

(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5月27日(27.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/107889 A1

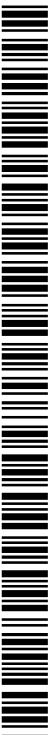
- (51) 国際特許分類:  
C07C 59/58 (2006.01) C08F 16/24 (2006.01)  
C07C 59/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/042649
- (22) 国際出願日: 2021年11月19日(19.11.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-192779 2020年11月19日(19.11.2020) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [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: 東 昌 弘 (HIGASHI, Masahiro); 〒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). 大和 謙介 (YAMATO, Kensuke); 〒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). 石原 寿美 (ISHIHARA, Sumi); 〒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). 仲西 佳菜子 (NAKANISHI, Kanako); 〒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). 岸川 洋介 (KISHIKAWA, Yosuke); 〒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). 青山 博一 (AOYAMA, Hirokazu); 〒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,

(54) Title: FLUOROPOLYMER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: フルオロポリマーおよびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a fluoropolymer comprising a monomer (I) represented by general formula (I), wherein the content of a polymerization unit (I) based on the monomer (I) is 40 mol% with respect to the total polymerization units constituting the fluoropolymer, and the weight average molecular weight (Mw) is at least  $1.4 \times 10^4$ . General formula (I):  $CX_2=CX-O-Rf-A$  (In the formula, X is independently F or  $CF_3$ , Rf is a C1-40 fluorine-containing alkylene group, or a C2-100 fluorine-containing alkylene group having an ether bond or a keto group. A represents  $-COOM$ ,  $-SO_3M$ ,  $-OSO_3M$  or  $-C(CF_3)_2OM$  (wherein M represents  $-H$ , a metal atom,  $-NR^7_4$ , an optionally substituted imidazolium, an optionally substituted pyridinium or an optionally substituted phosphonium, where  $R^7$  represents H or an organic group)).

(57) 要約: 一般式(1)で表される単量体(1)のフルオロポリマーであって、単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、 $1.4 \times 10^4$ 以上であるフルオロポリマーを提供する。一般式(1):  $CX_2=CX-O-Rf-A$  (式中、Xは、独立に、Fまたは $CF_3$ であり、Rfは、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ または $-C(CF_3)_2OM$  (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、 $R^7$ は、Hまたは有機基である)である。)



WO 2022/107889 A1

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))

## 明 細 書

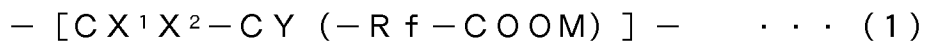
発明の名称：フルオロポリマーおよびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、フルオロポリマーおよびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 特許文献1には、フォトリソグラフィにおいて反射防止膜を形成するための組成物として有用なコーティング用組成物として、下式(1)で表される単位を有し、数平均分子量が1,000~7,500である含フッ素重合体(A)と溶媒とを含有することを特徴とするコーティング用組成物が記載されている。



(式中、 $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または塩素原子を示し、 $Y$ は水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、 $R f$ は炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を含んでもよい分岐状のペルフルオロアルキレン基、または炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を含んでもよい分岐状のオキシペルフルオロアルキレン基を示し、 $M$ は水素原子、または置換されていてもよいアンモニウムイオンを示す。)

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015/080061号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

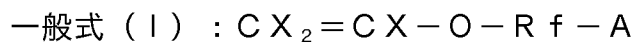
[0004] 本開示では、特定の構造を有する単量体に基づく重合単位を多量に含有するにも関わらず、高い分子量を有する新規なフルオロポリマーを提供することを目的とする。

[0005] また、本開示では、特定の構造を有する単量体に基づく重合単位を、フル

オロポリマー中に多量に導入する場合であっても、高い分子量を有するフルオロポリマーを製造できる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、一般式(1)で表される単量体(1)のフルオロポリマーであって、単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、 $1.4 \times 10^4$ 以上であるフルオロポリマーが提供される。



(式中、Xは、独立に、Fまたは $\text{CF}_3$ であり、Rfは、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ (Mは、 $-\text{H}$ 、金属原子、 $-\text{NR}^7_4$ 、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または置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $\text{R}^7$ は、Hまたは有機基である)である。)

[0007] 本開示のフルオロポリマーは、重量平均分子量(Mw)が、 $1.9 \times 10^4$ 以上であることが好ましい。

本開示のフルオロポリマーは、分子量分布(Mw/Mn)が、3.0以下であることが好ましい。

一般式(1)において、Xが、いずれも、Fであることが好ましい。

一般式(1)において、Rfが、炭素数1~5の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~5のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基であることが好ましい。

一般式(1)において、Aが、 $-\text{COOM}$ であることが好ましい。

本開示のフルオロポリマーは、単量体(1)および一般式 $\text{CFR} = \text{CR}_2$ (式中、Rは、独立に、H、Fまたは炭素数1~4のパーフルオロアルキル基である)で表される単量体の共重合体であることが好ましい。

本開示のフルオロポリマーが共重合体である場合において、単量体 (1) に基づく重合単位 (1) の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40～60モル%であり、一般式 $CFR=CR_2$  (式中、Rは、独立に、H、Fまたは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である) で表される単量体に基づく重合単位 (M) の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、60～40モル%であることが好ましい。

本開示のフルオロポリマーが共重合体である場合において、重合単位 (1) と重合単位 (M) と交互率が、40%以上であることが好ましい。

本開示のフルオロポリマーにおいて、重合単位 (1) の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、99モル%以上であることが好ましい。

本開示のフルオロポリマーは、単量体 (1) のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないことが好ましい。

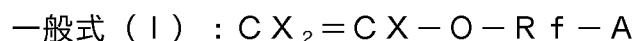
本開示のフルオロポリマーは、分子量3000以下の画分の含有量が、フルオロポリマーに対して、3.7%以下であることが好ましい。

[0008] また、本開示によれば、請求項1～10のいずれかに記載のフルオロポリマーを含有する水溶液が提供される。

[0009] 本開示の水溶液において、前記フルオロポリマーの含有量が、前記水溶液に対して、2質量%以上であることが好ましい。

[0010] また、本開示によれば、上記のフルオロポリマー、または、上記の水溶液を含有するコーティング組成物が提供される。

[0011] また、本開示によれば、一般式 (1) で表される単量体 (1) の重合を行うことにより、単量体 (1) のフルオロポリマーを製造するフルオロポリマーの製造方法であって、前記重合の反応系中の酸素濃度を1500体積ppm以下に維持する製造方法が提供される。



(式中、Xは、独立に、Fまたは $CF_3$ であり、Rfは、炭素数1～40の含

フッ素アルキレン基、または、炭素数2～100のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ または $-C(CF_3)_2OM$  (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、 $R^7$ は、 $H$ または有機基である) である。)

[0012] 本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、70℃以下の重合温度で行うことが好ましい。

本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、水性媒体中で行うことができる。

本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤が過硫酸塩であることが好ましい。

本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤を重合開始時に添加するとともに、重合中にも添加することが好ましい。

本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、水性媒体中で、重合開始剤の存在下に行い、前記重合に用いる前記重合開始剤の総添加量が、前記水性媒体に対して、0.00001～10質量%であることが好ましい。

本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、水性媒体中で行い、重合開始時の単量体(1)を含有する単量体の存在量が、前記水性媒体の存在量に対して、40質量%以上であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーにおける単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上であることが好ましい。

本開示の製造方法において、前記フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が、 $1.4 \times 10^4$ 以上であることが好ましい。

本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、水性媒体中で行い、重合終了後に、前記水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を回

収し、前記組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理することが好ましい。

[0013] 本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、水性媒体の非存在下で行うことができる。

単量体(1)の重合を、水性媒体の非存在下で行う場合において、単量体(1)の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤がパーオキサイドであることが好ましい。

単量体(1)の重合を、水性媒体の非存在下で行う場合において、前記フルオロポリマーにおける単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上であることが好ましい。

単量体(1)の重合を、水性媒体の非存在下で行う場合において、前記フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が、 $1.4 \times 10^4$ 以上であることが好ましい。

単量体(1)の重合を、水性媒体の非存在下で行う場合において、重合終了後に、フルオロポリマーを含有する組成物を回収し、前記組成物と水性媒体とを混合し、前記水性媒体および前記フルオロポリマーを含有する組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理することが好ましい。

### 発明の効果

[0014] 本開示によれば、特定の構造を有する単量体に基づく重合単位を多量に含有するにも関わらず、高い分子量を有する新規なフルオロポリマーを提供することができる。

[0015] また、本開示によれば、特定の構造を有する単量体に基づく重合単位を、フルオロポリマー中に多量に導入する場合であっても、高い分子量を有するフルオロポリマーを製造できる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] 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。

[0017] 本開示を具体的に説明する前に、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。

[0018] 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、
- $R^aO-$ 、
- $R^aCO-$ 、
- $R^aSO_2-$ 、
- $R^aCOO-$ 、
- $R^aNR^aCO-$ 、
- $R^aCONR^a-$ 、
- $R^aOCO-$ 、
- $R^aOSO_2-$ 、および、
- $R^aNR^bSO_2-$

(これらの式中、R<sub>a</sub>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、  
R<sub>b</sub>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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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A

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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

- [0028] 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。
- [0029] 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。
- [0030] 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。
- [0031] 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。
- [0032] 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。

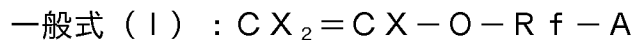
- [0033] 上記脂肪族オキシ基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また、メトキシ基、エトキシ基、*i*-プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基などを有していてもよい。上記脂肪族オキシ基としては、総炭素原子数1～8、好ましくは1～6のアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、*i*-プロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基などが挙げられる。
- [0034] 上記芳香族アミノ基、ヘテロ環アミノ基は、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、該アリール基と縮環したヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、好ましくは総炭素原子数1～4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。
- [0035] 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。
- [0036] 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。

[0037] 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）。

[0038] 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）。

[0039] 次に、本開示のフルオロポリマーについて具体的に説明する。

[0040] 本開示のフルオロポリマーは、一般式(1)で表される単量体(1)の重合体である。



(式中、Xは、独立に、FまたはCF<sub>3</sub>であり、R<sup>f</sup>は、炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2～100のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>Mまたは-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(Mは、-H、金属原子、-NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である)である。)

[0041] 本開示のフルオロポリマーは、単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が、1.4×10<sup>4</sup>以上である。本開示のフルオロポリマーは、多量の重合単位(1)を含有するにもかかわらず、高い分子量を有する新規なフルオロポリマーである。

[0042] フルオロポリマーは、単量体(1)に基づく重合単位(1)のみからなる単独重合体であってもよいし、重合単位(1)と、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位とを含む共重合体であってもよい。重合単位(1)は、各出現において、同一または異なってもよく、フルオロポリマーは、2種以上の異なる一般式(1)で表される単量体に基づく重合単

