酸、オズボンド酸、イワシ酸、テトラコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、ニシン酸、及びこれらの塩が挙げられる。

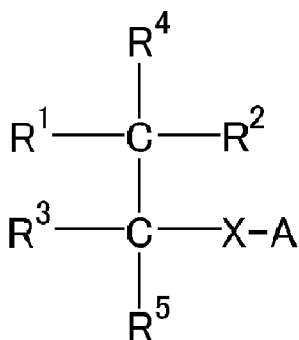
特に、ラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、及び、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

上記塩としては、カルボキシル基の水素が上述した式Mの金属原子、 NR^{11}_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム、又は、置換基を有していてもよいホスホニウムであるものが挙げられるが特に限定されない。

上記界面活性剤（ α ）（カルボン酸型炭化水素系界面活性剤）としては、重合により平均粒子径の小さい含フッ素エラストマー粒子が得られ、また、重合の際に多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させ、効率よく含フッ素エラストマーを製造できることから、ラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、及び、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、ラウリン酸及びその塩がさらに好ましく、ラウリン酸の塩が特に好ましく、ラウリン酸ナトリウムが最も好ましい。

[0288] 上記炭化水素系界面活性剤としては、下記一般式（ β ）：

[化16]



(式中、 $R^1 \sim R^5$ はH又は一価の置換基を表し、但し、 R^1 及び R^3 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-Y-R^6$ で示される基、 R^2 及び R^5 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-X-A$ で示される基、又は、一般式： $-Y-R^6$ で示される基を表す。

また、 X は、各出現において同一又は異なって、2価の連結基、又は、結合手；

A は、各出現において同一又は異なって、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 又は $-OSO_3M$ (M は、 H 、金属原子、 NR^7 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、 H 又は有機基)；

Y は、各出現において同一又は異なって、 $-S(=O)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^8-$ 及び $-NR^8CO-$ からなる群より選択される2価の連結基、又は、結合手、 R^8 は H 又は有機基；

R^6 は、各出現において同一又は異なって、カルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基からなる群より選択される少なくとも1種を炭素-炭素原子間に含んでもよい炭素数1以上のアルキル基；

を表す。

$R^1 \sim R^5$ のうち、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

)で示される界面活性剤(以下、界面活性剤(β)ともいう)が好ましく例示される。

[0289] 界面活性剤(β)について説明する。

[0290] 式中、 $R^1 \sim R^5$ はH又は一価の置換基を表し、但し、 R^1 及び R^3 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-Y-R^6$ で示される基、 R^2 及び R^5 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-X-A$ で示される基、又は、一般式： $-Y-R^6$ で示される基を表す。 $R^1 \sim R^5$ のうち、いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。

[0291] R^1 としての上記アルキル基が有してもよい上記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数3～10の環状のアルキル基、ヒドロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0292] R^1 としての上記アルキル基は、カルボニル基を含まないことが好ましい。
上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、如何なる置換基も有していないことが好ましい。

[0293] R^1 としては、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数3～10の環状のアルキル基が好ましく、カルボニル基を含まない炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はカルボニル基を含まない炭素数3～10の環状のアルキル基がより好ましく、置換基を有さない炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更に好ましく、置換基を有さない炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が更により好ましく、メチル基($-CH_3$)又はエチル基($-C_2H_5$)が特に好ましく、メチル基($-CH_3$)が最も好ましい。

[0294] 一価の置換基としては、一般式： $-Y-R^6$ で示される基、一般式： $-X-A$ で示される基、 $-H$ 、置換基を有してもよい C_{1-20} のアルキル基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^9$ (R^9 は有機基)、 $-OH$ 、 $-COOR^9$ (R^9 は有機基)又は

—OR⁹（R⁹は有機基）が好ましい。上記アルキル基の炭素数は1～10が好ましい。

[0295] R⁹としては、C₁₋₁₀のアルキル基又はC₁₋₁₀のアルキルカルボニル基が好ましく、C₁₋₄のアルキル基又はC₁₋₄のアルキルカルボニル基がより好ましい。

[0296] 式中、Xは、各出現において同一又は異なって、2価の連結基、又は、結合手を表す。R⁶がカルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基のいずれをも含まない場合は、Xはカルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基からなる群より選択される少なくとも1種を含む2価の連結基であることが好ましい。

[0297] Xとしては、—CO—、—S(=O)₂—、—O—、—COO—、—OCO—、—S(=O)₂—O—、—O—S(=O)₂—、—CONR⁸—及び—NR⁸CO—からなる群より選択される少なくとも1種の結合を含む2価の連結基、C₁₋₁₀のアルキレン基、又は、結合手が好ましい。R⁸はH又は有機基を表す。

[0298] R⁸としては、H又はC₁₋₁₀の有機基が好ましく、H又はC₁₋₄の有機基がより好ましく、Hが更に好ましい。

[0299] 式中、Aは、各出現において同一又は異なって、—COOM、—SO₃M又は—OSO₃M（Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、R⁷はH又は有機基である。4つのR⁷は、同一でも異なってもよい。）を表す。一般式（β）において、Aは—COOMであることが好適な態様の一つである。

[0300] R⁷としては、H又はC₁₋₁₀の有機基が好ましく、H又はC₁₋₄の有機基がより好ましい。

上記金属原子としては、アルカリ金属（1族）、アルカリ土類金属（2族）等が挙げられ、Na、K又はLiが好ましい。

[0301] Mとしては、H、金属原子又はNR⁷₄が好ましく、H、アルカリ金属（1族

）、アルカリ土類金属（2族）又は NR^7_4 がより好ましく、 H 、 Na 、 K 、 Li 又は NH_4 が更に好ましく、 Na 、 K 又は NH_4 が更により好ましく、 Na 又は NH_4 が特に好ましく、 NH_4 が最も好ましい。

[0302] 式中、 Y は、各出現において同一又は異なって、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 及び $-\text{NR}^8\text{CO}-$ からなる群より選択される2価の連結基、又は、結合手、 R^8 は H 又は有機基を表す。

[0303] Y としては、結合手、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 及び $-\text{NR}^8\text{CO}-$ からなる群より選択される2価の連結基が好ましく、結合手、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{OCO}-$ からなる群より選択される2価の連結基がより好ましい。

[0304] R^8 としては、 H 又は C_{1-10} の有機基が好ましく、 H 又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、 H が更に好ましい。

[0305] 式中、 R^6 は、各出現において同一又は異なって、カルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基からなる群より選択される少なくとも1種を炭素-炭素原子間に含んでもよい炭素数1以上のアルキル基を表す。上記 R^6 の有機基の炭素数は、2以上が好ましく、20以下が好ましく、2～20がより好ましく、2～10がさらに好ましい。

[0306] R^6 のアルキル基は、炭素数が2以上である場合、炭素-炭素原子間にカルボニル基、エステル基、アミド基及びスルホニル基からなる群より選択される少なくとも1種を1又は2以上含むことができるが、上記アルキル基の両末端にこれらの基を含まない。上記 R^6 のアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0307] R^6 としては、

一般式： $-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、

一般式： $-\text{R}^{10}-\text{COO}-\text{R}^{11}$ で示される基、

一般式： $-R^{11}$ で示される基、

一般式： $-R^{10}-NR^8CO-R^{11}$ で示される基、又は、

一般式： $-R^{10}-CONR^8-R^{11}$ で示される基、

(式中、 R^8 はH又は有機基を表す。 R^{10} はアルキレン基、 R^{11} は置換基を有してもよいアルキル基)が好ましい。

R^6 としては、一般式： $-R^{10}-CO-R^{11}$ で示される基がより好ましい。

[0308] R^8 としては、H又は C_{1-10} の有機基が好ましく、H又は C_{1-4} の有機基がより好ましく、Hが更に好ましい。

[0309] R^{10} のアルキレン基の炭素数は、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、20以下が好ましく、12以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、8以下が特に好ましい。また、 R^{10} のアルキレン基の炭素数は、1~20が好ましく、1~10がより好ましく、3~10が更に好ましい。

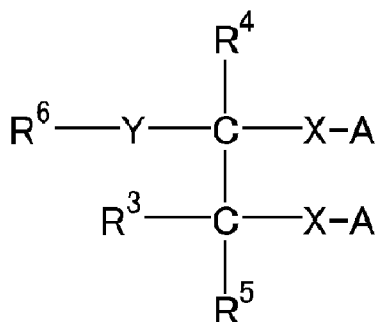
[0310] R^{11} のアルキル基の炭素数は、1~20であってよく、1~15が好ましく、1~12がより好ましく、1~10が更に好ましく、1~8が更に好ましく、1~6が殊更好ましく、1~3が尚更に好ましく、1又は2が特に好ましく、1が最も好ましい。また、上記 R^{11} のアルキル基は、1級炭素、2級炭素、3級炭素のみで構成されていることが好ましく、1級炭素、2級炭素のみで構成されるのが特に好ましい。すなわち、 R^{11} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基が好ましく、特にメチル基が最も好ましい。

[0311] 一般式(β)において、 R^2 及び R^5 のうち、少なくとも1つは、一般式： $-X-A$ で示される基であり、該Aは $-COOM$ であることも好適な態様の一つである。

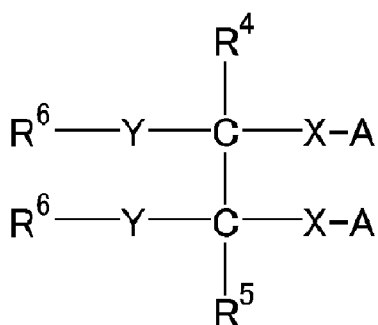
[0312] 界面活性剤(β)としては、一般式($\beta-1$)で示される化合物、一般式($\beta-2$)で示される化合物又は一般式($\beta-3$)で示される化合物が好ましく、一般式($\beta-1$)で示される化合物又は一般式($\beta-2$)で示される化合物がより好ましい。

[0313] 一般式($\beta-1$):

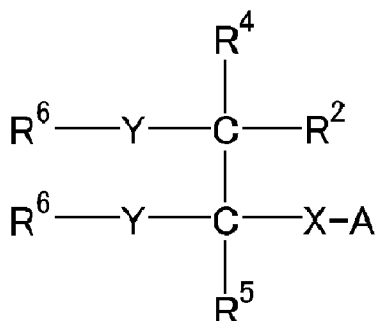
[化17]

(式中、 $R^3 \sim R^6$ 、 X 、 A 及び Y は、上記のとおり。)[0314] 一般式 ($\beta - 2$) :

[化18]

(式中、 $R^4 \sim R^6$ 、 X 、 A 及び Y は、上記のとおり。)[0315] 一般式 ($\beta - 3$) :

[化19]

(式中、 R^2 、 $R^4 \sim R^6$ 、 X 、 A 及び Y は、上記のとおり。)[0316] 一般式： $-X-A$ で示される基としては、 $-COOM$ 、 $-R^{12}COOM$ 、

$-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{R}^{12}\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{R}^{12}\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{OCO}-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{OCO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{OCO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
 $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
 $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、又は
 $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$

(式中、 R^8 及び M は、上記のとおり。 R^{12} は C_{1-10} のアルキレン基。)が好ましい。

上記 R^{12} のアルキレン基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキレン基であることが好ましい。

[0317] 一般式： $-\text{Y}-\text{R}^6$ で示される基としては、

一般式： $-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、

一般式： $-\text{OCO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、
 一般式： $-\text{COO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、
 一般式： $-\text{OCO}-\text{R}^{10}-\text{COO}-\text{R}^{11}$ で示される基、
 一般式： $-\text{COO}-\text{R}^{11}$ で示される基、
 一般式： $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基、又は、
 一般式： $-\text{CONR}^8-\text{R}^{10}-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{11}$ で示される基
 （式中、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} は上記のとおり。）が好ましい。

[0318] 式中、 R^4 及び R^5 としては、独立に、 H 又は C_{1-4} のアルキル基が好ましい。
 上記 R^4 及び R^5 のアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

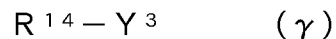
[0319] 一般式（ $\beta-1$ ）における R^3 としては、 H 又は置換基を有していてもよい C_{1-20} のアルキル基が好ましく、 H 又は置換基を有していない C_{1-20} のアルキル基がより好ましく、 H が更に好ましい。
 上記 R^3 のアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

[0320] 一般式（ $\beta-3$ ）における R^2 としては、 H 、 OH 又は置換基を有していてもよい C_{1-20} のアルキル基が好ましく、 H 、 OH 又は置換基を有していない C_{1-20} のアルキル基がより好ましく、 H 又は OH が更に好ましい。
 上記 R^2 のアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子の75%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、50%以下がハロゲン原子により置換されていてもよく、25%以下がハロゲン原子により置換されていてもよいが、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含まない非ハロゲン化アルキ

ル基であることが好ましい。

[0321] 上記炭化水素系界面活性剤（B）としては、中でも、アニオン性炭化水素系界面活性剤であることが好ましく、特に $-\text{PO}_3\text{M}$ （ $-\text{PO}(\text{OM})_2$ ）、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ （ $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ ）、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{B}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{OB}(\text{OM})_2$ （Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）を有する炭化水素系界面活性剤が好ましい。より好ましくは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ （Mは前記と同じ）を有する炭化水素系界面活性剤である。各式において2つのMが含まれる場合は、2つのMは同一でも異なってもよい。

[0322] アニオン性炭化水素系界面活性剤としては、例えば、下記一般式（ γ ）：



（式中、 R^{14} は、カルボニル基を含んでもよい脂肪族炭化水素基を表す。 Y^3 は親水基である。）で表される界面活性剤（ γ ）も挙げられる。

上記一般式（ γ ）の Y^3 は、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{B}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{OB}(\text{OM})_2$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）であることが好ましい。 R^{14} の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～2000であることが好ましく、1～100であることがより好ましく、1～30であることが更に好ましく、5～24であることが特に好ましく、8～18であることが最も好ましい。

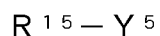
[0323] 上記一般式（ γ ）において、 R^{14} は一つ以上のカルボニル基を含む脂肪族炭化水素基であることが好ましい。このような界面活性剤としては、上述した

界面活性剤（a）及び界面活性剤（b）が挙げられる。

[0324] 上記一般式（γ）において、 R^{14} の脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐のアルキル基であることも好ましい。上記アルキル基の炭素数は、1～2000であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、5～24であることが更に好ましく、8～18であることが特に好ましい。このような界面活性剤としては、 $CH_3-(CH_2)_n-OSO_3M$ （式中、nが、7～17の整数である。Mが、上記と同じ）で表される界面活性剤が挙げられる。

[0325] 上記炭化水素系界面活性剤（B）としては、上記界面活性剤（c）、界面活性剤（d）、界面活性剤（α）、界面活性剤（β）、及び、界面活性剤（γ）からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0326] 炭化水素系界面活性剤（B）として好適な界面活性剤の別の例は、一般式：



（式中、 R^{15} は、脂肪族炭化水素基であり、 Y^5 は親水基である。）

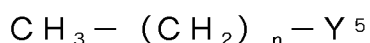
で表される界面活性剤である。

R^{15} の脂肪族炭化水素基としては、不飽和結合を含まない脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、直鎖状のアルキル基がさらに好ましい。

R^{15} の脂肪族炭化水素基は、炭素原子および水素原子のみからなる基であってよい。また、 R^{15} としては、カルボニル基を含まない脂肪族炭化水素基であってよく、カルボニル基を含まない脂肪族炭化水素基であってよい。

R^{15} の炭化水素基の炭素数としては、好ましくは1～2000であり、より好ましくは1～30であり、さらに好ましく5～24であり、特に好ましくは8～18である。

[0327] 炭化水素系界面活性剤（B）として好適な界面活性剤の別の例は、一般式：



（式中、nは1～2000の整数であり、 Y^5 は親水基である。）で表される界面活性剤である。

[0328] Y^5 としては、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ （ $-PO(OM)_2$ ）、 $-OPO_3M$ （ $-O$

$\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{B}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{OB}(\text{OM})_2$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）が好ましく、 $-\text{PO}_3\text{M}$ （ $-\text{PO}(\text{OM})_2$ ）、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ （ $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ ）、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{B}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{OB}(\text{OM})_2$ がより好ましく、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ がさらに好ましい。

[0329] Y^5 を構成するMとしては、H、アルカリ金属又は NH_4 が好ましく、H、Na、K又は NH_4 がより好ましい。

[0330] 炭化水素系界面活性剤（B）としては、エナント酸、ヘプタンスルホン酸、ヘプチル硫酸、オクタン酸、オクチルスルホン酸、オクチル硫酸、ペラルゴン酸、ノナンスルホン酸、ノニル硫酸、デカン酸、デカンスルホン酸、デシル硫酸、ウンデセン酸、ウンデカンスルホン酸、ウンデシル硫酸、ラウリン酸、ドデシルスルホン酸、ドデシル硫酸（ラウリル硫酸）、トリデカン酸、トリデカンスルホン酸、トリデシル硫酸およびこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、ラウリル硫酸、オクチル硫酸、ラウリン酸、ドデシルスルホン酸およびこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。これらの塩としては、これらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩が好ましい。

[0331] 本開示の製造方法においては、上記炭化水素系界面活性剤を2種以上同時に用いてもよい。

[0332] 本開示の製造方法において、上記乳化重合は、例えば、攪拌機を備えた耐圧の反応容器に純水及び上記含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）を仕込み、脱酸素後、単量体を仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して、反応を開始することによって行うことができる。反応の進行とともに圧力が低下するので、初期圧力を維持するように、追加の単量体を連

続的又は間欠的に追加供給し、所定量の単量体を供給した時点で、供給を停止し、反応容器内の単量体をパージし、温度を室温に戻して反応を終了させる。

[0333] 上記乳化重合において、含フッ素化合物（A）の量は、水性媒体の3～5000ppmに相当する量であることが好ましい。含フッ素化合物（A）の量は、水性媒体の5ppmに相当する量以上であることが好ましく、より好ましくは、10ppmに相当する量以上であり、更に好ましくは、20ppmに相当する量以上であり、特に好ましくは、30ppmに相当する量以上であり、また、より好ましくは、1000ppmに相当する量以下であり、500ppmに相当する量以下であり、更に好ましくは、85ppmに相当する量以下であり、特に好ましくは、75ppmに相当する量以下である。

[0334] 重合に用いる重合開始剤の種類および重合温度によって、含フッ素化合物（A）の量を調整することも好ましい。

重合開始剤として非レドックス重合開始剤を用い、40～70℃で重合する場合、含フッ素化合物（A）の量としては、水性媒体の3～300ppmに相当する量が好ましく、3～150ppmに相当する量がより好ましく、5～100ppmに相当する量がさらに好ましく、8～80ppmに相当する量が最も好ましい。

重合開始剤として非レドックス重合開始剤を用い、70℃超98℃以下で重合する場合、含フッ素化合物（A）の量としては、水性媒体の3～500ppmに相当する量が好ましく、3～200ppmに相当する量がより好ましく、5～120ppmに相当する量がさらに好ましく、20～110ppmに相当する量が最も好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、10℃以上40℃未満で重合する場合、含フッ素化合物（A）の量としては、水性媒体の3～300ppmに相当する量が好ましく、3～100ppmに相当する量がより好ましく、5～80ppmに相当する量がさらに好ましく、10～70ppmに相当する量が最も好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、40～70℃で重合する場合、含フッ素化合物（A）の量としては、水性媒体の3～500ppmに相当する量が好ましく、5～300ppmに相当する量がより好ましく、10～200ppmに相当する量がさらに好ましく、15～150ppmに相当する量が最も好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、70℃超98℃以下で重合する場合、含フッ素化合物（A）の量としては、水性媒体の5～500ppmに相当する量が好ましく、8～300ppmに相当する量がより好ましく、15～200ppmに相当する量がさらに好ましく、20～150ppmに相当する量が最も好ましい。

上記範囲であることによって、より付着率を少なく、また、重合時間を短くすることができる。

[0335] 上記の含フッ素化合物（A）は、重合開始剤を添加して重合反応を開始する前に添加することが好ましい。また、重合反応を開始する前のみに添加し、重合開始後は添加しないことが好ましい。

[0336] 上記乳化重合において、炭化水素系界面活性剤（B）の量は、水性媒体の3～5000ppmに相当する量であることが好ましい。炭化水素系界面活性剤（B）の量は、水性媒体の5ppmに相当する量以上であることが好ましく、より好ましくは、10ppmに相当する量以上であり、更に好ましくは、20ppmに相当する量以上であり、特に好ましくは、30ppmに相当する量以上であり、また、より好ましくは、1000ppmに相当する量以下であり、更に好ましくは、500ppmに相当する量以下であり、特に好ましくは、200ppmに相当する量以下である。

[0337] 重合に用いる重合開始剤の種類および重合温度によって、炭化水素系界面活性剤（B）の量を調整することも好ましい。

重合開始剤として非レドックス重合開始剤を用い、40～70℃で重合する場合、炭化水素系界面活性剤（B）の量としては、水性媒体の5～500ppmに相当する量が好ましく、5～300ppmに相当する量がより好まし

く、10～200 ppmに相当する量がさらに好ましく、25～120 ppmに相当する量が最も好ましい。

重合開始剤として非レドックス重合開始剤を用い、70℃超98℃以下で重合する場合、炭化水素系界面活性剤（B）の量としては、水性媒体の3～300 ppmに相当する量が好ましく、3～250 ppmに相当する量がより好ましく、5～100 ppmに相当する量がさらに好ましく、10～70 ppmに相当する量が最も好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、10℃以上40℃未満で重合する場合、炭化水素系界面活性剤（B）の量としては、水性媒体の3～500 ppmに相当する量が好ましく、5～350 ppmに相当する量がより好ましく、10～250 ppmに相当する量がさらに好ましく、25～210 ppmに相当する量が最も好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、40～70℃で重合する場合、炭化水素系界面活性剤（B）の量としては、水性媒体の3～500 ppmに相当する量が好ましく、5～350 ppmに相当する量がより好ましく、10～250 ppmに相当する量がさらに好ましく、20～200 ppmに相当する量が最も好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、70℃超98℃以下で重合する場合、炭化水素系界面活性剤（B）の量としては、水性媒体の5～500 ppmに相当する量が好ましく、10～300 ppmに相当する量がより好ましく、15～200 ppmに相当する量がさらに好ましく、25～100 ppmに相当する量が最も好ましい。

