(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月27日(27.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/019241 A1

(51) 国際特許分類:
*C08F 212/08* (2006.01) *C08F 214/22* (2006.01)
*C08F 212/32* (2006.01) *C08F 214/26* (2006.01)
*C08F 214/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/026864

(22) 国際出願日： 2021年7月16日(16.07.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-125854 2020年7月22日(22.07.2020) 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). 湯浅 颯太(**YUASA, Sota**); 〒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). 竹村 光平(**TAKEMURA, Kouhei**); 〒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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER AQUEOUS DISPERSION AND FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER AQUEOUS DISPERSION

**(54)** 発明の名称： 含フッ素エラストマー水性分散液の製造方法および含フッ素エラストマー水性分散液

**(57) Abstract:** Provided is a method for producing a fluorine-containing elastomer aqueous dispersion, using which a fluorine-containing elastomer aqueous dispersion which contains $CH_2$- in the main chain thereof is produced by polymerizing a fluorine-containing monomer in the presence of an aqueous medium and a compound (1) which has an aromatic ring, a hydrophilic group and an unsaturated double bond.

**(57)** 要約：芳香族環、親水基および不飽和二重結合を有する化合物（１）および水性媒体の存在下に、含フッ素単量体を重合することによって、主鎖に－$CH_2$－を含有する含フッ素エラストマーの水性分散液を製造する含フッ素エラストマー水性分散液の製造方法が提供される。

WO 2022/019241 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 含フッ素エラストマー水性分散液の製造方法および含フッ素エラストマー水性分散液

## 技術分野

[0001]　本開示は、含フッ素エラストマー水性分散液の製造方法および含フッ素エラストマー水性分散液に関する。

## 背景技術

[0002]　含フッ素エラストマーの製造方法としては、フッ素含有界面活性剤またはフッ素非含有界面活性剤を用いる重合方法が知られている。

[0003]　たとえば、特許文献１では、少なくとも５８質量パーセントのフッ素を有するフルオロエラストマーを製造するための乳化重合法において、
式$CH_3-(CH_2)_n-SO_3M$〔式中、ｎは、６～１７の整数、またはそれらの混合であり、かつＭは、原子価１を有するカチオンである。〕の界面活性剤を含む所定量の水溶液、
式$CH_3-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_3M$〔式中、ｎは、６～１７の整数またはそれらの混合であり、かつＭは、原子価１を有するカチオンである。〕の界面活性剤を含む所定量の水溶液、または、
式$CH_3-(CH_2)_n-CH=CH-CH_2-SO_3M$〔式中、ｎは、６～１７の整数またはそれらの混合であり、かつＭは、原子価１を有するカチオンである。〕の界面活性剤を含む所定量の水溶液を用いることが提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特表２００４－５１０８５０号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示では、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を抑制しながら、十分な重合速度で十分な数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる含フッ素エラストマー水性分散液の製造方法を提供することを目的とする。

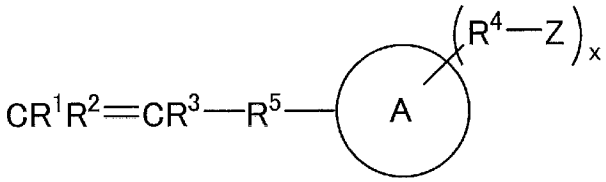
## 課題を解決するための手段

[0006] 本開示によれば、芳香族環、親水基および不飽和二重結合を有する化合物（１）および水性媒体の存在下に、含フッ素単量体を重合することによって、主鎖に－$CH_2$－を含有する含フッ素エラストマーの水性分散液を製造する含フッ素エラストマー水性分散液の製造方法が提供される。

[0007] 化合物（１）が、一般式（１－１）～（１－４）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

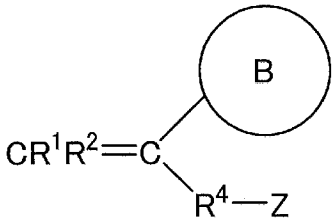
一般式（１－１）：

[化1]



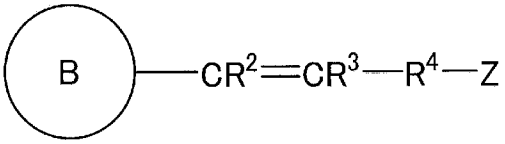
一般式（１－２）：

[化2]



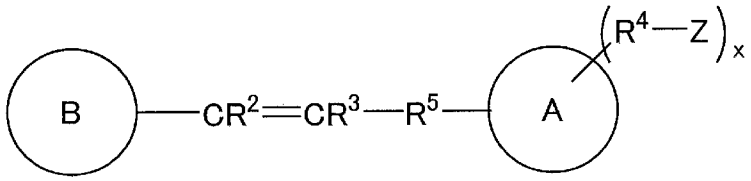
一般式（１－３）：

[化3]



一般式（１－４）：

[化4]




（各式中、環Ａおよび環Ｂは置換基を有していてもよい芳香族環であり；

$R^1$～$R^3$は、それぞれ独立して、Ｈ、ハロゲン原子、アルキル基または－$R^4$－Ｚで表される基であり、前記アルキル基は、炭素原子に結合する少なくとも１つの水素原子が－$R^4$－Ｚで表される基で置換されていてもよく；

$R^4$は単結合またはアルキレン基であり；

$R^5$は単結合またはアルキレン基であり；

ｘは１以上の整数であり；

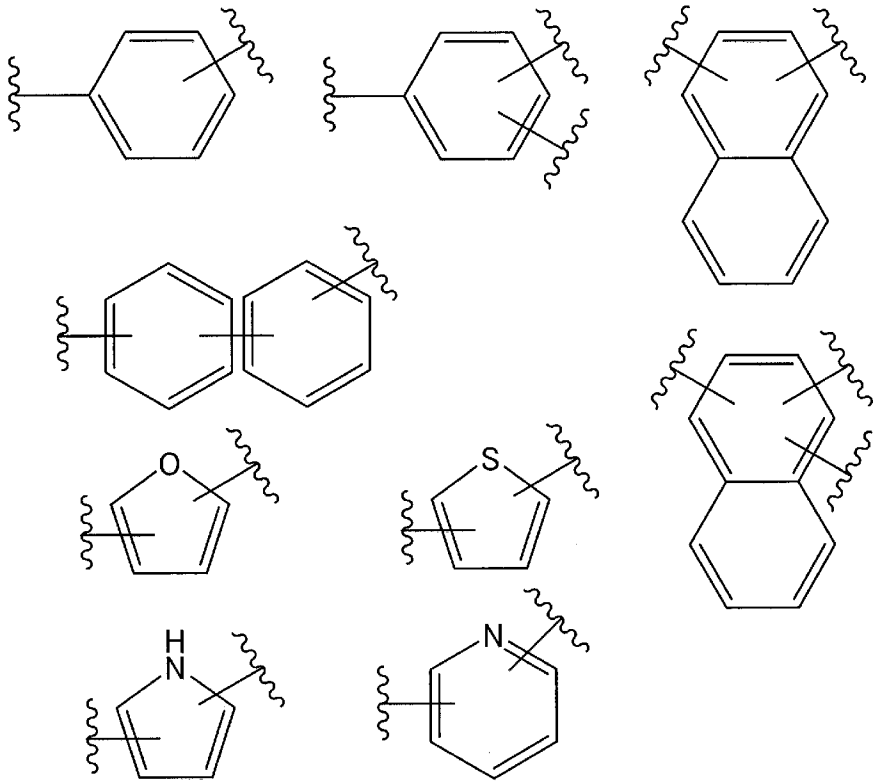
Ｚは、－$SO_3M$、－$OSO_3M$、－ＣＯＯＭ、－Ｐ（＝Ｏ）$(OM)_2$、－ＯＰ（Ｏ）$(OM)_2$、－Ｂ$(OM)_2$または－ＯＢ$(OM)_2$であり；

Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^6{}_4$、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、または、置換基を有していてもよいホスホニウムであり；

$R^6$は、独立に、Ｈまたは有機基であり、$R^6$のいずれか２つがお互いに結合して環を形成してもよい。）

[0008] 環Ａが、以下の式のいずれかで表されることが好ましい。

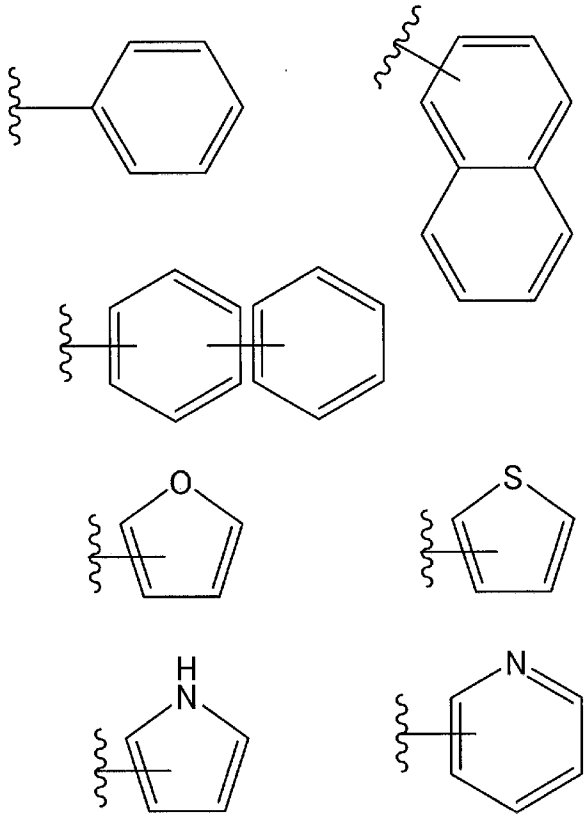
[化5]




（波線は結合位置を表す。いずれの芳香族環においても、炭素原子に結合した水素原子が置換基により置換されていてもよい。）

[0009] 環Ｂが、以下の式のいずれかで表されることが好ましい。

[化6]




（波線は結合位置を表す。いずれの芳香族環においても、炭素原子に結合した水素原子が置換基により置換されていてもよい。）

[0010] 化合物（１）の炭素数が、６～３０であることが好ましい。

化合物（１）の量が、前記水性媒体に対して、３～５０００質量ｐｐｍであることが好ましい。

化合物（１）を重合系に添加した後、重合開始剤を添加することにより、含フッ素単量体の重合を開始することが好ましい。

前記含フッ素単量体が、ビニリデンフルオライドまたはテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

前記含フッ素単量体が、ビニリデンフルオライドであることが好ましい。

[0011] さらに、一般式（Ａ）で表される含フッ素化合物（Ａ）の存在下に、前記含フッ素単量体を重合することが好ましい。

一般式（Ａ）：$CX^iX^k=CX^jR^a-(CZ^1Z^2)_k-Y^3$

（式中、$X^i$、$X^j$および$X^k$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Ｆ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。）

[0012] さらに連鎖移動剤の存在下に、前記含フッ素単量体を重合することが好ましい。

１０～１２０℃で前記含フッ素単量体を重合することが好ましい。

０．５～１０ＭＰａＧで前記含フッ素単量体を重合することが好ましい。

前記含フッ素エラストマーのムーニー粘度（ＭＬ１＋１０（１００℃））が、１０～１３０であることが好ましい。

前記含フッ素エラストマーの平均粒子径が、５００ｎｍ以下であることが好ましい。

[0013] また、本開示によれば、芳香族環、親水基および不飽和二重結合を有する化合物（１）に基づく単量体単位ならびに主鎖に$-CH_2-$を含有する含フッ素エラストマーが提供される。

[0014] また、本開示によれば、上記の含フッ素エラストマーおよび水性媒体を含有する含フッ素エラストマー水性分散液が提供される。

## 発明の効果

[0015] 本開示によれば、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を抑制しながら、十分な重合速度で十分な数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる含フッ素エラストマー水性分散液の製造方法を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0016] 本開示の具体的な実施形態に説明する前に、本開示で使用するいくつかの用語を定義または説明する。

[0017] 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４．５Ｊ／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。

[0018] 本開示において、パーフルオロ単量体とは、分子中に炭素原子－水素原子結合を含まない単量体である。上記パーフルオロ単量体は、炭素原子及びフッ素原子の他、炭素原子に結合しているフッ素原子のいくつかが塩素原子で置換された単量体であってもよく、炭素原子の他、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、硼素原子又は珪素原子を有するものであってもよい。上記パーフルオロ単量体としては、全ての水素原子がフッ素原子に置換された単量体であることが好ましい。上記パーフルオロ単量体には、架橋性基を与える単量体は含まれない。

[0019] 架橋部位を与える単量体とは、硬化剤により架橋を形成するための架橋部位をフルオロポリマーに与える単量体（キュアサイトモノマー）である。架橋部位を与える単量体には、架橋性基を与える単量体が含まれる。

[0020] 本開示において、含フッ素エラストマーを構成する各単量体単位の含有量は、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0021] 本開示において、「有機基」は、１個以上の炭素原子を含有する基、または有機化合物から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－、

ＲａＮＲａＣＯ－、

ＲａＣＯＮＲａ－、

ＲａＯＣＯ－、

$RaOSO_2$－、および、

$RaNRbSO_2$－

（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、または、

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、

Ｒｂは、独立して、Ｈまたは１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基である）

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。

[0022] また、本開示において、「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、および、ジ芳香族オキシホスフィニル基を包含する。

[0023] 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など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、たとえば、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などが挙げられる。

[0024] 上記芳香族基は、たとえば、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など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、たとえば、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などが挙げられる。

[0025] 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など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、たとえば２－テトラヒドロフリル基、２－ピリミジル基などが挙げられる。

[0026] 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など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、たとえばアセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、３－ピリジンカルボニル基などが挙げられる。

[0027] 上記アシルアミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよく、たとえば、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など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、たと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などが挙げられる。

[0028] 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など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、たとえばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、（ｔ）－ブトキシカルボニル基などが挙げられる。

[0029] 上記カルバモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基など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、たとえば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などが挙げられる。

[0030] 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など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、たとえばメタンスルホニル基などが挙げられる。

[0031] 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など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、たとえばベンゼンスルホニル基などが挙げられる。

[0032] 上記アミノ基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基などを有していてもよい。

[0033] 上記アシルアミノ基は、たとえば、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など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、たと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などが挙げられる。

[0034] 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、たとえば、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などであってもよい。

[0035] 上記スルファモイル基は、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基など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、たとえば、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などが挙げられる。

[0036] 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など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、たとえばメトキシ基、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などが挙げられる。

[0037] 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。

[0038] 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、たとえばメチルチオ基、エチルチオ基、カルバモイルメチルチオ基、ｔ－ブチルチオ基などが挙げられる。

[0039] 上記カルバモイルアミノ基は、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基など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、たとえば、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基、４－ピリジンカルバモイルアミノ基などが挙げられる。

[0040] 本開示において、端点によって表わされる範囲には、その範囲内に含まれるすべての数値が含まれる（たとえば、１～１０には、１．４、１．９、２．３３、５．７５、９．９８などが含まれる）。

[0041] 本開示において、「少なくとも１」の記載には、１以上の全ての数値が含まれる（たとえば、少なくとも２、少なくとも４、少なくとも６、少なくとも８、少なくとも１０、少なくとも２５、少なくとも５０、少なくとも１００など）。

[0042] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0043] 本開示の製造方法では、含フッ素エラストマー水性分散液を製造するため

に、化合物（１）および水性媒体の存在下に、含フッ素単量体を重合する。本開示の製造方法では、特に化合物（１）を用いることから、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を抑制しながら、十分な重合速度で十分な数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる。

[0044] 化合物（１）は、芳香族環、親水基および不飽和二重結合を有する。

[0045] 本開示において、芳香族環とは、芳香族性を有する環状の構造をいう。芳香族環には、ベンゼン環のような単環の芳香族環、ナフタレン環のような縮合芳香族環、ビフェニル環のようなフェニル基が単結合により結合した芳香族環、フラン環のような複素芳香族環などが含まれる。