位 (1) を含んでいてもよい。

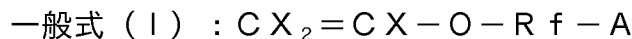
- [0043] フルオロポリマーにおける重合単位 (1) の含有量としては、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましい順に、40モル%以上、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、99モル%以上である。重合単位 (1) の含有量は、実質的に100モル%であることが特に好ましく、フルオロポリマーは、重合単位 (1) のみからなることが最も好ましい。フルオロポリマー中の重合単位 (1) の含有量が多い方が、フルオロポリマーの水溶性が高まる利点がある。
- [0044] フルオロポリマーにおいて、単量体 (1) と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量としては、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましい順に、60モル%以下、50モル%以下、40モル%以下、30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、1モル%以下である。単量体 (1) と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位の含有量は、実質的に0モル%であることが特に好ましく、フルオロポリマーは、他の単量体に基づく重合単位を含まないことが最も好ましい。
- [0045] フルオロポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) の下限としては、好ましい順に、 $1.4 \times 10^4$ 以上、 $1.7 \times 10^4$ 以上、 $1.9 \times 10^4$ 以上、 $2.1 \times 10^4$ 以上、 $2.3 \times 10^4$ 以上、 $2.7 \times 10^4$ 以上、 $3.1 \times 10^4$ 以上、 $3.5 \times 10^4$ 以上、 $3.9 \times 10^4$ 以上、 $4.3 \times 10^4$ 以上、 $4.7 \times 10^4$ 以上、 $5.1 \times 10^4$ 以上である。フルオロポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) の上限としては、好ましい順に、 $150.0 \times 10^4$ 以下、 $100.0 \times 10^4$ 以下、 $60.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下である。
- [0046] フルオロポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) の下限としては、好ましい順に、 $0.7 \times 10^4$ 以上、 $0.9 \times 10^4$ 以上、 $1.0 \times 10^4$ 以上、 $1.2 \times 10^4$ 以上、 $1.4 \times 10^4$ 以上、 $1.6 \times 10^4$ 以上、 $1.8 \times 10^4$ 以上である。フルオロポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) の上限としては、好ましい順に、 $75.0 \times 10^4$ 以下、 $50.0 \times 10^4$ 以下、 $40.0 \times 10^4$ 以下、3

0.0 × 10<sup>4</sup>、20.0 × 10<sup>4</sup>以下である。

[0047] フルオロポリマーの分子量分布 (Mw/Mn) は、好ましくは3.0以下であり、より好ましくは2.7以下であり、さらに好ましくは2.4以下であり、尚さらに好ましくは2.2以下であり、特に好ましくは2.0以下であり、最も好ましくは1.9以下である。

[0048] 数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により、単分散ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリエチレングリコール (PEG) を標準として分子量を算出する値である。また、GPCによる測定ができない場合には、NMR、FT-IR等により得られた末端基数から計算された数平均分子量とメルトフローレートとの相関関係により、フルオロポリマーの数平均分子量を求めることができる。メルトフローレートは、JIS K 7210に準拠して測定できる。

[0049] 単量体 (I) は、一般式 (I) で表される。



[0050] 式中、Xは、独立に、FまたはCF<sub>3</sub>である。少なくとも1以上のXがFであることが好ましく、XがいずれもFであることがより好ましい。

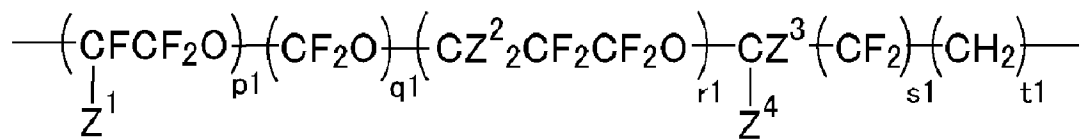
[0051] 式中、Rfは、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、または、炭素数2~100のケト基を有する含フッ素アルキレン基である。上記炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、酸素原子が末端である構造を含まず、炭素炭素間にエーテル結合を含んでいるアルキレン基である。

[0052] 上記含フッ素アルキレン基の炭素数は2以上が好ましい。また、上記含フッ素アルキレン基の炭素数は、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、5以下が特に好ましい。上記含フッ素アルキレン基としては、-CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-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く、分岐していない直鎖状のパーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0053] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は3以上が好ましい。また、上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は、60以下が好ましく、30以下がより好ましく、12以下が更に好ましく、5以下が特に好ましい。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、たとえば、一般式：

[化1]



(式中、 $Z^1$ はFまたは $\text{CF}_3$ ； $Z^2$ および $Z^3$ はそれぞれHまたはF； $Z^4$ はH、Fまたは $\text{CF}_3$ ； $p1 + q1 + r1$ 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。

[0054] 上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (式中、 $n$ は1~10の整数)、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ (式中、 $n$ は1~10の整数)、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。上記エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基は、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0055] 上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は3以上が好ましい。また、上記ケト基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以下が更に好ましく、5以下が特に

好ましい。

[0056] 上記ケト基を有する含フッ素アルキレン基として具体的には、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等が挙げられる。上記ケト基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。

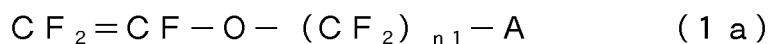
[0057] 式中、Aは、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ である。Aとしては、 $-\text{COOM}$ または $-\text{SO}_3\text{M}$ が好ましく、 $-\text{COOM}$ がより好ましい。本開示のフルオロポリマーは、Aが $-\text{COOM}$ である重合単位(1)およびAが $-\text{SO}_3\text{M}$ である重合単位(1)の両方を含有するフルオロポリマーであってもよい。

[0058] Mは、H、金属原子、 $\text{NR}^7_4$ 、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または置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $\text{R}^7$ は、Hまたは有機基である。

[0059] 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またはLiが好ましい。

[0060] Mとしては、H、金属原子または $\text{NR}^7_4$ が好ましく、H、アルカリ金属(1族)、アルカリ土類金属(2族)または $\text{NR}^7_4$ がより好ましく、H、Na、K、Liまたは $\text{NH}_4$ が更に好ましく、H、Na、Kまたは $\text{NH}_4$ が更に好ましく、H、Naまたは $\text{NH}_4$ が特に好ましく、Hまたは $\text{NH}_4$ が最も好ましい。 $\text{R}^7$ としては、Hまたは $\text{C}_{1-10}$ の有機基が好ましく、Hまたは $\text{C}_{1-4}$ の有機基がより好ましく、Hまたは $\text{C}_{1-4}$ のアルキル基が更に好ましい。

[0061] 単量体(1)としては、フルオロポリマーの水溶性が一層向上することから、一般式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)、(1e)、(1f)および(1g)で表される単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。



(式中、 $n1$ は、1~10の整数を表し、Aは前記と同じ。)

$$CF_2 = CF - O - (CF_2 C (CF_3) F)_{n_2} - A \quad (1b)$$

(式中、 $n_2$ は、1～5の整数を表し、 $A$ は、前記定義と同じ。)

$$CF_2 = CF - O - (CF X^1)_{n_3} - A \quad (1c)$$

(式中、 $X^1$ は、 $F$ または $CF_3$ を表し、 $n_3$ は、1～10の整数を表し、 $A$ は、前記定義と同じ。)

$$CF_2 = CF - O - (CF_2 CF X^1 O)_{n_4} - (CF_2)_{n_6} - A \quad (1d)$$

(式中、 $n_4$ は、1～10の整数を表し、 $n_6$ は、1～3の整数を表し、 $A$ および $X^1$ は、前記定義と同じ。)

$$CF_2 = CF - O - (CF_2 CF_2 CF X^1 O)_{n_5} - CF_2 CF_2 CF_2 - A \quad (1e)$$

(式中、 $n_5$ は、0～10の整数を表し、 $A$ および $X^1$ は、前記定義と同じ。)

$$CF_2 = CF - O - (CF_2)_{n_7} - O - (CF_2)_{n_8} - A \quad (1f)$$

(式中、 $n_7$ は、1～10の整数を表し、 $n_8$ は、1～3の整数を表す。 $A$ は、前記定義と同じ。)

$$CF_2 = CF [OCF_2 CF (CF_3)]_{n_9} O (CF_2)_{n_{10}} O [CF (CF_3) CF_2 O]_{n_{11}} CF (CF_3) - A \quad (1g)$$

(式中、 $n_9$ は、0～5の整数を表し、 $n_{10}$ は、1～8の整数を表し、 $n_{11}$ は、0～5の整数を表す。 $A$ は、前記定義と同じ。)

[0062] 一般式(1a)において、上記 $n_1$ は、5以下の整数であることが好ましく、3以下の整数であることがより好ましく、2以下の整数であることがさらに好ましい。上記 $A$ は、 $-COOM$ または $-SO_3M$ であることが好ましく、 $-COOM$ がより好ましい。上記 $M$ は、 $H$ 、 $Na$ 、 $K$ または $NH_4$ であることが好ましい。

[0063] 一般式(1a)で表される単量体としては、たとえば、 $CF_2 = CF - O - CF_2 COOM$ 、 $CF_2 = CF - O - CF_2 SO_3M$ 、 $CF_2 = CF (OCF_2 CF_2 COOM)$ 、 $CF_2 = CF (OCF_2 CF_2 SO_3M)$ 、 $CF_2 = CF (O ($

$CF_2)_3COOM)$ 、 $CF_2=CF(O(CF_2)_3SO_3M)$ 、 $CF_2=CF$   
 $O(CF)_4SO_3M$  (式中、Mは上記定義と同じ。)が挙げられる。

- [0064] 一般式(1b)において、n2は、3以下の整数であることが好ましい。  
 上記Aは、 $-COOM$ または $-SO_3M$ であることが好ましく、 $-COOM$ が  
 より好ましい。上記Mは、H、Na、Kまたは $NH_4$ であることが好ましい。
- [0065] 一般式(1c)において、n3は、5以下の整数であることが好ましく、  
 上記Aは、 $-COOM$ または $-SO_3M$ であることが好ましく、 $-COOM$ が  
 より好ましい。上記Mは、H、Na、Kまたは $NH_4$ であることが好ましい。
- [0066] 一般式(1d)において、X1は、 $CF_3$ であることが好ましく、n4は、  
 5以下の整数であることが好ましく、Aは、 $-COOM$ または $-SO_3M$ であ  
 ることが好ましく、 $-COOM$ がより好ましい。Mは、H、Na、Kまたは  
 $NH_4$ であることが好ましい。
- [0067] 一般式(1d)で表される単量体としては、たとえば、 $CF_2=CFOCF$   
 $_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)$   
 $OCF_2CF_2SO_3M$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2COOM$   
 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2SO_3M$ 、 $CF_2=CFOCF_2$   
 $CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF$   
 $_3)OCF_2CF_2CF_2SO_3M$  (式中、Mは、H、 $NH_4$ またはアルカリ金属  
 を表す。)が挙げられる。
- [0068] 一般式(1e)において、n5は、5以下の整数であることが好ましく、  
 Aは、 $-COOM$ または $-SO_3M$ であることが好ましく、 $-COOM$ がより  
 好ましい。Mは、H、Na、Kまたは $NH_4$ であることが好ましい。
- [0069] 一般式(1e)で表される単量体としては、たとえば、 $CF_2=CFOCF$   
 $_2CF_2CF_2COOM$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2SO_3M$  (式中、Mは  
 、H、 $NH_4$ またはアルカリ金属を表す。)が挙げられる。
- [0070] 一般式(1f)において、n7は、5以下の整数であることが好ましく、  
 Aは、 $-COOM$ または $-SO_3M$ であることが好ましく、 $-COOM$ がより  
 好ましい。Mは、H、Na、Kまたは $NH_4$ であることが好ましい。