上記範囲であることによって、より付着率を少なく、また、重合時間を短くすることができる。

[0338] 炭化水素系界面活性剤（B）は重合開始剤を添加して重合反応を開始する前に添加することが好ましい。また、重合反応を開始する前のみに添加し、重合開始後は添加しないことが好ましい。

[0339] 上記乳化重合において、含フッ素化合物（A）と炭化水素系界面活性剤（B

）の質量比（A／B）としては、5／95～95／5が好ましく、10／90～90／10がより好ましく、15／85～65／35がさらに好ましく、20／80～60／40が特に好ましい。

上記範囲であることによって、より付着率を少なく、また、重合時間を短くすることができる。

[0340] 重合に用いる重合開始剤の種類および重合温度によって、含フッ素化合物（A）と炭化水素系界面活性剤（B）の質量比（A／B）を調整することも好ましい。

重合開始剤として非レドックス重合開始剤を用い、40～70℃で重合する場合、含フッ素化合物（A）と炭化水素系界面活性剤（B）の質量比（A／B）としては、7／93～80／20が好ましく、10／90～65／35がより好ましく、15／85～40／60が更に好ましい。

重合開始剤として非レドックス重合開始剤を用い、70℃超98℃以下で重合する場合、含フッ素化合物（A）と炭化水素系界面活性剤（B）の質量比（A／B）としては、15／85～85／15が好ましく、20／80～80／20がより好ましく、30／70～60／40が更に好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、10℃以上40℃未満で重合する場合、含フッ素化合物（A）と炭化水素系界面活性剤（B）の質量比（A／B）としては、5／95～70／30が好ましく、10／90～60／40がより好ましく、15／85～35／65が更に好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、40～70℃で重合する場合、含フッ素化合物（A）と炭化水素系界面活性剤（B）の質量比（A／B）としては、5／95～70／30が好ましく、10／90～60／40がより好ましく、15／85～50／50が更に好ましい。

重合開始剤としてレドックス重合開始剤を用い、70℃超98℃以下で重合する場合、含フッ素化合物（A）と炭化水素系界面活性剤（B）の質量比（A／B）としては、5／95～70／30が好ましく、10／90～60／40がより好ましく、15／85～50／50が更に好ましい。

[0341] 上記乳化重合は、ラジカル重合開始剤などの重合開始剤の存在下で行なうことが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができるが、水溶性の重合開始剤が好ましい。更に、還元剤等と組み合わせてレドックス開始剤として重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、単量体の種類、目的とする含フッ素エラストマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

上記重合開始剤の添加濃度は、目的とする含フッ素エラストマーの分子量や、重合反応速度によって適宜決定されるが、単量体全量100質量%に対して0.0001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%の量に設定する。

[0342] 上記重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル重合開始剤を使用できる。

[0343] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロテトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロバレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ω-ハイドロドデ

カフルオロヘプタノイルー ω -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイルーパーオキサイド、 ω -クロロヘキサフルオロブチリルー ω -クローデカフルオロヘキサノイルーパーオキサイド、 ω -uハイドロドデカフルオロヘプタノイルーパーフルオロブチリルーパーオキサイド、ジ（ジクロロペンタフルオロブタノイル）パーオキサイド、ジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル）パーオキサイド、ジ（ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル）パーオキサイドのジ〔パーフロロ（またはフルオロクロロ）アシル〕パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

[0344] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、ジコハク酸パーオキサイド、ジグルタル酸パーオキサイド等の有機過酸化物、 t -ブチルパーマレエート、 t -ブチルハイドロパーオキサイドなどがあげられる。サルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対して0.1～20倍であってよい。

水溶性過酸化物としては、発生ラジカル量の調整が容易であることから、過硫酸の塩が好ましく、過硫酸カリウム（ $K_2S_2O_8$ ）、過硫酸アンモニウム（ $(NH_4)_2S_2O_8$ ）が好ましく、過硫酸アンモニウムが最も好ましい。

重合温度が45℃以上で水溶性過酸化物を用いて重合を実施する場合には、還元剤を用いずに、重合することが好ましい。

[0345] 例えば、60℃以下の低温で重合を実施する場合等では、重合開始剤として、酸化剤と還元剤を組み合わせるレッドックス開始剤を用いるのが好ましい。すなわち、上記乳化重合は、レッドックス開始剤の存在下で行なうことが好ましい。

上記酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム、臭素酸塩等が挙げられる。還元

剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸、スルフィン酸金属塩等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅（ⅠⅠ）、鉄塩としては硫酸鉄（ⅠⅠ）が挙げられる。また、銅塩、鉄塩を用いる場合、キレート剤を加えることが特に好ましい。キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 2 水和物が好ましい。

[0346] 上記レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／重亜硫酸塩／硫酸鉄（ⅠⅠ）、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩／硫酸鉄（ⅠⅠ）、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩、過硫酸アンモニウム／硫酸鉄（ⅠⅠ）、三酢酸マンガン／シュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム／シュウ酸、臭素酸塩／亜硫酸塩、臭素酸塩／重亜硫酸塩、過硫酸アンモニウム／ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム 2 水和物等が挙げられ、過硫酸アンモニウム／ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム 2 水和物が好ましい。

レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、過硫酸アンモニウム／ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム 2 水和物を用いる場合、重合槽に過硫酸アンモニウムを仕込み、そこへヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム 2 水和物を連続的に添加することが好ましい。

[0347] レドックス開始剤における、過硫酸塩の使用量は、乳化重合に用いる上記水性媒体に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、0.01～1.5質量%がより好ましく、0.05～1.0質量%が特に好ましい。

還元剤の使用量は、乳化重合に用いる上記水性媒体に対して、1～30質量%が好ましく、3～25質量%がより好ましく、5～20質量%が特に好ましい。

また、第三成分（上記銅塩、鉄塩等）の使用量は、乳化重合に用いる上記水性媒体に対して、0.001～0.5質量%が好ましく、0.005～0.4質量%がより好ましく、0.01～0.3質量%が特に好ましい。

[0348] 上記乳化重合は、水溶性の重合開始剤、含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）の存在下で行うことが好ましい態様の一つである。

水溶性の重合開始剤は、油溶性パーオキサイドなどの油溶性の重合開始剤とは区別される。水溶性の重合開始剤としては、上述した過硫酸の塩などの上記水溶性ラジカル重合開始剤が挙げられる。また、水溶性の酸化剤及び還元剤を使用したレドックス開始剤も水溶性の重合開始剤である。例えば、酸化剤が、過硫酸塩、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム又は臭素酸塩であり、還元剤が、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸又はスルフィン酸金属塩であるレドックス開始剤が水溶性の重合開始剤として挙げられる。

なお、上記態様では、重合中に、水溶性の重合開始剤、含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）が同時に存在する期間があればよく、重合の全期間で水溶性の重合開始剤、含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）が同時に存在している必要はない。

[0349] 本開示の製造方法は、乳化重合して含フッ素エラストマーを得る重合工程において使用する全ての重合開始剤を存在させる前に上記含フッ素化合物（A）が水性媒体中に存在していることが好ましい。また、乳化重合して含フッ素エラストマーを得る重合工程において使用する全ての重合開始剤を存在させる前に上記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在していることも好ましい。

本開示の製造方法は、乳化重合して含フッ素エラストマーを得る重合工程において使用する全ての重合開始剤を存在させる前に上記含フッ素化合物（A）及び上記炭化水素系界面活性剤（B）が存在していることが好ましい。

上記「含フッ素エラストマーを得る重合工程において使用する全ての重合開始剤」とは、重合が終了するまでに添加される全ての重合開始剤を意味する

。

また、「全ての重合開始剤を添加する前に」とは、重合中、最初に添加された重合開始剤の添加より前であればよい。例えば、重合開始剤の添加を5回行う場合には、1回目の添加を行う前である。また、シード重合のように重合を分割して行う場合には、種粒子を製造するための重合時に使用する重合開始剤の添加より前である。

なお、上記重合開始剤を存在させる方法としては、例えば、反応容器中に重合開始剤を添加する方法が挙げられる。また、上記含フッ素化合物（A）や炭化水素系界面活性剤（B）を水性媒体中に存在させる方法としては、例えば、水性媒体とともに反応容器中に仕込んでよいし、水性媒体等を仕込んだ後、反応容器中に添加してもよい。以下でも同様である。

[0350] 上記重合工程は、水性媒体中の含フッ素エラストマーの固形分濃度が1.0質量%以下であるときに、上記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在していることが好ましい。上記炭化水素系界面活性剤（B）は、上記固形分濃度が0.8質量%以下であるときに存在していることがより好ましく、0.5質量%以下であるときに存在していることが更に好ましく、0.1質量%以下であるときに存在していることが更により好ましく、0.0質量%であるときに存在していることが特に好ましい。上記固形分濃度は、水性媒体及び含フッ素エラストマーの合計に対する固形分の濃度である。

上記炭化水素系界面活性剤（B）は、上記固形分濃度のときに存在していればよく、上記固形分濃度を超えた後にも添加してよいし、添加しなくてもよい。

[0351] 上記重合工程は、重合開始剤を存在させる前に、上記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在していることが好ましい。上記炭化水素系界面活性剤（B）は、重合開始剤を存在させた後にも添加してよいし、添加しなくてもよい。

[0352] 上記重合工程は、水性媒体中の含フッ素エラストマーの固形分濃度が1.0質量%以下であるときに、上記含フッ素化合物（A）が水性媒体中に存在し

ていることが好ましい。上記含フッ素化合物（A）は、上記固形分濃度が0.8質量%以下であるときに存在していることがより好ましく、0.5質量%以下であるときに存在していることが更に好ましく、0.1質量%以下であるときに存在していることが更により好ましく、0.0質量%であるときに存在していることが特に好ましい。上記固形分濃度は、水性媒体及び含フッ素エラストマーの合計に対する濃度である。上記含フッ素化合物（A）は、上記固形分濃度が1.0質量%を超えた後にも添加してよいし、添加しなくてもよい。

[0353] 上記重合工程は、重合開始剤を水性媒体中に存在させる前に、上記含フッ素化合物（A）が水性媒体中に存在しているものであることが好ましい。上記含フッ素化合物（A）は、重合開始剤を添加した後にも添加してよいし、添加しなくてもよい。

[0354] 上記重合工程は、水性媒体中の含フッ素エラストマーの固形分濃度が1.0質量%以下であるときに、上記含フッ素化合物（A）及び上記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在していることが好ましい。上記含フッ素化合物（A）及び上記炭化水素系界面活性剤（B）は、上記固形分濃度が0.8質量%以下であるときに存在していることがより好ましく、0.5質量%以下であるときに存在していることが更に好ましく、0.1質量%以下であるときに存在していることが更により好ましく、0.0質量%であるときに存在していることが特に好ましい。上記固形分濃度は、水性媒体及び含フッ素エラストマーの合計に対する濃度である。上記含フッ素化合物（A）及び上記炭化水素系界面活性剤（B）は、上記固形分濃度が1.0質量%を超えた後にも添加してよいし、添加しなくてもよい。

[0355] 上記重合工程は、重合開始剤を水性媒体中に存在させる前に、上記含フッ素化合物（A）及び上記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在していることが好ましい。上記含フッ素化合物（A）及び上記炭化水素系界面活性剤（B）は、重合開始剤を添加した後にも添加してよいし、添加しなくてもよい。

[0356] 優れた物性を有する成形品を与える含フッ素エラストマーが得られることから、乳化重合の温度は、 $10 \sim 120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

水性分散液の安定性、付着率の低減の観点から、乳化重合の温度は、 $15 \sim 60^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $18 \sim 55^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

乳化重合の反応速度が高く、さらには、優れた物性を有する成形品を与える含フッ素エラストマーが得られることから、乳化重合の温度は、 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $70 \sim 90^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

[0357] 上記乳化重合の圧力は、通常 $0.5 \sim 10 \text{ MPa G}$ 、好ましくは $1 \sim 7 \text{ MPa G}$ にて行われる。

[0358] 上記乳化重合は、重合時に連鎖移動剤を使用してもよい。上記連鎖移動剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、ケトン、含ハロゲン化合物、カーボネート等を用いることができる。なかでも、イソペンタン、マロン酸ジエチル及び酢酸エチルは、反応速度が低下しにくいという観点から好ましく、 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2)_6\text{I}$ 、 ICH_2I 等のジヨウ素化合物は、ポリマー末端のヨウ素化が可能で、反応性ポリマーとして使用できる観点から好ましい。

[0359] 上記連鎖移動剤の使用量は、乳化重合で使用される単量体全量に対して、通常 $0.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル%、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モル%であることが好ましい。

[0360] 上記連鎖移動剤としては、特に、臭素化合物又はヨウ素化合物を使用することが好ましい。臭素化合物又はヨウ素化合物を使用して行う重合方法としては、たとえば、ヨウ素移動重合又は臭素移動重合が挙げられる。

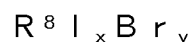
ヨウ素化合物及び臭素化合物は非水溶性で乳化しにくい。そのため、元来乳化重合では制限があり、界面活性剤を多量に使用しなければならない傾向があった。本開示の製造方法により、ヨウ素化合物又は臭素化合物を使用する

重合、例えば、ヨウ素移動重合又は臭素移動重合であっても含フッ素エラストマーを得ることが可能となった。

上記ヨウ素移動重合は、炭素－ヨウ素結合の解離エネルギーが低いためラジカル的に活性で、ラジカル重合反応の過程では連鎖移動反応が関与することにより起こる、ラジカル的連鎖再賦活化機構によるリビングラジカル重合を利用する方法のことである。反応条件については公知の条件を適宜利用することができ、特に限定されないが、例えば、「高分子論文集、V o l . 4 9、N o . 1 0、p p . 7 6 5－7 8 3、1 9 9 2 年 1 0 月」及び特開昭 5 3－3 4 9 5 号公報等に記載の条件を適宜採用することができる。ヨウ素化合物の代わりに臭素化合物を使用して同様の重合を行うことができ、本明細書では、このような重合を臭素移動重合という。

これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性などの点から、ヨウ素移動重合が好ましい。

[0361] 上記臭素化合物又はヨウ素化合物の代表例としては、たとえば、一般式：



(式中、 x および y はそれぞれ 0～2 の整数であり、かつ $1 \leq x + y \leq 2$ を満たすものであり、 R^8 は炭素数 1～16 の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数 1～3 の炭化水素基であり、酸素原子を含んでいてもよい) で表される化合物があげられる。臭素化合物又はヨウ素化合物を使用することによって、ヨウ素または臭素が重合体に導入され、架橋点として機能する。

[0362] 臭素化合物及びヨウ素化合物としては、たとえば 1，3－ジヨードパーフルオロプロパン、2－ヨードパーフルオロプロパン、1，3－ジヨード－2－クロロパーフルオロプロパン、1，4－ジヨードパーフルオロブタン、1，5－ジヨード－2，4－ジクロロパーフルオロペンタン、1，6－ジヨードパーフルオロヘキサン、1，8－ジヨードパーフルオロオクタン、1，12－ジヨードパーフルオロドデカン、1，16－ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1，2－ジヨードエタン、1，3－ジヨード－ n

ープロパン、 CF_2Br_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 CFCIBr_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}$ 、 CFBrCICFCIBr 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、ならびに（2-ヨードエチル）および（2-ブロモエチル）置換体などがあげられ、これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。

これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、臭素を含まず、ヨウ素のみを含む化合物が好ましく、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、又は、2-ヨードパーフルオロプロパンを用いるのが好ましい。

[0363] 上記水性媒体は、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよい。

[0364] 上記含フッ素エラストマーの重合において、pH調整剤として、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を好ましく用いることができる。

[0365] 上記乳化重合は、含フッ素単量体重合種粒子の存在下に行わないもの、言い換えると、含フッ素単量体重合種粒子の非存在下で行うものであってよい。上記「含フッ素単量体重合種粒子」は、上述の含フッ素単量体を水性媒体中で重合することにより得られるものであって、重合反応系を構成する単量体、添加剤（例えば、乳化剤、重合開始剤等）等の成分の種類や存在割合、反応条件等が異なる第2の重合時に存在させるものである。上記含フッ素単量体重合種粒子は、上記乳化重合時にいわゆる種粒子として作用し、該種粒子存在下に乳化重合を行うことよりなる、いわゆるシード重合を構成するもの

である。上記乳化重合は、このようなシード重合を行わないものであってよい。すなわち、本開示の製造方法は、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）の存在下、水性媒体中で含フッ素単量体を乳化重合して含フッ素エラストマーを得る重合工程（但し、シード重合を除く）を含むものであってよい。

[0366] 上記乳化重合は、重合槽へのポリマー（含フッ素エラストマー）の付着率が8質量%以下であることが好ましい。より好ましくは4質量%以下であり、更に好ましくは2質量%以下であり、最も好ましいのは1質量%以下である。本開示の製造方法は、含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）の存在下で乳化重合することによって、上記付着率を低減させることができる。

付着率は、重合終了後に重合槽に付着したポリマー付着物の質量の、重合終了後のポリマー（含フッ素エラストマー）の総量に対する比率（重合槽への付着率）である。ポリマー付着物には、重合終了後に水性分散液を重合槽から抜き出した後に、重合槽内壁や攪拌翼などの重合槽内部に付着しているポリマーと、凝集により水性分散液から遊離し浮遊または沈殿しているポリマーとが含まれる。ポリマー付着物の質量は、ポリマー付着物に含まれる水分を120℃で乾燥し除去した後の質量である。

付着率（質量%）＝ポリマー付着物の質量／得られたポリマー（付着物込み）の質量×100

得られたポリマーの質量＝水性分散液の質量×水性分散液の固形分濃度（質量%）／100＋付着物の質量

[0367] 本開示の製造方法では、含フッ素エラストマーの水性分散液が得られる。本開示の製造方法は、含フッ素エラストマーの水性分散液の製造方法であってよい。得られる含フッ素エラストマー水性分散液は、重合が終了した時点で、固形分濃度が10～50質量%であることが好ましく、15～40質量%であることがより好ましく、20～30質量%であることが更に好ましい。

[0368] 含フッ素エラストマーの水性分散液の固形分濃度は、水性分散液1gを15

0℃、60分の条件で乾燥させ、加熱残分の質量を測定して、水性分散液の質量に対する加熱残分の質量の割合を算出することにより、特定することができる。

[0369] 本開示の製造方法で得られる含フッ素エラストマーの水性分散液は、含フッ素エラストマーの粒子の平均粒子径が10～800nmであることが好ましく、80～700nmであることがより好ましく、100～600nmであることが更に好ましい。本開示における平均粒子径は、キュラムント平均径であり、動的光散乱法により測定できる。

[0370] 本開示の製造方法で得られる含フッ素エラストマーの水性分散液は、含フッ素エラストマー粒子の粒子数が 1.0×10^{12} 個/cc以上であることが好ましい。上記粒子数は 5.0×10^{12} 個/cc以上であることがより好ましく、 1.0×10^{13} 個/cc以上であることが更に好ましい。

上記粒子数（ポリマー粒子の個数）は下記式に従い算出する。

[0371] [数1]

$$\text{ポリマー粒子の個数} = \left\{ \frac{\text{水性分散液の固形分濃度(質量\%)}}{100 - (\text{水性分散液の固形分濃度(質量\%)})} \right\} / \left\{ \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left(\frac{\text{平均粒子径(nm)}}{2} \times 10^{-9} \right)^3 \times \text{比重} \times 10^6 \right\}$$

上記式で得られる含フッ素エラストマー粒子の個数は水1ccあたりの個数である。比重は含フッ素エラストマーの比重である。

含フッ素エラストマーの比重は、JIS Z 8807:2012に従い求める。

[0372] 本開示の製造方法によって得られる含フッ素エラストマーの水性分散液は、凝析、加熱等を行い処理される。各処理は次のように行われる。

[0373] 上記凝析は、アルカリ土類および土類金属塩を添加することにより行われる。上記アルカリ土類および土類金属塩としては、カルシウム又はマグネシウム、又はアルミニウムの硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩及び酢酸塩が挙げられる。

[0374] 凝析された含フッ素エラストマーは水で洗浄を行い、含フッ素エラストマー

内に存在する少量の緩衝液や塩等の不純物を除去した後、乾燥を行う。

上記乾燥は、40～200℃で行うことが好ましく、60～180℃で行うことがより好ましく、80～150℃で行うことが更に好ましい。

[0375] 本開示の製造方法で得られる含フッ素エラストマーは、架橋剤、充填剤等を加えることによって含フッ素エラストマー組成物とすることができる。架橋剤、充填剤の種類及び量は特に限定されず、公知の範囲で使用する事ができる。

[0376] 上記含フッ素エラストマー組成物を得る方法は、含フッ素エラストマーと架橋剤、充填材等とを均一に混合できる方法を用いれば特に制限はない。例えば、含フッ素エラストマーを単独で凝析した粉末と必要に応じて他の添加剤や配合剤とをオープンロール等の混練機で混練する方法が挙げられる。

[0377] 上記含フッ素エラストマーが未架橋エラストマーである場合、その架橋系は、例えば、パーオキサイド架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系等があげられ、パーオキサイド架橋系、及び、ポリオール架橋系からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。耐薬品性の観点からはパーオキサイド架橋系が好ましく、耐熱性の観点からはポリオール架橋系が好ましい。