[0046] 芳香族環は、単環および多環のいずれあってもよいが、単環であることが好ましい。化合物（１）に含まれる芳香族環の数は、好ましくは１～５であり、より好ましくは１または２であり、さらに好ましくは１である。芳香族環は、炭素環および複素環のいずれあってもよいが、好ましくは炭素環である。

[0047] 芳香族環は、置換基を有していてもよい。すなわち、芳香族環は、置換または非置換の芳香族環であってもよい。置換基としては、上述したものが挙げられ、なかでも、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、フェニル基またはフルオロフェニル基が好ましく、Ｆ、ＣＩ、ヒドロキシ基、$CH_3$またはｐ－フルオロフェニル基がより好ましい。

[0048] 本開示において、親水基とは、水性媒体に対する親和性を示す基である。親水基としては、たとえば、アニオン性の親水基、カチオン性の親水基、非イオン性の親水基が挙げられる。化合物（１）は、たとえば、アニオン性の親水基のみを有してもよいし、非イオン性の親水基のみを有してもよい。化合物（１）が有する親水基の数は、１～４個であってよく、１～３個であってよく、１～２個であってよく、１個であってよい。

[0049] 親水基としては、たとえば、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、$-SO_3M$、$-OSO_3M$、－ＣＯＯＭ

、－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＭ）$_2$、－ＯＰ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$、－Ｂ（ＯＭ）$_2$または－ＯＢ（ＯＭ）$_2$が好ましく、－ＳＯ$_3$Ｍ、－ＯＳＯ$_3$Ｍまたは－ＣＯＯＭがより好ましく、－ＳＯ$_3$Ｍがさらに好ましい。

[0050] Ｍは、Ｈ、金属原子、ＮＲ$^6{}_4$、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、または、置換基を有していてもよいホスホニウムである。

[0051] Ｒ$^6$は、独立に、Ｈまたは有機基であり、Ｒ$^6$のいずれか２つがお互いに結合して環を形成してもよい。有機基としては、アルキル基が好ましい。Ｒ$^6$としては、ＨまたはＣ$_{1-10}$の有機基が好ましく、ＨまたはＣ$_{1-4}$の有機基がより好ましく、ＨまたはＣ$_{1-4}$のアルキル基がさらに好ましく、Ｈが最も好ましい。

[0052] 金属原子としては、１価または２価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（１族）またはアルカリ土類金属（２族）が好ましく、Ｎａ、ＫまたはＬｉがより好ましい。

[0053] Ｍとしては、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、Ｈ、金属原子またはＮＲ$^6{}_4$が好ましく、Ｈ、Ｎａ、ＫまたはＮＲ$^6{}_4$がより好ましく、Ｈ、Ｎａ、ＫまたはＮＨ$_4$がさらに好ましい。

[0054] 不飽和二重結合としては、ラジカル重合性不飽和二重結合が好ましく、ビニル結合であってよい。

[0055] 化合物（１）の炭素数は、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、６～８０が好ましく、８～４０がより好ましく、８～３０がさらに好ましく、８～２０が特に好ましい。本開示において、化合物（１）の炭素数には、化合物（１）に含まれる親水基中の炭素原子の数を含めない。

[0056] 化合物（１）としては、フッ素を含有しない化合物が好ましい。

[0057] 化合物（１）は、通常、水溶性である。化合物（１）の水への溶解度は、

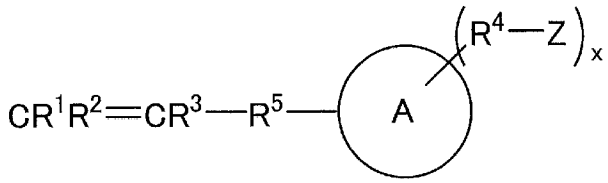
水１００ｇに対して、０．１ｇ以上であってよい。

[0058] 本開示の製造方法においては、化合物（１）として、１種または２種以上の化合物を用いてよい。化合物（１）として、アニオン性の親水基を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。

[0059] 化合物（１）は、一般式（１－１）～（１－４）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物であることが好ましい。

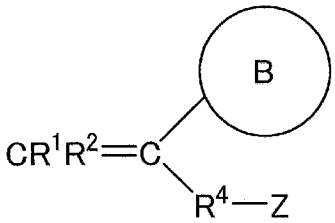
[0060] 一般式（１－１）：

[化7]



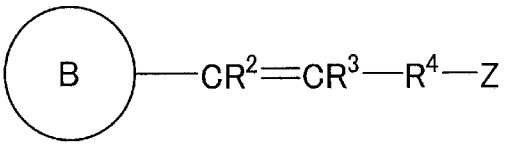
[0061] 一般式（１－２）：

[化8]



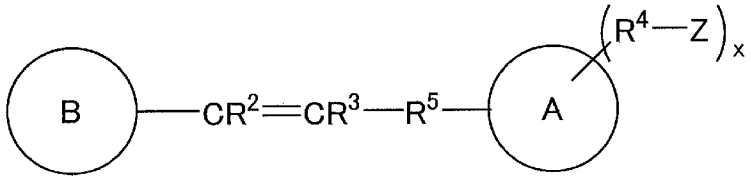
[0062] 一般式（１－３）：

[化9]



[0063] 一般式（１－４）：

[化10]




[0064] 一般式（１－１）～（１－４）において、$R^1$～$R^3$は、それぞれ独立して、Ｈ、ハロゲン原子、アルキル基または－$R^4$－Ｚで表される基である。

[0065] アルキル基としては、特に限定されず、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が挙げられる。アルキル基の炭素数が２以上である場合、アルキル基は、エーテル結合を含んでもよい。アルキル基の炭素数としては、好ましくは１以上であり、好ましくは２０以下であり、より好ましくは１０以下であり、さらに好ましくは５以下であり、特に好ましくは３以下である。

[0066] アルキル基は、炭素原子に結合する少なくとも１つの水素原子が置換基により置換されていてもよい。置換基としては、上述したものの他、－$R^4$－Ｚで表される基が挙げられる。化合物（１）が有する－$R^4$－Ｚで表される基の数としては、好ましくは１以上であり、好ましくは８以下であり、より好ましくは５以下であり、さらに好ましくは４以下であり、特に好ましくは３以下である。

[0067] アルキル基としては、フッ素原子を含有しないアルキル基が好ましい。アルキル基としては、－$CH_3$、－$CH_2CH_3$、－$CH_2CH_2CH_3$、－$CH(CH_3)CH_3$、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、なかでも、－$CH_3$が好ましい。

[0068] ハロゲン原子としては、好ましくはＦ、ＣｌまたはＢｒであり、より好ましくはＦである。

[0069] $R^1$～$R^3$としては、なかでも、Ｈ、Ｆ、－$CH_3$、シクロプロピル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基が好ましく、Ｈ、－$CH_3$、シクロプロピル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基がより好ましい。

[0070] 一般式（１－１）～（１－４）において、$R^4$は単結合またはアルキレン基である。アルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が挙

げられる。アルキレン基の炭素数としては、好ましくは１以上であり、好ましくは２０以下であり、より好ましくは１０以下であり、さらに好ましくは３以下である。アルキレン基としては、$-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$または$-CH(CH_3)CH_2-$が好ましく、$-CH_2-$がより好ましい。

[0071] $R^4$としては、単結合または$-CH_2-$が好ましく、単結合がより好ましい。

[0072] 一般式（１－１）および（１－４）において、$R^5$は単結合またはアルキレン基である。アルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。アルキレン基の炭素数としては、好ましくは１以上であり、好ましくは２０以下であり、より好ましくは１０以下であり、さらに好ましくは３以下である。アルキレン基としては、$-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$または$-CH(CH_3)CH_2-$が好ましく、$-CH_2-$がより好ましい。

[0073] $R^5$としては、単結合または$-CH_2-$が好ましく、単結合がより好ましい。

[0074] 一般式（１－１）～（１－４）において、Ｚは、$-SO_3M$、$-OSO_3M$、$-COOM$、$-P(=O)(OM)_2$、$-OP(O)(OM)_2$、$-B(OM)_2$または$-OB(OM)_2$である。ＭおよびＲ$^6$は、上述したとおりである。

[0075] 一般式（１－１）および（１－４）において、ｘは、環Ａに結合する$-R^4-Z$で表される基の数を表し、１以上の整数である。ｘの上限は、環Ａを構成するすべての環を形成する原子の数から１を除した数以下であってよく、好ましくは５以下であり、より好ましくは３以下であり、さらに好ましくは２以下である。

[0076] 一般式（１－１）～（１－４）において、環Ａおよび環Ｂは置換基を有していてもよい芳香族環である。

[0077] 環Ａおよび環Ｂは、単環および多環のいずれあってもよいが、単環である

ことが好ましい。環Ａおよび環Ｂに含まれる芳香族環の数は、好ましくは１～５であり、より好ましくは１または２であり、さらに好ましくは１である。環Ａおよび環Ｂは、炭素環および複素環のいずれあってもよいが、好ましくは炭素環である。

[0078] 環Ａおよび環Ｂとしては、

ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環、

フラン環、ベンゾフラン環、

ピロール環、インドール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、インダゾール環、

ピリジン環、キノリン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、

チオフェン環、ベンゾチオフェン環、

オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、

チアゾール環、ベンゾチアゾール環

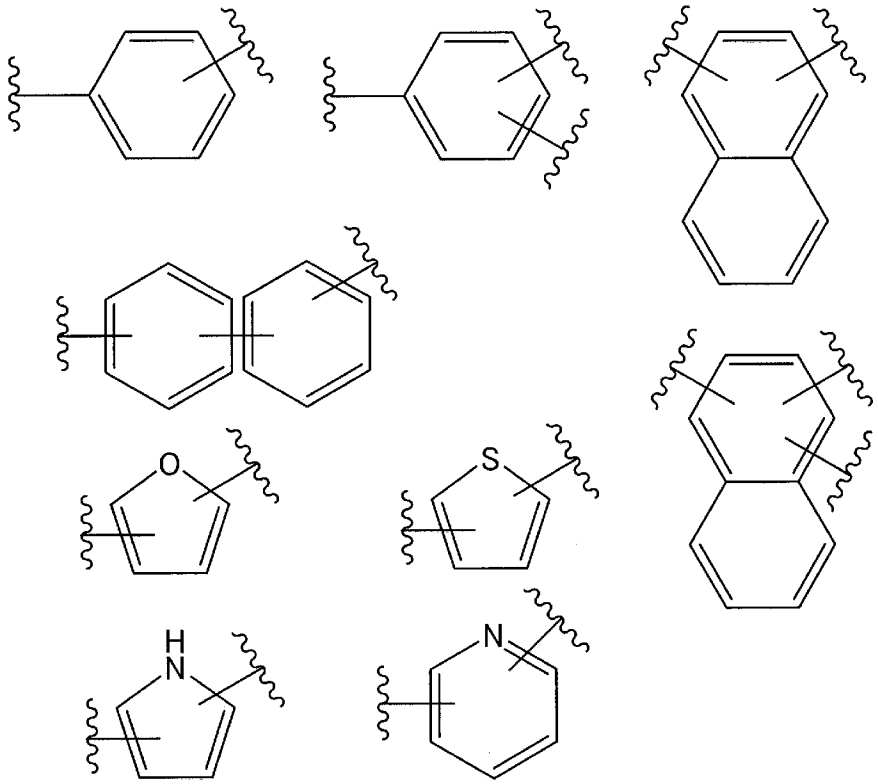
などが挙げられ、いずれも、置換基により置換されていてもよい。

[0079] 環Ａおよび環Ｂが有し得る置換基としては、－$R^4$－Ｚで表される基以外の置換基であれば特に限定されず、上述したものが挙げられ、なかでも、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、フェニル基またはフルオロフェニル基が好ましく、Ｆ、ＣＩ、ヒドロキシ基、$CH_3$またはｐ－フルオロフェニル基がより好ましい。

[0080] 一般式（１－１）および（１－４）における環Ａとしては、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、以下の式のいずれかで表される環が好ましい。

[0081]

[化11]

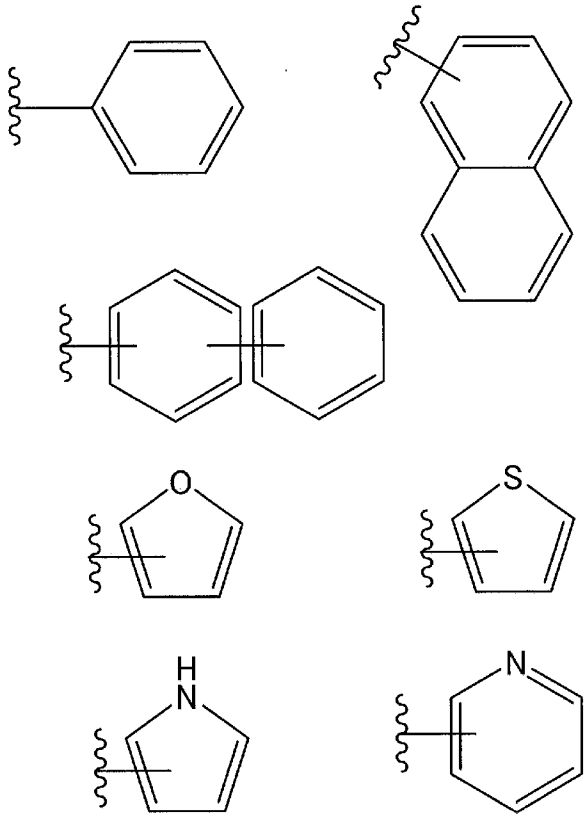



[0082] 上記の各式において、波線は、一般式（１－１）および（１－４）で表される化合物中のビニル基を構成する炭素原子、$R^5$のアルキレン基の炭素原子または－$R^4$－Ｚで表される基に対して、環Ａが結合する結合位置を表す。いずれの芳香族環においても、炭素原子に結合した水素原子が置換基により置換されていてもよいし、炭素原子に結合した水素原子が置換基により置換されていなくてもよい。置換基としては、上述したものが挙げられ、なかでも、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、フェニル基またはフルオロフェニル基が好ましく、Ｆ、Ｃｌ、ヒドロキシ基、$CH_3$またはｐ－フルオロフェニル基がより好ましい。

[0083] 一般式（１－２）～（１－４）における環Ｂとしては、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、以下の式のいずれかで表される環が好ましい。

[0084]

[化12]




[0085] 上記の各式において、波線は、一般式（１－２）～（１－４）で表される化合物中のビニル基を構成する炭素原子に対して、環Ｂが結合する結合位置を表す。いずれの芳香族環においても、炭素原子に結合した水素原子が置換基により置換されていてもよい。置換基としては、上述したものが挙げられ、なかでも、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、フェニル基またはフルオロフェニル基が好ましく、Ｆ、ＣＩ、ヒドロキシ基、$CH_3$またはｐ－フルオロフェニル基がより好ましい。

[0086] 化合物（１）の炭素数としては、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、好ましくは６以上であり、より好ましくは８以上であり、好ましくは３０以下であり、より好ましくは２０以下であり、さらに好ましくは１２以下であり、特に好ましくは１０以下である。本開示において、化合物（１）の炭素数には、化合物（１）中のＺに含まれ得る炭素原子の数を含めない。