- [0071] 一般式 (1 f) で表される単量体としては、たとえば、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-$   
 $(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOM}$  (式中、Mは、H、 $\text{NH}_4$ またはアルカリ  
 金属を表す。) が挙げられる。
- [0072] 一般式 (1 g) において、n 9は、3以下の整数であることが好ましく、  
 n 1 0は3以下の整数であることが好ましく、n 1 1は3以下の整数である  
 ことが好ましく、Aは、 $-\text{COOM}$ または $-\text{SO}_3\text{M}$ であることが好ましく、  
 $-\text{COOM}$ がより好ましい。Mは、H、Na、Kまたは $\text{NH}_4$ であることが好  
 ましい。
- [0073] 一般式 (1 g) で表される単量体としては、たとえば、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{C}$   
 $\text{F}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3$   
 $)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}$   
 $_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_2$   
 $\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、 $\text{CF}_2=$   
 $\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_3$   
 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$  (式中、Mは、H、 $\text{NH}_4$ またはアルカリ金属を表す  
 。) が挙げられる。
- [0074] 単量体 (1) と共重合可能な他の単量体としては、一般式 $\text{CFR}=\text{CR}_2$  (式  
 中、Rは、独立に、H、Fまたは炭素数1~4のパーフルオロアルキル基  
 である) で表される単量体が好ましい。また、単量体 (1) と共重合可能な  
 他の単量体としては、炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体が好ま  
 しい。単量体 (1) と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、 $\text{CF}_2=$   
 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、  
 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHC}$   
 $\text{F}_3$  (E体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$  (Z体) などが挙げられる。
- [0075] 他の単量体としては、なかでも、共重合性が良好である点で、テトラフル  
 オロエチレン ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ )、クロロトリフルオロエチレン ( $\text{CF}_2=\text{CF}$   
 $\text{Cl}$ ) およびフッ化ビニリデン ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ) からなる群より選択される  
 少なくとも1種が好ましく、テトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデ

ン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、フッ化ビニリデンがより好ましい。上記他の単量体に基づく重合単位は、各出現において、同一または異なってもよく、フルオロポリマーは、2種以上の異なる他の単量体に基づく重合単位を含んでいてもよい。従って、上記他の単量体に基づく重合単位は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位およびフッ化ビニリデンに基づく重合単位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、フッ化ビニリデンに基づく重合単位がさらに好ましい。上記他の単量体に基づく重合単位は、各出現において、同一または異なってもよく、フルオロポリマーは、2種以上の異なる他の単量体に基づく重合単位を含んでいてもよい。

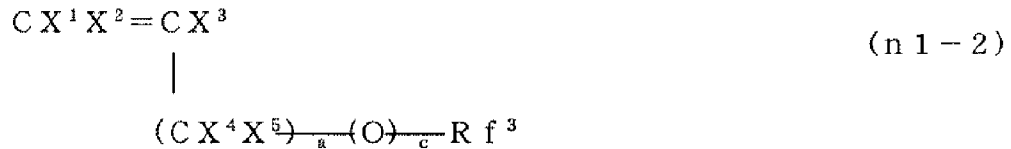
[0076] フルオロポリマーが、重合単位(1)、および、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位を含有する場合において、単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましくは40~60モル%、より好ましくは45~55モル%であり、他の単量体に基づく重合単位の含有量が、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、好ましくは60~40モル%であり、より好ましくは55~45モル%である。このような構成は、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位が、一般式 $CFR = CR_2$ で表される単量体に基づく重合単位(M)である場合に特に好適である。

[0077] フルオロポリマーが、重合単位(1)、および、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位を含有する場合において、重合単位(1)と、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位との交互率は、好ましくは40%以上であり、より好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは60%以上であり、尚さらに好ましくは70%以上であり、特に好ましくは80%以上であり、最も好ましくは90%以上である。交互率は、たとえば、40~99%であってよい。このような構成は、単量体(1)と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位が、一般式 $CFR = CR_2$ で表される単量体に基づく重合単位(M)である場合に特に好適である。

[0078] フルオロポリマーにおける重合単位 (1) と単量体 (1) と共重合可能な他の単量体に基づく重合単位との交互率は、フルオロポリマーの $^{19}\text{F}$ -NMR分析により求めることができる。

[0079] 他の単量体としては、また、一般式 (n 1 - 2) :

[0080] [化2]



[0081] (式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は同じかまたは異なりHまたはF； $\text{X}^3$ はH、F、Cl、 $\text{CH}_3$ または $\text{CF}_3$ ； $\text{X}^4$ 、 $\text{X}^5$ は同じかまたは異なりHまたはF；aおよびcは同じかまたは異なり0または1である。Rf<sup>3</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される単量体が挙げられる。

[0082] 具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{Rf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Rf}^3$  (式中、Rf<sup>3</sup>は前記式 (n 1 - 2) と同じ) などが好ましく挙げられる。

[0083] 上記他の単量体としては、式 (n 2 - 1) :

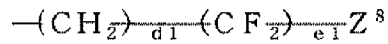
[0084] [化3]



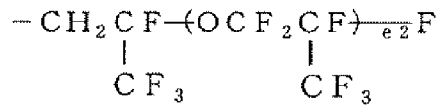
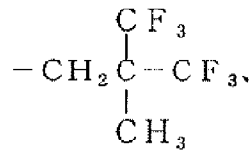
[0085] (式中、 $\text{X}^9$ はH、Fまたは $\text{CH}_3$ ；Rf<sup>4</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素アクリレート単量体も挙げられる。上記Rf<sup>4</sup>基は、

[0086]

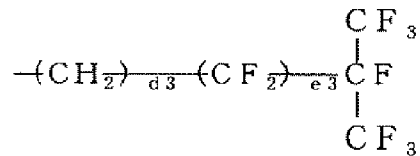
[化4]



(式中、 $\text{Z}^8$ はH、FまたはC1； $d1$ は1～4の整数； $e1$ は1～10の整数)、

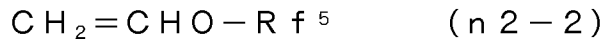


(式中、 $e2$ は1～5の整数)、



[0087] (式中、 $d3$ は1～4の整数； $e3$ は1～10の整数)などが挙げられる。

[0088] 上記他の単量体としては、式(n2-2)：

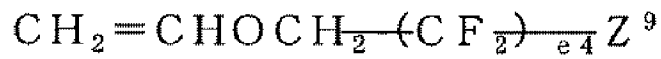


(式中、 $\text{Rf}^5$ は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表される含フッ素ビニルエーテルも挙げられる。

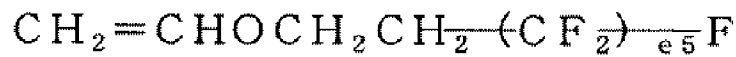
[0089] 一般式(n2-2)の単量体として具体的には、

[0090]

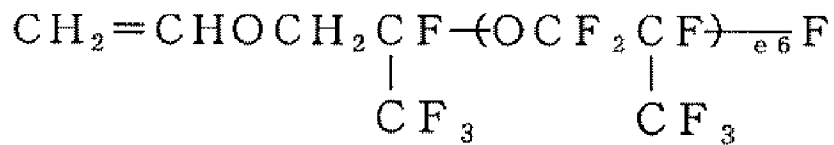
[化5]



(式中、Z<sup>9</sup>はHまたはF；e<sub>4</sub>は1～10の整数)、



(式中、e<sub>5</sub>は1～10の整数)、

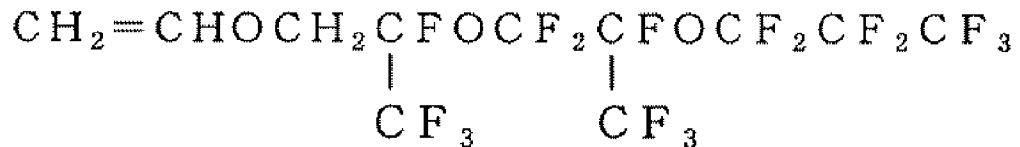
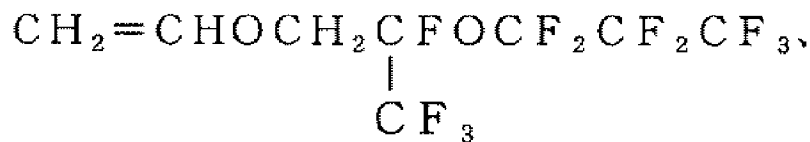
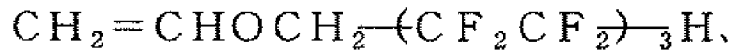
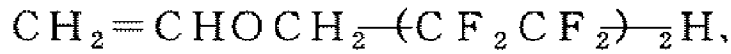
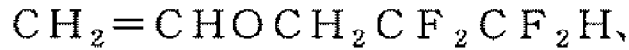


[0091] (式中、e<sub>6</sub>は1～10の整数)などが好ましく挙げられる。

[0092] より具体的には、

[0093]

[化6]

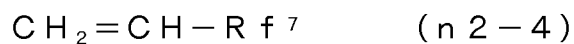


[0094] などが挙げられる。

[0095] その他、一般式 (n 2 - 3) :



(式中、Rf<sup>6</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基) で表される含フッ素アリルエーテル、一般式 (n 2 - 4) :

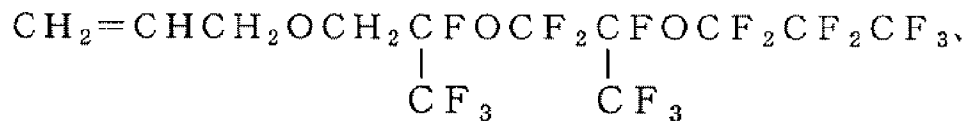
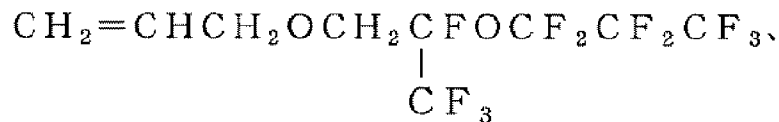
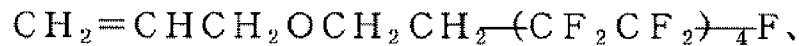
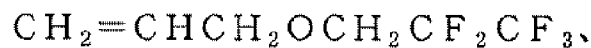
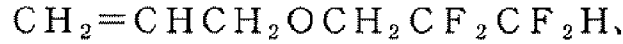


(式中、Rf<sup>7</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基) で表される含フッ素ビニル

単量体等も挙げられる。

[0096] 一般式 (n 2 - 3) および (n 2 - 4) で表される単量体として具体的には、

[0097] [化7]