[0378] 従って、上記架橋剤としては、ポリオール架橋剤、及び、パーオキサイド架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種の架橋剤が好ましく、パーオキサイド架橋剤がより好ましい。

[0379] 架橋剤の配合量は、架橋剤の種類等によって適宜選択すればよいが、含フッ素エラストマー組成物100質量部に対して0.2～5.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.3～3.0質量部である。

[0380] パーオキサイド架橋は、含フッ素エラストマーとしてパーオキサイド架橋可能な未架橋エラストマー及び架橋剤として有機過酸化物を使用することにより行うことができる。

[0381] パーオキサイド架橋可能な未架橋エラストマーとしては特に限定されず、パーオキサイド架橋可能な部位を有する未架橋エラストマーであればよい。上

記パーオキサイド架橋可能な部位としては特に限定されず、例えば、ヨウ素原子を有する部位、臭素原子を有する部位等を挙げることができる。

[0382] 有機過酸化物としては、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る有機過酸化物であればよく、例えば 1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α -ビス (t-ブチルパーオキシ) -p-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) -ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエイトなどをあげることができる。これらの中でも、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) -ヘキシン-3が好ましい。

[0383] 有機過酸化物の配合量は、含フッ素エラストマー 100 質量部に対して 0.1 ~ 1.5 質量部が好ましく、より好ましくは 0.3 ~ 5 質量部である。

[0384] 架橋剤が有機過酸化物である場合、上記含フッ素エラストマー組成物は更に架橋助剤を含むことが好ましい。架橋助剤としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート (1, 3, 5-トリス (2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン)、トリス (ジアリルアミン) -S-トリアジン、N, N-ジアリルアクリルアミド、1, 6-ジビニルデカフルオロヘキサン、ヘキサアリルホスホルアミド、N, N, N', N'-テトラアリルフタルアミド、N, N, N'

、N'-テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2,4,6-トリビニルメチルトリシロキサン、トリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレート、トリアリルホスファイトなどが挙げられる。これらの中でも、架橋性及び機械物性、柔軟性が優れる点から、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。

[0385] 架橋助剤の配合量は、含フッ素エラストマー100質量部に対して0.01~10質量部であることが好ましく、0.01~7.0質量部であることがより好ましく、更に好ましくは0.1~5.0質量部である。架橋助剤が、0.01質量部より少ないと、機械物性が低下したり、柔軟性が低下したりする。10質量部をこえると、耐熱性に劣り、成形品の耐久性も低下する傾向がある。

[0386] ポリオール架橋は、含フッ素エラストマーとしてポリオール架橋可能な未架橋エラストマー及び架橋剤としてポリヒドロキシ化合物を使用することにより行うことができる。ポリオール架橋系における、ポリヒドロキシ化合物の配合量としては、ポリオール架橋可能な未架橋エラストマー100質量部に対して0.01~10質量部であることが好ましい。ポリヒドロキシ化合物の配合量がこのような範囲であることにより、ポリオール架橋を十分に進行させることができる。より好ましくは0.02~8質量部である。さらに好ましくは0.03~4質量部である。

[0387] 上記ポリオール架橋可能な未架橋エラストマーとしては特に限定されず、ポリオール架橋可能な部位を有する未架橋エラストマーであればよい。上記ポリオール架橋可能な部位としては特に限定されず、例えば、フッ化ビニリデン(VdF)単位を有する部位等を挙げることができる。上記架橋部位を導入する方法としては、未架橋エラストマーの重合時に架橋部位を与える単量体を共重合する方法等が挙げられる。

[0388] ポリヒドロキシ化合物としては、耐熱性に優れる点からポリヒドロキシ芳香族化合物が好適に用いられる。

[0389] 上記ポリヒドロキシ芳香族化合物としては、特に限定されず、例えば、2,

2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(以下、ビスフェノールAFという。ビスフェノールAFは、例えば、富士フイルム和光純薬工業社、セントラル硝子社等から入手できる。)、レゾルシン、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシスチルベン、2,6-ジヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(以下、ビスフェノールBという)、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールA、3,3',5,5'-テトラブromoビスフェノールAなどが挙げられる。これらのポリヒドロキシ芳香族化合物は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などであってもよいが、酸を用いて共重合体を凝析した場合は、上記金属塩は用いないことが好ましい。ポリヒドロキシ芳香族化合物の配合量は、未架橋エラストマー100質量部に対して、0.1~15質量部、好ましくは0.5~5質量部である。

[0390] 架橋剤がポリヒドロキシ化合物である場合、上記含フッ素エラストマー組成物は更に架橋促進剤を含むことが好ましい。架橋促進剤は、ポリマー主鎖の脱フッ酸反応における分子内二重結合の生成と、生成した二重結合へのポリヒドロキシ化合物の付加を促進する。

[0391] なお、架橋促進剤は、更に、酸化マグネシウム等の受酸剤や、架橋助剤と組み合わせて用いてもよい。

[0392] 架橋促進剤としては、オニウム化合物があげられ、オニウム化合物のなかでも、第4級アンモニウム塩等のアンモニウム化合物、第4級ホスホニウム塩等のホスホニウム化合物、オキソニウム化合物、スルホニウム化合物、環状

アミン、及び、1官能性アミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、第4級アンモニウム塩及び第4級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0393] 第4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、8-メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムメチルスルフェート、8-エチルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-プロピルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-ドデシルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ドデシルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-エイコシルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-テトラコシルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド（以下、DBU-Bとする。DBU-Bは、例えば、富士フイルム和光純薬工業社等から入手できる。）、8-ベンジルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-フェネチルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-(3-フェニルプロピル)-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライドなどが挙げられる。これらの中でも、架橋性、機械物性、及び、柔軟性の点から、DBU-Bが好ましい。

[0394] また、第4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、テトラブチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド（以下、BTPPCとする）、ベンジルトリメチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロライド、トリブチルアリルホスホニ

ウムクロライド、トリブチルー２－メトキシプロピルホスホニウムクロライド、ベンジルフェニル（ジメチルアミノ）ホスホニウムクロライドなどをあげることができ、これらの中でも、架橋性、機械物性、及び、柔軟性の点から、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド（ＢＴＰＰＣ）が好ましい。

[0395] また、架橋促進剤として、第４級アンモニウム塩とビスフェノールＡＦとの固溶体、第４級ホスホニウム塩とビスフェノールＡＦとの固溶体、特開平１１－１４７８９１号公報に開示されている塩素フリー架橋促進剤を用いることもできる。

[0396] 架橋促進剤の配合量は、未架橋エラストマー１００質量部に対して、０．０１～８．００質量部であることが好ましく、より好ましくは０．０２～５．００質量部である。さらに好ましくは０．０３～３．００質量部である。架橋促進剤が、０．０１質量部未満であると、未架橋エラストマーの架橋が十分に進行せず、得られる成形品の耐熱性等が低下するおそれがある。８．００質量部をこえると、上記含フッ素エラストマー組成物の成形加工性が低下するおそれや、機械物性における伸びが低下し、柔軟性も低下する傾向がある。

[0397] 受酸剤は、ポリオール架橋の際に発生する酸性物質を中和するために用いられものであり、具体例としては、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム（例えば、ＮＩＣＣ５０００（井上石灰工業社製）、ＣＡＬＤＩＣ＃２０００、ＣＡＬＤＩＣ＃１０００（近江化学工業社製））、酸化カルシウム、リサーチ（酸化鉛）、亜鉛華、二塩基性亜リン酸鉛、ハイドロタルサイトなどがあげられ、高活性の酸化マグネシウム及び低活性のマグネシウムからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0398] ポリアミン架橋は、含フッ素エラストマーとしてポリアミン架橋可能な含フッ素エラストマー及び架橋剤としてポリアミン化合物を使用することにより行うことができる。

[0399] 上記ポリアミン架橋可能な含フッ素エラストマーとしては特に限定されず、

ポリアミン架橋可能な部位を有する含フッ素エラストマーであればよい。上記ポリアミン架橋可能な部位としては特に限定されず、例えば、フッ化ビニリデン（VdF）単位を有する部位等を挙げることができる。上記架橋部位を導入する方法としては、含フッ素エラストマーの重合時に架橋部位を与える単体を共重合する方法等が挙げられる。

[0400] ポリアミン化合物としては、たとえば、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、4, 4' -ビス（アミノシクロヘキシル）メタンカルバメートなどがあげられる。これらの中でも、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンが好ましい。

[0401] 上記含フッ素エラストマー組成物は、少なくとも1種の多官能化合物を含んでいてもよい。多官能化合物とは、1つの分子中に同一又は異なる構造の2つ以上の官能基を有する化合物である。多官能化合物が有する官能基としては、カルボニル基、カルボキシル基、ハロホルミル基、アミド基、オレフィン基、アミノ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、エポキシ基等、一般に反応性を有することが知られている官能基であれば任意に用いることができる。

[0402] 上記含フッ素エラストマー組成物は、必要に応じてエラストマー中に配合される通常の添加剤、例えば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤、安定剤、接着助剤、離型剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、表面非粘着剤、柔軟性付与剤、耐熱性改善剤、難燃剤などの各種添加剤を配合することができ、これらの添加剤は、本開示の効果を損なわない範囲で使用すればよい。

[0403] また、上記含フッ素エラストマー組成物から成形品を得ることができる。上記成形品は、上記含フッ素エラストマー組成物を成形し、架橋することにより得ることができる。上記含フッ素エラストマー組成物は、従来公知の方法で成形することができる。成形及び架橋の方法及び条件としては、採用する成形及び架橋において公知の方法及び条件の範囲内でよい。成形及び架橋の順序は限定されず、成形した後架橋してもよいし、架橋した後成形しても

よいし、成形と架橋とを同時に行ってもよい。

[0404] 成形方法としては、例えば金型などによる加圧成形法、インジェクション成形法などが例示できるが、これらに限定されるものではない。架橋方法としては、スチーム架橋法、加熱により架橋反応が開始される通常の方法、放射線架橋法等が採用でき、なかでも、加熱による架橋反応が好ましい。限定されない具体的な架橋条件としては、通常、140～250℃の温度範囲、1分間～24時間の架橋時間内で、使用する架橋剤などの種類により適宜決めればよい。

[0405] 本開示の成形品は、自動車産業、航空機産業、半導体産業等の各分野において各種部品として使用することができる。

用いられる分野としては例えば、半導体関連分野、自動車分野、航空機分野、宇宙・ロケット分野、船舶分野、化学プラント等の化学品分野、医薬品等の薬品分野、現像機等の写真分野、印刷機械等の印刷分野、塗装設備等の塗装分野、分析機器、計器等の分析・理化学機械分野、食品プラント機器及び家庭用品を含む食品機器分野、飲料食品製造装置分野、医薬品製造装置分野、医療部品分野、化学薬品輸送用機器分野、原子力プラント機器分野、鉄板加工設備等の鉄鋼分野、一般工業分野、電気分野、燃料電池分野、電子部品分野、光学機器部品分野、宇宙用機器部品分野、石油化学プラント機器分野、石油、ガス等のエネルギー資源探索採掘機器部品分野、石油精製分野、石油輸送機器部品分野などが挙げられる。

[0406] 本開示の成形品の使用形態としては、例えば、リング、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、オイルシール、ベアリングシール、リップシール、ランジャーシール、ドアシール、リップ及びフェースシール、ガスデリバリープレートシール、ウエハサポートシール、バレルシール等の各種シール材やパッキンなどが挙げられる。シール材としては、優れた非粘着性及び低摩擦性が要求される用途に用いることができる。

また、チューブ、ホース、ロール、各種ゴムロール、フレキシブルジョイント、ゴム板、コーティング、ベルト、ダンパー、バルブ、バルブシート、バ

ルブの弁体、耐薬品用コーティング材料、ラミネート用材料、ライニング用材料などとしても使用できる。

なお、上記リング、パッキン、シールの断面形状は、種々の形状のものであってよく、具体的には、例えば、四角、〇字、ヘルールなどの形状であってもよいし、D字、L字、T字、V字、X字、Y字などの異形状であってもよい。

[0407] 上記半導体関連分野においては、例えば、半導体製造装置、液晶パネル製造装置、プラズマパネル製造装置、プラズマディスプレイパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル製造装置、有機ELパネル製造装置、フィールドエミッションディスプレイパネル製造装置、太陽電池基板製造装置、半導体搬送装置等に用いることができる。そのような装置としては、例えば、CVD装置、半導体用ガス制御装置等のガス制御装置、ドライエッチング装置、ウェットエッチング装置、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、反応性イオンビームエッチング装置、スパッタエッチング装置、イオンビームエッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、プラズマアッシング装置、洗浄装置、イオン注入装置、プラズマCVD装置、排気装置、露光装置、研磨装置、成膜装置、乾式エッチング洗浄装置、UV/O₃洗浄装置、イオンビーム洗浄装置、レーザービーム洗浄装置、プラズマ洗浄装置、ガスエッチング洗浄装置、抽出洗浄装置、ソックスレー抽出洗浄装置、高温高圧抽出洗浄装置、マイクロウェーブ抽出洗浄装置、超臨界抽出洗浄装置、フッ酸、塩酸、硫酸、オゾン水等を用いる洗浄装置、ステッパー、コータ・デベロッパ、CMP装置、エキシマレーザー露光機、薬液配管、ガス配管、NF₃プラズマ処理、O₂プラズマ処理、フッ素プラズマ処理等のプラズマ処理が行われる装置、熱処理成膜装置、ウエハ搬送機器、ウエハ洗浄装置、シリコンウエハ洗浄装置、シリコンウエハ処理装置、LP-CVD工程に用いられる装置、ランプアニーリング工程に用いられる装置、リフロー工程に用いられる装置などが挙げられる。

[0408] 半導体関連分野における具体的な使用形態としては、例えば、ゲートバルブ

、クォーツウィンドウ、チャンバー、チャンバーリット、ゲート、ベルジャー、カップリング、ポンプのＯーリングやガスケット等の各種シール材；レジスト現像液や剥離液用のＯーリング等の各種シール材、ホースやチューブ；レジスト現像液槽、剥離液槽、ウエハ洗浄液槽、ウェットエッチング槽のライニングやコーティング；ポンプのダイヤフラム；ウエハ搬送用のロール；ウエハ洗浄液用のホースチューブ；クリーンルーム等のクリーン設備用シーラントといったクリーン設備用シール材；半導体製造装置やウエハ等のデバイスを保管する保管庫用のシーリング材；半導体を製造する工程で用いられる薬液移送用ダイヤフラムなどが挙げられる。

[0409] 上記自動車分野においては、エンジン本体、主運動系、動弁系、潤滑・冷却系、燃料系、吸気・排気系、駆動系のトランスミッション系、シャーシのステアリング系、ブレーキ系や、基本電装部品、制御系電装部品、装備電装部品等の電装部品などに用いることができる。なお、上記自動車分野には、自動二輪車も含まれる。

上述のようなエンジン本体やその周辺装置では、耐熱性、耐油性、燃料油耐性、エンジン冷却用不凍液耐性、耐スチーム性が要求される各種シール材に本開示の成形品を用いることができ、そのようなシール材としては、例えば、ガスケット、シャフトシール、バルブステムシール等のシールや、セルフシールパッキン、ピストンリング、割リング形パッキン、メカニカルシール、オイルシール等の非接触型又は接触型のパッキン類、ベローズ、ダイヤフラム、ホース、チューブの他、電線、緩衝材、防振材、ベルトＡＴ装置に用いられる各種シール材などが挙げられる。

[0410] 上記燃料系における具体的な使用形態としては、燃料インジェクター、コールドスタートインジェクター、燃料ラインのクイックコネクター、セクター・フランジ・クイックコネクター、燃料ポンプ、燃料タンク・クイック・コネクター、ガソリン混合ポンプ、ガソリンポンプ、燃料チューブのチューブ本体、燃料チューブのコネクター、インジェクター等に用いられるＯーリング；呼気系マニフォールド、燃料フィルター、圧力調整弁、キャニスター、

燃料タンクのキャップ、燃料ポンプ、燃料タンク、燃料タンクのセンダーユニット、燃料噴射装置、燃料高圧ポンプ、燃料ラインコネクターシステム、ポンプタイミングコントロールバルブ、サクションコントロールバルブ、ソレノイドサブアッシー、フューエルカットバルブ等に用いられるシール；キャニスタ・パージ・ソレノイド・バルブシール、オンボード・リフューエリング・ベイパー・リカバリー（ORVR）バルブシール、燃料ポンプ用のオイルシール、フューエルセンダーシール、燃料タンクロールオーバー・バルブシール、フィラーシール、インジェクターシール、フィラーキャップシール、フィラーキャップバルブのシール；燃料ホース、燃料供給ホース、燃料リターンホース、ベーパー（エバポ）ホース、ベント（ブリーザー）ホース、フィラーホース、フィラーネックホース、燃料タンク内のホース（インタンクホース）、キャブレターのコントロールホース、フューエルインレットホース、フューエルブリーザーホース等のホース；燃料フィルター、燃料ラインコネクターシステム等に用いられるガスケットや、キャブレター等に用いられるフランジガスケット；蒸気回収ライン、フューエルフィードライン、ベーパー・ORVRライン等のライン材；キャニスター、ORVR、燃料ポンプ、燃料タンク圧力センサー、ガソリンポンプ、キャブレターのセンサー、複合空気制御装置（CAC）、パルセーションダンパー、キャニスター用、オートコック等に用いられるダイアフラムや、燃料噴射装置のプレッシャーレギュレーターダイアフラム；燃料ポンプ用のバルブ、キャブレターニードルバルブ、ロールオーバーチェックバルブ、チェックバルブ類；ベント（ブリーザー）、燃料タンク内に用いられるチューブ；燃料タンク等のタンクパッキン、キャブレターの加速ポンプピストンのパッキン；燃料タンク用のフューエルセンダー防振部品；燃料圧力を制御するためのＯーリングや、ダイアフラム；アクセレレータ・ポンプ・カップ；インタンクフューエルポンプマウント；燃料噴射装置のインジェクタークッションリング；インジェクターシールリング；キャブレターのニードルバルブ芯弁；キャブレターの加速ポンプピストン；複合空気制御装置（CAC）のバルブシート；フュー

エルタンク本体；ソレノイドバルブ用シール部品などが挙げられる。

[0411] 上記ブレーキ系における具体的な使用形態としては、マスターバック、油圧ブレーキホースエアブレーキ、エアブレーキのブレーキチャンバー等に用いられるダイアフラム；ブレーキホース、ブレーキオイルホース、バキュームブレーキホース等に用いられるホース；オイルシール、Ｏーリング、パッキン、ブレーキピストンシール等の各種シール材；マスターバック用の大気弁や真空弁、ブレーキバルブ用のチェック弁；マスターシリンダー用のピストンカップ（ゴムカップ）や、ブレーキカップ；油圧ブレーキのマスターシリンダーやバキュームブースター、油圧ブレーキのホイールシリンダー用のブーツ、アンチロック・ブレーキ・システム（ＡＢＳ）用のＯーリングやグロメットなどが挙げられる。

[0412] 上記基本電装部品における具体的な使用形態としては、電線（ハーネス）の絶縁体やシース、ハーネス外装部品のチューブ、コネクター用のグロメットなどが挙げられる。

制御系電装部品における具体的な使用形態としては、各種センサー線の被覆材料などが挙げられる。

上記装備電装部品における具体的な使用形態としては、カーエアコンのＯーリング、パッキンや、クーラーホース、高圧エアコンホース、エアコンホース、電子スロットルユニット用ガスケット、ダイレクトイグニッション用プラグブーツ、ディストリビューター用ダイアフラムなどが挙げられる。また、電装部品の接着にも用いることができる。

[0413] 上記吸気・排気系における具体的な使用形態としては、吸気マニホールド、排気マニホールド等に用いられるパッキンや、スロットルのスロットルボディパッキン；ＥＧＲ（排気再循環）、押圧コントロール（ＢＰＴ）、ウエストゲート、ターボウエストゲート、アクチュエーター、バリアブル・タービン・ジオメトリー（ＶＴＧ）ターボのアクチュエーター、排気浄化バルブ等に用いられるダイアフラム；ＥＧＲ（排気再循環）のコントロールホース、エミッションコントロールホース、ターボチャージャーのターボオイルホー

ス（供給）、ターボオイルホース（リターン）、ターボエアホース、インタークーラーホース、ターボチャージャーホース、インタークーラーを備えたターボエンジンのコンプレッサーと接続されるホース、排気ガスホース、エアインテークホース、ターボホース、DPF（ディーゼル微粒子捕集フィルター）センサーホース等のホース；エアダクトやターボエアダクト；インタークマニホールドガasket；EGRのシール材、ABバルブのアフターバーン防止バルブシート、（ターボチャージャーなどの）タービンシャフトシールや、自動車のエンジンにおいて使用されるロッカーカバーや空気吸い込みマニホールドなどの溝部品に用いられるシール部材などが挙げられる。

[0414] その他、排出ガス制御部品において、蒸気回収キャニスター、触媒式転化装置、排出ガスセンサー、酸素センサー等に用いられるシールや、蒸気回収および蒸気キャニスターのソレノイド・アーマチュアのシール；吸気系マニホールドガasketなどとして用いることができる。

また、ディーゼルエンジンに関する部品において、直噴インジェクター用のOリングシール、回転ポンプシール、制御ダイヤフラム、燃料ホース、EGR、プライミングポンプ、ブーストコンペンセーターのダイヤフラムなどとして用いることができる。また、尿素SCRシステムに用いられるOリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラムや、尿素SCRシステムの尿素水タンク本体、および尿素水タンクのシール材などにも用いることができる。