[0087] 化合物（１）としては、なかでも、一般式（１－１）～（１－４）で表される化合物が好ましい。

[0088] 化合物（１）としては、

ｐ－スチレンスルホン酸、

２－スチレンスルホン酸、

ｍ－スチレンスルホン酸、

４－（２－プロペニル）安息香酸、

４－ビニル安息香酸、

４－（１－フルオロビニル）安息香酸、

２－ビニルフェニルホスホン酸（スチレンホスホン酸）、

４－ビニルフェニルホスホン酸（スチレンホスホン酸）、

４－ビニルベンジルホスホン酸、

４－ビニルフェニル硫酸、

２－（１－シクロペンチルビニル）安息香酸、

（Ｅ）－２－（２－シクロペンチルビニル）安息香酸、

２－［（Ｅ）－２－シクロヘキシルビニル）］安息香酸、

（Ｅ）－２－（３－（ナフタレン－１－イル）アリル）安息香酸、

１－シンナミル－２－ナフトエ酸、

（Ｚ）－２－（３－フェニルアリル）安息香酸、

３－アリルナフタレン－２－カルボン酸、

４－エテニルベンゼン－１，３－ジカルボン酸、

４－ビニルフェニルボロン酸、

４－アリル－２，３，５，６－テトラフルオロ安息香酸、

２－アリル安息香酸、

２－アリル－３－クロロ安息香酸、

２－アリル－４－フルオロ安息香酸、

２－アリル－４－メチル安息香酸、

２－アリル－５，６－ジクロロ安息香酸、

２－（アリル－３，３－ｄ２）－６－フルオロ安息香酸、
４－ビニルフタル酸、
３－エテニルベンゼン－１，２－ジカルボン酸、
２－ビニルテレフタル酸、
５－ビニルイソフタル酸、
４－ビニルナフタレン－１，２－ジカルボン酸、
２－フェニルアクリル酸、
ｔｒａｎｓ－けい皮酸、
３－フェニル－２－ブテン酸、
３－メチル－４－フェニル－３－ブテン酸、
ｔｒａｎｓ－２－ヒドロキシけい皮酸、
５－ビニル－２－フラン酸、
２－ビニル－３－フロ酸、
２－メチル－５－ビニル－３－フロ酸、
２－（４－フルオロフェニル）－４－ビニル－２，５－ジヒドロフラン－３－カルボン酸、
３，５－ジメチル－４－ビニル－１Ｈ－ピロール－２－カルボン酸、
２－ビニル－３－チオフェンカルボン酸、
５－ビニルピリジン－２－カルボン酸、
および、これらの塩
などが挙げられる。

[0089] 化合物（１）としては、なかでも、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、ｐ－スチレンスルホン酸、４－ビニル安息香酸、４－ビニルフェニルボロン酸、および、これらの塩（たとえば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩）が好ましい。

[0090] 化合物（１）は、ラジカル重合性不飽和二重結合を有するので、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、化合物（１

）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、化合物（１）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多くなると考えられる。

[0091] 含フッ素単量体を重合する際の化合物（１）の量としては、水性媒体に対して、好ましくは３～５０００質量ｐｐｍであり、より好ましくは５質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは１０質量ｐｐｍ以上であり、特に好ましくは２０質量ｐｐｍ以上であり、最も好ましくは３０質量ｐｐｍ以上であり、また、より好ましくは１０００質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは５００質量ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは３００質量ｐｐｍ以下であり、最も好ましくは２００質量ｐｐｍ以下である。含フッ素単量体を重合する際の化合物（１）の量を上記の範囲内とすることによって、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる。化合物（１）の量は含フッ素エラストマーの水性分散液を円滑に製造できる量に調整する必要がある。化合物（１）の量が多すぎると、重合速度を著しく低下させ、含フッ素エラストマーの水性分散液を円滑に製造できないおそれがある。

[0092] 本開示において、化合物（１）の量は、重合系に添加する化合物（１）の添加量である。したがって、化合物（１）の量は、重合系に存在する化合物（１）の存在量とは異なり得る。たとえば、化合物（１）が含フッ素単量体と共重合することによって、含フッ素エラストマー鎖に取り込まれる場合、化合物（１）の量は、含フッ素エラストマー鎖に取り込まれずに重合系に存在する化合物（１）、および、含フッ素エラストマー鎖に取り込まれる化合物（１）の合計量である。

[0093] 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、化合物（１）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、化合物（１）の量としては、水性媒体に対して、３～３００質量ｐｐｍが好ましく、３～１５０質量ｐｐｍがより好ましく、５～１００質量ｐ

ｐｍがさらに好ましく、８～８０質量ｐｐｍ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、化合物（１）の量としては、水性媒体に対して、３～５００質量ｐｐｍが好ましく、５～３００質量ｐｐｍがより好ましく、８～２００質量ｐｐｍがさらに好ましく、１０～１８０質量ｐｐｍ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、化合物（１）の量としては、水性媒体に対して、３～３００質量ｐｐｍが好ましく、３～質量１００ｐｐｍがより好ましく、５～８０質量ｐｐｍがさらに好ましく、１０～７０質量ｐｐｍ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、化合物（１）の量としては、水性媒体に対して、３～５００質量ｐｐｍが好ましく、５～３００質量ｐｐｍがより好ましく、１０～２００質量ｐｐｍがさらに好ましく、１５～１５０質量ｐｐｍ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、化合物（１）の量としては、水性媒体に対して、５～５００質量ｐｐｍが好ましく、８～３００質量ｐｐｍがより好ましく、１５～２００質量ｐｐｍがさらに好ましく、２０～１５０質量ｐｐｍが最も好ましい。

含フッ素単量体を重合する際の化合物（１）の量を上記の範囲内とすることによって、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる。

[0094] 本開示の製造方法において、含フッ素単量体の重合は、たとえば、攪拌機を備えた耐圧の重合槽に、化合物（１）および水性媒体を仕込み、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。

[0095] 本開示の製造方法において、化合物（１）を添加する時機は、特に限定されず、重合反応の任意の時点において、化合物（１）を添加すればよく、化合物（１）および重合開始剤が共存するように、化合物（１）を添加してもよい。

[0096] 本開示の製造方法において、重合により生成するポリマー（含フッ素エラストマー）の固形分濃度が、好ましくは１．０質量％に達する前、より好ましくは０．８質量％に達する前、さらに好ましくは０．５質量％に達する前、特に好ましくは０．１質量％に達する前、最も好ましくは０質量％に達する前に、重合系に化合物（１）が存在していることが好ましい。重合によりポリマーが生成する前に、あるいは、重合により生成するポリマーが少量である時期に、化合物（１）を重合系に添加することによって、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる。上記固形分濃度は、水性媒体およびポリマー（含フッ素エラストマー）の合計に対するポリマーの濃度である。

[0097] 本開示の製造方法における化合物（１）を添加する最も好ましい時機は、重合反応の制御が容易であることから、重合により生成するポリマー（含フッ素エラストマー）の固形分濃度が０質量％に達する前である。すなわち、本開示の製造方法において、重合開始剤を重合系に存在させ、重合反応を開始させる前に、化合物（１）を存在させることが好ましい。

[0098] また、本開示の製造方法において、重合によりポリマーが生成する前に、あるいは、重合により生成するポリマーが少量である時期に、化合物（１）を重合系に添加した場合でも、その後に化合物（１）をさらに重合系に添加してもよい。化合物（１）を追加で添加することによって、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、高い重合速度を維持できる。化合物（１）を追加で添加する場合、化合物（１）の合計の量（添加量）を、上述した化合物（１）の好適な量の範囲内となるように調整することが好ましい。

[0099] 水性媒体は、水を含む液体を意味する。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。

[0100] 本開示の製造方法では、化合物（１）および水性媒体に加えて、さらに、重合開始剤の存在下に、含フッ素単量体を重合することが好ましい。本開示の製造方法では、たとえば、化合物（１）を重合系に添加した後、重合開始剤を添加することにより、含フッ素単量体の重合を開始することができる。化合物（１）のホモポリマーを用いるのではなく、化合物（１）および重合開始剤を併存させた状態で、含フッ素単量体を重合させることによって、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる。

[0101] 重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が挙げられる。重合開始剤としては、含フッ素単量体を重合する温度において、ラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、油溶性重合開始剤、水溶性重合開始剤などを使用することができるが、水溶性重合開始剤が好ましい。また、重合開始剤を、還元剤などと組み合わせて、レドックス開始剤として用いてもよい。

[0102] 含フッ素単量体を重合する際の重合開始剤の量は、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。重合開始剤の量は、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、好ましくは０．００００１～１０質量％であり、より好ましくは０．０００１～１質量％である。

[0103] 重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、水溶性ラジカル重合開始剤、またはアゾ化合物を使用できる。

[0104] 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－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－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、ω－クロロ－ヘキサフルオロブチリル－ω－クロ－デカフルオロヘキサノイル－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－パーフルオロブチリル－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）パーオキサイドなどのジ［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。

[0105] アゾ化合物としては、アゾジカルボキシレート、アゾジカルボキシルジアミド、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス２，４－ジメチルバレロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）が挙げられる。

[0106] 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シド、ジグルタル酸パーオキシ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。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。

[0107] 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（$(NH_4)_2S_2O_8$）、過硫酸ナトリウム（$Na_2S_2O_8$）が好ましく、過硫酸アンモニウムが最も好ましい。

[0108] 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。

[0109] 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ドックス開始剤を用いるのが好ましい。すなわち、上記重合は、レドックス開始剤の存在下で行なうことが好ましい。

[0110] 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、過硫酸ナト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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] レドックス開始剤における、過硫酸塩の使用量は、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。

[0114] 還元剤の使用量は、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。

[0115] また、第三成分（上記銅塩、鉄塩等）の使用量は、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。

[0116] 本開示の製造方法において、さらに連鎖移動剤の存在下に、含フッ素単量体を重合してもよい。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、Ｉ（$CF_2$）$_4$Ｉ、Ｉ（$CF_2$）$_6$Ｉ、Ｉ$CH_2$Ｉ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。

[0117] 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。

[0118] 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、従来用いられてきた界面活性剤の非存在下であっても、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によって、含フッ素エラストマーを得ることが可能となった。

[0119] 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、Ｖｏｌ．４９、Ｎｏ．１０、ｐｐ．７６５－７８３、１９９２年１０月」及び特開昭５３－３４９５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、本開示では、このような重合を臭素移動重合という。

[0120] 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。

[0121] 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：

$$R^{8}I_{x}Br_{y}$$

（式中、ｘおよびｙはそれぞれ０～２の整数であり、かつ１≦ｘ＋ｙ≦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。

[0122] 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－プロパン、$CF_2Br_2$、$BrCF_2CF_2Br$、$CF_3CFBrCF_2Br$、$CFClBr_2$、$BrCF_2CFClBr$、$CFBrClCFClBr$、$BrCF_2CF_2CF_2Br$、$BrCF_2CFBrOCF_3$、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。

[0123] 連鎖移動剤の量は、重合で使用される単量体全量に対して、好ましくは$0.2\times10^{-3}$～２モル％であり、より好ましくは$1.0\times10^{-3}$～１モル％である。

[0124] 本開示の製造方法においては、含フッ素単量体（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）を重合する。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）：

$$CHX^1=CX^2Rf \qquad (2)$$

（式中、$X^1$および$X^2$は、一方がＨであり、他方がＦであり、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。

[0125] 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。

[0126] また、ＰＡＶＥとしては、式：$CF_2=CFOCF_2ORf^c$（式中、$Rf^c$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の環式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。ＰＡＶＥとしては、例えば、$CF_2=CFOCF_2OCF_3$、$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$または$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$が好ましい。

[0127] 含フッ素単量体（２）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。

[0128] 含フッ素単量体（２）としては、$CH_2=CFCF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$、$CHF=CHCF_3$（１，３，３，３－テトラフルオロプロペン）、ＣＨＦ＝Ｃ

$HCF_3$（Ｅ体）、$CHF=CHCF_3$（Ｚ体）などが挙げられ、なかでも、$CH_2=CFCF_3$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。

[0129] 本開示の製造方法においては、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、含フッ素単量体として、少なくともビニリデンフルオライドまたはテトラフルオロエチレンを重合することが好ましく、ビニリデンフルオライドを重合することがより好ましい。

[0130] 本開示の製造方法において、含フッ素単量体とともに、フッ素非含有単量体を重合してもよい。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て用いることができる。

[0131] 本開示の製造方法によれば、主鎖にメチレン基（$-CH_2-$）を含有する含フッ素エラストマーを含有する水性分散液を製造することができる。主鎖にメチレン基（$-CH_2-$）を含有する含フッ素エラストマー（部分フッ素化エラストマー）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、$-CH_2-CF_2-$、$-CH_2-CH(CH_3)-$、$-CH_2-CH_2-$、$-CH_2-CF_2-(CF_3)-$等の構造を含む含フッ素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、２，３，３，３－テトラフルオロプロピ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。

[0132] 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）および一般式：$CF_2=CF-Rf^a$（式中、$Rf^a$は$-CF_3$または$-ORf^b$（$Rf^b$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）からなる群より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有することが好ましい。含フッ素エラストマーとしては、なかでも、ＶｄＦ単位またはＴＦＥ単位を含有することが好ましい。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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と共重合可能な単量体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。

[0136] 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／ＨＦ

Ｐ共重合体及びＶｄＦ／含フッ素単量体（２）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。

[0137] ＶｄＦ系含フッ素エラストマーとしては、これらのなかでも、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／含フッ素単量体（２）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／含フッ素単量体（２）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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体としては、ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥ／ＰＡＶＥ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。

[0142] ＶｄＦ／含フッ素単量体（２）の共重合体としては、ＶｄＦ／含フッ素単量体（２）単位が（８５～２０）／（１５～８０）（モル％）であり、Ｖｄ

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０～５０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。

[0143] また、ＶｄＦ／含フッ素単量体（２）の共重合体としては、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、ＨＦＰ、ＰＭＶＥ、パーフルオロエチルビニルエーテル（ＰＥＶＥ）、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、ＨＦＰ、ＴＦＥであることがより好ましい。

[0144] 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成分を含んでいてもよい。

[0145] 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。

[0146] ＴＦＥ／Ｐｒ系含フッ素エラストマーは、ＶｄＦを含むことが好ましく、

ＴＦＥ／Ｐｒ系含フッ素エラストマーの中で、ＴＦＥとＰｒとＶｄＦとからなるエラストマーを、ＴＦＥ／Ｐｒ／ＶｄＦ系含フッ素エラストマーという。

[0147] ＴＦＥ／Ｐｒ／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／Ｐｒ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。

[0148] Ｅｔ／ＨＦＰ共重合体としては、Ｅｔ／ＨＦＰの組成が、（３５～８０）／（６５～２０）（モル％）であるものが好ましく、（４０～７５）／（６０～２５）（モル％）であるものがより好ましい。

[0149] Ｅｔ／ＨＦＰ／ＴＦＥ共重合体は、Ｅｔ／ＨＦＰ／ＴＦＥの組成が、（３５～７５）／（２５～５０）／（０～１５）（モル％）であるものが好ましく、（４５～７５）／（２５～４５）／（０～１０）（モル％）であるものがより好ましい。

[0150] 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。

[0151] 含フッ素エラストマーとしては、ＶｄＦ単位を含む含フッ素エラストマーが好ましく、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体またはＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥ共重合体がより好ましく、ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥの組成が（３２～８５）／（１０～３４）／（０～４０）（モル％）であるものが特に好ましい。ＶｄＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥの組成としては、（３２～８５）／（１５～３４）／（０～３４）（モル％）がより好ましく、（４７～８１）／（１７～３２）／（０～２６）（モル％）が更に好ましい。

[0152] 例えば、上記ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体において、ＶｄＦ／ＨＦＰの組成としては、好ましくは（４５～８５）／（１５～５５）（モル％）であり、よ

り好ましくは（５０～８３）／（１７～５０）（モル％）であり、さらに好ましくは（５５～８１）／（１９～４５）（モル％）であり、特に好ましくは（６０～８０）／（２０～４０）（モル％）である。

[0153] 上述した構成は、含フッ素エラストマーの主単量体の構成であり、主単量体に加えて、架橋性基を与える単量体を共重合してもよい。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含フッ素エラストマー中に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。

[0154] 好ましい架橋性基を与える単量体としては、一般式（３）：

$$CY^1{}_2=CY^2R_f{}^2X^1 \qquad (3)$$

（式中、$Y^1$、$Y^2$はフッ素原子、水素原子または$-CH_3$；$R_f{}^2$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、芳香族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。