[0098] などの単量体が挙げられる。

[0099] フルオロポリマーは、通常、末端基を有する。末端基は、重合時に生成する末端基であり、代表的な末端基は、水素、ヨウ素、臭素、鎖状または分岐鎖状のアルキル基、および、鎖状または分岐鎖状のフルオロアルキル基から独立に選択され、任意追加的に少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含有してもよい。アルキル基またはフルオロアルキル基は、炭素数が1～20

であることが好ましい。これらの末端基は、一般的には、フルオロポリマーの形成に使用される開始剤または連鎖移動剤から生成するか、または連鎖移動反応中に生成する。

- [0100] フルオロポリマーは、53以下のイオン交換率（IXR）を有することが好ましい。上記IXRは、イオン性基に対するポリマー主鎖中の炭素原子数と定義される。加水分解によりイオン性となる前駆体基（たとえば、 $-SO_2F$ ）は、IXRを決定する目的ではイオン性基と見なされない。
- [0101] IXRは、0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、3以上が更に好ましく、4以上が更により好ましく、5以上が殊更に好ましく、8以上が特に好ましい。また、IXRは43以下がより好ましく、33以下が更に好ましく、23以下が特に好ましい。
- [0102] フルオロポリマーのイオン交換容量としては、好ましい順に、0.80 meq/g以上、1.50 meq/g以上、1.75 meq/g以上、2.00 meq/g以上、2.20 meq/g以上、2.20 meq/g超、2.50 meq/g以上、2.60 meq/g以上、3.00 meq/g以上、3.50 meq/g以上である。イオン交換容量は、フルオロポリマーのイオン性基（アニオン性基）の含有量であり、フルオロポリマーの組成から計算により求められる。
- [0103] フルオロポリマーにおいて、イオン性基（アニオン性基）は、典型的に、ポリマー主鎖に沿って分布している。フルオロポリマーは、ポリマー主鎖を、この主鎖に結合された繰り返し側鎖とともに含み、この側鎖はイオン性基を有することが好ましい。
- [0104] フルオロポリマーは、10未満、より好ましくは7未満のpKaを有するイオン性基を含むことが好ましい。フルオロポリマーのイオン性基は、好ましくは、スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、および、ホスファートからなる群から選択される。
- [0105] 用語「スルホナート、カルボキシラート、ホスホナート、およびホスファート」は、それぞれの塩、または塩を形成し得るそれぞれの酸をいうことが

意図される。塩が用いられる場合、好ましくは、その塩はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。好ましいイオン性基は、スルホナート基である。

- [0106] フルオロポリマーは、水溶性を有していることが好ましい。水溶性とは、容易に水性媒体に溶解または分散する性質を意味する。水溶性を有するフルオロポリマーは、たとえば、動的光散乱法（DLS）によって、粒子径を測定できない。一方、非水溶性を有するフルオロポリマーは、たとえば、動的光散乱法（DLS）によって、粒子径を測定することができる。
- [0107] フルオロポリマーおよび水性媒体を含有する水溶液も、種々の用途に利用することができる。水溶液中のフルオロポリマーの含有量としては、水溶液に対して、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは1.0質量%以上であり、さらに好ましくは1.5質量%以上であり、特に好ましくは2.0質量%以上であり、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下である。
- [0108] フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液は、単量体（1）のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないものであってよい。単量体（1）のダイマーおよびトリマーは、通常、単量体（1）を重合してフルオロポリマーを得る際に生じる。フルオロポリマー中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、フルオロポリマーに対して、1.0質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%以下であり、さらに好ましくは0.001質量%以下であり、特に好ましくは0.0001質量%以下である。
- [0109] フルオロポリマー中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーのゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）分析を行い、GPC分析により得られるクロマトグラム各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合（面積百分率）を算出することにより、特定することができる。
- [0110] また、フルオロポリマー中のダイマーおよびトリマーの含有量が、フルオ

ロポリマーに対して、0.5質量%未満の場合には、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）による測定により、特定することができる。

具体的には、単量体（1）の5水準以上の含有量の水溶液を作成し、それぞれの含有量の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（ピークの積分値）との関係をプロットし、単量体（1）の検量線を作成する。さらに、単量体（1）の検量線から、単量体（1）のダイマーおよびトリマーの検量線を作成する。

フルオロポリマーにメタノールを加えて混合物を調製し、限外ろ過ディスク（分画分子量3000Da）を用いてろ過し、得られた回収液をLC/MS分析する。

そして、検量線を用いて、単量体（1）のダイマーおよびトリマーのクロマトグラムエリア面積（ピークの積分値）を、ダイマーおよびトリマーの含有量に換算することができる。

[0111] フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、フルオロポリマーに対して、3.7%以下であってよく、好ましくは3.2%以下であり、さらに好ましくは2.7%以下であり、なお更に好ましくは1.7%以下であり、殊更に好ましくは1.2%以下であり、特に好ましくは1.0%以下であり、最も好ましくは0.6%以下である。分子量3000以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、0.01%である。分子量3000以下の画分の含有量はGPCのピーク面積により算出することができる。分子量3000以下の画分には、分子量3000以下の全ての化合物が含まれる。

[0112] フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液中の分子量2000以下の画分の含有量は、フルオロポリマーに対して、3.2%以下であってよく、好ましくは2.7%以下であり、さらに好ましくは2.2%以下であり、なお更に好ましくは1.7%以下であり、殊更に好ましくは1.2%以下であり、特に好ましくは0.6%以下である。分子量2000以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、0.01%で

ある。分子量2000以下の画分の含有量はGPCのピーク面積により算出することができる。分子量2000以下の画分には、分子量2000以下の全ての化合物が含まれる。

[0113] フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液中の分子量1500以下の画分の含有量は、フルオロポリマーに対して、2.7%以下であってよく、好ましくは2.2%以下であり、さらに好ましくは1.7%以下であり、なお更に好ましくは1.2%以下であり、殊更に好ましくは0.6%以下である。分子量1500以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、0.01%である。分子量1500以下の画分の含有量はGPCのピーク面積により算出することができる。分子量1500以下の画分には、分子量1500以下の全ての化合物が含まれる。

[0114] フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液中の分子量1000以下の画分の含有量は、フルオロポリマーに対して、2.2%以下であってよく、好ましくは1.7%以下であり、さらに好ましくは1.2%以下であり、なお更に好ましくは0.6%以下である。分子量1000以下の画分の含有量の下限は限定されるものではないが、例えば、0.01%である。分子量1000以下の画分の含有量はGPCのピーク面積により算出することができる。分子量1000以下の画分には、分子量1000以下の全ての化合物が含まれる。

[0115] フルオロポリマー中またはフルオロポリマーを含有する水溶液は、好適には、含フッ素界面活性剤を実質的に含有しない。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、フルオロポリマー中または水溶液中の含フッ素界面活性剤の含有量が、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。

[0116] 含フッ素界面活性剤の含有量は、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、フルオロポリマーまたは水溶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、分子量情報を抽出し、候補となる含フッ素界面活性剤の構造式との一致を確認する。

その後、確認された含フッ素界面活性剤の5水準以上の含有量の水溶液を作製し、それぞれの含有量の水溶液のLC/MS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。

[0117] 含フッ素界面活性剤については、単量体(1)の重合に関する説明において後述する。

[0118] フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液は、種々の用途に利用することができる。フルオロポリマーまたはフルオロポリマーを含有する水溶液は、フルオロポリマーが高い分子量を有していることから、たとえば、コーティング組成物の成分として好適に利用することができる。

[0119] コーティング組成物は、フルオロポリマーと、水およびアルコールからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤と、からなる組成物であることが好ましい。このようなコーティング組成物を用いることにより、優れた反射防止効果を示すコーティング膜を形成することができる。多量の重合単位(1)を含有しており、高い分子量を有するフルオロポリマーを含有するコーティング組成物を用いることにより、所望の膜厚を有する均一なコーティング膜を容易に形成できるとともに、得られるコーティング膜の反射防止効果および親水性を高めることができ、十分な現像液溶解速度を得ることができる。また、フルオロポリマー中の重合単位(1)の含有量が多い

ほど、コーティング膜に、低屈折率性および優れた現像液溶解性を付与することができることから、好ましい。

[0120] コーティング組成物に含まれる溶剤は、水およびアルコールからなる群より選択される少なくとも1種である。アルコールとしては、炭素数1～6の低級アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノールおよびブチルアルコールからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0121] コーティング組成物は、さらに、水に可溶性有機溶媒（ただし、アルコールを除く）、アンモニアまたは有機アミン類から選択される少なくとも1種の塩基性物質、界面活性剤、酸、水溶性ポリマー、光酸発生剤、消泡剤、吸光剤、保存安定剤、防腐剤、接着助剤、染料などを含有してもよい。

[0122] コーティング組成物中のフルオロポリマーの含有量としては、コーティング組成物に対して、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは1～20質量%、特に好ましくは2～10質量%である。

[0123] コーティング組成物を基材に塗布することにより、コーティング膜を作製することができる。コーティング組成物の塗布方法としては、特に限定されないが、ロールコート法、キャスト法、ディップ法、スピコート法、水上キャスト法、ダイコート法、ラングミュア・プロジェクト法などの方法が挙げられる。

[0124] コーティング組成物を塗布する基材としては、シリコンウエハ、石英ガラスなどが挙げられる。

[0125] 特に、厳密な膜厚の制御が要求される場合には、スピコート法による塗布が好適である。スピコート法を用いる場合、コーティング膜の膜厚は、基材の回転数、回転時間、コーティング組成物の粘度などによって決まる。装置（スピコーター）の特性上、回転速度が遅すぎたり、回転時間が短すぎたりすると、膜厚ムラを生じやすいため、高い回転速度で、ある程度の時間をかけて、塗布することが一般的である。

しかしながら、高い回転速度で、ある程度の時間をかけて、コーティング組成物を塗布すると、得られる膜厚は小さくなる。したがって、スピコート法を用いて、膜厚ムラを抑制しながら、比較的厚い膜を作製することは容易ではない。本開示のコーティング組成物は、フルオロポリマー中の重合単位（1）の含有量が多い場合であっても、フルオロポリマーが高い分子量を有していることから、コーティング膜に親水性などの優れた効果を付与できると同時に、膜厚ムラを抑制しながら、比較的厚い膜を容易に作製することができる。

[0126] コーティング組成物から得られるコーティング膜は、たとえば、ペリクル、反射防止膜として好適である。たとえば、フォトレジスト層上にコーティング組成物を塗布することにより、フォトレジスト層および反射防止膜を備えるフォトレジスト積層体を作製することができる。

[0127] フルオロポリマーおよびフルオロポリマーを含有する水溶液は、本開示の製造方法により好適に製造することができる。次に、フルオロポリマーおよびフルオロポリマーを含有する水溶液の製造方法について説明する。