[0415] 上記トランスミッション系における具体的な使用形態としては、トランスミッション関連のベアリングシール、オイルシール、Oリング、パッキン、トルコンホースなどが挙げられる。

ミッションオイルシールや、ATのミッションオイルホース、ATFホース、Oリング、パッキン類なども挙げられる。

なお、トランスミッションには、AT（オートマチック・トランスミッション）、MT（マニュアル・トランスミッション）、CVT（連続可変トランスミッション）、DCT（デュアル・クラッチ・トランスミッション）など

がある。

また、手動または自動変速機用のオイルシール、ガスケット、Ｏーリング、パッキンや、無段変速機（ベルト式またはトロイダル式）用のオイルシール、ガスケット、Ｏーリング、パッキンの他、ＡＴＦリニアソレノイド用パッキン、手動変速機用オイルホース、自動変速機用ＡＴＦホース、無段変速機（ベルト式またはトロイダル式）用ＣＶＴＦホースなども挙げられる。

ステアリング系における具体的な使用形態としては、パワーステアリングオイルホースや高圧パワーステアリングホースなどが挙げられる。

[0416] 自動車エンジンのエンジン本体において用いられる形態としては、例えば、シリンダーヘッドガスケット、シリンダーヘッドカバーガスケット、オイルパンパッキン、一般ガスケットなどのガスケット、Ｏーリング、パッキン、タイミングベルトカバーガスケットなどのシール、コントロールホースなどのホース、エンジンマウントの防振ゴム、コントロールバルブダイヤフラム、カムシャフトオイルシールなどが挙げられる。

自動車エンジンの主運動系においては、クランクシャフトシール、カムシャフトシールなどのシャフトシールなどに用いることができる。

自動車エンジンの動弁系においては、エンジンバルブのバルブステムオイルシール、バタフライバルブのバルブシートなどに用いることができる。

自動車エンジンの潤滑・冷却系においては、エンジンオイルクーラーのエンジンオイルクーラーホース、オイルリターンホース、シールガスケットや、ラジエータ周辺のウォーターホース、ラジエータのシール、ラジエータのガスケット、ラジエータのＯーリング、バキュームポンプのバキュームポンプオイルホースなどの他、ラジエーターホース、ラジエータータンク、オイルプレッシャー用ダイヤフラム、ファンカップリングシールなどに用いることができる。

[0417] このように、自動車分野における使用の具体例の一例としては、エンジンヘッドガスケット、オイルパンガスケット、マニフォールドパッキン、酸素センサー用シール、酸素センサブッシュ、酸化窒素（ NO_x ）センサー用シ

ール、酸化窒素（NO_x）センサーブッシュ、酸化硫黄センサー用シール、温度センサー用シール、温度センサーブッシュ、ディーゼルパーティクルフィルターセンサー用シール、ディーゼルパーティクルフィルターセンサーブッシュ、インジェクターＯーリング、インジェクターパッキン、燃料ポンプのＯーリングやダイヤフラム、ギアボックスシール、パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシール、バルブシステムのシール、スタティックバルブシステムシール、ダイナミックバルブシステムシール、自動変速機のフロントポンプシール、リアークスルピニオンシール、ユニバーサルジョイントのガスケット、スピードメーターのピニオンシール、フートブレーキのピストンカップ、トルク伝達装置のＯーリングやオイルシール、排ガス再燃焼装置のシールやベアリングシール、再燃焼装置用ホース、キャブレターのセンサー用ダイヤフラム、防振ゴム（エンジンマウント、排気部、マフラーハンガー、サスペンションブッシュ、センターベアリング、ストラットバンパーラバー等）、サスペンション用防振ゴム（ストラットマウント、ブッシュ等）、駆動系防振ゴム（ダンパー等）、燃料ホース、EGRのチューブやホース、ツインキャブチューブ、キャブレターのニードルバルブの芯弁、キャブレターのフランジガスケット、オイルホース、オイルクーラーホース、ATFホース、シリンダーヘッドガスケット、水ポンプシール、ギアボックスシール、ニードルバルブチップ、オートバイ用リードバルブのリード、自動車エンジンのオイルシール、ガソリンホースガンのシール、カーエアコン用シール、エンジンのインタークーラー用ゴムホース、送油経路コネクター装置（fuel line connector systems）のシール、CACバルブ、ニードルチップ、エンジン回り電線、フィルターホース、カーエアコンＯーリング、インテークガスケット、燃料タンク材料、ディストリビューター用ダイヤフラム、ウォーターホース、クラッチホース、PSホース、ATホース、マスターバックホース、ヒーターホース、エアコンホース、ベンチレーションホース、オイルフィルターキャップ、PSラックシール、ラック&ピニオンブーツ、CVJブーツ、ボールジョイントダストカバー、スト

ラットダストカバー、ウェザーストリップ、グラスラン、センターユニットパッキン、ボディーサイトウェルト、バンパーラバー、ドアラッチ、ダッシュインシュレーター、ハイテンションコード、平ベルト、ポリVベルト、タイミングベルト、歯付きベルト、Vリブドベルト、タイヤ、ワイパーブレード、LPG車レギュレータ用ダイヤフラムやプランジャー、CNG車レギュレータ用ダイヤフラムやバルブ、DME対応ゴム部品、オートテンショナのダイヤフラムやブーツ、アイドルスピードコントロールのダイヤフラムやバルブ、オートスピードコントロールのアクチュエーター、負圧ポンプのダイヤフラムやチェックバルブやプランジャー、O. P. S. のダイヤフラムやOリング、ガソリン圧抜きバルブ、エンジンシリンダースリーブのOリングやガスケット、ウェットシリンダースリーブのOリングやガスケット、ディファレンシャルギヤのシールやガスケット（ギヤ油のシールやガスケット）、パワーステアリング装置のシールやガスケット（PSFのシールやガスケット）、ショックアブソーバのシールやガスケット（SAFのシールやガスケット）、等速ジョイントのシールやガスケット、ホイール軸受のシールやガスケット、メタルガスケットのコーティング剤、キャリパーシール、ブーツ類、ホイールベアリングシール、タイヤの加硫成形に使用されるブラダーなどが挙げられる。

[0418] 上記航空機分野、宇宙・ロケット分野、船舶分野においては、特に燃料系統や潤滑油系統に用いることができる。

上記航空機分野においては、例えば、航空機用各種シール部品、航空機用エンジンオイル用途の航空機用各種部品、ジェットエンジンバルブステムシールやガスケットやOリング、ローターティングシャフトシール、油圧機器のガスケット、防火壁シール、燃料供給用ホースやガスケットやOリング、航空機用ケーブルやオイルシールやシャフトシールなどとして用いることが可能である。

[0419] 上記宇宙・ロケット分野においては、例えば、宇宙船、ジェットエンジン、ミサイル等のリップシール、ダイヤフラム、Oリングや、耐ガスタービン

エンジン用オイルのＯーリング、ミサイル地上制御用防振台パッドなどとして用いることができる。

また、船舶分野においては、例えば、スクリューのプロペラシャフト船尾シール、ディーゼルエンジンの吸排気用バルブステムシール、バタフライバルブのバルブシール、バタフライバルブのバルブシートや軸シール、バタフライ弁の軸シール、船尾管シール、燃料ホース、ガスケット、エンジン用のＯーリング、船舶用ケーブル、船舶用オイルシール、船舶用シャフトシールなどとして使用することができる。

[0420] 上記化学プラント等の化学品分野、医薬品等の薬品分野においては、高度の耐薬品性が要求されるような工程、例えば、医薬品、農薬、塗料、樹脂等の化学品を製造する工程に用いることができる。

上記化学品分野及び薬品分野における具体的な使用形態としては、化学装置、化学薬品用ポンプや流量計、化学薬品用配管、熱交換器、農薬散布機、農薬移送ポンプ、ガス配管、燃料電池、分析機器や理化学機器（例えば、分析機器や計器類のカラム・フィッティングなど）、排煙脱硫装置の収縮継ぎ手、硝酸プラント、発電所タービン等に用いられるシールや、医療用滅菌プロセスに用いられるシール、メッキ液用シール、製紙用ベルトのコロシール、風洞のジョイントシール；反応機、攪拌機等の化学装置、分析機器や計器類、ケミカルポンプ、ポンプハウジング、バルブ、回転計等に用いられるＯーリングや、メカニカルシール用Ｏーリング、コンプレッサーシーリング用のＯーリング；高温真空乾燥機、ガスクロマトグラフィーやｐＨメーターのチューブ結合部等に用いられるパッキンや、硫酸製造装置のガラス冷却器パッキン；ダイアフラムポンプ、分析機器や理化学機器等に用いられるダイアフラム；分析機器、計器類に用いられるガスケット；分析機器や計器類に用いられるはめ輪（フェルール）；バルブシート；Ｕカップ；化学装置、ガソリタンク、風洞等に用いられるライニングや、アルマイト加工槽の耐食ライニング；メッキ用マスキング冶具のコーティング；分析機器や理化学機器の弁部品；排煙脱硫プラントのエキスパンジョンジョイント；濃硫酸等に対す

る耐酸ホース、塩素ガス移送ホース、耐油ホース、ベンゼンやトルエン貯槽の雨水ドレンホース；分析機器や理化学機器等に用いられる耐薬品性チューブや医療用チューブ；繊維染色用の耐トリクレン用ロールや染色用ロール；医薬品の薬栓；医療用のゴム栓；薬液ボトル、薬液タンク、バッグ、薬品容器；耐強酸、耐溶剤の手袋や長靴等の保護具などが挙げられる。

[0421] 上記現像機等の写真分野、印刷機械等の印刷分野、塗装設備等の塗装分野においては、乾式複写機のロール、ベルト、シール、弁部品等として用いることができる。

上記写真分野、印刷分野及び塗装分野における具体的な使用形態としては、複写機の転写ロールの表面層、複写機のクリーニングブレード、複写機のベルト；複写機、プリンター、ファクシミリ等のOA機器用のロール（例えば、定着ロール、圧着ロール、加圧ロールなどが挙げられる。）、ベルト；PPC複写機のロール、ロールブレード、ベルト；フィルム現像機、X線フィルム現像機のロール；印刷機械の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、ベルト；プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト；塗布、塗装設備の塗装ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品；現像ロール、グラビアロール、ガイドロール、磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール、磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール、コーティングロールなどが挙げられる。

[0422] 上記食品プラント機器及び家庭用品を含む食品機器分野においては、食品製造工程や、食品移送器用または食品貯蔵器用に用いることができる。

上記食品機器分野における具体的な使用形態としては、プレート式熱交換器のシール、自動販売機の電磁弁シール、ジャーポットのパッキン、サニタリーパイプパッキン、圧力鍋のパッキン、湯沸器シール、熱交換器用ガスケット、食品加工処理装置用のダイアフラムやパッキン、食品加工処理機用ゴム材料（例えば、熱交換器ガスケット、ダイアフラム、Oリング等の各種シール、配管、ホース、サニタリーパッキン、バルブパッキン、充填時にビンなどの口と充填剤との間のジョイントとして使用される充填用パッキン）な

どが挙げられる。また、酒類、清涼飲料水等の製品、充填装置、食品殺菌装置、醸造装置、湯沸し器、各種自動食品販売機等に用いられるパッキン、ガスケット、チューブ、ダイアフラム、ホース、ジョイントスリーブなども挙げられる。

[0423] 上記原子力プラント機器分野においては、原子炉周辺の逆止弁や減圧弁、六フッ化ウランの濃縮装置のシールなどに用いることができる。

[0424] 上記一般工業分野における具体的な使用形態としては、工作機械、建設機械、油圧機械等の油圧機器用シール材；油圧、潤滑機械のシールやベアリングシール；マンドレル等に用いられるシール材；ドライクリーニング機器の窓等に用いられるシール；サイクロトロンのシールや（真空）バルブシール、プロトン加速器のシール、自動包装機のシール、空気中の亜硫酸ガスや塩素ガス分析装置（公害測定器）用ポンプのダイアフラム、スネークポンプライニング、印刷機のロールやベルト、搬送用のベルト（コンベアベルト）、鉄板等の酸洗い用絞りロール、ロボットのケーブル、アルミ圧延ライン等の溶剤絞りロール、カプラーのＯーリング、耐酸クッション材、切削加工機械の摺動部分のダストシールやリップゴム、生ごみ焼却処理機のガスケット、摩擦材、金属またはゴムの被覆材などが挙げられる。また、製紙プロセスで用いられる装置のガスケットやシール材、クリーンルーム用フィルターユニットのシーリング剤、建築用シーリング剤、小型発電機や芝刈機等の燃料容器、金属板にプライマー処理を施すことによって得られるプレコートメタルなどとしても使用することができる。

[0425] 上記鉄鋼分野における具体的な使用形態としては、鉄板加工設備の鉄板加工ロールなどが挙げられる。

[0426] 上記電気分野における具体的な使用形態としては、新幹線の絶縁油キャップ、液封型トランスのベンチングシール、変圧器のシール、油井ケーブルのジャケット、電気炉等のオーブンのシール、電子レンジの窓枠シール、ＣＲＴのウェッジとネックとを接着させる際に用いられるシール材、ハロゲンランプのシール材、電気部品の固定剤、シーズヒーターの末端処理用シール材、

電気機器リード線端子の絶縁防湿処理に用いられるシール材などが挙げられる。また、耐油・耐熱電線、高耐熱性電線、耐薬品性電線、高絶縁性電線、高圧送電線、ケーブル、地熱発電装置に用いられる電線、自動車エンジン周辺に用いられる電線等の被覆材に用いることもできる。車両用ケーブルのオイルシールやシャフトシールに用いることもできる。更には、電気絶縁材料（例えば、各種電気機器の絶縁用スペーサ、ケーブルのジョイントや末端部などに用いる絶縁テープ、熱収縮性のチューブなどに使用される材料）や、高温雰囲気中で用いられる電気および電子機器材料（例えば、モータ用口出線材料、高熱炉まわりの電線材料）にも使用可能である。

[0427] 上記燃料電池分野においては、固体高分子形燃料電池、リン酸塩型燃料電池等における、電極間、電極－セパレーター間のシール材や、水素、酸素、生成水等の配管のシールやパッキン、セパレーターなどとして用いることができる。

[0428] 上記電子部品分野においては、放熱材原料、電磁波シールド材原料、コンピュータのハードディスクドライブ（磁気記録装置）用のガスケット等に用いることができる。また、ハードディスクドライブの緩衝ゴム（クラッシュストッパー）、シーリング剤、光ファイバーの石英の被覆材、光ファイバー被覆材等のフィルムやシート類、電子部品、電球等の飛散防止材、コンピュータ用ガスケット、大型コンピュータ冷却ホース、二次電池、特にリチウム二次電池用のガスケットやＯ－リング等のパッキン、コネクタ、ダンパーなどとしても用いられる。

[0429] 上記化学薬品輸送用機器分野においては、トラック、トレーラー、タンクローリー、船舶等の安全弁や積出しバルブなどに用いることができる。

[0430] 上記石油、ガス等のエネルギー資源探索採掘機器部品分野においては、石油、天然ガス等の採掘の際に用いられる各種シール材、油井に使われる電気コネクタのブーツなどとして用いられる。

上記エネルギー資源探索採掘機器部品分野における具体的な使用形態としては、ドリルビットシール、圧力調整ダイアフラム、水平掘削モーター（ステ

ーター)のシール、ステーターベアリング(シャフト)シール、暴噴防止装置(BOP)に用いられるシール材、回転暴噴防止装置(パイプワイパー)に用いられるシール材、MWD(リアルタイム掘削情報探知システム)に用いられるシール材や気液コネクター、検層装置(ロギングエクイップメント)に用いられる検層ツールシール(例えば、Oリング、シール、パッキン、気液コネクター、ブーツなど)、膨張型パッカーやコンプリーションパッカー及びそれらに用いるパッカーシール、セメンチング装置に用いられるシールやパッキン、パーフォレーター(穿孔装置)に用いられるシール、マッドポンプに用いられるシールやパッキンやモーターライニング、地中聴検器カバー、Uカップ、コンポジションシーティングカップ、回転シール、ラミネートエラストメリックベアリング、流量制御のシール、砂量制御のシール、安全弁のシール、水圧破碎装置(フラクチャリングエクイップメント)のシール、リニアパッカーやリニアハンガーのシールやパッキン、ウェルヘッドのシールやパッキン、チョークやバルブのシールやパッキン、LWD(掘削中検層)用シール材、石油探索・石油掘削用途で用いられるダイアフラム(例えば、石油掘削ピットなどの潤滑油供給用ダイアフラム)、ゲートバルブ、電子ブーツ、穿孔ガンのシールエレメントなどが挙げられる。

[0431] その他、厨房、浴室、洗面所等の目地シール；屋外テントの引き布；印材用のシール；ガスヒートポンプ用ゴムホース、耐フロン性ゴムホース；農業用のフィルム、ライニング、耐候性カバー；建築や家電分野等で使用されるラミネート鋼板等のタンク類などにも用いることができる。

[0432] 更には、アルミ等の金属と結合させた物品として使用することも可能である。そのような使用形態としては、例えば、ドアシール、ゲートバルブ、振子バルブ、ソレノイド先端の他、金属と結合されたピストンシールやダイアフラム、金属ガスケット等の金属と結合された金属ゴム部品などが挙げられる。

また、自転車におけるゴム部品、ブレーキシュー、ブレーキパッドなどにも用いることができる。

[0433] また、本開示の成形品の形態の1つとしてベルトが挙げられる。このようなベルトも本開示の1つである。

上記ベルトとしては、次のものが例示される。動力伝達ベルト（平ベルト、Vベルト、Vリブドベルト、歯付きベルトなどを含む）、搬送用ベルト（コンベアベルト）として、農業用機械、工作機械、工業用機械等のエンジン周りなど各種高温となる部位に使用される平ベルト；石炭、碎石、土砂、鉱石、木材チップなどのバラ物や粒状物を高温環境下で搬送するためのコンベアベルト；高炉等の製鉄所などで使用されるコンベアベルト；精密機器組立工場、食品工場等において、高温環境下に曝される用途におけるコンベアベルト；農業用機械、一般機器（例えば、OA機器、印刷機械、業務用乾燥機等）、自動車用などのVベルトやVリブドベルト；搬送ロボットの伝動ベルト；食品機械、工作機械の伝動ベルトなどの歯付きベルト；自動車用、OA機器、医療用、印刷機械などで使用される歯付きベルトなどが挙げられる。

特に、自動車用歯付きベルトとしては、タイミングベルトが代表的である。

[0434] 上記ベルトは、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。

多層構造である場合、上記ベルトは、上記成形品からなる層及び他の材料からなる層からなるものであってもよい。

多層構造のベルトにおいて、他の材料からなる層としては、他のゴムからなる層や熱可塑性樹脂からなる層、各種繊維補強層、帆布、金属箔層などが挙げられる。

[0435] 本開示の成形品はまた、産業用防振パッド、防振マット、鉄道用スラブマット、パッド類、自動車用防振ゴムなどに使用できる。自動車用防振ゴムとしては、エンジンマウント用、モーターマウント用、メンバマウント用、ストラットマウント用、ブッシュ用、ダンパー用、マフラーハンガー用、センターベアリング用などの防振ゴムが挙げられる。

[0436] また、他の使用形態として、フレキシブルジョイント、エキスパンションジョイント等のジョイント部材、ブーツ、グロメットなどが挙げられる。船舶分野であれば、例えばマリンポンプ等が挙げられる。

ジョイント部材とは、配管および配管設備に用いられる継ぎ手のことであり、配管系統から発生する振動、騒音の防止、温度変化、圧力変化による伸縮や変位の吸収、寸法変動の吸収や地震、地盤沈下による影響の緩和、防止などの用途に用いられる。

フレキシブルジョイント、エキスパンションジョイントは、例えば、造船配管用、ポンプやコンプレッサーなどの機械配管用、化学プラント配管用、電気配管用、土木・水道配管用、自動車用などの複雑形状成形品として好ましく用いることができる。

ブーツは、例えば、等速ジョイントブーツ、ダストカバー、ラックアンドピニオンステアリングブーツ、ピンブーツ、ピストンブーツなどの自動車用ブーツ、農業機械用ブーツ、産業車両用ブーツ、建築機械用ブーツ、油圧機械用ブーツ、空圧機械用ブーツ、集中潤滑機用ブーツ、液体移送用ブーツ、消防用ブーツ、各種液化ガス移送用ブーツなどの各種産業用ブーツなどの複雑形状成形品として好ましく用いることができる。

[0437] 本開示の成形品は、フィルタープレス用ダイアフラム、ブロワー用ダイアフラム、給水用ダイアフラム、液体貯蔵タンク用ダイアフラム、圧力スイッチ用ダイアフラム、アキュムレーター用ダイアフラム、サスペンション等の空気ばね用ダイアフラムなどにも使用できる。

[0438] また、本開示の成形品は、例えば、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等による化粧合板、プリント基板、電気絶縁板、硬質ポリ塩化ビニル積層板等を製造する際の熱プレス成形用クッション材としても用いることができる。

[0439] 本開示の成形品は、その他、兵器関連の封止ガスケット、侵襲性化学剤との接触に対する保護衣服のような各種支持体の不浸透性化に寄与することもできる。

[0440] また、自動車、船舶などの輸送機関などに使われるアミン系添加剤（特に酸化防止剤、清浄分散剤として用いられるアミン系添加剤）が含まれる潤滑油（エンジンオイル、ミッションオイル、ギヤーオイルなど）や燃料油、グリ