[0155] 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）：

$$CY^1{}_2=CY^2R_f{}^3CHR^1-X^1 \qquad (4)$$

（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）：

$CY^4{}_2=CY^4(CF_2)_n-X^1$ （５）

（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）

$CF_2=CFCF_2R_f{}^4-X^1$ （６）

（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）

$CF_2=CFCF_2(OCF(CF_3)CF_2)_m(OCH_2CF_2CF_2)_nOCH_2CF_2-X^1$ （７）

（式中、ｍは０～５の整数、ｎは０～５の整数）

$CF_2=CFCF_2(OCH_2CF_2CF_2)_m(OCF(CF_3)CF_2)_nOCF(CF_3)-X^1$ （８）

（式中、ｍは０～５の整数、ｎは０～５の整数）

$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_mO(CF_2)_n-X^1$ （９）

（式中、ｍは０～５の整数、ｎは１～８の整数）

$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_m-X^1$ （１０）

（式中、ｍは１～５の整数）

$CF_2=CFOCF_2(CF(CF_3)OCF_2)_nCF(-X^1)CF_3$ （１１）

（式中、ｎは１～４の整数）

$CF_2=CFO(CF_2)_nOCF(CF_3)-X^1$ （１２）

（式中、ｎは２～５の整数）

$CF_2=CFO(CF_2)_n-(C_6H_4)-X^1$ （１３）

（式中、ｎは１～６の整数）

$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_nOCF_2CF(CF_3)-X^1$ （１４）

（式中、ｎは１～２の整数）

$CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-X^1$ （１５）

（式中、ｎは０～５の整数）、

$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^1$　（１６）

（式中、ｍは０～５の整数、ｎは１～３の整数）

$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)OCF(CF_3)-X^1$　（１７）

$CH_2=CFCF_2OCH_2CF_2-X^1$　（１８）

$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_mCF_2CF(CF_3)-X^1$

（１９）

（式中、ｍは０以上の整数）

$CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2O(CF_2)_n-X^1$　（２０）

（式中、ｎは１以上の整数）

$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2-X^1$　（２１）

$CH_2=CH-(CF_2)_nX^1$　（２２）

（式中、ｎは２～８の整数）

（一般式（５）～（２２）中、$X^1$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。

[0156]　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13]

$$I(CH_2CF_2CF_2O)_m(\overset{\overset{CF_3}{|}}{C}FCF_2O)_nCF=CF_2 \quad (23)$$

（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14]

$ICH_2CF_2CF_2OCF{=}CF_2$、$I(CH_2CF_2CF_2O)_2CF{=}CF_2$、
$I(CH_2CF_2CF_2O)_3CF{=}CF_2$、

$$ICH_2CF_2CF_2O\overset{\overset{CF_3}{|}}{C}FCF_2OCF{=}CF_2,$$

$$ICH_2CF_2CF_2O(\overset{\overset{CF_3}{|}}{C}FCF_2O)_2CF{=}CF_2$$

などが挙げられるが、これらの中でも、$ICH_2CF_2CF_2OCF{=}CF_2$が好ましい。

[0157] 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、$ICF_2CF_2CF{=}CH_2$、$I(CF_2CF_2)_2CF{=}CH_2$が好ましく挙げられる。

[0158] 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、$I(CF_2CF_2)_2OCF{=}CF_2$が好ましく挙げられる。

[0159] 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、$CH_2{=}CHCF_2CF_2I$、$I(CF_2CF_2)_2CH{=}CH_2$が好ましく挙げられる。

[0160] 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、本開示において、「（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。

[0161] 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。

[0162] 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：

$-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

（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＝１～３）の中から選ばれる。

[0163] 好ましいビスオレフィンは、

$CH_2=CH-(CF_2)_2-CH=CH_2$、

$CH_2=CH-(CF_2)_4-CH=CH_2$、

$CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$、

式：$CH_2=CH-Z^1-CH=CH_2$

（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２０００である）

などが挙げられる。

[0164] なかでも、$CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$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。

[0165] 含フッ素エラストマーの数平均分子量Ｍｎは、１０００～１０００００００が好ましく、１００００～５０００００が更に好ましく、特に２００００～３０００００が好ましい。

[0166] 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。フッ素含有率は、$^{19}$Ｆ－ＮＭＲと$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ、元素分析などでの測定値を元に算出する。

[0167] 含フッ素エラストマーは、１００℃におけるムーニー粘度（ＭＬ１＋１０（１００℃））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。

[0168] 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、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。

[0169] 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、０．８０質量％以下がより好ましく、０．６０質量％以下が更に好ましい。

[0170] 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０．５質量ｐｐｍを含むもの及び１．０質量ｐｐｍを含むものを用いることができる。

[0171] 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、$^1$H－NMRスペクトルにより確認できる。－$CH_2I$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。

[0172] 含フッ素エラストマーは、－$CH_2$－構造１００モル％に対する－$CH_2I$構造の量が０．０５～１．５０モル％であることが好ましい。－$CH_2I$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。－$CH_2I$構造の量は、$^1$H－NMRスペクトルにより求めることができる。

[0173] 含フッ素エラストマーは、さらに好ましくは－$CF_2CH_2I$構造を含む。－$CF_2CH_2I$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。

[0174] 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％であることが好ましい。－$CF_2CH_2I$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。－$CF_2CH_2I$構造の量は、$^1$H－NMRスペクトルにおいて、－$CH_2I$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、－$CH_2$－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＊１００により算出する。

[0175] 本開示の製造方法において用いる含フッ素単量体としては、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。

[0176] 本開示の製造方法において、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、さらに、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）（ただし、化合物（１）を除

く）の存在下に、含フッ素単量体を重合してもよい。本開示の製造方法においては、１種または２種以上の含フッ素化合物（Ａ）を用いてよい。また、本開示の製造方法においては、含フッ素化合物（Ａ）（ただし、化合物（１）を除く）の非存在下に、含フッ素単量体を重合してもよい。本開示の製造方法によれば、含フッ素化合物（Ａ）の非存在下に、含フッ素単量体を重合した場合であっても、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を抑制しながら、十分な重合速度で十分な数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる。

[0177] 含フッ素化合物（Ａ）は、アニオン性また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。含フッ素化合物（Ａ）は、たとえば、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。また、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。

[0178] 含フッ素化合物（Ａ）における親水基としては、例えば、$-NH_2$、$-P(O)(OM)_2$、$-OP(O)(OM)_2$、$-SO_3M$、$-OSO_3M$、$-COOM$、$-B(OM)_2$、$-OB(OM)_2$（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、同一でも異なっていてもよい。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、$-SO_3M$又は$-COOM$が好ましく、$-COOM$がより好ましい。$R^7$の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いてもよい。金属原子としては

、１価または２価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（１族）またはアルカリ土類金属（２族）が好ましく、Ｎａ、ＫまたはＬｉがより好ましい。

[0179] 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。

[0180] 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：

$$CX^{e}X^{g}=CX^{f}R-$$

（式中、$X^{e}$、$X^{f}$及び$X^{g}$は、それぞれ独立して、Ｆ、ＣＩ、Ｈ、$CF_3$、$CF_2H$、$CFH_2$、又は、$CH_3$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。

[0181] ラジカル重合性不飽和結合を有する基としては、$-CH=CH_2$、$-CF=CH_2$、$-CH=CF_2$、$-CF=CF_2$、$-CH_2-CH=CH_2$、$-CF_2-CF=CH_2$、$-CF_2-CF=CF_2$、$-(C=O)-CH=CH_2$、$-(C=O)-CF=CH_2$、$-(C=O)-CH=CF_2$、$-(C=O)-CF=CF_2$、$-(C=O)-C(CH_3)=CH_2$、$-(C=O)-C(CF_3)=CH_2$、$-(C=O)-C(CH_3)=CF_2$、$-(C=O)-C(CF_3)=CF_2$、$-O-CH_2-CH=CH_2$、$-O-CF_2-CF=CH_2$、$-O-CH_2-CH=CF_2$、$-O-CF=CF_2$、$-O-CF_2-CF=CF_2$などが挙げられる。

[0182] 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および化合物（１）と反応し、化合物（１）および含フッ素化合物（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、化合物（１）および含フッ素化合物（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多くなると考えられる。

[0183] 本開示の製造方法において、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子

を発生させることができることから、さらに、一般式（Ａ）で表される含フッ素化合物（Ａ）の存在下に、含フッ素単量体を重合してもよい。

一般式（Ａ）：$CX^iX^k=CX^jR^a-(CZ^1Z^2)_k-Y^3$

（式中、$X^i$、$X^j$および$X^k$は、それぞれ独立して、Ｆ、ＣＩ、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Ｆ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。）

[0184] 一般式（Ａ）における$Y^3$は親水基である。親水基としては、例えば、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を一層抑制しながら、より高い重合速度で一層多数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができることから、$-NH_2$、$-P(O)(OM)_2$、$-OP(O)(OM)_2$、$-SO_3M$、$-OSO_3M$、$-COOM$、$-B(OM)_2$、$-OB(OM)_2$（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、同一でも異なっていてもよい。いずれか２つがお互いに結合して、環を形成してもよい。）が好ましい。上記親水基としては、なかでも、$-SO_3M$又は$-COOM$がより好ましく、$-COOM$がさらに好ましい。$R^7$の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く、Ｈが最も好ましい。金属原子としては、１価または２価の金属原子が挙げられ、アルカリ金属（１族）またはアルカリ土類金属（２族）が好ましく、Ｎａ、ＫまたはＬｉがより好ましい。

[0185] 一般式（Ａ）における$R^a$は、連結基である。本開示において「連結基」は、二価連結基を指す。連結基としては、単結合または少なくとも１個の炭素原子を含む基が好ましい。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。連結基の炭素原子の数は、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以上であってもよい。連結基の炭素原子の数の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。

[0186] 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。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。

[0187] $R^a$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。

[0188] $R^a$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。

[0189] $R^a$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。

[0190] $R^a$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、エーテル結合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。

[0191] $R^a$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。

[0192] $R^a$として好ましくは、$-(CH_2)_a-$、$-(CF_2)_a-$、$-O-(CF_2)_a-$、$-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-O(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$、$-O(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$、$-[(CF_2)_a-O]_b-[(CF_2)_c-O]_d-$、$-O[(CF_2)_a-O]_b-[(CF_2)_c-O]_d-$、$-O-[CF_2CF(CF_3)O]_a-(CF_2)_b-$、$-(C=O)-$、$-(C=O)-O-$、$-(C=O)-(CH_2)_a-$、$-(C=O)-(CF_2)_a-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_a-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_a-$、$-(C=O)-[(CH_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-[(CF_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_a-O]_b-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_a-O]_b-(CH_2)_c-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_a-O]_b-(CF_2)_c-$、$-(C=O)-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$、$-(C=O)-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$、$-(C=O)-O-C_6H_4-$、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。

[0193] 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。

[0194] $R^a$として好適な具体例としては、$-CF_2-O-$、$-CF_2-O-CF_2-$、$-CF_2-O-CH_2-$、$-CF_2-O-CH_2CF_2-$、$-CF_2-O-CF_2CF_2-$、$-CF_2-O-CF_2CH_2-$、$-CF_2-O-CF_2CF_2CH_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2-O-$、$-CF_2-O-CF(CF_3)CH_2$

−、−（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］$_n$−、−（C＝O）−［（$CF_2$）$_2$−O］$_n$−、−（C＝O）−O［（$CH_2$）$_2$−O］$_n$−、−（C＝O）−O［（$CF_2$）$_2$−O］$_n$−、−（C＝O）−O［（$CH_2$）$_2$−O］$_n$−（$CH_2$）−、−（C＝O）−O［（$CF_2$）$_2$−O］$_n$−（$CF_2$）−、−（C＝O）−（$CH_2$）$_2$−O−（$CH_2$）−、−（C＝O）−（$CF_2$）$_2$−O−（$CF_2$）−、−（C＝O）−O−（$CH_2$）$_2$−O−（$CH_2$）−、−（C＝O）−O−（$CF_2$）$_2$−O−（$CF_2$）−、−（C＝O）−O−$C_6H_4$−等が挙げられる。中でも、$R^a$としては、−$CF_2$−O−、−$CF_2$−O−$CF_2$−、−$CF_2$−O−$CF_2CF_2$−、−$CF_2$−O−CF（$CF_3$）−、−$CF_2$−O−CF（$CF_3$）$CF_2$−、−$CF_2$−O−CF（$CF_3$）$CF_2$−O−、−（C＝O）−、−（C＝O）−O−、−（C＝O）−（$CH_2$）−、−（C＝O）−O−（$CH_2$）−、−（C＝O）−O［（$CH_2$）$_2$−O］$_n$−、−（C＝O）−O［（$CH_2$）$_2$−O］$_n$−（$CH_2$）−、−（C＝O）−（$CH_2$）$_2$−O−（$CH_2$）−、又は、−（C＝O）−O−$C_6H_4$−が好ましい。

上記式中、ｎは１〜１０の整数である。

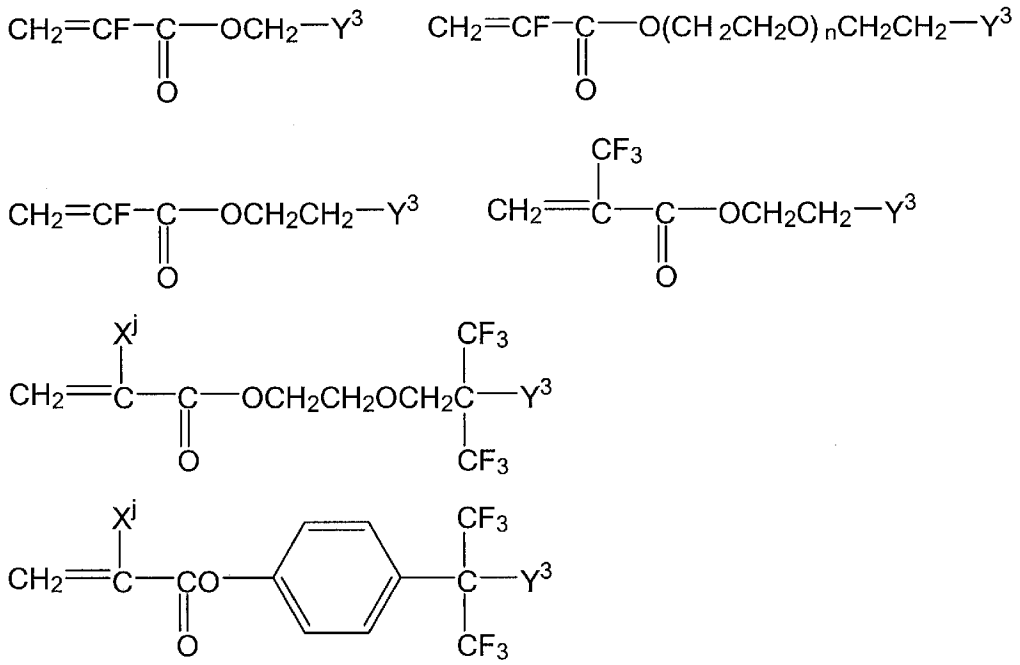
[0195] 一般式（A）における−$R^a$−（$CZ^1Z^2$）$_k$−としては、−$CF_2$−O−$CF_2$−、−$CF_2$−O−CF（$CF_3$）−、−$CF_2$−O−C（$CF_3$）$_2$−、−$CF_2$−O−$CF_2$−$CF_2$−、−$CF_2$−O−$CF_2$−CF（$CF_3$）−、−$CF_2$−O−$CF_2$−C（$CF_3$）$_2$−、−$CF_2$−O−$CF_2CF_2$−$CF_2$−、−$CF_2$−O−$CF_2CF_2$−CF（$CF_3$）−、−$CF_2$−O−$CF_2CF_2$−C（$CF_3$）$_2$−、−$CF_2$−O−CF（$CF_3$）−$CF_2$−、−$CF_2$−O−CF（$CF_3$）−CF（$CF_3$）−、−$CF_2$−O−CF（$CF_3$）−C（$CF_3$）$_2$−、−$CF_2$−O−CF（$CF_3$）$CF_2$−$CF_2$−、−$CF_2$−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（$CF_3$）C