[0128] 本開示の製造方法は、単量体（1）の重合を行うことにより、単量体（1）のフルオロポリマーを製造するフルオロポリマーの製造方法である。

[0129] 本開示の製造方法においては、単量体（1）の重合を行う際に、重合の反応系中の酸素濃度を1500体積ppm以下に維持する。このような重合条件の選択によって、単量体（1）のフルオロポリマーの分子量を高めることができる。

[0130] 従来の製造方法では、フルオロポリマー中に、多量の単量体（1）に基づく重合単位（1）を導入しようとする、高い分子量を有するフルオロポリマーを製造することができなかった。本開示の製造方法によれば、フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上の重合単位（1）を導入すると同時に、フルオロポリマーの重量平均分子量（Mw）を $1.4 \times 10^4$ 以上まで高めることができる。

[0131] 重合の反応系中の酸素濃度は、1500体積ppm以下である。本開示の

製造方法においては、単量体（１）の重合の全期間にわたって、反応系中の酸素濃度が１５００体積ppm以下に維持される。反応系中の酸素濃度は、好ましくは５００体積ppm以下であり、より好ましくは１００体積ppm以下であり、さらに好ましくは５０体積ppm以下である。また、反応系中の酸素濃度は、通常、０．０１体積ppm以上である。

[0132] 重合の反応系中の酸素濃度は、たとえば、窒素、アルゴンなどの不活性気体、または、気体状の単量体を用いる場合には当該気体状の単量体を、反応器中の液相または気相に流通させることにより、制御することができる。重合の反応系中の酸素濃度は、重合系の排ガスラインから出てきたガスを、低濃度酸素分析計で測定および分析することにより、求めることができる。

[0133] 単量体（１）の重合温度は、分子量が一層高いフルオロポリマーを容易に製造できることから、７０℃以下であることが好ましく、６５℃以下であることがより好ましく、６０℃以下であることがさらに好ましく、５５℃以下であることがさらに好ましく、５０℃以下であることが殊更に好ましく、４５℃以下であることが特に好ましく、４０℃以下であることが最も好ましく、１０℃以上であることが好ましく、１５℃以上であることがより好ましく、２０℃以上であることがさらに好ましい。

[0134] 本開示の製造方法において、単量体（１）と、上述した他の単量体とを共重合してもよい。

[0135] 本開示の製造方法において、pH調整剤の存在下に重合を行ってもよい。pH調整剤は、重合開始前に添加してもよいし、重合開始後に添加してもよい。

[0136] pH調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン酸アンモニウム等を用いることができる。上記pHは、orion社製pHメーターによって測定

することができる。

[0137] 重合圧力は、通常、大気圧～10MPaGである。重合圧力は、使用する単量体の種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0138] 重合時間は、通常、1～200時間であり、5～100時間であってよい。

[0139] 本開示の製造方法において、単量体(1)の重合は、水性媒体中で行ってもよいし、水性媒体の非存在下で行ってもよい。また、水性媒体の非存在下であって、単量体(1)を含有する単量体の量に対して、10質量%未満の非水性媒体(たとえばトルエンなどの有機溶媒)の存在下に、単量体(1)の重合を行ってもよい。単量体(1)の重合は、乳化重合または懸濁重合であってよいし、塊状重合であってよい。

[0140] 水性媒体は、重合を行わせる反応媒体であって、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、たとえば、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。水性媒体として、好ましくは水である。

[0141] 本開示の製造方法において、単量体(1)の重合を、重合開始剤の存在下に行うことができる。重合開始剤としては、上記重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。重合開始剤の濃度は、単量体の種類、目的とするフルオロポリマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。単量体(1)の重合を水性媒体中で行う場合には、過硫酸塩などの水溶性重合開始剤を用いることが好ましい。単量体(1)の重合を水性媒体の非存在下に行う場合は、パーオキサイドなどの油溶性重合開始剤を用いることが好ましい。

[0142] 重合開始剤としては、過硫酸塩(例えば、過硫酸アンモニウム)や、ジコ



サノイルーパーオキサイド、 $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイルーパーフルオロブチリルーパーオキサイド、ジ（ジクロロペンタフルオロブタノイル）パーオキサイド、ジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル）パーオキサイド、ジ（ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル）パーオキサイドなどのジ [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。

[0145] 重合開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ppm対水濃度）以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱で除熱を行ないながら、反応温度を上昇させてもよい範囲であり、より好ましい上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

[0146] 本開示の製造方法においては、重合開始剤を重合開始時に添加するとともに、重合中にも添加することができる。重合開始時に添加する重合開始剤の添加量と、重合中に添加する重合開始剤の添加量との割合としては、好ましくは95/5~5/95であり、より好ましくは60/40~10/90であり、さらに好ましくは30/70~15/85である。重合中に添加する重合開始剤の添加方法は、特に限定されず、一回で全量を添加してもよいし、2回以上に分割して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。

[0147] 本開示の製造方法においては、分子量が一層高いフルオロポリマーを容易に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、水性媒体に対して、0.00001~10質量%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、好ましくは0.0001質量%以上であり、より好ましくは0.001質量%以上であり、さらに好ましくは0.01質量%以上であり、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下である。

[0148] 本開示の製造方法においては、分子量が一層高いフルオロポリマーを容易

に製造できることから、重合に用いる重合開始剤の総添加量が、重合に用いる単量体の総添加量に対して、0.001～10モル%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、より好ましくは0.005モル%以上であり、さらに好ましくは0.01モル%以上であり、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5.0モル%以下であり、殊更に好ましくは2.5モル%以下であり、特に最も好ましくは2.2モル%以下であり、好ましくは2.0モル%以下である。

[0149] 本開示の製造方法においては、分子量が一層高いフルオロポリマーを容易に製造できることから、重合開始時の単量体(1)を含有する単量体の存在量が、水性媒体の存在量に対して、30質量%以上であることが好ましい。単量体の存在量としては、より好ましくは35質量%以上であり、さらに好ましくは40質量%以上である。単量体の存在量の上限は特に限定されないが、重合を円滑に進行させる観点から、200質量%以下であってよい。重合開始時の単量体の存在量とは、重合開始時の反応器内に存在する、単量体(1)、および、存在する場合は他の単量体の合計の存在量である。

[0150] 単量体(1)の重合を水性媒体の非存在下に行う場合、パーオキサイドなどの重合開始剤の総添加量は、単量体(1)を含有する単量体(単量体混合物)の総量に対して、0.001～10モル%であることが好ましい。重合に用いる重合開始剤の総添加量としては、より好ましくは0.005モル%以上であり、さらに好ましくは0.01モル%以上であり、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5.0モル%以下であり、殊更に好ましくは2.5モル%以下であり、特に最も好ましくは2.2モル%以下であり、好ましくは2.0モル%以下である。

[0151] 単量体(1)の重合は、反応器に、水性媒体、単量体(1)、および、必要に応じて他の単量体、必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を攪拌し、そして反応器を所定の重合温度に保持し、次に所定量の重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行うことができる。重合反応開始後に、目的に応じて、単量体、重合開始剤、他の添加剤を添加してもよい。

[0152] 単量体 (1) の重合は、実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下で行うことができる。本開示において「実質的に含フッ素界面活性剤の非存在下に」とは、水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量が10質量ppm以下であることを意味する。水性媒体に対する含フッ素界面活性剤の量としては、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以下である。

[0153] 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。

[0154] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、アニオン性部分の分子量が800以下のフッ素を含む界面活性剤であってよい。

なお、上記「アニオン性部分」は、上記含フッ素界面活性剤のカチオンを除く部分を意味する。例えば、後述する式(1)で表される $F(CF_2)_{n_1}COOM$ の場合には、「 $F(CF_2)_{n_1}COO$ 」の部分である。

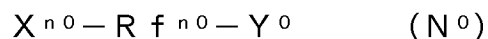
[0155] 上記含フッ素界面活性剤としてはまた、 $\log POW$ が3.5以下の含フッ素界面活性剤が挙げられる。上記 $\log POW$ は、1-オクタノールと水との分配係数であり、 $\log P$  [式中、 $P$ は、含フッ素界面活性剤を含有するオクタノール/水(1:1)混合液が相分離した際のオクタノール中の含フッ素界面活性剤濃度/水中の含フッ素界面活性剤濃度比を表す]で表されるものである。

上記 $\log POW$ は、カラム; TOSOH ODS-120Tカラム ( $\phi$  4.6mm×250mm、東ソー(株)製)、溶離液; アセトニトリル/0.6質量% $HClO_4$ 水=1/1 (vol/vol%)、流速; 1.0ml/分、サンプル量; 300 $\mu$ L、カラム温度; 40 $^{\circ}$ C、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。

[0156] 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。

[0157] 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<sup>0</sup>) :



(式中、X<sup>n<sup>0</sup></sup>は、H、C I又は及びFである。R f<sup>n<sup>0</sup></sup>は、炭素数3~20で、鎖状、分枝鎖状または環状で、一部または全てのHがFにより置換されたアルキレン基であり、該アルキレン基は1つ以上のエーテル結合を含んでもよく、一部のHがC Iにより置換されていてもよい。Y<sup>0</sup>はアニオン性基である。) で表される化合物が挙げられる。

Y<sup>0</sup>のアニオン性基は、-COOM、-SO<sub>2</sub>M、又は、-SO<sub>3</sub>Mであってよく、-COOM、又は、-SO<sub>3</sub>Mであってよい。

Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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<sup>7</sup>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。

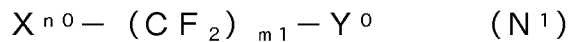
R<sup>7</sup>としては、H又はC<sub>1-10</sub>の有機基であってよく、H又はC<sub>1-4</sub>の有機基であってよく、H又はC<sub>1-4</sub>のアルキル基であってよい。

Mは、H、金属原子又はNR<sub>4</sub><sup>7</sup>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<sub>4</sub><sup>7</sup>であってよく、H、Na、K、Li又はNH<sub>4</sub>であってよい。

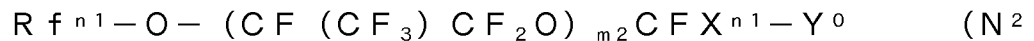
上記R<sup>f n0</sup>は、Hの50%以上がフッ素に置換されているものであってよい。

[0158] 上記一般式(N<sup>0</sup>)で表される化合物としては、

下記一般式(N<sup>1</sup>):



(式中、X<sup>n0</sup>は、H、Cl及びFであり、m1は3~15の整数であり、Y<sup>0</sup>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<sup>2</sup>):

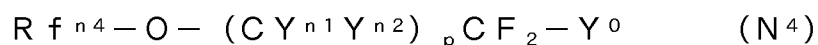


)

(式中、R<sup>fn1</sup>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<sup>n1</sup>は、F又はCF<sub>3</sub>であり、Y<sup>0</sup>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<sup>3</sup>):