ース（特にウレア系グリース）をシール、封止するために使われるＯ（角）ーリング、Ｖーリング、Ｘーリング、パッキン、ガスケット、ダイアフラム、オイルシール、ベアリングシール、リップシール、プランジャーシール、ドアシール、リップおよびフェースシール、ガスデリバリープレートシール、ウエハサポートシール、バレルシールその他の各種シール材等に用いることができ、チューブ、ホース、各種ゴムロール、コーティング、ベルト、バルブの弁体などとしても使用できる。また、ラミネート用材料、ライニング用材料としても使用できる。

[0441] 自動車等の内燃機関のトランスミッション油及び／又はエンジン油に接触しその油温及び／又は油圧を検出するセンサーのリード電線などに使用される耐熱耐油性電線の被覆材料や、オートマチック・トランスミッションやエンジンのオイルパン内等の高温油霧雰囲気中においても使用することが可能である。

[0442] その他、本開示の成形品に加硫被膜を形成させて使用する場合がある。具体的には、複写機用非粘着耐油ロール、耐候結氷防止用ウェザーストリップ、輸液用ゴム栓、バイアルゴム栓、離型剤、非粘着軽搬送ベルト、自動車エンジンマウントのプレーガスケットの粘着防止被膜、合成繊維の被覆加工、パッキング被覆薄層をもつボルト部材または継ぎ手等の用途が挙げられる。

[0443] なお、本開示の成形品の自動車関連部品用途については、同様の構造の自動車二輪車の部品用途も含まれる。

また、上記自動車関連における燃料としては、軽油、ガソリン、ディーゼルエンジン用燃料（バイオディーゼルフューエルを含む）などが挙げられる。本開示の成形品は、中でも、シール材、摺動部材または非粘着性部材として特に好適である。

[0444] 本開示の製造方法により、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物（Ａ）由来の構造単位を含む含フッ素エラストマーと炭化水素系界面活性剤（Ｂ）とを含む組成物を得ることもできる。本開示はまた、ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物（

A) 由来の構造単位を含む含フッ素エラストマーと炭化水素系界面活性剤 (B) とを含むことを特徴とする組成物にも関する。

[0445] 本開示の組成物は、上記含フッ素エラストマーに対して1～1000ppmの炭化水素系界面活性剤 (B) を含むことが好ましい。炭化水素系界面活性剤の含有量は、含フッ素エラストマーに対して900ppm以下がより好ましく、800ppm以下が更に好ましく、700ppm以下が特に好ましい。また、5ppm以上であってよく、10ppm以上であってもよい。

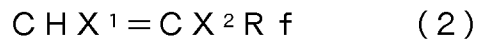
本開示の組成物において、炭化水素系界面活性剤 (B) の含有量は、液体クロマトグラフィーにより測定することができる。

[0446] 上記含フッ素エラストマーは、上記含フッ素化合物 (A) 由来の構造単位を含むこと以外は特に限定されるものではないが、二種以上の含フッ素単量体の共重合体、または含フッ素単量体とフッ素非含有単量体との共重合体などが挙げられる。上記含フッ素エラストマーを構成する含フッ素化合物 (A)、含フッ素単量体、及び、フッ素非含有単量体は、本開示の製造方法において記載したものと同一である。

[0447] 上記含フッ素エラストマーとしては、主鎖に $-CH_2-$ を含む含フッ素エラストマーが好ましい。主鎖に $-CH_2-$ を含む含フッ素エラストマーとしては後述する含フッ素エラストマーが挙げられる。主鎖に $-CH_2-$ を含む含フッ素エラストマーとしては $-CH_2-$ で表される化学構造を含むものであれば特に限定されず、例えば、 $-CH_2-CF_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 等の構造を含むエラストマーが挙げられ、これらは、例えば、ビニリデンフルオライド、プロピレン、エチレン等を重合することにより、含フッ素エラストマーの主鎖に導入することができる。

[0448] 上記含フッ素エラストマーは、たとえば、フッ化ビニリデン (VdF)、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブ

テン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、式（２）



（式中、 X^1 および X^2 は、一方がHであり、他方がFであり、 R^f は炭素数1～12の直鎖または分岐したフルオロアルキル基）で表される含フッ素単量体（２）などのフッ素含有単量体に由来する構造単位を含むことができる。

[0449] 上記含フッ素エラストマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、フッ化ビニリデン（VdF）および式（１）：



（式中、 $\text{R}^f{}^a$ は $-\text{CF}_3$ または $-\text{OR}^f{}^b$ （ $\text{R}^f{}^b$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基））で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物（たとえばヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）など）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を含むことが好ましい。

[0450] 上記含フッ素エラストマーとしてより具体的には、VdF系含フッ素エラストマー、TFE／プロピレン（Pr）系含フッ素エラストマー、TFE／Pr／VdF系含フッ素エラストマー、エチレン（Et）／HFP系含フッ素エラストマー、Et／HFP／VdF系含フッ素エラストマー、Et／HFP／TFE系含フッ素エラストマー、Et／TFE／PAVE系含フッ素エラストマーなどが挙げられる。これらの中でも、VdF系含フッ素エラストマー、TFE／Pr系含フッ素エラストマー、TFE／Pr／VdF系含フッ素エラストマー又はEt／TFE／PAVE系含フッ素エラストマーが、耐熱老化性、耐油性が良好な点からより好適である。

[0451] 上記VdF系含フッ素エラストマーは、VdF単位を有する含フッ素エラストマーである。VdF系含フッ素エラストマーは、VdF単位が、VdF単位とその他の単量体に由来する単量体単位との合計モル数の20モル%以上、90モル%以下が好ましく、40モル%以上、85モル%以下がより好ま

しく、45モル%以上、80モル%以下が更に好ましく、50モル%以上、80モル%以下が特に好ましい。

[0452] そして、上記VdF系含フッ素エラストマーにおけるその他の単量体としてはVdFと共重合可能であれば特に限定されず、たとえば、上述した含フッ素単量体を使用することができる。

[0453] 上記VdF系含フッ素エラストマーとしては、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/CTFE共重合体、VdF/CTFE/TFE共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/HFP/PAVE共重合体、VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体、VdF/TFE/Pr共重合体、VdF/Et/HFP共重合体及びVdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましい。また、VdF以外の他の単量体として、TFE、HFP及びPAVEからなる群より選択される少なくとも1種の単量体を有するものであることがより好ましい。このなかでも、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/HFP/PAVE共重合体及びVdF/HFP/TFE/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましく、VdF/HFP共重合体、VdF/HFP/TFE共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体及びVdF/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体がより好ましい。

[0454] VdF/PAVE共重合体としては、VdF/PAVEの組成が(65~90)/(35~10)(モル%)のものが好ましい。

また、VdF/PAVEの組成は、(50~78)/(50~22)(モル%)であることも好ましい形態の一つである。

[0455] VdF/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/TFE/PAVEの組成が(40~80)/(3~40)/(15~35)(モル%)のものが

好ましい。

[0456] V d F / H F P / P A V E 共重合体としては、V d F / H F P / P A V E の組成が (6 5 ~ 9 0) / (3 ~ 2 5) / (3 ~ 2 5) (モル %) のものが好ましい。

[0457] V d F / H F P / T F E / P A V E 共重合体としては、V d F / H F P / T F E / P A V E の組成が (4 0 ~ 9 0) / (0 ~ 2 5) / (0 ~ 4 0) / (3 ~ 3 5) (モル %) のものが好ましく、(4 0 ~ 8 0) / (3 ~ 2 5) / (3 ~ 4 0) / (3 ~ 2 5) (モル %) のものがより好ましい。

[0458] V d F / 式 (2) で表される含フッ素単量体 (2) 系共重合体としては、V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位が (8 5 ~ 2 0) / (1 5 ~ 8 0) (モル %) であり、V d F および含フッ素単量体 (2) 以外の他の単量体単位が全単量体単位の 0 ~ 5 0 モル % のものが好ましく、V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位のモル % 比が (8 0 ~ 2 0) / (2 0 ~ 8 0) であることがより好ましい。また、V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位の組成は、(7 8 ~ 5 0) / (2 2 ~ 5 0) (モル %) であることも好ましい形態の一つである。

また V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位が (8 5 ~ 5 0) / (1 5 ~ 5 0) (モル %) であり、V d F および含フッ素単量体 (2) 以外他の単量体単位が全単量体単位の 1 ~ 5 0 モル % であるものも好ましい。V d F および含フッ素単量体 (2) 以外の他の単量体としては、T F E、H F P、P M V E、パーフルオロエチルビニルエーテル (P E V E)、P P V E、C T F E、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、E t、P r、アルキルビニルエーテル、架橋性基を与える単量体などの上記 V d F 系含フッ素エラストマーにおけるその他の単量体として例示した単量体が好ましく、なかでも P M V E、C T F E、H F P、T F E であることがより好ましい。

[0459] T F E / P r 系含フッ素エラストマーは、T F E 4 5 ~ 7 0 モル %、P r 5 5 ~ 3 0 モル % からなる含フッ素共重合体をいう。これら 2 成分に加えて、特定の第 3 成分を含んでもよい。

特定の第3成分としては、例えばTFE以外の含フッ素オレフィン（例えば、VdF、HFP、CTFE、パーフルオロ（ブチルエチレン）等）、含フッ素ビニルエーテル（パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）等）等の含フッ素単量体； α -オレフィン（エチレン、1-ブテン等）、ビニルエーテル類（エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニル、メタクリル酸ビニル等）の炭化水素系単量体；等を含んでいてもよい。上記特定の第3成分は、1種でもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

TFE/P_r系含フッ素エラストマーは、VdFを含むことが好ましく、TFE/P_r系含フッ素エラストマーの中で、TFEとP_rとVdFとからなるエラストマーを、TFE/P_r/VdF系含フッ素エラストマーという。

TFE/P_r/VdF系含フッ素エラストマーは、更に、VdF以外の上記特定の第3成分を含んでいてもよい。上記特定の第3成分は、1種でもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

TFE/P_r系含フッ素エラストマーにおける、第3成分の合計の含有量は、35モル%以下が好ましく、33モル%以下がより好ましく、31モル%以下が更に好ましい。

[0460] Et/HFP共重合体としては、Et/HFPの組成が、(35~80)/(65~20)（モル%）であることが好ましく、(40~75)/(60~25)（モル%）がより好ましい。

[0461] Et/HFP/TFE共重合体は、Et/HFP/TFEの組成が、(35~75)/(25~50)/(0~15)（モル%）であることが好ましく、(45~75)/(25~45)/(0~10)（モル%）がより好ましい。

[0462] Et/TFE/PAVE共重合体は、Et/TFE/PAVEの組成が、(10~40)/(32~60)/(20~40)（モル%）であることが好ましく、(20~40)/(40~50)/(20~30)（モル%）であ

ることがより好ましい。PAVEとしてはPMVEが好ましい。

[0463] 上記含フッ素エラストマーとしては、VdF単位を含むことが好ましく、VdF/HFP共重合体又はVdF/HFP/TFE共重合体が特に好ましく、例えば、VdF/HFP/TFEの組成が(32~85)/(10~34)/(0~34) (モル%)であるものが特に好ましい。上記VdF/HFP/TFEの組成は、(32~85)/(15~34)/(0~34) (モル%)がより好ましく、(47~81)/(17~29)/(0~26) (モル%)が更に好ましい。

例えば、上記VdF/HFP共重合体は、VdF/HFPの組成が、(45~85)/(15~55) (モル%)であることが好ましく、より好ましくは(50~83)/(17~50) (モル%)であり、更に好ましくは(55~81)/(19~45) (モル%)であり、更により好ましくは(60~80)/(20~40) (モル%)である。

上記VdF/HFP/TFE共重合体は、VdF/HFP/TFEの組成が(32~80)/(10~34)/(4~34) (モル%)であることが好ましい。

[0464] 上記含フッ素エラストマーとしては、含フッ素化合物(A)由来の構造単位が、全単量体単位の0.001~1.000モル%のものが好ましく、0.001~0.700モル%のものがより好ましく、0.001~0.500モル%のものが更に好ましい。

上記含フッ素化合物(A)由来の構造単位の含有量は、NMR、IR、元素分析などにより測定できる。

[0465] 上記含フッ素エラストマーとして例示したものは主単量体の構成であり、架橋性基を与える単量体を共重合したものをを用いてもよい。架橋性基を与える単量体としては、本開示の製造方法において記載したものと同一である。

[0466] 上記含フッ素エラストマーは、好ましくは $-CH_2I$ 構造を含む。 $-CH_2I$ 構造を含むことは、 ^1H-NMR スペクトルにより確認できる。上記 $-CH_2I$ 構造を含む含フッ素エラストマーは、ヨウ素移動重合により得ることがで

きる。

[0467] 上記含フッ素エラストマーは、 $-\text{CH}_2-$ 構造100モル%に対する $-\text{CH}_2$
|構造の量が0.05~1.50モル%であることが好ましい。上記 $-\text{CH}_2$
|構造の量は、0.08モル%以上がより好ましく、0.12モル%以上が
更に好ましく、1.20モル%以下がより好ましく、1.00モル%以下が
更に好ましく、0.80モル%以下が特に好ましい。上記 $-\text{CH}_2$ |構造の量
は、 ^1H -NMRスペクトルにより求めることができる。

[0468] また、上記含フッ素エラストマーは、さらに好ましくは $-\text{CF}_2\text{CH}_2$ |構造
を含む。上記 $-\text{CF}_2\text{CH}_2$ |構造を含む含フッ素エラストマーは、VdF系
含フッ素エラストマーをヨウ素移動重合で製造することにより得ることがで
きる。

[0469] 上記含フッ素エラストマーは、 $-\text{CH}_2-$ 構造100モル%に対する $-\text{CF}_2$
 CH_2 |構造の量が0.05~1.50モル%であることが好ましい。上記 $-\text{CF}_2$
 CH_2 |構造の量は、0.08モル%以上がより好ましく、0.12モ
ル%以上が更に好ましく、1.20モル%以下がより好ましく、1.00モ
ル%以下が更に好ましく、0.80モル%以下が特に好ましい。上記 $-\text{CF}_2$
 CH_2 |構造の量は、 ^1H -NMRスペクトルにおいて、 $-\text{CH}_2$ |由来のケミ
カルシフト3.75~4.05ppmの領域に観測される全ピーク強度の積
分値Aと、 $-\text{CH}_2-$ 由来のケミカルシフト2.3~2.7ppmと2.9~
3.75ppmの領域に観測される全ピーク強度の積分値Bから、 $A/B \times$
100により算出する。

[0470] 本開示の組成物は、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい
。本明細書において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含まない」とは、含
フッ素エラストマーに対して含フッ素界面活性剤が10ppm以下であるこ
とを意味する。含フッ素界面活性剤の含有量は、好ましくは1ppm以下で
あり、より好ましくは100ppb以下であり、更により好ましくは10p
pb以下であり、更により好ましくは1ppb以下であり、特に好ましくは
、液体クロマトグラフィーー質量分析法(LC/MS/MS)による測定に

よる、含フッ素界面活性剤が検出限界以下である。

上記含フッ素界面活性剤量は、公知な方法で定量できる。例えば、LC/MS/MS分析にて定量することが出来る。まず、組成物にメタノールを添加し、得られた抽出液のLC/MS/MSスペクトルから、分子量情報を抽出し、候補となる界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された界面活性剤の5水準以上の濃度の水溶液を作成し、それぞれの濃度のLC/MS/MS分析を行ない、エリア面積との検量線を作成する。

組成物をメタノールにてソックスレー抽出を行ない、抽出液のLC/MS/MS分析を行なうことで定量測定することが出来る。

すなわち、含フッ素界面活性剤の含有量は、例えば、LC/MS/MS分析にて定量することができる。まず、水性分散液にメタノールを加え、抽出を行ない、得られた抽出液をLC/MS/MS分析する。さらに抽出効率を高めるために、ソックスレー抽出、超音波処理等による処理を行ってもよい。得られたLC/MS/MSスペクトルから、分子量情報を抽出し、候補となる含フッ素界面活性剤の構造式との一致を確認する。その後、確認された含フッ素界面活性剤の5水準以上の含有量の水溶液を作製し、それぞれの含有量の水溶液のLC/MS/MS分析を行ない、含有量と、その含有量に対するエリア面積と関係性をプロットし、検量線を描く。そして、検量線を用いて、抽出液中の含フッ素界面活性剤のLC/MS/MSクロマトグラムのエリア面積を、含フッ素界面活性剤の含有量に換算することができる。

[0471] 上記含フッ素界面活性剤としては、アニオン性含フッ素界面活性剤等が挙げられる。

上記アニオン性含フッ素界面活性剤は、例えば、アニオン性基を除く部分の総炭素数が20以下のフッ素原子を含む界面活性剤であってよい。

[0472] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、アニオン性部分の分子量が800以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

なお、上記「アニオン性部分」は、上記含フッ素界面活性剤のカチオンを除

く部分を意味する。例えば、後述する式(1)で表される $F(CF_2)_{n-1}COOM$ の場合には、「 $F(CF_2)_{n-1}COO$ 」の部分である。

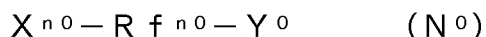
[0473] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、 $\log POW$ が3.5以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記 $\log POW$ は、1-オクタノールと水との分配係数であり、 $\log P$ 〔式中、 P は、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール／水(1:1)混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度／水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す〕で表されるものである。

上記 $\log POW$ は、カラム；TOSOH ODS-120Tカラム($\phi 4.6\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ 、東ソー社製)、溶離液；アセトニトリル／0.6質量% $HClO_4$ 水=1／1(v/v%)、流速；1.0 ml／分、サンプル量；300 μL 、カラム温度；40℃、検出光；UV210 nmの条件で、既知のオクタノール／水分配係数を有する標準物質(ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸及びデカン酸)についてHPLCを行い、各溶出時間と既知のオクタノール／水分配係数との検量線を作成し、この検量線に基づき、試料液におけるHPLCの溶出時間から算出する。

[0474] 上記含フッ素界面活性剤として具体的には、米国特許出願公開第2007／0015864号明細書、米国特許出願公開第2007／0015865号明細書、米国特許出願公開第2007／0015866号明細書、米国特許出願公開第2007／0276103号明細書、米国特許出願公開第2007／0117914号明細書、米国特許出願公開第2007／142541号明細書、米国特許出願公開第2008／0015319号明細書、米国特許第3250808号明細書、米国特許第3271341号明細書、特開2003-119204号公報、国際公開第2005／042593号、国際公開第2008／060461号、国際公開第2007／046377号、特開2007-119526号公報、国際公開第2007／046482号、国際公開第2007／046345号、米国特許出願公開第2014／0228531号、国際公開第2013／189824号、国際公開第201

3 / 1 8 9 8 2 6 号に記載されたもの等が挙げられる。

[0475] 上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、下記一般式 (N⁰) :



(式中、Xⁿ⁰は、H、C l 又は及びFである。R^{f n0}は、炭素数3～20で、鎖状、分岐鎖状または環状で、一部または全てのHがFにより置換されたアルキレン基であり、該アルキレン基は1つ以上のエーテル結合を含んでもよく、一部のHがC l により置換されていてもよい。Y⁰はアニオン性基である。) で表される化合物が挙げられる。

Y⁰のアニオン性基は、-COOM、-SO₂M、又は、-SO₃Mであってよく、-COOM、又は、-SO₃Mであってよい。

Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R⁷は、H又は有機基である。

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

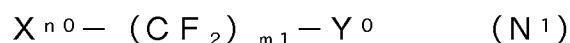
R⁷としては、H又はC₁₋₁₀の有機基であってよく、H又はC₁₋₄の有機基であってよく、H又はC₁₋₄のアルキル基であってよい。

Mは、H、金属原子又はNR⁷₄であってよく、H、アルカリ金属 (1 族)、アルカリ土類金属 (2 族) 又はNR⁷₄であってよく、H、Na、K、Li又はNH₄であってよい。

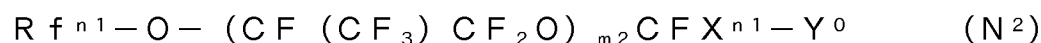
上記R^{f n0}は、Hの50%以上がフッ素に置換されているものであってよい。

[0476] 上記一般式 (N⁰) で表される化合物としては、

下記一般式 (N¹) :



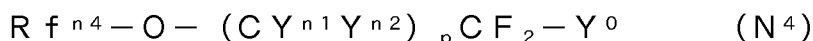
(式中、Xⁿ⁰は、H、C l 及びFであり、m1は3～15の整数であり、Y⁰は、上記定義したものである。) で表される化合物、下記一般式 (N²) :



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



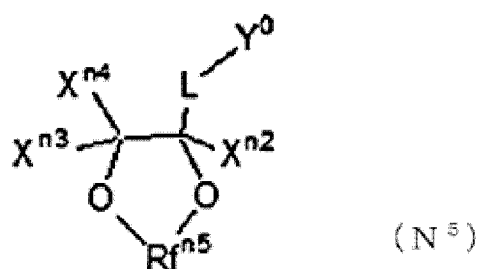
(式中、 Rf^{n2} は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $m3$ は、1～3の整数であり、 Rf^{n3} は、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、 q は0又は1であり、 Y^0 は、上記定義したものである。)で表される化合物、下記一般式(N^4):



(式中、 Rf^{n4} は、炭素数1～12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^{n1} 及び Y^{n2} は、同一若しくは異なって、H又はFであり、 p は0又は1であり、 Y^0 は、上記定義したものである。)で表される化合物、及び、

下記一般式(N^5):

[化20]



(式中、 X^{n2} 、 X^{n3} 及び X^{n4} は、同一若しくは異なってもよく、H、F、又は、炭素数1～6のエーテル結合を含んでよい直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基である。 Rf^{n5} は、炭素数1～3のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキレン基であり、 L は連結基であり、 Y^0 は、上記定義したものである。但し、 X^{n2} 、 X^{n3} 、 X^{n4} 及び Rf^{n5} の合計炭素数は18以下である。)で表される化合物が挙げられる。