$F_2-O-C(CF_3)_2-$、$-(C=O)-$、$-(C=O)-O-$、$-(C=O)-(CH_2)-$、$-(C=O)-(CF_2)-$、$-(C=O)-O-(CH_2)-$、$-(C=O)-O-(CF_2)-$、$-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-$、$-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$、$-(C=O)-[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-$、$-(C=O)-[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CF_2)-$、$-(C=O)-O[(CH_2)_2-O]_n-(CH_2)-(CH_2)-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-$、$-(C=O)-O[(CF_2)_2-O]_n-(CF_2)-(CF_2)-$、$-(C=O)-(CH_2)_2-O-(CH_2)-(CH_2)-$、$-(C=O)-(CF_2)_2-O-(CF_2)-(CF_2)-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-(CH_2)-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-(CF_2)-$、$-(C=O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)-C(CF_3)_2-$、$-(C=O)-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)-C(CF_3)_2-$、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。

[0196] 一般式（Ａ）で表される化合物の具体例としては、

[化15]



（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。

[0197] $R^a$としては、下記一般式（ｒ１）：

$-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^6{}_2)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-$ （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）：

$-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^7{}_2)_e-(O)_g-$ （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。

[0198] 一般式（Ａ）の$-R^a-(CZ^1Z^2)_k-$としてはまた、下記式（ｔ１）：

$-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^6{}_2)_e-\{O-CF(CF_3)\}_f-(O)_g-CZ^1Z^2-$ （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。

[0199] 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）：

$$-(C=O)_h-(O)_i-CF_2-O-(CX^7{}_2)_e-(O)_g-CZ^1Z^2- \quad (t2)$$

（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、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。

[0200] 一般式（Ａ）で表される化合物は、親水基（$Y^3$）を除いた部分において、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であってもよい。

[0201] 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（$Y^3$）を除いた部分において、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。

[0202] 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。

$CF_2=CF-O-Rf^0-Y^3$ （Ａａ）

（式中、$Y^3$は親水基であり、$Rf^0$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もよく、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。）

[0203] 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。

$CH_2=CH-O-Rf^0-Y^3$ （Ａｂ）

（式中、$Y^3$は親水基であり、$Rf^0$は式（Ａａ）で定義される過フッ素化二価連結基である。）

[0204] 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、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH((CF_2)_4CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3M)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2CH_2OSO_3M)$等が挙げられる。上記式中、Ｍは上記と同じである。

[0205] 一般式（Ａ）において、$Y^3$は$-SO_3M$であることも好ましい形態の一つである。$Y^3$が$-SO_3M$である場合、一般式（Ａ）で表される化合物としては、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3M)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_3M)$、$CH_2=CH((CF_2)_4SO_3M)$、$CH_2=CH((CF_2)_3SO_3$

M）等が挙げられる。上記式中、Mは上記と同じである。

[0206] 一般式（A）において、$Y^3$は－COOMであることも好ましい形態の一つである。$Y^3$が－COOMである場合、一般式（A）で表される化合物としては、$CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_5COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_nCOOM)$（nは1より大きい）、$CH_2=CH(CF_2CF_2COOM)$、$CH_2=CH((CF_2)_4COOM)$、$CH_2=CH((CF_2)_3COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(O(CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH((CF_2)_4SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH(CF_2CF_2SO_2NR'CH_2COOM)$、$CH_2=CH((CF_2)_3SO_2NR'CH_2COOM)$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。

[0207] 一般式（A）において、$Y^3$は$-OP(O)(OM)_2$であることも好ましい形態の一つである。$Y^3$が$-OP(O)(OM)_2$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。

[0208] 一般式（Ａ）において、$Y^3$は－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－Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$である場合、一般式（Ａ）で表される化合物としては、$CF_2$＝ＣＦ（ＯＣ$F_2$Ｃ$F_2$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、$CF_2$＝ＣＦ（Ｏ（Ｃ$F_2$）$_4$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、$CF_2$＝ＣＦ（ＯＣ$F_2$ＣＦ（Ｃ$F_3$）Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、$CF_2$＝ＣＦ（ＯＣ$F_2$ＣＦ（Ｃ$F_3$）ＯＣ$F_2$Ｃ$F_2$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、Ｃ$H_2$＝ＣＨ（Ｃ$F_2$Ｃ$F_2$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、Ｃ$H_2$＝ＣＨ（（Ｃ$F_2$）$_4$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）、Ｃ$H_2$＝ＣＨ（（Ｃ$F_2$）$_3$Ｐ（Ｏ）（ＯＭ）$_2$）等が挙げられ、式中、Ｍは上記と同じである。

[0209] 一般式（Ａ）で表される化合物としては、一般式（５）：

$$CX_2=CY(-CZ_2-O-Rf-Y^3) \qquad (5)$$

（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。）で表される化合物、一般式（６）：

$$CX_2=CY(-O-Rf-Y^3) \qquad (6)$$

（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、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。）で表される化合物、及び、一般式（７）：

$$CX_2=CY(-Rf-Y^3) \qquad (7)$$

（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、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い。

[0210] 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。

[0211] 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。

[0212] 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。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。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。Ｙとしては、－Ｈ、－Ｆ又は－$CF_3$が好ましく、－Ｆがより好ましい。

[0213] 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。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。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。Ｚとしては、－Ｈ、－Ｆ又は－$CF_3$が好ましく、－Ｆがより好ましい。

[0214] 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。

[0215] 一般式（５）において、上記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。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。

[0216] 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、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。

[0217] 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16]

$$-\left(\underset{\underset{Z^1}{|}}{C}FCF_2O\right)_{p1}\left(CF_2O\right)_{q1}\left(CZ^2{}_2CF_2CF_2O\right)_{r1}\underset{\underset{Z^4}{|}}{C}Z^3\left(CF_2\right)_{s1}\left(CH_2\right)_{t1}-$$

（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。

[0218] 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、$-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)-$、$-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)-$（式中、ｎは１～１０の整数）、$-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)CH_2-$、$-(CF(CF_3)CF_2-O)_n-CF(CF_3)CH_2-$（式中、ｎは１～１０の整数）、$-CH_2CF_2CF_2O-CH_2CF_2CH_2-$、$-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2CH_2-$、$-CF_2CF_2O-CF_2-$、$-CF_2CF_2O-CF_2CH_2-$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。

[0219] 一般式（５）において、$Y^3$は、$-COOM$、$-SO_3M$又は$-OSO_3M$（

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、同一でも異なっていてもよい。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。

[0220] $R^7$の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。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$-NR^7{}_4$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。$Y^3$としては、－ＣＯＯＭ又は$-SO_3M$が好ましく、－ＣＯＯＭがより好ましい。

[0221] 一般式（５）で表される化合物は、一般式（５ａ）で表される化合物（５ａ）であることが好ましい。

$$CH_2{=}CF(-CF_2-O-Rf-Y^3) \qquad (5a)$$

（式中、Ｒｆ及び$Y^3$は前記と同じ。）

[0222] 一般式（５ａ）で表される化合物として具体的には、下記式

[0223] [化17]

$$CH_2{=}CFCF_2O\left(\underset{\underset{Z^1}{|}}{C}FCF_2O\right)_{p1}\left(CF_2O\right)_{q1}\left(CZ^2{}_2CF_2CF_2O\right)_{r1}\underset{\underset{Z^4}{|}}{C}Z^3\left(CF_2\right)_{s1}\left(CH_2\right)_{t1}Y^3,$$

[0224] （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０～１０の整数；ｓ１は０または１；ｔ１は０～５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）で表される化合物が挙げられる。より具体的には、

[0225] [化18]

$CH_2{=}CFCF_2OC(CF_3)F{-}Y^3$, $CH_2{=}CFCF_2OC(CF_3)FCF_2OC(CF_3)F{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2O{-}(C(CF_3)FCF_2O)_2{-}C(CF_3)F{-}Y^3$, $CH_2{=}CFCF_2OC(CF_3)FCH_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2OC(CF_3)FCF_2OC(CF_3)FCH_2{-}Y^3$, $CH_2{=}CFCF_2O{-}(C(CF_3)FCF_2O)_2{-}C(CF_3)FCH_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2OCH_2CF_2{-}Y^3$, $CH_2{=}CFCF_2O(CH_2CF_2CF_2O)CH_2CF_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2OCH_2CF_2CH_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2O(CH_2CF_2CF_2O)CH_2CF_2CH_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2OCF_2CF_2{-}Y^3$, $CH_2{=}CFCF_2O(CF_2CF_2CF_2O)CF_2CF_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2OCF_2CF_2CH_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2O(CF_2CF_2CF_2O)CF_2CF_2CH_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2OCF_2{-}Y^3$, $CH_2{=}CFCF_2O(CF_2CF_2O)CF_2{-}Y^3$,

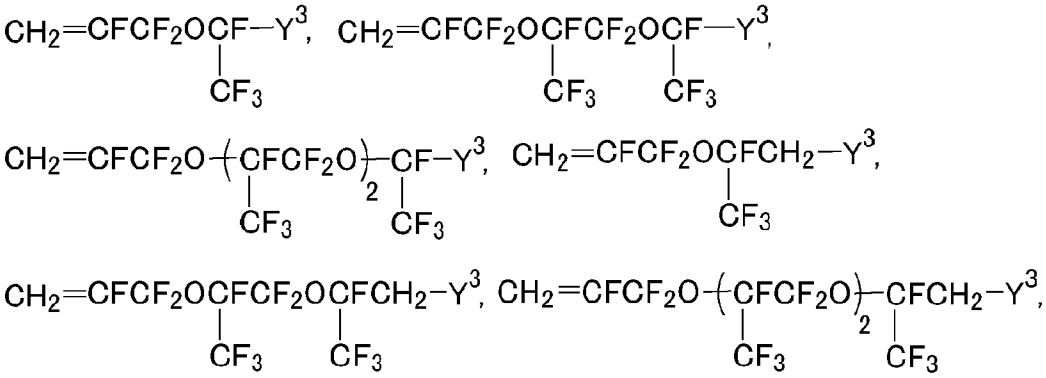
$CH_2{=}CFCF_2OCF_2CH_2{-}Y^3$,

$CH_2{=}CFCF_2O(CF_2CF_2O)CF_2CH_2{-}Y^3$,

[0226] などが好ましく挙げられ、なかでも

[0227]

[化19]



[0228] であることが好ましい。

[0229] 一般式（５ａ）で表される化合物としては、式（５ａ）中のＹ$^{3}$が－ＣＯＯＭであることが好ましく、特に、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭ、及び、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）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種が好ましく、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭがより好ましい。

[0230] 一般式（５）で表される化合物は、一般式（５ｂ）で表される化合物（５ｂ）であることが好ましい。

ＣＸ$^{2}{}_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$－Ｏ－（ＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＦ$_{2}$Ｏ）$_{n5}$－ＣＦ（ＣＦ$_{3}$）－Ｙ$^{3}$　　（５ｂ）

（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。）

[0231] 一般式（５ｂ）において、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。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－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。

[0232] 一般式（５ｂ）で表される化合物としては、例えば、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭ、ＣＨ$_{2}$＝ＣＦＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＦ$_{2}$ＯＣＦ（ＣＦ$_{3}$）ＣＯＯＭ（式中、Ｍは上記定義と同じ。）が挙げられる。

[0233] また、一般式（５）で表される化合物としては、一般式（５ｃ）で表される化合物（５ｃ）等も挙げられる。

$$CF_2=CFCF_2-O-Rf-Y^3 \qquad (5c)$$

（式中、Ｒｆ及びＹ$^3$は上記と同じ）

[0234] より具体的には、

[化20]

$$CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2-Y^3,$$

$$CF_2=CFCF_2OCF_2\underset{\underset{CF_3}{|}}{C}F-Y^3,$$

$$CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2CH_2-Y^3,$$

$$CF_2=CFCF_2OCF_2\underset{\underset{CF_3}{|}}{C}FCH_2-Y^3,$$

等が挙げられる。

[0235] 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。

[0236] 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。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。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。Ｙとしては、－Ｈ、－Ｆ又は－ＣＦ$_3$が好ましく、－Ｆがより好ましい。

[0237] 一般式（６）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。例えば、Ｘが－Ｈであり、Ｙ及びＺが－Ｆであってよい。

[0238] 一般式（６）において、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。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、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。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。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。

[0239] 上記一般式（６）において、$Y^3$は、－ＣＯＯＭ、$-SO_3M$又は$-OSO_3M$（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、同一でも異なっていてもよい。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。

[0240] $R^7$の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。

[0241] 一般式（６）で表される化合物は、一般式（６ａ）～（６ｆ）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

$CF_2=CF-O-(CF_2)_{n1}-Y^3$ （６ａ）

（式中、ｎ１は、１～１０の整数を表し、$Y^3$は、前記定義と同じ）

$CF_2=CF-O-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-Y^3$ （６ｂ）

（式中、ｎ２は、１～５の整数を表し、$Y^3$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CFX^1)_{n3}-Y^3$ （６ｃ）

（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。）

$CF_2=CF-O-(CF_2CFX^1O)_{n4}-(CF_2)_{n6}-Y^3$ （６ｄ）

（式中、ｎ４は、１～１０の整数を表し、ｎ６は、１～３の整数を表し、$Y^3$及び$X^1$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O-(CF_2CF_2CFX^1O)_{n5}-CF_2CF_2CF_2-Y^3$ （６ｅ）

（式中、ｎ５は、０～１０の整数を表し、$Y^3$及び$X^1$は、前記定義と同じ。）

$CF_2=CF-O(-CF_2)_{n6}-O-CF_2-Y^3$ （６ｆ）

（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。）

[0242] 一般式（６ａ）において、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。$Y^3$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、$-COOM$または$-SO_3M$であることが好ましく、Ｍは、合成が容易であることから、Ｎａ、Ｈ又は$NH_4$であることが好ましく、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。

[0243] 一般式（６ａ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2=CF-O-CF_2COOM$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2COOM)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2SO_3M)$、$CF_2=CF(OCF_2CF_2CF_2SO_3M)$（式中、Ｍは上記定義と同じ。）が挙げられる。

[0244] 一般式（６ｂ）において、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が得られる点で、－ＣＯＯＭまたは－$SO_3$Ｍ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。

[0245] 一般式（６ｃ）において、ｎ３は、水溶性の点で５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が得られる点で、－ＣＯＯＭまたは－$SO_3$Ｍであることが好ましく、Ｍは、分散安定性がよくなる点で、Ｈ、Ｎａ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0246] 一般式（６ｄ）において、$X^1$は、水性分散液の安定性の点で、－$CF_3$であることが好ましく、ｎ４は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、$Y^3$は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で－ＣＯＯＭまたは－$SO_3$Ｍであることが好ましく、Ｍは、Ｈ、Ｎａ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0247] 一般式（６ｄ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2$＝ＣＦＯ$CF_2$ＣＦ（$CF_3$）Ｏ$CF_2CF_2$ＣＯＯＭ、$CF_2$＝ＣＦＯ$CF_2$ＣＦ（$CF_3$）Ｏ$CF_2$ＣＯＯＭ、$CF_2$＝ＣＦＯ$CF_2$ＣＦ（$CF_3$）Ｏ$CF_2CF_2CF_2$ＣＯＯＭ、$CF_2$＝ＣＦＯ$CF_2$ＣＦ（$CF_3$）Ｏ$CF_2SO_3$Ｍ、$CF_2$＝ＣＦＯ$CF_2$ＣＦ（$CF_3$）Ｏ$CF_2CF_2SO_3$Ｍ、$CF_2$＝ＣＦＯ$CF_2$ＣＦ（$CF_3$）Ｏ$CF_2CF_2CF_2SO_3$Ｍ（式中、Ｍは、Ｈ、$NH_4$又はアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0248] 一般式（６ｅ）において、ｎ５は、水溶性の点で５以下の整数であることが好ましく、$Y^3$は、適度な水溶性と水性分散液の安定性が得られる点で－ＣＯＯＭであることが好ましく、Ｍは、Ｈ、Ｎａ又は$NH_4$であることが好ましい。

[0249] 一般式（６ｅ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2$＝ＣＦＯ$CF_2CF_2CF_2$ＣＯＯＭ（式中、Ｍは、Ｈ、$NH_4$又はアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0250] 一般式（６ｆ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_2COOM$（式中、Ｍは、Ｈ、$NH_4$又はアルカリ金属を表す。）が挙げられる。