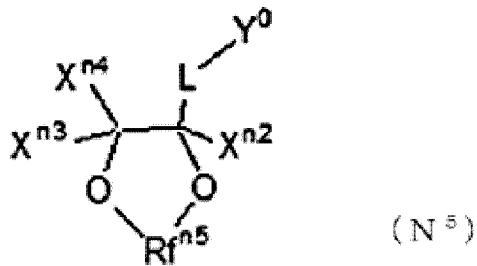
(式中、R<sup>fn2</sup>は、炭素数1~13のエーテル結合を含み得る、部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、m3は、1~3の整数であり、R<sup>fn3</sup>は、直鎖状又は分岐状の炭素数1~3のパーフルオロアルキレン基であり、qは0又は1であり、Y<sup>0</sup>は、上記定義したものである。)で表される化合物、下記一般式(N<sup>4</sup>):



(式中、R<sup>fn4</sup>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枝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<sup>n1</sup>及びY<sup>n2</sup>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、  
一般式 (N<sup>5</sup>) :

[化8]

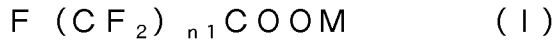


(式中、 $X^{n2}$ 、 $X^{n3}$ 及び $X^{n4}$ は、同一若しくは異なってもよく、H、F、又は、炭素数1～6のエーテル結合を含んでよい直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基である。 $Rf^{n5}$ は、炭素数1～3のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキレン基であり、Lは連結基であり、 $Y^0$ は、上記定義したものである。但し、 $X^{n2}$ 、 $X^{n3}$ 、 $X^{n4}$ 及び $Rf^{n5}$ の合計炭素数は18以下である。)で表される化合物が挙げられる。

[0159] 上記一般式 (N<sup>0</sup>) 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 $\omega$ -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 $\omega$ -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

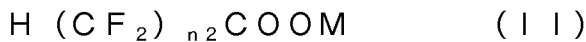
される化合物 (X I I I) などが挙げられる。

[0160] 上記パーフルオロカルボン酸 (I) は、下記一般式 (I)



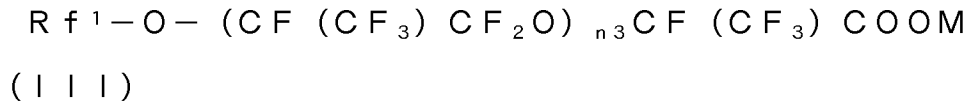
(式中、 $n_1$  は、3～14の整数であり、Mは、H、金属原子、 $NR^7_4$ 、置換基を有していてもよいイミダゾリウム、置換基を有していてもよいピリジニウム又は置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $R^7$  は、H又は有機基である。) で表されるものである。

[0161] 上記 $\omega$ -Hパーフルオロカルボン酸 (I I) は、下記一般式 (I I)



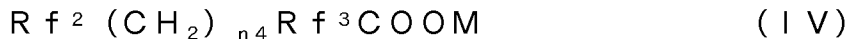
(式中、 $n_2$  は、4～15の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0162] 上記パーフルオロエーテルカルボン酸 (I I I) は、下記一般式 (I I I)



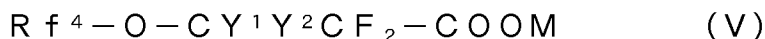
(式中、 $Rf^1$  は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 $n_3$  は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。) で表されるものである。

[0163] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸 (I V) は、下記一般式 (I V)



(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、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基、 $n_4$  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。

[0164] 上記アルコキシフルオロカルボン酸 (V) は、下記一般式 (V)



(式中、 $Rf^4$  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枝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。

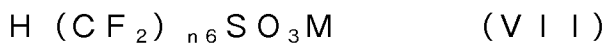
[0165] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸 (V I) は、下記一般式 (V I)



(式中、 $n_5$ 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。

[0166] 上記 $\omega$ -Hパーフルオロスルホン酸 (V I I) は、下記一般式 (V I I)



(式中、 $n_6$ 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。

[0167] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸 (V I I I) は、下記一般式 (V I I I)



(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、 $n_7$ 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。

[0168] 上記アルキルアルキレンカルボン酸 (I X) は、下記一般式 (I X)



(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枝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、 $n_8$ 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。

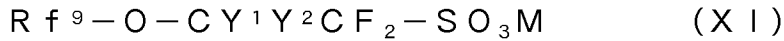
[0169] 上記フルオロカルボン酸 (X) は、下記一般式 (X)



(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枝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の直鎖状または分枝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。

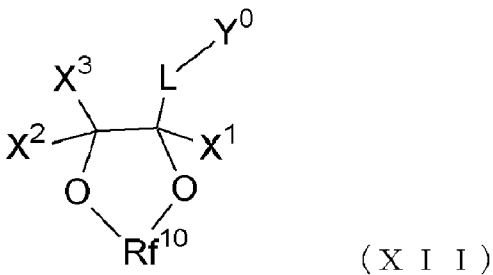
[0170] 上記アルコキシフルオロスルホン酸 (X I) は、下記一般式 (X I)



(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枝鎖状であって、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。

[0171] 上記化合物 (X I I) は、下記一般式 (X I I) :

[化9]



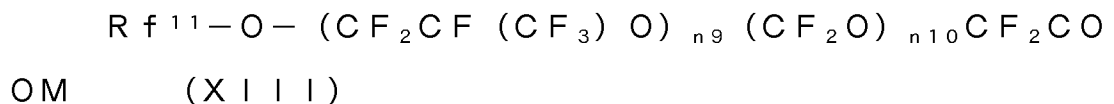
(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は、同一若しくは異なってもよく、H、F及び炭素数1~6のエーテル結合を含み得る直鎖状または分岐鎖状の部分または完全フッ素化されたアルキル基であり、 $Rf^{10}$ は、炭素数1~3のパーフルオロアルキレン基であり、Lは連結基であり、 $Y^0$ はアニオン性基である。) で表されるものである。

$Y^0$ は、 $-COOM$ 、 $-SO_2M$ 、又は、 $-SO_3M$ であってよく、 $-SO_3M$ 、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。

[0172] 上記化合物 (X I I I) は、下記一般式 (X I I I) :



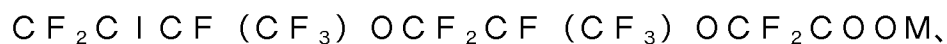
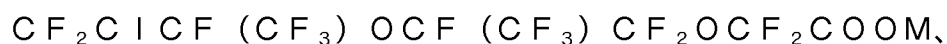
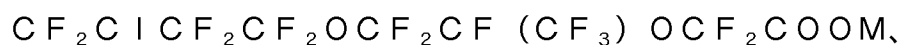
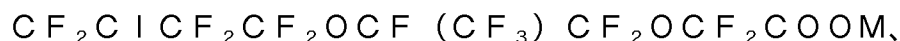
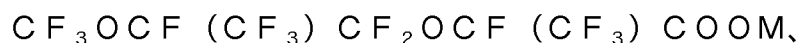
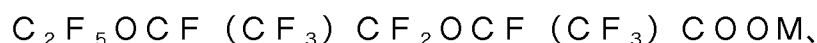
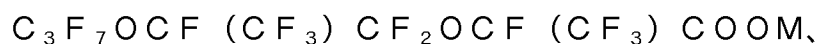
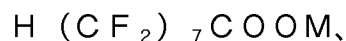
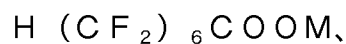
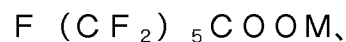
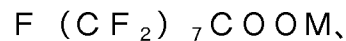
(式中、 $Rf^{11}$ は、塩素を含む炭素数1~5のフルオロアルキル基であり、

$n_9$ は、0～3の整数であり、 $n_{10}$ は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。化合物(X I I I)としては、 $CF_2CIO(CF_2CF(CF_3)O)_{n_9}(CF_2O)_{n_{10}}CF_2COONH_4$  (平均分子量750の混合物、式中、 $n_9$ および $n_{10}$ は上記定義したものである。)が挙げられる。

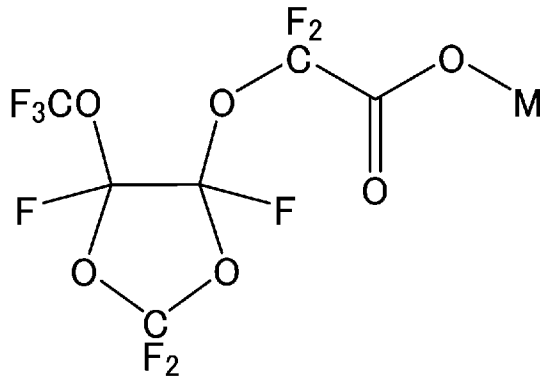
[0173] 上述したように上記アニオン性含フッ素界面活性剤としては、カルボン酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等が挙げられる。

[0174] 含フッ素界面活性剤は、1種の含フッ素界面活性剤であってもよいし、2種以上の含フッ素界面活性剤を含有する混合物であってもよい。

[0175] 含フッ素界面活性剤としては、以下の式で表される化合物が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、これらの化合物の混合物であってもよい。上記重合の一実施形態においては、実質的に以下の式で表される化合物の非存在下に、単量体(I)を重合する。



[化10]



(各式中、Mは、H、金属原子、NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である。)

[0176] 本開示の製造方法においては、水性媒体中で、単量体(1)の重合を行うことから、通常、フルオロポリマーおよび水性媒体を含有する水溶液が得られる。得られたフルオロポリマーを含む水溶液を、そのまま種々の用途に利用してもよいし、水溶液から分離することにより得られるフルオロポリマーを、種々の用途に利用してもよい。水溶液からフルオロポリマーを分離する方法は、特に限定されない。たとえば、水溶液中のフルオロポリマーの凝析、洗浄、乾燥などの方法により、フルオロポリマーを分離することができる。

[0177] 単量体(1)の重合を行うことにより得られるフルオロポリマーまたは水溶液には、分子量3000以下の画分、分子量2000以下の画分、分子量1500以下の画分、分子量1000以下の画分、単量体(1)のダイマーおよびトリマーなどが含まれる。これらを除去するために、単量体(1)の重合を行うことにより得られるフルオロポリマーまたは水溶液に対して、後処理を行ってもよい。

[0178] たとえば、本開示の製造方法においては、単量体(1)の重合終了後に、水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を回収し、得られた組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理してもよい。

[0179] 単量体（1）の重合を、水性媒体の非存在下で行った場合には、重合終了後に、フルオロポリマーまたはフルオロポリマーなどを含有する組成物が得られるので、フルオロポリマーまたは組成物と水性媒体とを混合し、得られた水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理することができる。

[0180] 単量体（1）の重合を行うことにより得られる組成物には、単量体（1）のフルオロポリマーとして、通常、単量体（1）のフルオロポリマーの質量に対して、合計で1.0質量%超のダイマーおよびトリマーが含まれる。単量体（1）のフルオロポリマー中のダイマーおよびトリマーの含有量としては、たとえば、単量体（1）のフルオロポリマーに対して、2.0質量%以上であってもよく、3.0質量%以上であってもよく、30.0質量%以下であってもよく、20.0質量%以下であってもよい。組成物中のダイマーおよびトリマーの含有量は、組成物のゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）分析を行い、GPC分析により得られるクロマトグラム各ピークの総面積に対する、ダイマーおよびトリマーのピーク面積の合計の割合（面積百分率）を算出することにより、特定することができる。