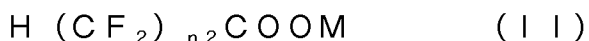
[0477] 上記一般式 (N⁰) で表される化合物としてより具体的には、下記一般式 (I) で表されるパーフルオロカルボン酸 (I)、下記一般式 (II) で表される ω-Hパーフルオロカルボン酸 (II)、下記一般式 (III) で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸 (III)、下記一般式 (IV) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (IV)、下記一般式 (V) で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸 (V)、下記一般式 (VI) で表されるパーフルオロアルキルスルホン酸 (VI)、下記一般式 (VII) で表される ω-Hパーフルオロスルホン酸 (VII)、下記一般式 (VIII) で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (VIII)、下記一般式 (IX) で表されるアルキルアルキレンカルボン酸 (IX)、下記一般式 (X) で表されるフルオロカルボン酸 (X)、下記一般式 (XI) で表されるアルコキシフルオロスルホン酸 (XI)、下記一般式 (XII) で表される化合物 (XII)、下記一般式 (XIII) で表される化合物 (XIII) が挙げられる。

[0478] 上記パーフルオロカルボン酸 (I) は、下記一般式 (I)



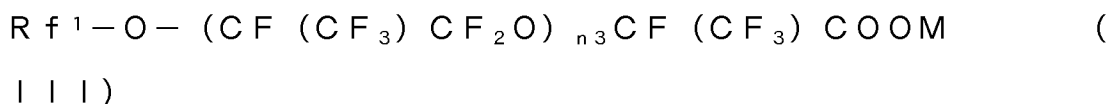
(式中、n₁ は、3～14の整数であり、Mは、H、金属原子、NR⁷₄、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、R⁷は、H又は有機基である。) で表されるものである。

[0479] 上記ω-Hパーフルオロカルボン酸 (II) は、下記一般式 (II)



(式中、n₂ は、4～15の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0480] 上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸 (III) は、下記一般式 (III)



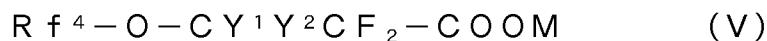
(式中、 R^{f1} は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 $n3$ は、0～3の整数であり、 M は、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0481] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (IV) は、下記一般式 (IV)



(式中、 R^{f2} は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 R^{f3} は、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基、 $n4$ は、1～3の整数であり、 M は、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0482] 上記アルコキシフルオロカルボン酸 (V) は、下記一般式 (V)



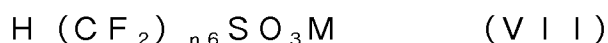
(式中、 R^{f4} は、炭素数1～12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H又はFであり、 M は、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0483] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸 (VI) は、下記一般式 (VI)



(式中、 $n5$ は、3～14の整数であり、 M は、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0484] 上記 ω -Hパーフルオロスルホン酸 (VII) は、下記一般式 (VII)



(式中、 $n6$ は、4～14の整数であり、 M は、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0485] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (VIII) は、下記一般式 (VIII)



(式中、 R^{f5} は、炭素数1～13のパーフルオロアルキル基であり、 $n7$ は

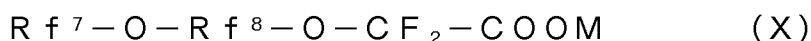
、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0486] 上記アルキルアルキレンカルボン酸 (IX) は、下記一般式 (IX)



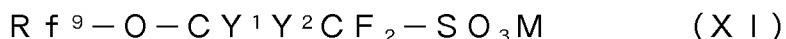
(式中、 R^{f6} は、炭素数1～13のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $n8$ は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0487] 上記フルオロカルボン酸 (X) は、下記一般式 (X)



(式中、 R^{f7} は、炭素数1～6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 R^{f8} は、炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

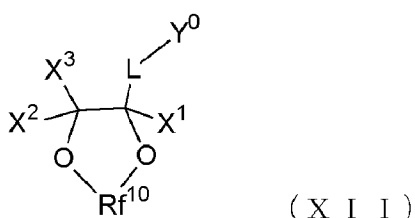
[0488] 上記アルコキシフルオロスルホン酸 (XI) は、下記一般式 (XI)



(式中、 R^{f9} は、炭素数1～12のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状であって、塩素を含んでもよい、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0489] 上記化合物 (XII) は、下記一般式 (XII) :

[化21]



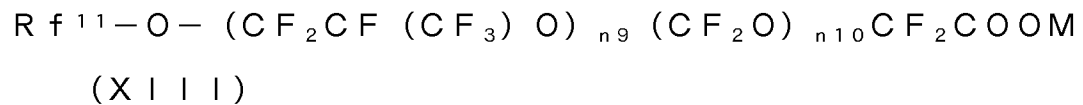
式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一若しくは異なってもよく、H、F及び炭素数1～6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 R^{f10} は、炭素数1～3のパーフルオロア

ルキレン基であり、Lは連結基であり、Y^oはアニオン性基である。)で表されるものである。

Y^oは、-COOM、-SO₂M、又は、-SO₃Mであってよく、-SO₃M、又は、COOMであってよい(式中、Mは上記定義したものである。))。

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

[0490] 上記化合物(X I I I)は、下記一般式(X I I I)：



(式中、R^{f11}は、塩素を含む炭素数1~5のフルオロアルキル基であり、n₉は、0~3の整数であり、n₁₀は、0~3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。化合物(X I I I)としては、CF₂CI O (CF₂CF(CF₃) O)_{n9} (CF₂O)_{n10}CF₂COON H₄(平均分子量750の混合物、式中、n₉およびn₁₀は上記定義したものである。)が挙げられる。

[0491] 上記含フッ素エラストマーの数平均分子量M_nは、1000~1000000であるものが好ましく、10000~500000であるものが更に好ましく、特に20000~300000であるものが好ましい。

[0492] 上記含フッ素エラストマーは、フッ素含有率が50質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが更に好ましい。フッ素含有率の上限は、75質量%以下であることが好ましく、73質量%以下であることがより好ましい。

上記フッ素含有率は、¹⁹F-NMR、¹H-NMR、元素分析などでの測定値を元に算出する。

[0493] 上記含フッ素エラストマーは、100℃におけるムーニー粘度が130以下であることが好ましい。上記ムーニー粘度は110以下がより好ましく、90以下が更に好ましい。また、上記ムーニー粘度は、10以上がより好ましく、20以上が更に好ましい。ここで、ムーニー粘度は、J I S K 63

00-1, 2013に準拠して測定した値である。

[0494] 上記含フッ素エラストマーは、ガラス転移温度が $-50\sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。上記ガラス転移温度は -2°C 以下がより好ましく、 -3°C 以下が更に好ましい。また、上記ガラス転移温度は、 -45°C 以上がより好ましく、 -40°C 以上が更に好ましい。上記ガラス転移温度は、 -10°C 以上であってよく、 -9°C 以上であってもよい。ここで、ガラス転移温度は、示差走査熱量計（例えば、日立ハイテクサイエンス社製X-DSC7000）を用い、試料10mgを $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温することによりDSC曲線を得て、JISK6240:2011に従い、DSC微分曲線からガラス転移温度を求めることができる。

[0495] 上記含フッ素エラストマーは、ヨウ素含有量が0.05～1.0質量%であることが好ましい。上記ヨウ素含有量は、0.08質量%以上がより好ましく、0.10質量%以上が更に好ましく、また、0.8質量%以下がより好ましく、0.60質量%以下が更に好ましい。

上記ヨウ素含有量は、元素分析により求めることができる。

具体的には、含フッ素エラストマー12mgに Na_2SO_3 を5mg混ぜ、純水20mlに Na_2CO_3 と K_2CO_3 とを1対1（質量比）で混合したものを30mg溶解した吸収液を用い、石英製のフラスコ中、酸素中で燃焼させ、30分放置後、島津20Aイオンクロマトグラフを用い測定することができる。検量線としては、KI標準溶液、ヨウ素イオン0.5ppmを含むもの及び1.0ppmを含むものを用いることができる。

[0496] 本開示の組成物は、架橋剤等を配合することができる。また、本開示の組成物は、必要に応じてエラストマー中に配合される通常の添加剤、例えば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤、安定剤、接着助剤、離型剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、表面非粘着剤、柔軟性付与剤、耐熱性改善剤、難燃剤などの各種添加剤を配合することができ、これらの添加剤は、本開示の効果を損なわない範囲で使用すればよい。

[0497] また、本開示の組成物から成形品を得ることができる。

上記成形品は、本開示の組成物を成形し、架橋することにより得ることができる。上記組成物は、従来公知の方法で成形することができる。成形及び架橋の方法及び条件としては、採用する成形及び架橋において公知の方法及び条件の範囲内でよい。成形及び架橋の順序は限定されず、成形した後架橋してもよいし、架橋した後成形してもよいし、成形と架橋とを同時に行ってもよい。

成形方法としては、例えば金型などによる加圧成形法、インジェクション成形法などが例示できるが、これらに限定されるものではない。架橋方法としては、スチーム架橋法、加熱により架橋反応が開始される通常の方法、放射線架橋法等が採用でき、なかでも、加熱による架橋反応が好ましい。限定されない具体的な架橋条件としては、通常、 $140\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、1分間～24時間の架橋時間内で、使用する架橋剤などの種類により適宜決めればよい。

[0498] 上記成形品は、上記含フッ素エラストマー組成物から得られる成形品において記載したものと同一用途に使用できる。

実施例

[0499] つぎに本開示を実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0500] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0501] ムーニー粘度

上記ムーニー粘度は、ALPHA TECHNOLOGIES社製 ムーニー粘度計MV2000E型を用いて、 100°C において、JIS K 6300-1、2013に従い測定することができる。

[0502] ガラス転移温度

上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計（日立ハイテクサイエンス社製X-DSC7000）を用い、試料10mgを $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温することによりDSC曲線を得て、JIS K 6240:2011に従い、DSC微分曲線からガラス転移温度を求める。

[0503] 共重合組成

本明細書において、含フッ素エラストマーを構成する各単量体の含有量は、NMR、元素分析等により算出できる。

[0504] 水性分散液の固形分濃度

水性分散液 1 g を、送風乾燥機中で 150℃、60 分の条件で乾燥し、水性分散液の質量（1 g）に対する、加熱残分の質量の割合を百分率で表した値を採用した。

[0505] 付着率

重合終了後に重合槽に付着したポリマー付着物の質量の、重合終了後のポリマー（含フッ素エラストマー）の総量に対する比率（重合槽への付着率）を次の方法により求めた。

ポリマー付着物には、重合終了後に水性分散液を重合槽から抜き出した後に、重合槽内壁や攪拌翼などの重合槽内部に付着しているポリマーと、凝集により水性分散液から遊離し浮遊または沈殿しているポリマーとが含まれる。ポリマー付着物の質量は、ポリマー付着物に含まれる水分を 120℃で乾燥し除去した後の質量である。

付着率（質量％）＝ポリマー付着物の質量／得られたポリマー（付着物込み）の質量×100

得られたポリマーの質量＝水性分散液の質量×水性分散液の固形分濃度（質量％）／100＋付着物の質量

[0506] 平均粒子径

水性分散液中の含フッ素エラストマー粒子の平均粒子径は、ELS Z-1000S（大塚電子社製）を用い、動的光散乱法により測定を行い、キュラムント法により平均粒子径（キュムラント平均径）を算出した。

[0507] 粒子数（水性分散液中の含フッ素エラストマー粒子数）

下記式により算出した。

[0508]

[数2]

$$\text{ポリマー粒子の個数} = \frac{\left\{ \frac{\text{水性分散液の固形分濃度(質量\%)}}{100 - (\text{水性分散液の固形分濃度(質量\%)})} \right\}}{\left\{ \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left(\frac{\text{平均粒子径(nm)}}{2} \times 10^{-9} \right)^3 \times \text{比重} \times 10^6 \right\}}$$

[0509] 式中、平均粒子径は、上記した方法で算出したキュムラント平均径であり、ポリマー粒子の個数（含フッ素エラストマー粒子の個数）は水 1 c c あたりの個数であり、比重は全て 1.8 とした。

[0510] ヨウ素含有量

本明細書において、含フッ素エラストマーのヨウ素含有量は、下記の元素分析により算出した。

含フッ素エラストマー 12 m g に Na_2SO_3 を 5 m g 混ぜ、純水 20 m l に Na_2CO_3 と K_2CO_3 とを 1 対 1（質量比）で混合したものを 30 m g 溶解した吸収液を用い、石英製のフラスコ中、酸素中で燃焼させ、30 分放置後、島津 20A イオンクロマトグラフを用い測定した。検量線として、KI 標準溶液、ヨウ素イオン 0.5 p p m を含むもの及び 1.0 p p m を含むものを用いた。

[0511] 含フッ素エラストマーの $-\text{CH}_2-$ 構造 100 モル% に対する $-\text{CH}_2\text{I}$ 構造の量

含フッ素エラストマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより求めた。

[0512] 加硫条件

実施例 2、4～12 で得られたゴム状の含フッ素共重合体（含フッ素エラストマー）を表 4 及び表 7 に示す配合で混練し、含フッ素エラストマー組成物を得た。得られた含フッ素エラストマー組成物について、1 次プレス加硫時にゴム用加硫試験機 MDRH 2030（エムアンドケー社製）を用い、加硫曲線を求め、最低粘度（ML）、最大トルクレベル（MH）、誘導時間（T10）および最適加硫時間（T90）を求めた。

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 160℃で10分

オープン加硫 : 180℃で4時間

なお、表4及び表7に示す材料は以下の通りである。

MTカーボン : Thermax N-990 Can carb. Ltd. 製

TAIC : トリアリルイソシアヌレート、タイク 日本化成社製

パーヘキサ25B : 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、日油社製

[0513] 常態物性

JIS K6251に準じて作製した架橋成形品シート（ダンベル6号形状の試験片）の常態での100%モジュラス（M100）、破断時引張強度（TB）、破断時伸び（EB）を測定した。

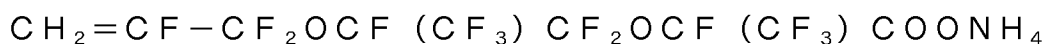
[0514] 硬さ

JIS K6253に準じて、架橋成形品（ダンベル6号形状の試験片）の硬さ（Shore A）を測定した（ピーク値、1sec、3sec）。

[0515] 圧縮永久歪み

JIS K6262に準じて作製したP-240リングについて、200℃、72時間の25%圧縮での圧縮永久歪みを測定した。

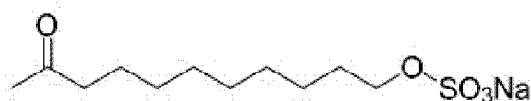
[0516] 実施例で使用了化合物aは下記式で表される化合物である。



各実施例においては、化合物aの50質量%水溶液を用いた。各実施例において記載する化合物aの添加量は、化合物aの50質量%水溶液の添加量である。

[0517] 実施例で使用了炭化水素系界面活性剤bは下記式で表される化合物である。

[化22]



[0518] 実施例1

内容積 3 L の SUS 製の重合槽に 1 5 0 0 g の脱イオン水、リン酸水素二ナトリウム 2 3 . 1 9 g 、水酸化ナトリウム 0 . 7 g 、ラウリル硫酸ナトリウム 0 . 2 7 8 g 、化合物 a 0 . 0 7 7 g 、更にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物 0 . 4 g および硫酸第一鉄 7 水和物 0 . 3 g を脱イオン水 1 0 0 g に溶解させたものを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を 2 5 °C に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（= 1 9 / 1 1 / 7 0 モル%）、0 . 8 3 MP a G となるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）6 . 0 0 0 g を脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム 2 水和物（以下、ロングリットと記す）の 2 . 5 質量%水溶液を重合槽に加え、反応を開始した。以降、ロングリット 2 . 5 質量%水溶液をプランジャーポンプを用いて連続的に重合槽に加えた。重合の進行に伴い、内圧が 0 . 8 0 MP a G に降下した時点で、VDF／TFE／HFP（= 5 0 / 2 0 / 3 0 モル%）の混合単量体を内圧が 0 . 8 3 MP a G 一定となるように仕込んだ。混合単量体が 1 2 g 追加された時に、ジヨウ素化合物 I（ CF_2 ）₄ I 2 . 9 1 g を窒素ガスで圧入した。混合単量体を 5 9 8 g 追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度 2 4 . 3 質量%の水性分散液を得た。ロングリット水溶液の総添加量は 7 3 . 0 g であった。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 1 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は ML 1 + 1 0（1 0 0 °C）= 8 5 . 8、ガラス転移温度は - 5 . 4 °C であった。NMR 分析により共重合組成を調べたところ、VDF／TFE／HFP = 5 3 / 2 1 / 2 6（モル%）であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および -CH₂- 構造 1 0 0 モ

ル％に対する $-CH_2I$ 構造の量を表1に示す。

[0519] 実施例2

ジヨウ素化合物I (CF_2)₄Iを3.20gとしたこと以外、実施例1と同条件で実験を行った。

重合槽を冷却して、固形分濃度23.1質量％の水性分散液を得た。ロングリット水溶液の総添加量は74.7gであった。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表1に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML1+10(100℃)=50.2、ガラス転移温度は-5.9℃であった。NMR分析により共重合組成を調べたところ、VDF/TFE/HFP=53/21/26(モル％)であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造100モル％に対する $-CH_2I$ 構造の量を表1に示す。

[0520] 実施例3

内容積3LのSUS製の重合槽に1500gの脱イオン水、リン酸水素二ナトリウム23.19g、水酸化ナトリウム0.7g、炭化水素系界面活性剤b0.278g、化合物a0.077g、更にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物0.4gおよび硫酸第一鉄7水和物0.3gを脱イオン水100gに溶解させたものを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を25℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕(=19/11/70モル％)、0.83MPaGとなるように単量体(初期単量体)を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム(APS)6.000gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、ロングリットの2.5質量％水溶液を重合槽に加え、反応を開始した。以降、ロングリット2.5質量％水溶液をプランジャーポンプを用いて連続的に重合槽に加えた。重合の進行に伴い、内圧が0.80M

P a Gに降下した時点で、V D F / T F E / H F P (= 5 0 / 2 0 / 3 0 モル%) の混合単量体を内圧が0. 8 3 M P a G一定となるように仕込んだ。混合単量体が1 2 g 追加された時に、ジヨウ素化合物 I (C F ₂)₄ I 2. 9 1 g を窒素ガスで圧入した。混合単量体を5 9 4 g 追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度2 4. 2 質量%の水性分散液を得た。ロングリット水溶液の総添加量は6 8. 0 g であった。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表1 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はM L 1 + 1 0 (1 0 0 ° C) = 9 3. 9、ガラス転移温度は- 4. 7 ° C であった。NMR 分析により共重合組成を調べたところ、V D F / T F E / H F P = 5 3 / 2 1 / 2 6 (モル%) であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および- C H₂- 構造1 0 0 モル%に対する- C H₂ I 構造の量を表1 に示す。

[0521] 実施例4

ジヨウ素化合物 I (C F ₂)₄ I を3. 2 0 g としたこと以外、実施例3 と同条件で実験を行った。

重合槽を冷却して、固形分濃度2 4. 1 質量%の水性分散液を得た。ロングリット水溶液の総添加量は7 5. 9 g であった。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表1 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はM L 1 + 1 0 (1 0 0 ° C) = 5 3. 9、ガラス転移温度は- 6. 7 ° C であった。NMR 分析により共重合組成を調べたところ、V D F / T F E / H F P = 5 3 / 2 1 / 2 6 (モル%) であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および- C H₂- 構造1 0 0 モル%に対する- C H₂ I 構造の量を表1 に示す。

[0522] 比較例 1

内容積 3 L の SUS 製の重合槽に 1500 g の脱イオン水、リン酸水素二ナトリウム 23.19 g、水酸化ナトリウム 0.7 g、化合物 a 0.077 g、更にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物 0.4 g および硫酸第一鉄 7 水和物 0.3 g を脱イオン水 100 g に溶解させたものを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を 25℃ に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（=19／11／70 モル%）、0.83 MPa G となるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）6.000 g を脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、ロングリットの 2.5 質量% 水溶液を重合槽に加え、反応を開始した。以降、ロングリット 2.5 質量% 水溶液をプランジャーポンプを用いて連続的に重合槽に加えた。重合の進行に伴い、内圧が 0.80 MPa G に低下した時点で、VDF／TFE／HFP（=50／20／30 モル%）の混合単量体を内圧が 0.83 MPa G 一定となるように仕込んだ。混合単量体が 12 g 追加された時に、ジヨウ素化合物 I（ $(CF_2)_4I$ ）2.91 g を窒素ガスで圧入した。混合単量体を 554 g 追加した時点で、槽内のポリマー析出が増えたため、中断した。攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度 21.2 質量% の水性分散液を得た。ロングリット水溶液の総添加量は 62.1 g であった。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 2 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 107.6$ 、ガラス転移温度は $-4.5^\circ C$ であった。NMR 分析により共重合組成を調べたところ、VDF／TFE／HFP = 52／21／27（モル%）であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造 100