[0251] 一般式（７）において、Ｒｆ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。

[0252] 一般式（７）で表される化合物は、一般式（７ａ）：

$$CF_2=CF-(CF_2)_{n1}-Y^3 \qquad (7a)$$

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

$$CF_2=CF-(CF_2C(CF_3)F)_{n2}-Y^3 \qquad (7b)$$

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

[0253] 一般式（７）における$Y^3$は、$-SO_3M$又は$-COOM$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。$R^7$は、Ｈ又は有機基を表す。

[0254] 一般式（７ａ）において、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。$Y^3$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、$-COOM$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。

[0255] 一般式（７ａ）で表される化合物としては、例えば、$CF_2=CFCF_2COOM$（式中、Ｍは上記定義と同じ。）が挙げられる。

[0256] 一般式（７ｂ）において、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が得られる点で、$-COOM$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。

[0257] 含フッ素化合物（Ａ）としては、一般式（５）で表される化合物、一般式（６）で表される化合物及び一般式（７）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、一般式（５）で表される化合物及び一般式（６）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましく、一般式（５）で表される化合物が更に好ましい。

[0258] また、一般式（５）で表される化合物としては、一般式（５ａ）で表される化合物、一般式（５ｂ）で表される化合物及び一般式（５ｃ）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。中でも一般式（５ａ）で表される化合物及び一般式（５ｂ）で表される化合物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（５ａ）で表される化合物が更に好ましい。

[0259] 含フッ素単量体の重合において、含フッ素化合物（Ａ）の量としては、水性媒体に対して、好ましくは３～５０００質量ｐｐｍであり、より好ましくは５質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは１０質量ｐｐｍ以上であり、特に好ましくは２０質量ｐｐｍ以上であり、最も好ましくは３０質量ｐｐｍ以上であり、また、より好ましくは１０００質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは５００質量ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは２００質量ｐｐｍ以下であり、最も好ましくは１００質量ｐｐｍ以下である。

[0260] 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、水性媒体に対して、３～３００質量ｐｐｍが好ましく、３～１５０質量ｐｐｍがより好ましく、５～１００質量ｐｐｍがさらに好ましく、８～８０質量ｐｐｍ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、水性媒体に対して、３～５００質量ｐｐｍが好ましく、３～２００質量ｐｐｍがより好ましく、５

～１２０質量ｐｐｍがさらに好ましく、２０～１１０質量ｐｐｍ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、水性媒体に対して、３～３００質量ｐｐｍが好ましく、３～１００質量ｐｐｍがより好ましく、５～８０質量ｐｐｍがさらに好ましく、１０～７０質量ｐｐｍ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、水性媒体に対して、３～５００質量ｐｐｍが好ましく、５～３００質量ｐｐｍがより好ましく、１０～２００質量ｐｐｍがさらに好ましく、１５～１５０質量ｐｐｍ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、水性媒体に対して、５～５００質量ｐｐｍが好ましく、８～３００質量ｐｐｍがより好ましく、１５～２００質量ｐｐｍがさらに好ましく、２０～１５０質量ｐｐｍが最も好ましい。

含フッ素化合物（Ａ）の量が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。

[0261] 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。

[0262] 本開示の製造方法において、含フッ素単量体を重合するための重合温度としては、１０～１２０℃が好ましく、２０～１００℃がさらに好ましい。また、重合温度としては、水性分散液の安定性、付着率の低減の観点から、１５～６０℃が好ましく、１８～５５℃がより好ましく、２０～５０℃がさらに好ましい。また、重合温度としては、重合速度が高く、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、６０～１２０℃が好ましく、６０～１００℃がより好ましく、７０～９０℃が

さらに好ましい。

[0263] 本開示の製造方法において、含フッ素単量体を重合するための重合圧力としては、０．５～１０ＭＰａＧが好ましく、１～７ＭＰａＧがより好ましい。

[0264] 含フッ素単量体の重合において、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、アンモニアなどを用いてもよい。

[0265] 本開示の製造方法において、含フッ素単量体重合種粒子の存在化または非存在下に、含フッ素単量体を重合してもよい。

[0266] 上記「含フッ素単量体重合種粒子」は、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、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。含フッ素単量体重合種粒子は、含フッ素単量体の重合時にいわゆる種粒子として作用し、該種粒子存在下の含フッ素単量体の重合、いわゆるシード重合を構成するものである。本開示の製造方法においては、含フッ素単量体を重合する際に、このようなシード重合を行わないものであってよい。

[0267] 本開示の製造方法は、化合物（１）および水性媒体の存在下に、含フッ素単量体を重合することから、重合槽へのポリマー（含フッ素エラストマー）の付着を抑制することができる。重合槽へのポリマー付着率としては、好ましくは８質量％以下であり、より好ましくは４質量％以下であり、さらに好ましくは２質量％以下であり、最も好ましくは１質量％以下である。

[0268] ポリマー付着率は、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、重合槽内壁や撹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、水性分散液中に分散せずに、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。

ポリマー付着率（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＋ポリマー付着物の質量

[0269] 本開示の製造方法の一実施形態においては、フッ素非含有界面活性剤（炭化水素系界面活性剤）（ただし、化合物（１）を除く）の存在下に、含フッ素単量体を重合する。また、本開示の製造方法の一実施形態においては、実質的にフッ素非含有界面活性剤（炭化水素系界面活性剤）（ただし、化合物（１）を除く）の非存在下に、含フッ素単量体を重合する。本開示の製造方法によれば、フッ素非含有界面活性剤の非存在下に、含フッ素単量体を重合する場合であっても、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を抑制しながら、高い重合速度で十分な数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる。

[0270] 本開示の製造方法の一実施形態においては、実質的に含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）の非存在下に、含フッ素単量体を重合する。本開示の製造方法によれば、含フッ素界面活性剤の非存在下に、含フッ素単量体を重合する場合であっても、重合槽への含フッ素エラストマーの付着を抑制しながら、高い重合速度で十分な数の含フッ素エラストマー粒子を発生させることができる。

[0271] 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。

[0272] 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（Ｉ）で表されるＦ（ＣＦ$_2$）$_{n1}$ＣＯＯＭの場合には、「Ｆ（ＣＦ

$_{2}$）$_{n1}$ＣＯＯ」の部分である。

[0273] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、ＬｏｇＰＯＷが３．５以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記ＬｏｇＰＯＷは、１－オクタノールと水との分配係数であり、ＬｏｇＰ［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。

[0274] 上記ＬｏｇＰＯＷは、カラム；ＴＯＳＯＨ　ＯＤＳ－１２０Ｔカラム（φ４．６ｍｍ×２５０ｍｍ、東ソー社製）、溶離液；アセトニトリル／０．６質量％ＨＣＩ$Ｏ_4$水＝１／１（ｖｏｌ／ｖｏｌ％）、流速；１．０ｍｌ／分、サンプル量；３００μＬ、カラム温度；４０℃、検出光；ＵＶ２１０ｎｍ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。

[0275] 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２０１３／１８９８２６号に記載されたもの等が挙げられる。

[0276] 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（$N^0$）：

$X^{n0}-Rf^{n0}-Y^0$ （$N^0$）

（式中、$X^{n0}$は、Ｈ、ＣＩ又は及びＦである。$Rf^{n0}$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ＣＩにより置換されていてもよい。$Y^0$はアニオン性基である。）で表される化合物が挙げられる。

[0277] $Y^0$のアニオン性基は、－ＣＯＯＭ、$-SO_2M$、又は、$-SO_3M$であってよく、－ＣＯＯＭ、又は、$-SO_3M$であってよい。

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り、$R^7$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。

$R^7$としては、Ｈ又は$C_{1-10}$の有機基であってよく、Ｈ又は$C_{1-4}$の有機基であってよく、Ｈ又は$C_{1-4}$のアルキル基であってよい。

Ｍは、Ｈ、金属原子又は$NR^7_4$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$NR^7_4$であってよく、Ｈ、Ｎａ、Ｋ、Ｌｉ又は$NH_4$であってよい。

上記$Rf^{n0}$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。

[0278] 上記一般式（$N^0$）で表される化合物としては、下記一般式（$N^1$）：

$X^{n0}-(CF_2)_{m1}-Y^0$ （$N^1$）

（式中、$X^{n0}$は、Ｈ、ＣＩ及びＦであり、ｍ１は３～１５の整数であり、$Y^0$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（$N^2$）：

$Rf^{n1}-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{m2}CFX^{n1}-Y^0$ （$N^2$）

（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（$N^3$）：

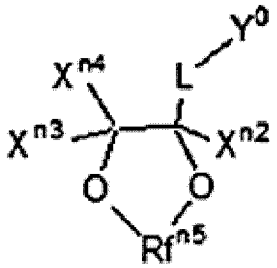
$$Rf^{n2}(CH_2)_{m3}-(Rf^{n3})_q-Y^0 \qquad (N^3)$$

（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（$N^4$）：

$$Rf^{n4}-O-(CY^{n1}Y^{n2})_pCF_2-Y^0 \qquad (N^4)$$

（式中、$Rf^{n4}$は、炭素数１～１２のエーテル結合及び／又は塩素原子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21]




（$N^5$）

（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。

[0279] 一般式（$N^0$）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。

[0280] 上記パーフルオロカルボン酸（Ｉ）は、下記一般式（Ｉ）

$$F(CF_2)_{n1}COOM \qquad (I)$$

（式中、ｎ１は、３～１４の整数であり、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り、$R^7$は、Ｈ又は有機基である。）で表されるものである。

[0281] 上記ω－Ｈパーフルオロカルボン酸（ＩＩ）は、下記一般式（ＩＩ）

$$H(CF_2)_{n2}COOM \qquad (II)$$

（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。

[0282] 上記パーフルオロエーテルカルボン酸（ＩＩＩ）は、下記一般式（ＩＩＩ）

$$Rf^1-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{n3}CF(CF_3)COOM \qquad (III)$$

（式中、$Rf^1$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。

[0283] 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）

$$Rf^{2}(CH_{2})_{n4}Rf^{3}COOM \qquad (IV)$$

（式中、$Rf^{2}$は、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であり、$Rf^{3}$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。

[0284] 上記アルコキシフルオロカルボン酸（Ｖ）は、下記一般式（Ｖ）

$$Rf^{4}-O-CY^{1}Y^{2}CF_{2}-COOM \qquad (V)$$

（式中、$Rf^{4}$は、炭素数１～１２のエーテル結合及び／又は塩素原子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。

[0285] 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）

$$F(CF_{2})_{n5}SO_{3}M \qquad (VI)$$

（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。

[0286] 上記ω－Ｈパーフルオロスルホン酸（ＶＩＩ）は、下記一般式（ＶＩＩ）

$$H(CF_{2})_{n6}SO_{3}M \qquad (VII)$$

（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。

[0287] 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）

$$Rf^{5}(CH_{2})_{n7}SO_{3}M \qquad (VIII)$$

（式中、$Rf^{5}$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。

[0288] 上記アルキルアルキレンカルボン酸（ＩＸ）は、下記一般式（ＩＸ）

$$Rf^{6}(CH_2)_{n8}COOM \qquad (IX)$$

（式中、$Rf^{6}$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。

[0289] 上記フルオロカルボン酸（Ｘ）は、下記一般式（Ｘ）

$$Rf^{7}-O-Rf^{8}-O-CF_2-COOM \qquad (X)$$

（式中、$Rf^{7}$は、炭素数１～６のエーテル結合及び／又は塩素原子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、$Rf^{8}$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。

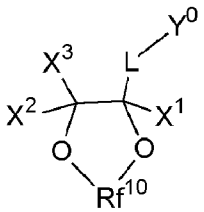
[0290] 上記アルコキシフルオロスルホン酸（ＸＩ）は、下記一般式（ＸＩ）

$$Rf^{9}-O-CY^{1}Y^{2}CF_2-SO_3M \qquad (XI)$$

（式中、$Rf^{9}$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。

[0291] 上記化合物（ＸＩＩ）は、下記一般式（ＸＩＩ）：

[化22]




（ＸＩＩ）

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、$Rf^{10}$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、$Y^0$はアニオン性基である。）で表されるものである。

[0292] $Y^0$は、－ＣＯＯＭ、－$SO_2$Ｍ、又は、－$SO_3$Ｍであってよく、－$SO_3$Ｍ、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。

[0293] 上記化合物（ＸＩＩＩ）は、下記一般式（ＸＩＩＩ）

$Rf^{11}$－Ｏ－（$CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COOM$ （ＸＩＩＩ）

（式中、$Rf^{11}$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（ＸＩＩＩ）としては、$CF_2ClO(CF_2CF(CF_3)O)_{n9}(CF_2O)_{n10}CF_2COONH_4$（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。

[0294] 本開示の製造方法の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）の存在下に、含フッ素単量体を重合する。本開示の製造方法の一実施形態においては、一般式：Ｘ－$(CF_2)_{m2}$－Ｙで表される含フッ素化合物の非存在下に、含フッ素単量体を重合することができる。本開示の製造方法の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）の存在下に、かつ、一般式：Ｘ－$(CF_2)_{m2}$－Ｙで表される含フッ素化合物の非存在下に、含フッ素単量体を重合することができる。

[0295] 重合時に存在させることができる含フッ素界面活性剤（ただし、含フッ素化合物（Ａ）を除く）としては、含フッ素界面活性剤のうち、一般式：Ｘ－$(CF_2)_{m2}$－Ｙ（式中、ＸはＨ又はＦを表し、ｍ２は６以上の整数を表し、Ｙは－$SO_3$Ｍ、－$SO_4$Ｍ、－$SO_3$Ｒ、－$SO_4$Ｒ、－ＣＯＯＭ、－$PO_3$Ｍ

$_2$、－ＰＯ$_4$Ｍ$_2$（ＭはＨ、ＮＨ$_4$またはアルカリ金属を表し、Ｒは炭素数１～１２のアルキル基を表す。）を表す。）で表される含フッ素化合物以外の含フッ素界面活性剤が挙げられる。すなわち、本開示の製造方法の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤（ただし、含フッ素化合物（Ａ）および一般式：Ｘ－（ＣＦ$_2$）$_{m2}$－Ｙで表される含フッ素化合物を除く）の存在下に、含フッ素単量体を重合することが好ましい。

[0296] 重合時に存在させることができる含フッ素界面活性剤としては、重合時に存在させない含フッ素界面活性剤として上記に例示した含フッ素界面活性剤のうち、一般式：Ｘ－（ＣＦ$_2$）$_{m2}$－Ｙ（式中、ＸはＨ又はＦを表し、ｍ２は６以上の整数を表し、Ｙは－ＳＯ$_3$Ｍ、－ＳＯ$_4$Ｍ、－ＳＯ$_3$Ｒ、－ＳＯ$_4$Ｒ、－ＣＯＯＭ、－ＰＯ$_3$Ｍ$_2$、－ＰＯ$_4$Ｍ$_2$（ＭはＨ、ＮＨ$_4$またはアルカリ金属を表し、Ｒは炭素数１～１２のアルキル基を表す。）を表す。）で表される含フッ素化合物以外の含フッ素界面活性剤が挙げられる。また、重合時に存在させることができる含フッ素界面活性剤としては、国際公開第２０１９／００９２４８号、国際公開第２００７／１２０３４６号、国際公開第２００７／０１１６３３号、国際公開第２００７／０１１６３１号、国際公開第２００７／０６２０５９号に記載されたものなどが挙げられる。

[0297] 本開示の製造方法によれば、含フッ素エラストマーの水性分散液が得られる。得られる含フッ素エラストマー水性分散液の固形分濃度（含フッ素エラストマーの含有量）は、重合が終了した時点で、好ましくは１０～５０質量％であり、より好ましくは１５～４０質量％であり、さらに好ましくは２０～３０質量％である。

[0298] 本開示の製造方法により得られる水性分散液および本開示の水性分散液に含まれる含フッ素エラストマーは、化合物（１）に基づく単量体単位を含有してもよい。

[0299] 本開示は、化合物（１）に基づく単量体単位および主鎖に－ＣＨ$_2$－を含有する含フッ素エラストマーにも関する。本開示の含フッ素エラストマーは、好適には、本開示の製造方法により製造することができる。