[0181] 次に、得られた水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を回収し、得られた組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理することが好ましい。この処理によって、単量体（1）の重合により得られた組成物に含まれる単量体（1）のダイマーおよびトリマーを、組成物から除去することができる。処理手段としては、限外濾過、精密濾過、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段がより好ましく、限外濾過および分液からなる群より選択される少なくとも1種の手段がさらに好ましく、限外濾過が特に好ましい。

[0182] 単量体（1）の重合により単量体（1）のダイマーおよびトリマーが生成し、結果として、単量体（1）のダイマーおよびトリマーが、フルオロポリ

マー中に含まれる。単量体（１）のダイマーおよびトリマーが生成される機構は必ずしも明らかではないが、特に、重合系に存在する単量体のうち、単量体（１）が大半を占める重合系における重合反応によって、単量体（１）の二量化および三量化が無視できない頻度で生じているものと推測される。

[0183] ダイマーおよびトリマーを除去する際には、通常、未反応の単量体（１）も同時に組成物から除去される。また、後処理の手段を適切に選択することによって、分子量３０００以下の画分、分子量２０００以下の画分、分子量１５００以下の画分、分子量１０００以下の画分を除去することもできる。

[0184] 単量体（１）の重合により得られた組成物は、重合で得られた重合上がりの組成物であってもよいし、重合で得られた重合上がりの組成物を希釈又は濃縮したものであってもよいし、分散安定化処理等を行ったものであってもよい。限外濾過、精密濾過又は透析膜処理を円滑に進めるために、これらの処理によって、組成物の粘度を調整することも好ましい。

[0185] 組成物中の単量体（１）のフルオロポリマーの含有量としては、特に限定されず、たとえば、０．１～４０．０質量％であってよい。組成物中のフルオロポリマーの含有量としては、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、好ましくは３０．０質量％以下であり、より好ましくは２５．０質量％以下であり、更に好ましくは２０．０質量％以下であり、特に好ましくは１０．０質量％以下であり、好ましくは０．５質量％以上であり、より好ましくは１．０質量％以上であり、さらに好ましくは１．２質量％以上であり、特に好ましくは１．５質量％以上である。組成物中のフルオロポリマーの含有量は、たとえば、単量体（１）の重合により得られた組成物に水を添加する方法、単量体（１）の重合により得られた組成物を濃縮する方法などにより調整することができる。

[0186] 組成物のｐＨとしては、好ましくは０～１１であり、より好ましくは０．１～８．０であり、さらに好ましくは０．２～７．０である。組成物のｐＨは、単量体（１）の重合により得られた組成物に、ｐＨ調整剤を添加することにより調整することができる。ｐＨ調整剤としては、酸又はアルカリであ

ってよく、例えば、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等が挙げられる。

[0187] 限外濾過、精密濾過又は透析膜処理を行う場合には、これらの処理が円滑に進むことから、組成物の粘度は、 $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。組成物の粘度は、たとえば、フルオロポリマーの重量平均分子量および数平均分子量を調整する方法、組成物中のフルオロポリマーの濃度を調整する方法、組成物の温度を調整する方法などにより、調整することができる。

[0188] 上記限外濾過又は精密濾過は、クロスフロー方式でもデッドエンド方式でもよく限定されないが、膜の目詰まりを低減する観点からクロスフロー方式が好ましい。

[0189] 上記限外濾過は、限外濾過膜を用いて行うことができる。限外濾過は、例えば、限外濾過膜を有する限外濾過装置を用いて行うことができ、遠心式限外濾過法、回分式限外濾過法、循環式限外濾過法等を採用できる。

[0190] 上記限外濾過膜の分画分子量は、通常、 $0.1 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4 \text{ Da}$ 程度である。上記限外濾過膜は、膜の目詰まりを抑制し、効率的にダイマーおよびトリマーを低減できることから、分画分子量は $0.3 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上であることが好ましい。上記分画分子量は、 $0.5 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上がより好ましく、 $0.6 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上が特に好ましく、 $0.8.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上が最も好ましい。上記分画分子量は、 $1.0 \times 10^4 \text{ Da}$ 以上であってもよい。また、上記分画分子量は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、 $20 \times 10^4 \text{ Da}$ 以下が好ましく、 $10 \times 10^4 \text{ Da}$ 以下がより好ましい。

[0191] 上記限外濾過膜の分画分子量は、例えば、重量平均分子量が既知のポリスチレンを膜に通水し、 $90\%$ 阻止できる分子量を分画分子量とすることができる。ポリスチレンの定量は、ゲル透過クロマトグラフィを用いて行うことができる。

[0192] 上記限外濾過膜の形状としては従来公知のものが挙げられ限定されるものではないが、例えば、中空糸型、平膜型、スパイラル型、チューブラー型等

が挙げられる。目詰まり抑止の観点からは、中空糸型が好ましい。

中空糸型限外濾過膜の内径は限定されないが、例えば、0.1～2mmであってよい。好ましくは、0.8～1.4mmである。

中空糸型限外濾過膜の長さは限定されないが、例えば、0.05～3mであってよい。好ましくは、0.05～2mである。

[0193] 限外濾過膜の材質としては、特に限定されるものではないが、セルロース、セルロースエステル、ポリスルホン、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機材料、ステンレス等の金属、又はセラミック等の無機材料が挙げられる。

限外濾過膜の材質は、有機材料であることが好ましく、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリルニトリル、ポリスルホン、又は、ポリエーテルスルホンであることがより好ましく、ポリアクリルニトリル、ポリスルホン又はポリフッ化ビニリデンが更に好ましい。

[0194] 上記限外濾過膜として具体的には、DESAL社のG-5タイプ、G-10タイプ、G-20タイプ、G-50タイプ、PWタイプ、HWS UFタイプ；KOCH社のHFM-180、HFM-183、HFM-251、HFM-300、HFM-116、HFM-183、HFM-300、HFK-131、HFK-328、MPT-U20、MPS-U20P、MPS-U20S；Synder社のSPE1、SPE3、SPE5、SPE10、SPE30、SPV5、SPV50、SOW30；旭化成社製のマイクロザ（登録商標）UFシリーズ；日東電工社製のNTR7410などが挙げられる。

[0195] 上記限外濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、0.01MPa以上の圧力で行うことが好ましい。より好ましくは、0.03MP

a以上であり、更に好ましくは0.05 MPa以上である。また、上記圧力は、耐圧の観点から、0.5 MPa以下が好ましく、0.25 MPa以下がより好ましく、0.2 MPa以下が更に好ましい。

[0196] 上記限外濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、10 mL/分以上の流速で行うことが好ましく、50 mL/分以上の流速で行うことがより好ましく、また、5000 mL/分以下の流速で行うことが好ましく、1000 mL/分以下の流速で行うことがより好ましい。

[0197] 上記精密濾過は、精密濾過膜を用いて行うことができる。精密濾過膜は、通常、0.05～1.0 μmの平均細孔径を有する。

上記精密濾過膜は、効率的にダイマーおよびトリマーの除去効率できることから、平均細孔径が0.1 μm以上であることが好ましい。より好ましくは0.075 μm以上であり、更に好ましくは0.1 μm以上である。また、平均細孔径が1.00 μm以下であることが好ましい。より好ましくは平均細孔径が0.50 μm以下であり、更に好ましくは0.25 μm以下である。

上記精密濾過膜の平均細孔径は、ASTM F 316-03（バブルポイント法）に準拠して測定することが可能である。

[0198] 上記精密濾過膜の形状としては従来公知のものが挙げられ限定されず、例えば、中空糸型、平膜型、スパイラル型、チューブラー型等が挙げられる。目詰まり抑止の観点からは、中空糸型が好ましい。

中空糸型精密濾過膜の内径は限定されないが、例えば、0.1～2 mmであってよい。好ましくは、0.8～1.4 mmである。

中空糸型精密濾過膜の長さは限定されないが、例えば、0.05～3 mであってよい。好ましくは、0.05～2 mである。

[0199] 上記精密濾過膜の材質としては、例えばセルロース系、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、セラミックス、金属等が挙

げられる。中でも、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリカーボネート、又は、ポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリアクリルニトリル又はポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

[0200] 精密濾過膜として具体的には、日本ガイシ社製のC e f i l t ;旭化成社製マイクロザUシリーズ、マイクロザPシリーズ;住友電工社製のポアフロンSPMW、ポアフロンOPMW、ポアフロンPM;東レ社製のトレフィル;マイクロダイン・ナディア社製のNADIR MP005、NADIR MV020;Norit社製のX-flow等が挙げられる。

[0201] 上記精密濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、0.01MPa以上の圧力で行うことが好ましい。より好ましくは、0.03MPa以上であり、更に好ましくは0.05MPa以上である。また、上記圧力は、耐圧の観点から、0.5MPa以下が好ましく、0.25MPa以下がより好ましく、0.2MPa以下が更に好ましい。

[0202] 上記精密濾過は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、10mL/分以上の流速で行うことが好ましく、50mL/分以上の流速で行うことがより好ましく、また、5000mL/分以下の流速で行うことが好ましく、1000mL/分以下の流速で行うことがより好ましい。

[0203] 上記透析膜処理は、透析膜を用いて行う。透析膜は、通常、 $0.05 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$  Daの分画分子量を有する。

上記透析膜は、膜の目詰まりを抑制し、効率的にダイマーおよびトリマーを除去できることから、分画分子量が $0.3 \times 10^4$  Da以上であることが好ましい。上記分画分子量は、 $0.5 \times 10^4$  Da以上がより好ましく、 $0.6 \times 10^4$  Da以上が更に好まし、 $0.8 \times 10^4$  Da以上が更により好ましい。上記分画分子量は $1.0 \times 10^4$  Da以上であってもよい。

また、上記分画分子量は、ダイマーおよびトリマーの除去効率の観点から、 $20 \times 10^4$  Da以下が好ましく、 $10 \times 10^4$  Da以下がより好ましい。

上記透析膜の分画分子量は、例えば、限外濾過膜と同じ方法で測定するこ

とができる。

- [0204] 上記透析膜の材質としては、特に限定されるものではないが、セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル系ポリマーアロイ等が挙げられる。
- [0205] 透析膜として具体的には、スペクトラムラボラトリーズ社製の Spectra/Por (登録商標) Float-A-Lyzer、Tube-A-Lyzer、Dialysis tubing、6Dialysis tubing、7Dialysis tubing等が例示される。
- [0206] 上記限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、10℃以上の温度で行うことが好ましい。より好ましくは、15℃以上であり、更に好ましくは、20℃以上であり、特に好ましくは、30℃以上である。温度を上記範囲にすることでより効率的にダイマーおよびトリマーを低減することができる。上記温度は、90℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、70℃以下が更に好ましく、60℃以下が特に好ましい。
- [0207] 限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、組成物に水を添加しながら、または、組成物のpHを調整しながら、行うことができる。水は、組成物に間欠的に添加してもよいし、組成物に連続的に添加してもよい。
- [0208] 限外濾過、精密濾過又は透析膜処理の終点は、適宜決定すればよく限定されない。また、上記限外濾過、精密濾過又は透析膜処理は、濾過膜の耐久性向上のため、1～24時間の濾過時間を目安に一回程度水で逆洗浄してもよい。
- [0209] 分液は、たとえば、組成物に対して、有機溶媒を添加し、水相と有機溶媒相との2相に分離させ、水相を回収することにより、実施することができる。
- [0210] 再沈殿は、たとえば、組成物を貧溶媒に滴下して、フルオロポリマーを沈殿させ、沈殿したフルオロポリマーを回収し、回収したフルオロポリマーを良溶媒に溶解させ、得られた溶液を貧溶媒に滴下して、フルオロポリマーを