モル％に対する $-CH_2I$ 構造の量を表 2 に示す。

[0523] 比較例 2

内容積 3 L の SUS 製の重合槽に 1 5 0 0 g の脱イオン水、リン酸水素二ナトリウム 2 3 . 1 9 g、水酸化ナトリウム 0 . 7 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0 . 2 7 8 g、更にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物 0 . 4 g および硫酸第一鉄 7 水和物 0 . 3 g を脱イオン水 1 0 0 g に溶解させたものを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を 2 5 °C に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン [VDF] / テトラフルオロエチレン [TFE] / ヘキサフルオロプロピレン [HFP] (= 1 9 / 1 1 / 7 0 モル%)、0 . 8 3 MPa G となるように単量体 (初期単量体) を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) 6 . 0 0 0 g を脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、ロンガリットの 2 . 5 質量% 水溶液を重合槽に加え、反応を開始した。以降、ロンガリット 2 . 5 質量% 水溶液をプランジャーポンプを用いて連続的に重合槽に加えた。重合の進行に伴い、内圧が 0 . 8 0 MPa G に低下した時点で、VDF / TFE / HFP (= 5 0 / 2 0 / 3 0 モル%) の混合単量体を内圧が 0 . 8 3 MPa G 一定となるように仕込んだ。混合単量体が 1 2 g 追加された時に、ジヨウ素化合物 I ($(CF_2)_4I$) 2 . 9 1 g を窒素ガスで圧入した。混合単量体を 5 9 4 g 追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度 2 2 . 7 質量% の水性分散液を得た。ロンガリット水溶液の総添加量は 8 3 . 4 g であった。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 2 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 61$ 、ガラス転移温度は $-4.9^\circ C$ であった。NMR 分析により共重合組成を調べたところ、VDF / TFE / HFP = 5 3 / 2 1 / 2 6 (モル%) であった。

。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造100モル%に対する $-CH_2I$ 構造の量を表2に示す。

[0524] 比較例3

内容積3LのSUS製の重合槽に1500gの脱イオン水、リン酸水素二ナトリウム23.19g、水酸化ナトリウム0.7g、炭化水素系界面活性剤b0.278g、更にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物0.4gおよび硫酸第一鉄7水和物0.3gを脱イオン水100gに溶解させたものを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を25℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（=19／11／70モル%）、0.83MPaGとなるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）6.000gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、ロングリット2.5質量%水溶液を重合槽に加え、反応を開始した。以降、ロングリット2.5質量%水溶液をプランジャーポンプを用いて連続的に重合槽に加えた。重合の進行に伴い、内圧が0.80MPaGに低下した時点で、VDF／TFE／HFP（=50／20／30モル%）の混合単量体を内圧が0.83MPaG一定となるように仕込んだ。混合単量体が12g追加された時に、ジヨウ素化合物I（ CF_2 ）₄I 2.91gを窒素ガスで圧入した。混合単量体を595g追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度23.9質量%の水性分散液を得た。ロングリット水溶液の総添加量は90.1gであった。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表2に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML1+10（100℃）=84.8、ガラス転移温度は-4.4℃であった。NMR分析により共重合組成を

調べたところ、VDF／TFE／HFP＝53／21／26（モル％）であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $\text{—CH}_2\text{—}$ 構造100モル％に対する $\text{—CH}_2\text{I}$ 構造の量を表2に示す。

[0525] 実施例5

内容積3LのSUS製の重合槽に1500gの脱イオン水、ラウリル硫酸ナトリウム0.150g、化合物a0.077gを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を50℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（＝19／11／70モル％）、1.45MPaGとなるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）5.320gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、反応を開始した。重合の進行に伴い、内圧が1.42MPaGに降下した時点で、VDF／TFE／HFP（＝50／20／30モル％）の混合単量体を内圧が1.45MPaG一定となるように仕込んだ。混合単量体が12g追加された時に、ジヨウ素化合物I（ CF_2I ） CF_2I 3.202gを窒素ガスで圧入した。重合開始から7時間後に、APS2.66gの重合開始剤水溶液を圧入した。混合単量体を597g追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度24.6質量％の水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表3に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML1+10（100℃）＝48.1、ガラス転移温度は -6.9°C であった。NMR分析により共重合組成を調べたところ、VDF／TFE／HFP＝54／22／24（モル％）であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $\text{—CH}_2\text{—}$ 構造100モル％に対する $\text{—CH}_2\text{I}$ 構造の量を表3に示す。

[0526] 実施例6

内容積 3 L の SUS 製の重合槽に 1 5 0 0 g の脱イオン水、ラウリル硫酸ナトリウム 0. 0 7 5 g、化合物 a 0. 0 7 7 g を加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を 5 0 °C に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（= 1 9 / 1 1 / 7 0 モル%）、1. 4 5 MP a G となるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）5. 3 2 0 g を脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、反応を開始した。重合の進行に伴い、内圧が 1. 4 2 MP a G に低下した時点で、VDF／TFE／HFP（= 5 0 / 2 0 / 3 0 モル%）の混合単量体を内圧が 1. 4 5 MP a G 一定となるように仕込んだ。混合単量体が 1 2 g 追加された時に、ジヨウ素化合物 I（ CF_2 ）₄I 3. 2 0 2 g を窒素ガスで圧入した。混合単量体を 5 9 7 g 追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度 2 5. 4 質量% の水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 3 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は ML 1 + 1 0（1 0 0 °C）= 4 4. 8、ガラス転移温度は - 6. 8 °C であった。NMR 分析により共重合組成を調べたところ、VDF／TFE／HFP = 5 3 / 2 2 / 2 5（モル%）であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および -CH₂- 構造 1 0 0 モル% に対する -CH₂I 構造の量を表 3 に示す。

[0527] 比較例 4

内容積 3 L の SUS 製の重合槽に 1 5 0 0 g の脱イオン水、化合物 a 0. 0 7 7 g を加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を 5 0 °C に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（= 1 9 / 1 1 / 7 0 モル%）、1. 4 5 MP a G となるように単量体（初期単

量体)を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) 5.320 g を脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、反応を開始した。重合の進行に伴い、内圧が1.42 MPa Gに低下した時点で、VDF/TFE/HFP (=50/20/30モル%)の混合単量体を内圧が1.45 MPa G一定となるように仕込んだ。混合単量体が12 g追加された時に、ジヨウ素化合物I (CF_2)₄I 3.202 gを窒素ガスで圧入した。混合単量体を594 g追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度24.4質量%の水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表3に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML 1 + 10 (100℃) = 103、ガラス転移温度は-5.6℃であった。NMR分析により共重合組成を調べたところ、VDF/TFE/HFP = 53/21/26 (モル%)であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および-CH₂-構造100モル%に対する-CH₂I構造の量を表3に示す。

[0528] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
炭化水素系界面活性剤	ラウリル硫酸ナトリウム	ラウリル硫酸ナトリウム	炭化水素系界面活性剤b	炭化水素系界面活性剤b
反応時間 (min.)	386	392	361	339
付着率 (質量%)	1.5	2.4	0.4	0.1
固形分濃度 (質量%)	24.3	23.1	24.2	24.1
水性分散液の質量 (g)	2259	2291	2264	2306
平均粒子径 (nm)	290	262	386	425
粒子数 (個/cc)	1.39×10^{13}	1.78×10^{13}	5.90×10^{12}	4.39×10^{12}
ヨウ素含有量 (質量%)	0.17	0.23	0.15	0.23
-CH ₂ I構造の量 (mol%)	0.24	0.27	0.18	0.25

[0529]

[表2]

表2

	比較例1	比較例2	比較例3
炭化水素系界面活性剤	-	ラウリル硫酸 ナトリウム	炭化水素系 界面活性剤 ^b
反応時間 (min.)	326	448	480
付着率 (質量%)	12.4	8.4	0.1
固形分濃度 (質量%)	21.2	22.7	23.9
水性分散液の質量 (g)	2152	2252	2266
平均粒子径 (nm)	1028	226	875
粒子数 (個/cc)	2.63×10^{11}	2.70×10^{13}	4.98×10^{11}
ヨウ素含有量 (質量%)	0.14	0.2	0.17
—CH ₂ I構造の量 (mol%)	0.13	0.21	0.19

[0530] [表3]

表3

	実施例5	実施例6	比較例4
炭化水素系界面活性剤	ラウリル硫酸 ナトリウム	ラウリル硫酸 ナトリウム	-
反応時間 (min.)	732	556	510
付着率 (質量%)	1.8	1.5	9.6
固形分濃度 (質量%)	24.6	25.4	24.4
水性分散液の質量 (g)	2037	2029	1883
平均粒子径 (nm)	306	321	754
粒子数 (個/cc)	1.20×10^{13}	1.09×10^{13}	7.98×10^{11}
ヨウ素含有量 (質量%)	0.23	0.24	0.16
—CH ₂ I構造の量 (mol%)	0.34	0.32	0.20

[0531]

[表4]

表4

	実施例2	実施例4	実施例5	実施例6	
配合					
含フッ素エラストマー	(phr)	100	100	100	100
MTカーボン	(phr)	20	20	20	20
TAIC	(phr)	4	4	4	4
パーヘキサ25B	(phr)	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫特性(160℃)					
ML	(dNm)	0.7	0.8	0.7	0.7
MH	(dNm)	14.4	16.8	22.5	24.0
T10	(min.)	1.4	1.3	1.2	1.2
T90	(min.)	6.8	6.3	4.0	4.0
加硫条件					
プレス加硫		160℃×10min			
オープン加硫		180℃×4h			
常態物性					
M100	(MPa)	2.9	3.0	3.0	3.2
TB	(MPa)	17.7	21.4	25.4	21.7
EB	(%)	460	430	350	310
ShoreA peak	(point)	72	71	69	69
ShoreA 1sec	(point)	69	69	67	67
ShoreA 3sec	(point)	67	67	65	66
架橋成形品の物性					
圧縮永久歪み	(%)	－	－	31	28

[0532] 実施例7

ラウリル硫酸ナトリウム0.075gを、オクチル硫酸ナトリウム0.075gとした以外は実施例6と同様にして、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表5に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML1+10(100°C)=46.5であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、VDF/TFE/HFP=53/22/25(モル%)であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および—CH₂—構造100モル%に対する—CH₂I構造の量を表5に示す。

[0533] 実施例 8

化合物 a の添加量を 0.105 g とした以外は、実施例 6 と同様にして、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 5 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 54.5$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $VDF/TFE/HFP = 54/22/24$ (モル%) であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造 100 モル% に対する $-CH_2I$ 構造の量を表 5 に示す。

[0534] 実施例 9

化合物 a の添加量を 0.154 g とした以外は、実施例 6 と同様にして、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 5 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 51.2$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $VDF/TFE/HFP = 54/22/24$ (モル%) であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造 100 モル% に対する $-CH_2I$ 構造の量を表 5 に示す。

[0535] 実施例 10

ラウリル硫酸ナトリウム 0.075 g に代えて、炭化水素系界面活性剤 b 0.075 g を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 6 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られ

た凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 49.3$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $VDF/TFE/HFP = 53/22/25$ （モル％）であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造100モル％に対する $-CH_2I$ 構造の量を表6に示す。

[0536] 実施例 11

内容積3LのSUS製の重合槽に1500gの脱イオン水、ラウリル硫酸ナトリウム0.075g、 $CH_2=CF-CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 50質量％水溶液0.095gを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を50℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（=19／11／70モル％）、1.45MPaGとなるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）5.320gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、反応を開始した。重合の進行に伴い、内圧が1.42MPaGに降下した時点で、 $VDF/TFE/HFP = 50/20/30$ （モル％）の混合単量体を内圧が1.45MPaG一定となるように仕込んだ。混合単量体が12g追加された時に、ジヨウ素化合物I（ $CF_2)_4I$ 3.202gを窒素ガスで圧入した。混合単量体を598g追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表6に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 43.6$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $VDF/TFE/HFP = 53/22/25$ （モル％）であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量

および $-\text{CH}_2-$ 構造 100 モル%に対する $-\text{CH}_2\text{I}$ 構造の量を表 6 に示す。

[0537] 実施例 12

化合物 a の添加量を 0.030 g とした以外は、実施例 6 と同様にして、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 6 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $\text{ML } 1 + 10 (100^\circ\text{C}) = 40.3$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $\text{VDF} / \text{TFE} / \text{HFP} = 55 / 20 / 25$ (モル%) であった。また、含フッ素共重合体の $-\text{CH}_2-$ 構造 100 モル%に対する $-\text{CH}_2\text{I}$ 構造の量を表 6 に示す。

[0538] [表5]

表5

	実施例7	実施例8	実施例9
炭化水素系界面活性剤	オクチル硫酸ナトリウム	ラウリル硫酸ナトリウム	ラウリル硫酸ナトリウム
反応時間 (min.)	504	622	693
付着率 (質量%)	3.4	1.9	1.5
固形分濃度 (質量%)	25.1	25.1	24.2
水性分散液の質量 (g)	2008	2017	2022
平均粒子径 (nm)	241	254	254
粒子数 (個/cc)	2.53×10^{13}	2.17×10^{13}	2.06×10^{13}
ヨウ素含有量 (質量%)	0.24	0.23	0.26
$-\text{CH}_2\text{I}$ 構造の量 (mol%)	0.33	0.32	0.32

[0539]

[表6]

表6

	実施例10	実施例11	実施例12
炭化水素系界面活性剤	炭化水素系界面活性剤b	ラウリル硫酸ナトリウム	ラウリル硫酸ナトリウム
反応時間 (min.)	554	628	567
付着率 (質量%)	2.4	1.1	1.0
固形分濃度 (質量%)	24.5	25.1	24.7
水性分散液の質量 (g)	1994	2016	2020
平均粒子径 (nm)	262	289	245
粒子数 (個/cc)	1.93×10^{13}	1.47×10^{13}	2.36×10^{13}
ヨウ素含有量 (質量%)	0.23	0.23	—
—CH ₂ I構造の量 (mol%)	0.34	0.35	0.34

[0540] [表7]

表7

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
配合						
含フッ素エラストマー (phr)	100	100	100	100	100	100
MTカーボン (phr)	20	20	20	20	20	20
TAIC (phr)	4	4	4	4	4	4
パーヘキサ25B (phr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫特性(160℃)						
ML (dNm)	0.6	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6
MH (dNm)	24.1	24.5	24.0	24.8	24.8	24.3
T10 (min.)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2
T90 (min.)	4.0	4.1	4.1	4.3	4.3	4.0
加硫条件						
プレス加硫	160℃×10min					
オープン加硫	180℃×4h					
常態物性						
M100 (MPa)	3.0	3.3	3.4	3.7	3.6	3.3
TB (MPa)	22.3	19.6	19.6	20.8	23.8	22.8
EB (%)	340	302	305	310	320	316
ShoreA peak (point)	69	71	72	72	71	71
ShoreA 1sec (point)	67	69	69	70	69	69
ShoreA 3sec (point)	66	68	68	69	68	68
架橋成形品の物性						
圧縮永久歪み (%)	27	26	28	27	26	25

[0541] 実施例 1 3

内容積 3 L の SUS 製の重合槽に 1 5 0 0 g の脱イオン水、ラウリン酸ナトリウム 0. 0 7 5 g、化合物 a 0. 0 9 0 g を加え、重合槽を密閉し、系内

を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を 80℃ に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（＝50／50モル％）、2.00MPaGとなるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）0.072gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入し重合を開始した。重合の進行に伴い、内圧が1.98MPaGに低下した時点で、VDF／HFP（＝78／22モル％）の混合単量体を内圧が2.00MPaG一定となるように仕込んだ。混合単量体が10g追加された時に、ジヨウ素化合物Ⅰ（ CF_2 ）₄Ⅰ2.16gを窒素ガスで圧入した。重合開始から3.0時間後、3.6時間後、4.6時間後、7.6時間後に、それぞれ、APS0.072gの重合開始剤水溶液を圧入した。混合単量体を500g追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表8に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML1+10（100℃）＝42.8であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、VDF／HFP＝78／22（モル％）であった。また、含フッ素共重合体の－CH₂－構造100モル％に対する－CH₂Ⅰ構造の量を表8に示す。

[0542] 実施例14

内容積3LのSUS製の重合槽に1500gの脱イオン水、ラウリン酸ナトリウム0.0525g、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_4$ の50質量％水溶液0.090gを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を80℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（＝50／50モル％）、2.00MPaGとなるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）0.072gを脱イオン水

に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入し重合を開始した。重合の進行に伴い、内圧が1.98 MPa Gに低下した時点で、VDF/HFP (= 78/22 モル%) の混合単量体を内圧が2.00 MPa G一定となるように仕込んだ。混合単量体が10 g 追加された時に、ジヨウ素化合物 I ($(CF_2)_4I_2$, 1.6 g) を窒素ガスで圧入した。重合開始から3.0 時間後、6.0 時間後、8.5 時間後、9.0 時間後に、それぞれ、APS 0.072 g の重合開始剤水溶液を圧入した。混合単量体を500 g 追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表8に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML 1 + 10 (100°C) = 40.9 であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、VDF/HFP = 78/22 (モル%) であった。また、含フッ素共重合体の $-CH_2-$ 構造100モル%に対する $-CH_2I$ 構造の量を表8に示す。

[0543] 実施例 15

内容積3 L のSUS製の重合槽に1500 g の脱イオン水、ラウリン酸ナトリウム0.075 g、化合物a 0.090 gを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を80°Cに昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕 (= 50/50モル%)、2.00 MPa Gとなるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）0.216 gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入し重合を開始した。重合の進行に伴い、内圧が1.98 MPa Gに低下した時点で、VDF/HFP (= 78/22 モル%) の混合単量体を内圧が2.00 MPa G一定となるように仕込んだ。混合単量体が10 g 追加された時に、ジヨウ素化合物 I ($(CF_2)_4I_2$, 1.6 g) を窒素ガスで圧入した。重合開始から4.17 時間後

に、A P S 0.072 g の重合開始剤水溶液を圧入した。混合単量体を 500 g 追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 8 に示す。上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は ML 1 + 10 (100℃) = 46.5 であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、VDF/HFP = 78/22 (モル%) であった。また、含フッ素共重合体の $-CH_2-$ 構造 100 モル% に対する $-CH_2I$ 構造の量を表 8 に示す。

[0544] [表8]

表8

	実施例13	実施例14	実施例15
炭化水素系界面活性剤	ラウリン酸 ナトリウム	ラウリン酸 ナトリウム	ラウリン酸 ナトリウム
反応時間 (min.)	524	652	435
付着率 (質量%)	0.6	0.6	0.7
固形分濃度 (質量%)	24.9	24.7	24.7
水性分散液の質量 (g)	1957	1995	1953
平均粒子径 (nm)	79	90	80
粒子数 (個/cc)	7.08×10^{14}	4.76×10^{14}	6.87×10^{14}
$-CH_2I$ 構造の量 (mol%)	0.15	0.15	0.15

[0545] 実施例 16

実施例 13 において、ラウリン酸ナトリウムをラウリル硫酸ナトリウムに変え、化合物 a の量を 0.30 g に変更し、重合開始後の A P S 開始剤水溶液の圧入を 3.0 時間後、6.0 時間後、9.0 時間後に行ったことを除いて、実施例 13 と同じ実験操作を行い、水性分散液およびゴム状の含フッ素共重合体を得た。ムーニー粘度は ML 1 + 10 (100℃) = 39.3 であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、VDF/HFP = 78/22 (モル%) であった。

[0546] 実施例 17

実施例 16 において、ラウリル硫酸ナトリウムをドデシルスルホン酸ナトリウムに変更したこと以外、実施例 16 と同じ実験操作を行い、水性分散液およびゴム状の含フッ素共重合体を得た。ムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 47.9$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $VDF/HFP = 78/22$ (モル%) であった。

[0547] 実施例 18

実施例 17 において、ドデシルスルホン酸ナトリウムをラウリル硫酸アンモニウムに変更したこと以外、実施例 17 と同じ実験操作を行い、水性分散液およびゴム状の含フッ素共重合体を得た。ムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 47.0$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $VDF/HFP = 78/22$ (モル%) であった。

[0548] 実施例 19

実施例 16 において、化合物 a 0.30 g に代えて、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COONH_4$ の 50 質量% 水溶液 0.30 g を加えた以外は、実施例 16 と同じ実験操作を行い、水性分散液およびゴム状の含フッ素共重合体を得た。ムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 45.3$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $VDF/HFP = 78/22$ (モル%) であった。

[0549] 実施例 20

実施例 15 において、化合物 a の量を 0.30 g に変更し、重合開始後の APS 開始剤水溶液の圧入を 4.32 時間後に行ったこと以外は、実施例 15 と同じ実験操作を行い、水性分散液およびゴム状の含フッ素共重合体を得た。ムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 47.6$ であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、 $VDF/HFP = 78/22$ (モル%) であった。

[0550] 実施例 16 ~ 20 の反応時間、重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数、含フッ素共重合体の $-CH_2-$ 構造 100 モル% に対する $-CH_2I$ 構造の量を表 9 に示す。

[0551] [表9]

表9

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
炭化水素系界面活性剤	ラウリル硫酸 ナトリウム	ドデシルスルホン酸 ナトリウム	ラウリル硫酸 アンモニウム	ラウリル硫酸 ナトリウム	ラウリン酸 ナトリウム
反応時間 (min.)	593	603	579	652	467
付着率 (質量%)	0.5	0.9	0.8	1.0	0.7
固形分濃度 (質量%)	25.1	24.7	24.8	24.8	24.8
水性分散液の質量 (g)	1973.6	1979.4	1951.9	1969.5	1951.7
平均粒子径 (nm)	99.8	106.2	100.5	203.8	65.8
粒子数 (個/cc)	3.55×10^{14}	2.89×10^{14}	3.44×10^{14}	4.11×10^{13}	1.22×10^{15}
—CH ₂ I構造の量 (mol%)	0.15	0.14	0.16	0.16	0.16

[0552] 実施例13～20で得られた含フッ素共重合体を用いて、実施例2と同じ操作により、含フッ素共重合体組成物を得て、加硫特性、常態物性、硬さ、圧縮永久歪みを測定した。結果を表10に示す。

[0553]

[表10]