[0300] 含フッ素エラストマー中の化合物（１）に基づく単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは０．０００９～１．５質量％であり、より好ましくは０．００１５質量％以上であり、さらに好ましくは０．００３０質量％以上であり、特に好ましくは０．００６０質量％以上であり、最も好ましくは０．００９０質量％以上であり、より好ましくは０．３０質量％以下であり、さらに好ましくは０．１５質量％以下であり、特に好ましくは０．０９質量％以下であり、最も好ましくは０．０６質量％以下である。化合物（１）に基づく単量体単位の含有量が多すぎると、含フッ素エラストマーに求められる特性を損なうおそれがある。

[0301] 含フッ素エラストマー中の化合物（１）に基づく単量体単位の含有量は、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0302] また、本開示は、主鎖に－$CH_2$－を含有する含フッ素エラストマーおよび水性媒体を含有する水性分散液にも関する。本開示の水性分散液は、好適には、本開示の製造方法により製造することができる。

[0303] 本開示の水性分散液中の含フッ素エラストマーは、本開示の製造方法により得られる水性分散液に含まれる含フッ素エラストマーと同様の構成を有し得る。たとえば、含フッ素エラストマーは、化合物（１）に基づく単量体単位を含有することができる。含フッ素エラストマーは、含フッ素単量体に基づく単量体単位を含有することができる。

[0304] 水性分散液中の含フッ素エラストマーの含有量（固形分濃度）は、好ましくは１０～５０質量％であり、より好ましくは１５～４０質量％であり、さらに好ましくは２０～３０質量％である。

[0305] 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１５０℃、１８０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。

[0306] 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を含む

ものであってもよい。含フッ素エラストマー粒子の平均粒子径としては、好ましくは１０～８００ｎｍであり、より好ましくは５０～５００ｎｍであり、さらに好ましくは７０～３００ｎｍである。含フッ素エラストマー粒子の平均粒子径は、キュムラント平均径であり、動的光散乱法により測定できる。

[0307] 含フッ素エラストマーの水性分散液に含まれる含フッ素エラストマー粒子の粒子数としては、好ましくは１．０×１０$^{12}$個／ｃｃ以上であり、より好ましくは５．０×１０$^{12}$個／ｃｃ以上であり、さらに好ましくは１．０×１０$^{13}$個／ｃｃ以上である。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ことができる。

[0308] [数1]

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

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に従い求めることができる。

[0309] 水性分散液の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤（ただし、含フッ素化合物（Ａ）を除く）を含有する。含フッ素界面活性剤を含有する水性分散液は、含フッ素界面活性剤（ただし、含フッ素化合物（Ａ）を除く）を用いて、高い生産性で安定的に製造することができる利点がある。含フッ素界面活性剤としては、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）、含フッ素化合物（Ａ）および一般式：Ｘ－（ＣＦ$_2$）$_{m2}$－Ｙで表される含フッ素化合物を除く）が好ましく、重合時に存在させることができる含フッ素界面活性剤として例示したものが挙げられる。含フッ素界面活性剤としては、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）がより好ましい。水性分散液は、一般式：Ｘ－（ＣＦ$_2$）$_{m2}$－Ｙで表される含

フッ素化合物を含有しなくてよい。

[0310] 水性分散液の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤（ただし、含フッ素化合物（Ａ）を除く）を実質的に含有しない。含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない水性分散液は、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）を用いることなく含フッ素単量体を重合させて製造する必要があるが、化合物（１）を用いる本開示の含フッ素エラストマーの製造方法により、製造が可能となった。

[0311] 本開示において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない」とは、水性分散液中の含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）の含有量が、１０質量ｐｐｍ以下であることを意味し、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは１００質量ｐｐｂ以下であり、更に好ましくは１０質量ｐｐｂ以下であり、更により好ましくは１質量ｐｐｂ以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー－質量分析法（ＬＣ／ＭＳ）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界未満である。

[0312] 含フッ素界面活性剤（ただし、含フッ素化合物（Ａ）を除く）の含有量は、公知な方法で定量できる。例えば、ＬＣ／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スペクトルから、分子量情報を抜出し、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。

[0313] 含フッ素エラストマーの水性分散液は、さらに、架橋剤、充填剤等を含むことができる。架橋剤等については後述する。

[0314] 含フッ素エラストマーの水性分散液は、必要に応じて、炭化水素系界面活性剤等の分散安定剤の添加、濃縮等をすることにより、ゴム成形加工に適したディスパージョンにすることができる。上記ディスパージョンは、ｐＨ調節、凝固、加熱等を行い処理される。

[0315] 含フッ素エラストマーの水性分散液に対して、凝析、加熱などの処理を行ってもよい。

[0316] 上記凝析は、アルカリ土類および土類金属塩を、水性分散液に添加することにより、行うことができる。アルカリ土類および土類金属塩としては、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩などが挙げられる。

[0317] 凝析された含フッ素エラストマーを水で洗浄し、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、洗浄した含フッ素エラストマーを乾燥させてもよい。乾燥温度は、好ましくは４０～２００℃であり、より好ましくは６０～１８０℃であり、さらに好ましくは８０～１５０℃である。

[0318] 本開示は、主鎖に－$CH_2$－を含有する含フッ素エラストマーを含有する組成物にも関する。本開示の組成物は、好適には、本開示の製造方法により製造することができる。

[0319] 本開示の組成物中の含フッ素エラストマーは、本開示の製造方法により得られる水性分散液に含まれる含フッ素エラストマーと同様の構成を有し得る。たとえば、含フッ素エラストマーは、化合物（１）に基づく単量体単位を含有することができる。含フッ素エラストマーは、含フッ素単量体に基づく単量体単位を含有することができる。

[0320] 含フッ素エラストマーおよび組成物の形態は、特に限定されないが、ガム（ｇｕｍ）、クラム（ｃｒｕｍｂ）、粉末、ペレットなどであってよく、ガ

ムまたはクラムであることが好ましい。ガム（ｇｕｍ）は、含フッ素エラストマーからなる粒状の小さな塊であり、クラム（ｃｒｕｍｂ）とは、含フッ素エラストマーが、室温でガムとして小粒状の形を保つことができず互いに融着した結果、不定形な塊状の形態となったものである。ガムまたはクラムは、好適には、本開示の製造方法により得られる水性分散液から従来公知の方法で凝析、乾燥等することにより得られる。

[0321] 組成物の含水率は、特に限定されないが、組成物の質量に対して、好ましくは１質量％以下であり、より好ましくは０．１質量％以下であり、さらに好ましくは０．０１質量％以下である。組成物の含水率は、たとえば、組成物を１２０℃以上に加熱することにより十分に乾燥させ、加熱の前後の組成物の重量を測定し、重量減少量を加熱前の重量で除することにより算出できる。

[0322] 本開示の組成物の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）を含有する。含フッ素界面活性剤を含有する組成物は、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）を用いて、高い生産性で安定的に製造することができる利点がある。含フッ素界面活性剤としては、含フッ素界面活性剤（ただし、含フッ素化合物（Ａ）および一般式：$X-(CF_2)_{m2}-Y$で表される含フッ素化合物を除く）が好ましく、重合時に存在させることができる含フッ素界面活性剤として例示したものが挙げられる。含フッ素界面活性剤としては、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）がより好ましい。組成物は、一般式：$X-(CF_2)_{m2}-Y$で表される含フッ素化合物を含有しなくてよい。

[0323] 本開示の組成物の一実施形態においては、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）を実質的に含有しない。含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない組成物は、含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）を用いることなく含フッ素単量体を重合させて製造する必要があるが、化合物（１）を用い

る本開示の含フッ素エラストマーの製造方法により、製造が可能となった。

[0324] 本開示において、「含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない」とは、組成物中の含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）の含有量が、１０質量ｐｐｍ以下であることを意味し、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは１００質量ｐｐｂ以下であり、更に好ましくは１０質量ｐｐｂ以下であり、更により好ましくは１質量ｐｐｂ以下であり、特に好ましくは、液体クロマトグラフィー－質量分析法（ＬＣ／ＭＳ）による測定による、含フッ素界面活性剤が検出限界未満である。

[0325] 含フッ素界面活性剤（ただし、化合物（１）および含フッ素化合物（Ａ）を除く）の含有量は、公知な方法で定量できる。例えば、ＬＣ／ＭＳ分析にて定量することができる。まず、組成物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スペクトルから、分子量情報を抜出し、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。

[0326] 本開示の組成物は、さらに、架橋剤、充填剤等を含むことができる。架橋剤等については後述する。

[0327] 本開示の製造方法で得られる含フッ素エラストマー、本開示の含フッ素エラストマーまたは本開示の組成物に、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を製造することができる。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ことができる。

[0328] 上記含フッ素エラストマー組成物を得る方法は、本開示の製造方法で得られる含フッ素エラストマー、本開示の含フッ素エラストマーまたは本開示の組成物と架橋剤、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。

[0329] 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。

[0330] 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。

[0331] 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、０．２～６．０質量部であることが好ましく、より好ましくは０．３～５．０質量部である。

[0332] 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。

[0333] 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。

[0334] 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。

[0335] 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０．１～１５質量部が好ましく、より好ましくは０．３～５質量部である。

[0336] 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、ジプロパル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－ジビニルド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、トリメタアリルイソシアヌレー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。

[0337] 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。

[0338] 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、ポリオール架橋を充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。

[0339] 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。

[0340] 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。

[0341] 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

フイルム和光純薬社、セントラル硝子社等から入手できる。）、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’－テトラブロモビスフェノール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。

[0342] 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。

[0343] 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。

[0344] 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。

[0345] 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－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－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－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－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－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－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－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－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－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－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－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社等から入手できる。）、８－ベンジル－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－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、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミ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。

[0346] 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－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。

[0347] 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。

[0348] 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充分に進行せず、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。

[0349] 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、リサージ（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。

[0350] 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。

[0351] 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量体を共重合する方法等が挙げられる。

[0352] 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。

[0353] 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。

[0354] 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。

[0355] 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。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。

[0356] 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。

[0357] 得られる成形品は、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。成形品は、たとえば、シール材、摺動部材、非粘着性部材など、特開２０１３－２１６９１５号公報に記載の架橋ゴム成形品、特開２０１９－９４４３０号公報に記載のフッ素ゴム成形体と同様の用途に用いることができる。

[0358] 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、ダイアフラム、オイルシール、ベアリング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。特に、自動車産業等における各種シール材に好適に用いることができる。

[0359] 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。

[0360] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なことが理解されるであろう。

## 実施例

[0361] つぎに本開示の実施形態について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。

[0362] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0363] 水性分散液の固形分濃度

水性分散液１ｇを、送風乾燥機中で１５０℃、１８０分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、水性分散液の質量（１ｇ）に対する、加熱残分の質量の割合（質量％）を求めた。

[0364] ポリマー付着率

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）を次の式により求めた。

ポリマー付着率（質量％）＝ポリマー付着物の質量／得られたポリマー（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＋ポリマー付着物の質量

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、重合槽内壁や撹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、水性分散液中に分散せずに、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。

[0365] 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（キュムラント平均径）は、ＥＬＳＺ－１０００Ｓ（大塚電子社製）を用い、動的光散乱法により測定を行い、キュムラント法により算出した。

[0366] 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。

[0367]

[数2]

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

[0368] 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数）は水１ｃｃあたりの個数であり、実施例および比較例の全ての含フッ素エラストマーの比重を１．８とした。

[0369] ムーニー粘度

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℃において、ＪＩＳ　Ｋ　６３００－１．２０１３に従い測定した。

[0370] 共重合組成

ＮＭＲ分析により求めた。

[0371] ヨウ素含有量

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した。検量線として、ＫＩ標準溶液、ヨウ素イオン０．５ｐｐｍを含むもの及び１．０ｐｐｍを含むものを用いた。

[0372] 含フッ素エラストマーの$-CH_2-$構造１００モル％に対する$-CH_2I$構造の量

含フッ素エラストマーの$^1H$－ＮＭＲスペクトルにより求めた。

[0373] 実施例１

内容積３ＬのＳＵＳ製の重合槽に１５００ｇの脱イオン水、ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム０．０７５ｇ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％）のモル比で、重合槽の内圧が２．０３ＭＰａＧとなるように、ＶｄＦ、ＴＦＥおよびＨＦＰ（初期単量体）を圧入した。

[0374] ついで、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）０．０３０ｇ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、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で一定となるように仕込んだ。

[0375] 混合単量体が１０ｇ追加された時に、ジヨウ素化合物Ｉ（$CF_2$）$_4$Ｉ　２．４５ｇを窒素ガスで圧入した。

[0376] 重合開始から２．０時間後、６．０時間後にそれぞれＡＰＳ０．０３ｇの重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入し、９時間後にＡＰＳ０．０１５ｇの重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。

[0377] 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。ポリマー付着率、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１に示す。

[0378] 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、含フッ素エラストマーを得た。含フッ素エラストマーのムーニー粘度はＭＬ１＋１０（１００℃）＝５０．４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＝５３／２３／２４（モル％）であった。また、含フッ素エラストマーのヨウ素含有量および－$CH_2$－構造１００モル％に対する－$CH_2$Ｉ構造の量を表１に示す。

[0379] 実施例２

内容積３ＬのＳＵＳ製の重合槽に１５００ｇの脱イオン水、ｐ－スチレン

スルホン酸ナトリウム０．０１５ｇ、$CH_2$＝ＣＦ－$CF_2$ＯＣＦ（$CF_3$）ＣＯＯ$NH_4$の１０質量％水溶液０．７５０ｇ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％）のモル比で、重合槽の内圧が２．０３ＭＰａＧとなるように、ＶｄＦ、ＴＦＥおよびＨＦＰ（初期単量体）を圧入した。

[0380] ついで、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）０．０３０ｇ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、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で一定となるように仕込んだ。

[0381] 混合単量体が１０ｇ追加された時に、ジヨウ素化合物Ｉ（$CF_2$）$_4$Ｉ　２．４５ｇを窒素ガスで圧入した。

[0382] 重合開始から３．０時間後、６．０時間後にそれぞれＡＰＳ０．０３０ｇの重合開始剤水溶液を窒素ガスで圧入した。

[0383] 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。ポリマー付着率、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１に示す。

[0384] 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、含フッ素エラストマーを得た。含フッ素エラストマーのムーニー粘度はＭＬ１＋１０（１００℃）＝５３．５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＝５３／２１／２６（モル％）であった。また、含フッ素エラストマーのヨウ素含有量および－$CH_2$－構造１００モル％に対する－$CH_2$Ｉ構造の量を表１に示す。

[0385]

[表1]

表1

| | | 実施例1 | 実施例2 |
|---|---|---|---|
| 反応時間 | min. | 742 | 401 |
| ポリマー付着率 | 質量% | 0.8 | 0.4 |
| 固形分濃度 | 質量% | 23.2 | 23.7 |
| 水性分散液の質量 | g | 1958 | 1982 |
| 平均粒子径 | nm | 187 | 141 |
| 粒子数 | 個/cc | $4.91 \times 10^{13}$ | $1.17 \times 10^{14}$ |
| ヨウ素含有量 | 質量% | 0.24 | 0.24 |
| $-CH_2I$構造の量 | mol% | 0.304 | 0.304 |

[0386] 架橋特性

上記で得られた含フッ素エラストマーを、表２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、プレス架橋時にゴム用加硫試験機ＭＤＲＨ２０３０（エムアンドケー社製）を用い、架橋曲線を求め、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。また、プレス架橋およびプレス架橋に続くオーブン架橋により、含フッ素エラストマー組成物を架橋することにより、架橋成形品シートを得た。