表10

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
配合								
含フッ素エラストマー (phr)	100	100	100	100	100	100	100	100
MTカーボン (phr)	20	20	20	20	20	20	20	20
TAIC (phr)	4	4	4	4	4	4	4	4
パーヘキサ25B (phr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫特性(160℃)								
ML (dNm)	0.6	0.6	0.7	0.5	0.7	0.7	0.6	0.7
MH (dNm)	15.1	16.2	16.1	15.7	15.3	16.2	16.2	16.2
T10 (min.)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3
T90 (min.)	5.4	4.7	4.8	4.8	5.1	4.8	4.8	5.4
加硫条件								
プレス加硫	160℃×10min							
オーブン加硫	180℃×4h							
常態物性								
M100 (MPa)	2.0	2.0	2.1	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0
TB (MPa)	22.0	22.7	23.6	23.5	20.6	21.6	22.4	24.7
EB (%)	455	448	485	460	460	450	440	499
ShoreA peak (point)	65	65	65	65	65	65	66	65
ShoreA 1sec (point)	62	62	63	62	62	63	63	63
ShoreA 3sec (point)	61	61	61	60	61	61	62	61
架橋成形品の物性								
圧縮永久歪み (%)	30	31	31	32	34	34	34	29

[0554] 実施例 2 1

過硫酸アンモニウム（APS）の添加量を4.000gとした以外は、実施例12と同様にして、水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の固形分濃度、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表11に示す。上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML1+10（100℃）=40.4であった。含フッ素共重合体の共重合組成は、VDF／TFE／HFP=54／20／26（モル％）であった。また、含フッ素共重合体の $-CH_2-$ 構造100モル％に対する $-CH_2I$ 構造の量を表11に示す。

[0555] 実施例22

内容積3LのSUS製の重合槽に1500gの脱イオン水、化合物a0.105gを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を50℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕（=19／11／70モル％）、1.45MPaGとなるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）5.320gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、反応を開始した。重合の進行に伴い、内圧が1.42MPaGに低下した時点で、VDF／TFE／HFP（=50／20／30モル％）の混合単量体を内圧が1.45MPaG一定となるように仕込んだ。混合単量体が8g追加された時に、ラウリル硫酸ナトリウム1質量％水溶液（含有量0.075g）を7.5g、18g追加された時に、ジヨウ素化合物I（ CF_2 ）₄I3.202gを窒素ガスで圧入した。混合単量体を597g追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度26.0質量％の水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表11に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム

状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^\circ C) = 43.6$ であった。NMR分析により共重合組成を調べたところ、 $VDF/TFE/HFP = 54/20/26$ (モル%) であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造100モル%に対する $-CH_2I$ 構造の量を表11に示す。

[0556] [表11]

表11

	実施例21	実施例22
炭化水素系界面活性剤	ラウリル硫酸ナトリウム	ラウリル硫酸ナトリウム
反応時間 (min.)	720	573
付着率 (質量%)	0.31	1.1
固形分濃度 (質量%)	25.6	26.0
水性分散液の質量 (g)	2069	2089
平均粒子径 (nm)	350	270
粒子数 (個/cc)	8.51×10^{12}	1.90×10^{13}
ヨウ素含有量 (質量%)	0.28	0.26
$-CH_2I$ 構造の量 (mol%)	0.37	0.33

[0557] 実施例23

内容積3LのSUS製の重合槽に1500gの脱イオン水、ラウリン酸ナトリウム0.075g、化合物a0.090gを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を80℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕／ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕 (=19/11/70モル%)、2.03MPaGとなるように単量体（初期単量体）を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）0.060gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、反応を開始した。重合の進行に伴い、内圧が2.00MPaGに低下した時点で、VDF/TFE/HFP (=50/20/30モル%)の混合単量体を内圧が2.03MPaG一定となるように仕込んだ。混合単量体が13g追加された時に、ジヨウ素化合物I ($CF_2)_4I$ 2.907gを窒素ガスで圧入した。重合開始から、3時間後にA

P S O. 030 g を、5、10、5 時間後に、それぞれ A P S O. 060 g の重合開始剤水溶液を圧入した。混合単量体を 594 g 追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度 26.7 質量%の水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表 12 に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は M L 1 + 10 (100℃) = 41.7 であった。NMR 分析により共重合組成を調べたところ、V D F / T F E / H F P = 53 / 20 / 27 (モル%) であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造 100 モル% に対する $-CH_2I$ 構造の量を表 12 に示す。

[0558] 実施例 24

内容積 3 L の S U S 製の重合槽に 1500 g の脱イオン水、ラウリル硫酸ナトリウム 0.075 g、化合物 a 0.090 g を加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を 80℃ に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン [V D F] / テトラフルオロエチレン [T F E] / ヘキサフルオロプロピレン [H F P] (= 19 / 11 / 70 モル%)、2.03 M P a G となるように単量体 (初期単量体) を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム (A P S) 0.100 g を脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、反応を開始した。重合の進行に伴い、内圧が 2.00 M P a G に降下した時点で、V D F / T F E / H F P (= 50 / 20 / 30 モル%) の混合単量体を内圧が 2.03 M P a G 一定となるように仕込んだ。混合単量体が 12 g 追加された時に、ジヨウ素化合物 I (CF_2)₄I 2.448 g を窒素ガスで圧入した。重合開始から、4.5 時間後に A P S O. 030 g を、7.3 時間後に、A P S O. 015 g の重合開始剤水溶液を圧入した。混合単量体を 503 g 追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃

度23.4質量%の水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表12に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られた凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度はML1+10(100℃)=45.0であった。NMR分析により共重合組成を調べたところ、VDF/TFE/HFP=54/22/24(モル%)であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $\text{—CH}_2\text{—}$ 構造100モル%に対する $\text{—CH}_2\text{I}$ 構造の量を表12に示す。

[0559] 実施例25

内容積3LのSUS製の重合槽に1500gの脱イオン水、ラウリン酸ナトリウム0.075g、化合物a0.090gを加え、重合槽を密閉し、系内を窒素で置換し酸素を取り除いた。重合槽を80℃に昇温し、攪拌しながら、フッ化ビニリデン〔VDF〕/テトラフルオロエチレン〔TFE〕/ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕(=19/11/70モル%)、2.03MPaGとなるように単量体(初期単量体)を圧入した。ついで、過硫酸アンモニウム(APS)0.200gを脱イオン水に溶解した重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。その後、反応を開始した。重合の進行に伴い、内圧が2.00MPaGに降下した時点で、VDF/TFE/HFP(=50/20/30モル%)の混合単量体を内圧が2.03MPaG一定となるように仕込んだ。混合単量体が12g追加された時に、ジヨウ素化合物I(CF_2)₄I2.448gを窒素ガスで圧入した。重合開始から、3、5.5、6.8、8.2時間後にAPS0.050gの重合開始剤水溶液を圧入した。混合単量体を500g追加した時点で、攪拌を停止し、重合槽が大気圧になるまで脱圧を行った。重合槽を冷却して、固形分濃度23.5質量%の水性分散液を得た。重合槽への付着率、水性分散液の質量、平均粒子径および粒子数を表12に示す。

上記水性分散液に硫酸アルミニウム水溶液を添加して凝析を行った。得られ

た凝析物を水洗し、乾燥して、ゴム状の含フッ素共重合体を得た。上記ゴム状の含フッ素共重合体のムーニー粘度は $ML\ 1 + 10\ (100^{\circ}C) = 36.5$ であった。NMR分析により共重合組成を調べたところ、 $VDF/TFE/HFP = 55/21/24$ (モル%) であった。また、含フッ素共重合体のヨウ素含有量および $-CH_2-$ 構造100モル%に対する $-CH_2I$ 構造の量を表12に示す。

[0560] [表12]

表12

	実施例23	実施例24	実施例25
炭化水素系界面活性剤	ラウリン酸 ナトリウム	ラウリル硫酸 ナトリウム	ラウリン酸 ナトリウム
反応時間 (min.)	801	586	637
付着率 (質量%)	0.7	0.2	0
固形分濃度 (質量%)	26.7	23.4	23.5
水性分散液の質量 (g)	2079	1980	1936
平均粒子径 (nm)	110	122	99
粒子数 (個/cc)	2.94×10^{14}	1.78×10^{14}	3.38×10^{14}
ヨウ素含有量 (質量%)	0.24	0.23	0.23
$-CH_2I$ 構造の量 (mol%)	0.28	0.30	0.29

[0561] 実施例21～25で得られた含フッ素共重合体を用いて、実施例2と同じ操作により、含フッ素共重合体組成物を得て、加硫特性、常態物性、硬さ、圧縮永久歪みを測定した。結果を表13に示す。

[0562] 熱老化試験

実施例24および25で得られた架橋成形品シートを用いて、ダンベル6号形状の試験片を作製した。試験片を、 $250^{\circ}C$ で72時間熱処理した後、上記した方法で、熱処理後の試験片の100%モジュラス(M100)、破断時引張強度(TB)、破断時伸び(EB)および硬さを測定した。熱処理後の試験片のM100、TBおよびEBの、常態物性の測定値に対する変化率を表13に示す。また、熱処理前後の試験片の硬さの差(Shore A変化)を表13に示す。

[0563]

[表13]

表13

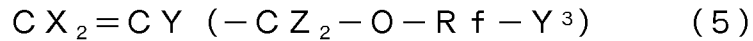
		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	
配合							
含フッ素エラストマー	(phr)	100	100	100	100	100	
MTカーボン	(phr)	20	20	20	20	20	
TAIC	(phr)	4	4	4	4	4	
パーヘキサ25B	(phr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫特性(160℃)							
ML	(dNm)	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	
MH	(dNm)	24.0	24.2	25.0	23.9	22.0	
T10	(min.)	1.2	1.3	1.2	1.1	1.2	
T90	(min.)	3.9	4.3	3.2	3.2	3.9	
加硫条件							
プレス加硫		160℃×10min					
オープン加硫		180℃×4h					
常態物性							
M100	(MPa)	3.6	3.0	3.2	3.0	2.8	
TB	(MPa)	24.9	20.2	20.3	24.9	24.1	
EB	(%)	338	302	294	339	342	
ShoreA peak	(point)	71	69	68	68	68	
ShoreA 1sec	(point)	69	66	65	66	65	
ShoreA 3sec	(point)	68	65	64	65	64	
架橋成形品の物性							
圧縮永久歪み		(%)	24	27	20	22	28
熱老化試験(250℃×72h)							
M100変化率	%	-	-	-	-32	-32	
TB変化率	%				-71	-70	
EB変化率	%				85	86	
ShoreA変化 peak	point				0.7	0.2	
ShoreA変化 1sec	point				-0.1	-0.7	
ShoreA変化 3sec	point				-1	-1.7	

請求の範囲

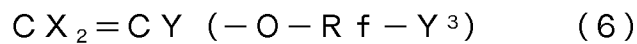
- [請求項1] ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物（A）及び炭化水素系界面活性剤（B）の存在下、水性媒体中で含フッ素単量体を乳化重合して含フッ素エラストマーを得る重合工程を含むことを特徴とする含フッ素エラストマーの製造方法。
- [請求項2] 前記含フッ素化合物（A）は、ラジカル重合で反応可能な官能基としてラジカル重合性不飽和結合を含有する基を有する化合物である請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 前記含フッ素化合物（A）及び前記炭化水素系界面活性剤（B）は、それぞれ、アニオン性及び／又は非イオン性の親水基を含有する化合物である請求項1又は2記載の製造方法。
- [請求項4] 前記含フッ素化合物（A）の親水基は、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-B(OM)_2$ 又は $-OB(OM)_2$ （各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記含フッ素化合物（A）は、下記式（A）

$$CX^iX^k = CX^jR^a - (CZ^1Z^2)_k - Y^3 \quad (A)$$
（式中、 X^i 、 X^j 及び X^k は、それぞれ独立して、F、Cl、H又は CF_3 であり； Y^3 は、親水基であり； R^a は連結基であり； Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、H、F又は CF_3 であり；kは0又は1である。但し、 X^i 、 X^k 、 X^j 、 R^a 、 Z^1 及び Z^2 の少なくとも1つはフッ素原子を含む。但し、kが0である場合、 R^a は単結合以外の連結基である。）で表される化合物である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

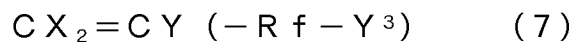
[請求項6] 前記含フッ素化合物 (A) は、下記一般式 (5) :



(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、Zは、同一又は異なって、-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基である。R fは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、親水基である。) で表される単量体、下記一般式 (6) :

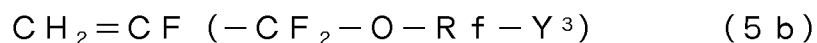


(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、R fは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。) で表される単量体、及び、下記一般式 (7) :

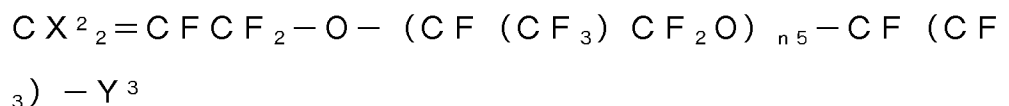


(式中、Xは、同一又は異なって、-H又は-Fであり、Yは-H、-F、アルキル基又は含フッ素アルキル基であり、R fは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、前記と同じである。) で表される単量体、からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1~5のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] 前記含フッ素化合物 (A) は、下記一般式 (5 b) :

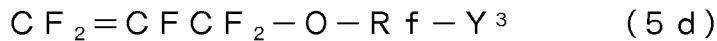


(式中、R fは炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、又は、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。Y³は、親水基である。) で表される単量体、下記一般式 (5 c) :



(5 c)

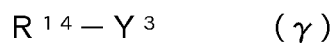
(式中、各 X^2 は、同一であり、F又はHを表す。 n^5 は、0又は1～10の整数を表し、 Y^3 は、上記と同じ。)で表される単量体、下記一般式(5 d) :



(式中、 R^f 及び Y^3 は上記と同じ)で表される単量体、からなる群より選択される少なくとも1種

である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 前記炭化水素系界面活性剤(B)は、下記一般式(γ) :



(式中、 R^{14} は、カルボニル基を含んでもよい脂肪族炭化水素基を表す。 Y^3 は親水基である。)で表される界面活性剤である請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 前記一般式(γ)の Y^3 は、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-B(OM)_2$ 又は $-OB(OM)_2$ (各式において、Mは、H、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、H又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。)である請求項8記載の製造方法。

[請求項10] 前記一般式(γ)において、 R^{14} は一つ以上のカルボニル基を含む脂肪族炭化水素基である請求項8又は9記載の製造方法。

[請求項11] 前記一般式(γ)において、 R^{14} はカルボニル基を含まない脂肪族炭化水素基である請求項8又は9記載の製造方法。

[請求項12] 前記炭化水素系界面活性剤(B)は、下記一般式 :



(式中、 n は1～2000の整数であり、 Y^5 は親水基である。)で表される界面活性剤である請求項1～7のいずれか記載の製造方法。

- [請求項13] Y^5 は、 $-NH_2$ 、 $-PO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-B(OM)_2$ 又は $-OB(OM)_2$ （各式において、 M は、 H 、金属原子、 NR^7_4 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウム、 R^7 は、 H 又は有機基であり、同一でも異なってもよい。いずれか2つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）である請求項12記載の製造方法。
- [請求項14] 前記含フッ素化合物（A）の量は、水性媒体の5～5000ppmに相当する量である請求項1～13のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項15] 前記炭化水素系界面活性剤（B）の量は、水性媒体の3～5000ppmに相当する量である請求項1～14のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項16] 前記重合工程において使用する全ての重合開始剤を存在させる前に前記含フッ素化合物（A）及び前記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在している請求項1～15のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項17] 前記重合工程は、水性媒体中の含フッ素エラストマーの固形分濃度が1.0質量%以下であるときに、前記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在しているものである請求項1～15のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項18] 前記重合工程は、前記重合工程において使用する全ての重合開始剤を存在させる前に、前記炭化水素系界面活性剤（B）が水性媒体中に存在しているものである請求項1～15のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項19] 前記重合工程は、水性媒体中の含フッ素エラストマーの固形分濃度が1.0質量%以下であるときに、前記含フッ素化合物（A）が水性媒体中に存在しているものである請求項1～15のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項20] 前記重合工程は、前記重合工程において使用する全ての重合開始剤を存在させる前に、前記含フッ素化合物（A）が水性媒体中に存在して

いるものである請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載の製造方法。

- [請求項21] 前記乳化重合を重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤は、水溶性の重合開始剤である請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項22] 前記含フッ素エラストマーは、主鎖に $-CH_2-$ を含む請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項23] 前記含フッ素エラストマーは、ビニリデンフルオライド単位を含む請求項 1 ～ 22 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項24] 前記含フッ素エラストマーは、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの組成が (32～85)／(10～34)／(0～34) (モル%) である請求項 1 ～ 23 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項25] 前記乳化重合は、レドックス開始剤の存在下で行なう請求項 1 ～ 24 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項26] 前記乳化重合の温度は、10～120℃である請求項 1 ～ 25 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項27] 前記乳化重合は、ヨウ素移動重合又は臭素移動重合である請求項 1 ～ 26 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項28] ラジカル重合で反応可能な官能基と親水基を含有する含フッ素化合物 (A) 由来の構造単位を含む含フッ素エラストマーと炭化水素系界面活性剤 (B) とを含むことを特徴とする組成物。
- [請求項29] 前記含フッ素エラストマーは、 $-CH_2I$ 構造を含む請求項 28 記載の組成物。
- [請求項30] 前記含フッ素エラストマーは、 $-CF_2CH_2I$ 構造を含む請求項 28 又は 29 記載の組成物。
- [請求項31] 前記含フッ素エラストマーは、 $-CH_2-$ 構造 100モル%に対する $-CF_2CH_2I$ 構造の量が 0.05～1.50モル%である請求項 30 記載の組成物。
- [請求項32] 含フッ素界面活性剤を実質的に含まない請求項 28～31 のいずれか

に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 14/18(2006.01)i; C08F 14/22(2006.01)i; C08F 4/40(2006.01)i; C08F 214/22(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; C08F 2/24(2006.01)i
 FI: C08F2/24 A; C08F14/18; C08L27/12; C08F14/22; C08F214/22; C08F4/40
 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)

C08F14/18; C08F14/22; C08F4/40; C08F214/22; C08L27/12; C08F2/24

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CA.plus/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	JP 2007-045970 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 22.02.2007 (2007-02-22) claims, paragraph [0038], examples	28-32
A	WO 03/002660 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09.01.2003 (2003-01-09) claims, examples	1-32
A	WO 2019/031617 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14.02.2019 (2019-02-14) claims, examples	1-32
P, A	WO 2020/071503 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09.04.2020 (2020-04-09) claims, examples (in particular, examples 3-4)	1-32



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

"I" 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

26 August 2020 (26.08.2020)

Date of mailing of the international search report

15 September 2020 (15.09.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
 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/JP2020/027711

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-045970 A	22 Feb. 2007	(Family: none)	
WO 03/002660 A1	09 Jan. 2003	US 2004/0192828 A1 claims, examples EP 1411085 A1	
WO 2019/031617 A1	14 Feb. 2019	(Family: none)	
WO 2020/071503 A1	09 Apr. 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 14/18(2006.01)i; C08F 14/22(2006.01)i; C08F 4/40(2006.01)i; C08F 214/22(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; C08F 2/24(2006.01)i FI: C08F2/24 A; C08F14/18; C08L27/12; C08F14/22; C08F214/22; C08F4/40																	
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）） C08F14/18; C08F14/22; C08F4/40; C08F214/22; C08L27/12; C08F2/24 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利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)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2007-045970 A（ダイキン工業株式会社）22.02.2007（2007 - 02 - 22） 特許請求の範囲，段落[0038]，実施例</td> <td>28-32</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 03/002660 A1（ダイキン工業株式会社）09.01.2003（2003 - 01 - 09） 請求の範囲，実施例</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/031617 A1（ダイキン工業株式会社）14.02.2019（2019 - 02 - 14） 請求の範囲，実施例</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2020/071503 A1（ダイキン工業株式会社）09.04.2020（2020 - 04 - 09） 請求の範囲，実施例(特に実施例3-4)</td> <td>1-32</td> </tr> </tbody> </table>			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 2007-045970 A（ダイキン工業株式会社）22.02.2007（2007 - 02 - 22） 特許請求の範囲，段落[0038]，実施例	28-32	A	WO 03/002660 A1（ダイキン工業株式会社）09.01.2003（2003 - 01 - 09） 請求の範囲，実施例	1-32	A	WO 2019/031617 A1（ダイキン工業株式会社）14.02.2019（2019 - 02 - 14） 請求の範囲，実施例	1-32	P, A	WO 2020/071503 A1（ダイキン工業株式会社）09.04.2020（2020 - 04 - 09） 請求の範囲，実施例(特に実施例3-4)	1-32
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 2007-045970 A（ダイキン工業株式会社）22.02.2007（2007 - 02 - 22） 特許請求の範囲，段落[0038]，実施例	28-32															
A	WO 03/002660 A1（ダイキン工業株式会社）09.01.2003（2003 - 01 - 09） 請求の範囲，実施例	1-32															
A	WO 2019/031617 A1（ダイキン工業株式会社）14.02.2019（2019 - 02 - 14） 請求の範囲，実施例	1-32															
P, A	WO 2020/071503 A1（ダイキン工業株式会社）09.04.2020（2020 - 04 - 09） 請求の範囲，実施例(特に実施例3-4)	1-32															
☐ 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。																	
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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													
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 26.08.2020		国際調査報告の発送日 15.09.2020															
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 貴浩 4J 5811 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/JP2020/027711

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-045970	A	22.02.2007	(ファミリーなし)	
WO	03/002660	A1	09.01.2003	US 2004/0192828 A1	
				請求の範囲, 実施例	
				EP 1411085 A1	
WO	2019/031617	A1	14.02.2019	(ファミリーなし)	
WO	2020/071503	A1	09.04.2020	(ファミリーなし)	