混練方法　　：ロール練り

プレス架橋　：１６０℃で１０分間

オーブン架橋：１８０℃で４時間

[0387]　表２に示す材料は以下の通りである。

ＭＴカーボン：Ｔｈｅｒｍａｘ　Ｎ－９９０　Ｃａｎｃａｒｂ社製

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

[0388] 常態物性

架橋成形品シートを用いて、ＪＩＳ　Ｋ６２５１に準じて、ダンベル６号形状の試験片を作製し、作製した試験片の常態での１００％モジュラス（Ｍ

１００）、破断時引張強度（ＴＢ）、破断時伸び（ＥＢ）を測定した。

[0389] 硬さ

上記と同様にしてダンベル６号形状の試験片を作製し、ＪＩＳ　Ｋ６２５３に準じて、作製した試験片の硬さ（Ｓｈｏｒｅ　Ａ）を測定した（ピーク値、１ｓｅｃ、３ｓｅｃ）。

[0390] 圧縮永久歪み

含フッ素エラストマー組成物を用いて、上記した条件でプレス架橋およびオーブン架橋を行い、Ｏリング（Ｐ２４サイズ）を作製し、ＪＩＳ　Ｋ６２６２に準じて、２００℃、７２時間、圧縮率２５％の条件で、作製したＯリングの圧縮永久歪みを測定した。

[0391] 熱老化試験

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℃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２に示す。また、熱処理前後の試験片の硬さの差（ＳｈｏｒｅＡ変化）を表２に示す。

[0392]　以上の結果を表２に示す。

[0393]

[表2]

表2

| | | | 実施例1 |
|---|---|---|---|
| 配合 | 含フッ素エラストマー | phr | 100 |
| | MTカーボン | phr | 20 |
| | TAIC | phr | 4 |
| | パーヘキサ25B | phr | 1.5 |
| 架橋特性 160℃ | ML | dNm | 0.7 |
| | MH | dNm | 27.4 |
| | T10 | min | 1.1 |
| | T90 | min | 3.1 |
| 架橋条件 | プレス架橋 | | 160℃×10min |
| | オーブン架橋 | | 180℃×4h |
| 常態物性 | M100 | MPa | 3.2 |
| | TB | MPa | 25.9 |
| | EB | % | 301 |
| 硬さ | ShoreA peak | point | 68 |
| | ShoreA 1sec | point | 66 |
| | ShoreA 3sec | point | 65 |
| 圧縮永久歪み | | % | 19 |
| 熱老化試験 250℃×72h | M100変化率 | % | −23 |
| | TB変化率 | % | −46 |
| | EB変化率 | % | 48 |
| | ShoreA変化 peak | point | 1.4 |
| | ShoreA変化 1sec | point | 1.4 |
| | ShoreA変化 3sec | point | 0.8 |

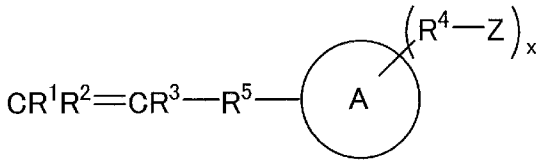
# 請求の範囲

[請求項1] 芳香族環、親水基および不飽和二重結合を有する化合物（１）および水性媒体の存在下に、含フッ素単量体を重合することによって、主鎖に－ＣＨ$_2$－を含有する含フッ素エラストマーの水性分散液を製造する含フッ素エラストマー水性分散液の製造方法。

[請求項2] 化合物（１）が、一般式（１－１）～（１－４）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種である請求項１に記載の製造方法。

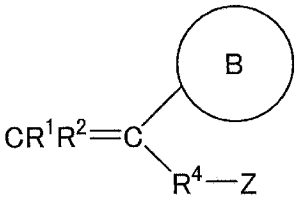
一般式（１－１）：

[化23]



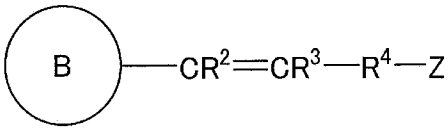

一般式（１－２）：

[化24]



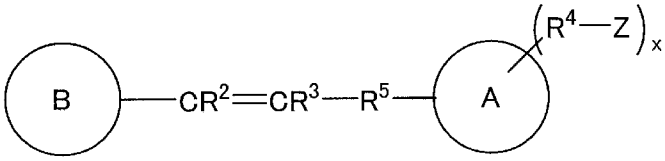

一般式（１－３）：

[化25]




一般式（１－４）：

[化26]



（各式中、環Ａおよび環Ｂは置換基を有していてもよい芳香族環であり；

$R^1$～$R^3$は、それぞれ独立して、Ｈ、ハロゲン原子、アルキル基または－$R^4$－Ｚで表される基であり、前記アルキル基は、炭素原子に結合する少なくとも１つの水素原子が－$R^4$－Ｚで表される基で置換されていてもよく；

$R^4$は単結合またはアルキレン基であり；

$R^5$は単結合またはアルキレン基であり；

ｘは１以上の整数であり；

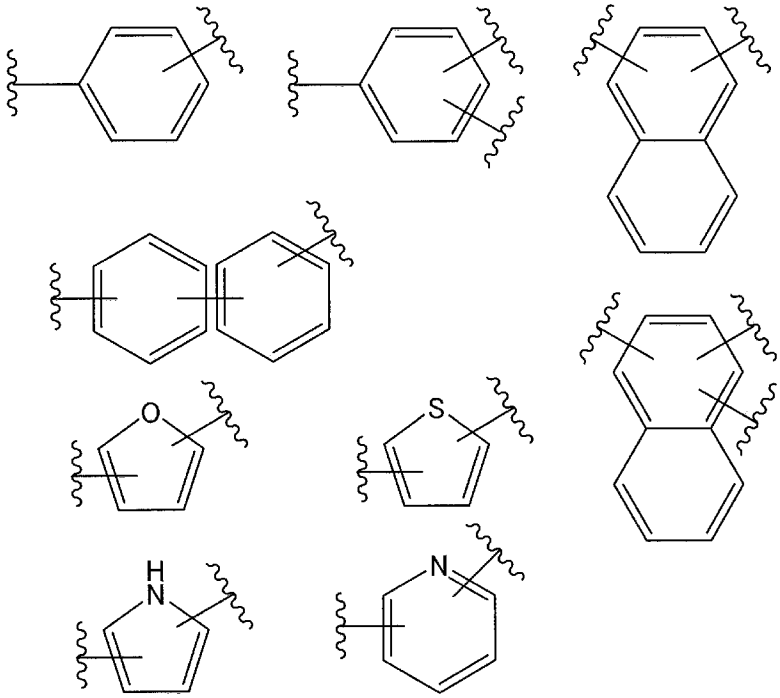
Ｚは、－$SO_3M$、－$OSO_3M$、－ＣＯＯＭ、－Ｐ（＝Ｏ）$(OM)_2$、－ＯＰ（Ｏ）$(OM)_2$、－Ｂ$(OM)_2$または－ＯＢ$(OM)_2$であり；

Ｍは、Ｈ、金属原子、$NR^6{}_4$、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、または、置換基を有していてもよいホスホニウムであり；

$R^6$は、独立に、Ｈまたは有機基であり、$R^6$のいずれか２つがお互いに結合して環を形成してもよい。）

[請求項3] 環Ａが、以下の式のいずれかで表される請求項２に記載の製造方法。

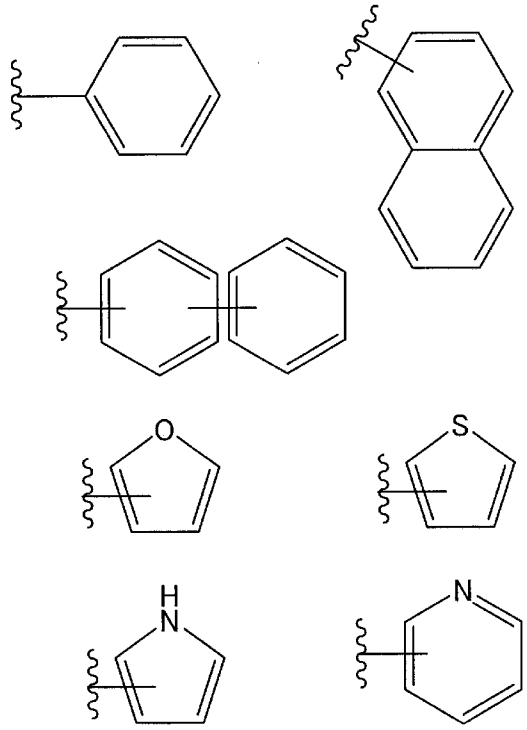
[化27]




（波線は結合位置を表す。いずれの芳香族環においても、炭素原子に結合した水素原子が置換基により置換されていてもよい。）

[請求項4] 環Ｂが、以下の式のいずれかで表される請求項２または３に記載の製造方法。

[化28]




（波線は結合位置を表す。いずれの芳香族環においても、炭素原子に結合した水素原子が置換基により置換されていてもよい。）

[請求項5] 化合物（１）の炭素数が、６～３０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] 化合物（１）の量が、前記水性媒体に対して、３～５０００質量ｐｐｍ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] 化合物（１）を重合系に添加した後、重合開始剤を添加することにより、含フッ素単量体の重合を開始する請求項１～６のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 前記含フッ素単量体が、ビニリデンフルオライドまたはテトラフルオロエチレンである請求項１～７のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 前記含フッ素単量体が、ビニリデンフルオライドである請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] さらに、一般式（Ａ）で表される含フッ素化合物（Ａ）の存在下に、前記含フッ素単量体を重合する請求項１～９のいずれかに記載の製

造方法。

一般式（Ａ）：$CX^iX^k=CX^jR^a-(CZ^1Z^2)_k-Y^3$

（式中、$X^i$、$X^j$および$X^k$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Ｆ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。）

[請求項11] さらに連鎖移動剤の存在下に、前記含フッ素単量体を重合する請求項１～１０のいずれかに記載の製造方法。

[請求項12] １０～１２０℃で前記含フッ素単量体を重合する請求項１～１１のいずれかに記載の製造方法。

[請求項13] ０．５～１０ＭＰａＧで前記含フッ素単量体を重合する請求項１～１２のいずれかに記載の製造方法。

[請求項14] 前記含フッ素エラストマーのムーニー粘度（ＭＬ１＋１０（１００℃））が、１０～１３０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] 前記含フッ素エラストマーの平均粒子径が、５００ｎｍ以下である請求項１～１４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項16] 芳香族環、親水基および不飽和二重結合を有する化合物（１）に基づく単量体単位ならびに主鎖に$-CH_2-$を含有する含フッ素エラストマー。

[請求項17] 請求項１６に記載の含フッ素エラストマーおよび水性媒体を含有する含フッ素エラストマー水性分散液。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2021/026864**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08F 212/08***(2006.01)i; ***C08F 212/32***(2006.01)i; ***C08F 214/18***(2006.01)i; ***C08F 214/22***(2006.01)i; ***C08F 214/26***(2006.01)i
FI: C08F214/18; C08F212/08; C08F212/32; C08F214/22; C08F214/26

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F212/08; C08F212/32; C08F214/18; C08F214/22; C08F214/26

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2015-66506 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 13 April 2015 (2015-04-13) paragraphs [0049], [0052], example 3 (paragraphs [0068], [0081]-[0082]) | 1, 5-17 |
| X | JP 2005-162829 A (UNI-CHEMICAL CO., LTD.) 23 June 2005 (2005-06-23) example 1 (paragraphs [0090], [0091]) | 16 |
| Y | | 1-17 |
| Y | JP 3-33148 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 13 February 1991 (1991-02-13) page 3, upper right column, page 4, upper left column, example 1 (page 6, lower left column to lower right column) | 1-17 |
| Y | JP 2-240155 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 25 September 1990 (1990-09-25) page 2, lower right column, page 3, upper right column to lower left column, example 1 (page 4, lower left column to page 5, upper left column) | 1-17 |
| A | JP 10-195313 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 28 July 1998 (1998-07-28) | 1-17 |
| A | JP 11-71340 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 16 March 1999 (1999-03-16) | 1-17 |
| A | JP 2009-235355 A (NISSHINBO HOLDINGS INC.) 15 October 2009 (2009-10-15) | 1-17 |

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

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

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **09 September 2021** | **28 September 2021** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/JP2021/026864**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2015-5523 A (JSR CORP.) 08 January 2015 (2015-01-08) | 1-17 |
| P, A | WO 2021/132635 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 01 July 2021 (2021-07-01) | 1-17 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2021/026864**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2015-66506 A | 13 April 2015 | (Family: none) | |
| JP 2005-162829 A | 23 June 2005 | (Family: none) | |
| JP 3-33148 A | 13 February 1991 | (Family: none) | |
| JP 2-240155 A | 25 September 1990 | (Family: none) | |
| JP 10-195313 A | 28 July 1998 | (Family: none) | |
| JP 11-71340 A | 16 March 1999 | (Family: none) | |
| JP 2009-235355 A | 15 October 2009 | (Family: none) | |
| JP 2015-5523 A | 08 January 2015 | JP 2014-209503 A | |
| | | JP 2014-222665 A | |
| | | WO 2010/113940 A1 | |
| | | TW 201043672 A | |
| | | KR 10-2012-0027126 A | |
| WO 2021/132635 A1 | 01 July 2021 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/026864

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 212/08(2006.01)i; C08F 212/32(2006.01)i; C08F 214/18(2006.01)i; C08F 214/22(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i
FI: C08F214/18; C08F212/08; C08F212/32; C08F214/22; C08F214/26

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F212/08; C08F212/32; C08F214/18; C08F214/22; C08F214/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２１年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２１年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２１年 |

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

C.　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2015-66506 A (第一工業製薬株式会社) 13.04.2015 (2015-04-13)<br>[0049], [0052], 実施例３ ([0068], [0081]-[0082]) | 1, 5-17 |
| X<br>Y | JP 2005-162829 A (ユニケミカル株式会社) 23.06.2005 (2005-06-23)<br>実施例１ ([0090]-[0091]) | 16<br>1-17 |
| Y | JP 3-33148 A (大日本インキ化学工業株式会社) 13.02.1991 (1991-02-13)<br>第３頁右上欄，第４頁左上欄，実施例１（第６頁左下欄～右下欄） | 1-17 |
| Y | JP 2-240155 A (大日本インキ化学工業株式会社) 25.09.1990 (1990-09-25)<br>第２頁右下欄，第３頁右上欄～左下欄，実施例１（第４頁左下欄～第５頁左上欄） | 1-17 |
| A | JP 10-195313 A (旭化成工業株式会社) 28.07.1998 (1998-07-28) | 1-17 |
| A | JP 11-71340 A (旭電化工業株式会社) 16.03.1999 (1999-03-16) | 1-17 |
| A | JP 2009-235355 A (日清紡ホールディングス株式会社) 15.10.2009 (2009-10-15) | 1-17 |

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
"A"　特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E"　国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L"　優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O"　口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P"　国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

"T"　国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X"　特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y"　特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&"　同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 09.09.2021 | 28.09.2021 |

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）

古妻　泰一 4J 4804

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/026864

C.　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 2015-5523 A (ＪＳＲ株式会社) 08.01.2015 (2015-01-08) | 1-17 |
| P, A | WO 2021/132635 A1 (ダイキン工業株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) | 1-17 |

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/026864

| 引用文献 | | | 公表日 | パテントファミリー文献 | | | 公表日 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| JP | 2015-66506 | A | 13.04.2015 | （ファミリーなし） | | | |
| JP | 2005-162829 | A | 23.06.2005 | （ファミリーなし） | | | |
| JP | 3-33148 | A | 13.02.1991 | （ファミリーなし） | | | |
| JP | 2-240155 | A | 25.09.1990 | （ファミリーなし） | | | |
| JP | 10-195313 | A | 28.07.1998 | （ファミリーなし） | | | |
| JP | 11-71340 | A | 16.03.1999 | （ファミリーなし） | | | |
| JP | 2009-235355 | A | 15.10.2009 | （ファミリーなし） | | | |
| JP | 2015-5523 | A | 08.01.2015 | JP | 2014-209503 | A | |
| | | | | JP | 2014-222665 | A | |
| | | | | WO | 2010/113940 | A1 | |
| | | | | TW | 201043672 | A | |
| | | | | KR | 10-2012-0027126 | A | |
| WO | 2021/132635 | A1 | 01.07.2021 | （ファミリーなし） | | | |