再び沈殿させ、沈殿したフルオロポリマーを回収することにより、実施することができる。

[0211] 単量体 (I) のフルオロポリマーを含有する組成物を、上記の手段により後処理することによって、通常、ダイマーおよびトリマーを実質的に含有しないフルオロポリマーを含む水溶液、または、分子量3000以下の画分の含有量が低減されたフルオロポリマーを含む水溶液が得られる。組成物を処理することにより得られたフルオロポリマーを含む水溶液を、そのまま種々の用途に利用してもよいし、水溶液から分離することにより得られるフルオロポリマーを、種々の用途に利用してもよい。水溶液からフルオロポリマーを分離する方法は、特に限定されない。たとえば、水溶液中のフルオロポリマーの凝析、洗浄、乾燥などの方法により、フルオロポリマーを分離することができる。

[0212] 以上に説明した本開示の製造方法により、フルオロポリマーまたはフルオロポリマーおよび水性媒体を含有する水溶液が得られる。

[0213] 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が理解されるであろう。

## 実施例

[0214] 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。

[0215] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0216] (反応器内の酸素濃度)

N<sub>2</sub>フロー下の反応器の排ガスラインから出てきたガスについて、低濃度酸素分析計(商品名「PS-820-L」、飯島電子工業社製)を用いて測定および分析することにより、反応時における酸素濃度を求めた。

[0217] (水溶液中のフルオロポリマーの濃度(固形分濃度))

フルオロポリマーを含有する水溶液約1gを、減圧乾燥機中で60℃、60分の条件で乾燥し、加熱残分の質量を測定し、水溶液の質量(1g)に対

する、加熱残分の質量の割合を百分率で表した値を採用した。

[0218] (重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、分子量が3000以下の画分の含有量の測定方法)

フルオロポリマーのMw、Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により、Agilent Technologies社製の1260 Infinity IIを用い、東ソー社製のカラム (TSK gel I G3000PW<sub>XL</sub>を1本) を使用し、溶媒としてトリス緩衝液とアセトニトリルの混合溶媒 (トリス緩衝液 : アセトニトリル = 8 : 2 (v/v)) を流速0.5 ml/分で流して測定し、単分散ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリエチレングリコール (PEG) を標準として分子量を算出することにより求めた。

[0219] (交互率)

フルオロポリマーの<sup>19</sup>F-NMR測定を行い、NMRスペクトルに現れるCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOHの“OCF<sub>2</sub>\*”に由来する2つのピーク (-79 ppm ~ -83 ppmに現れるピークおよび-83 ppm ~ -87 ppmに現れるピーク) のそれぞれの総積分値から、次の計算式に従って算出した。

$$\text{交互率 (\%)} \geq (b \times 2) / (a + b) \times 100$$

a : -79 ppm ~ -83 ppm エリアのピークの総積分値

b : -83 ppm ~ -87 ppm エリアのピークの総積分値

[0220] 上記で算出される交互率は、フルオロポリマー中のCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOHに基づく重合単位のうち、VdFに基づく重合単位に隣接する重合単位の比率である。

CF<sub>2</sub>=C\*FOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOHに基づく重合単位中の炭素原子 (C\*) に対して、VdF (C\*H<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) に基づく重合単位中の炭素原子 (C\*) が結合している比率は、次の計算式により求められる。

$$\text{比率 (\%)} = (b \times 2) / (a + b) \times 100$$

CF<sub>2</sub>=C\*FOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOHに基づく重合単位中の炭素原子 (C\*)

に対して、 $V d F (C^*H_2 = C F_2)$  に基づく重合単位中の炭素原子 ( $C^*$ ) 以外の炭素原子 ( $C^{**}F_2 = C^{**}F O C F_2 C F_2 C O O H$  に基づく重合単位中の炭素原子 ( $C^{**}$ ) および  $V d F (C H_2 = C^{**}F_2)$  に基づく重合単位中の炭素原子 ( $C^{**}$ ) ) が結合している比率は、次の計算式により求められる。

$$\text{比率 (\%)} = (a - b) / (a + b) \times 100$$

[0221] (フルオロポリマー中の単量体のダイマーおよびトリマーの含有量の測定方法)

(1) 水溶液からの抽出

フルオロポリマーの水溶液の固形分を測定し、フルオロポリマーの固形分 0.2 g に相当する量の水溶液を秤量した。その後、水溶液中に含まれている水と合わせ、水とメタノールとの体積比が 50/50 (体積%) となるように、水とメタノールを加え、フルオロポリマーならびに水およびメタノールを含有する混合液を得た。その後、得られた混合液に対して、限外ろ過ディスク (分画分子量 3000 Da) を用いてろ過を行い、フルオロポリマーを含む回収液を回収した。

液体クロマトグラフ質量分析計 (Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD) を用いて、回収液の分析を行い、回収液のクロマトグラムを得た。

回収液に含まれる単量体のダイマーおよびトリマーの含有量は、回収液のクロマトグラムに現れる単量体のダイマーおよびトリマーに由来するピークの積分値を、類縁体であるモノマーの検量線を用いて、単量体のダイマーおよびトリマーの含有量に換算することにより求めた。

[0222] (2) 単量体の検量線

1 ng/mL ~ 100 ng/mL の含有量既知の単量体のメタノール標準溶液を 5 水準調製し、液体クロマトグラフ質量分析計 (Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD) を用いて測定を行った。それぞれの単量体の含有量と、その含有量に対するピークの積分値との関係を

プロットし、各単量体の検量線（一次近似）を作成した。次に、各単量体の検量線（一次近似）を用いて、各単量体のダイマーおよびトリマーの検量線を作成した。

[0223] 測定機器構成とLC-MS測定条件

[表1]

表1	
LC部	
装置	Waters社製Acquity UPLC
カラム	Waters社製Acquity UPLC BEH C18 1.7mm (2.1×50mm)
移動相	A CH <sub>3</sub> CN B 20mM CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O
	0→1.5min A:B=10:90
	1.5→8.5min A:B=10:90 → A:B=90:10 Linear gradient
	8.5→10min A:B=90:10
	0.4mL/min
流量	
カラム温度	40 °C
試料注入量	5 μL
MS部	
装置	TQ Detector
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring)
イオン化法	Electrospray ionization
	SCAN

[0224] この測定機器構成における定量限界は1 ng/mLである。

[0225] <実施例1>

反応器に、10gの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、20gの水、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して0.5モル%に相当する量の過硫酸アンモニウム（APS）を加え、 $\text{N}_2$ フロー下にて52°Cで攪拌した。APSを加えた時から24時間経過した時に、1.0モル%に相当する量のAPSを加え、48時間経過した時に、1.5モル%に相当する量のAPSをさらに加え、52°Cで、合計で72時間攪拌した。反応器内の酸素濃度は15体積ppmから40体積ppmの範囲で推移した。

[0226] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に水を加えて、フルオロポリマーの濃度を2.0質量%に調整した後、限外ろ過膜（分画分子量6000Da、ポリスルフォン製）に、25°Cで、0.1MPaの水圧で接触させ、限外濾過を実施した。適宜注水を行いながら最終的に水溶液に対して7倍量の水の濾過液が溶出するまで限外濾過を継続し、フルオロポリマーの水溶液を得た。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.1質量%であった。

[0227] 限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量（Mw）は $1.7 \times 10^4$ 、数平均分子量（Mn）は $1.1 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0228] <実施例2>

反応器に、10gの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、20gの水、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して2.0モル%に相当する量の過硫酸アンモニウム（APS）を加え、 $\text{N}_2$ フロー下にて50°Cで63時間攪拌した。反応器内の酸素濃度は17体積ppmから33体積ppmの範囲で推移した。

[0229] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に水を加えて、フルオロポリマーの濃度を2.0質量%に調整した後、限外ろ過膜（分画分子量6000 Da、ポリスルホン製）に、25℃で、0.1 MPaの水圧で接触させ、限外濾過を実施した。適宜注水を行いながら最終的に水溶液に対して7倍量の水の濾過液が溶出するまで限外濾過を継続し、フルオロポリマーの水溶液を得た。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.1質量%であった。

[0230] 限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量（Mw）は $1.9 \times 10^4$ 、数平均分子量（Mn）は $1.3 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0231] <実施例3>

反応温度を40℃に変更した以外は、実施例1と同様にして、重合を行った。

[0232] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に対して、実施例1と同様に、限外濾過を実施した。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.1質量%であった。

限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量（Mw）は $2.7 \times 10^4$ 、数平均分子量（Mn）は $1.4 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0233] <実施例4>

反応器に、10gの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、20gの水、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して2.0モル%に相当する量の過硫

酸アンモニウム（APS）を加え、N<sub>2</sub>フロー下にて40℃で72時間攪拌した。反応器内の酸素濃度は15体積ppmから35体積ppmの範囲で推移した。

[0234] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に水を加えて、フルオロポリマーの濃度を2.0質量%に調整した後、限外ろ過膜（分画分子量6000Da、ポリスルホン製）に、25℃で、0.1MPaの水圧で接触させ、限外濾過を実施した。適宜注水を行いながら最終的に水溶液に対して7倍量の水の濾過液が溶出するまで限外濾過を継続し、フルオロポリマーの水溶液を得た。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.1質量%であった。

[0235] 限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量（Mw）は $2.9 \times 10^4$ 、数平均分子量（Mn）は $1.5 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0236] <実施例5>

水の量を10gに変更した以外は、実施例3と同様にして、重合を行った。

[0237] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に対して、実施例1と同様に、限外濾過を実施した。限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.0質量%であった。

得られたフルオロポリマーの重量平均分子量（Mw）は $4.3 \times 10^4$ 、数平均分子量（Mn）は $1.9 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下

であった。

[0238] <実施例 6>

反応器に、30gの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、60gの水、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して2.0モル%に相当する量の過硫酸アンモニウム (APS)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して0.5当量に相当する量の $\text{NH}_3$ を加え、 $\text{N}_2$ フロー下にて52°Cで72時間攪拌した。反応器内の酸素濃度は20体積ppmから50体積ppmの範囲で推移した。

[0239] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に水、および、重合に用いた $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して0.4当量に相当する量の $\text{NH}_3$ を加えて、フルオロポリマーの濃度を3.0質量%に調整した後、限外ろ過膜（分画分子量6000Da、ポリスルホン製）に、25°Cで、0.1MPaの水圧で接触させ、限外濾過を実施した。適宜注水を行いながら最終的に水溶液に対して4倍量の水の濾過液が溶出するまで限外濾過を継続し、フルオロポリマーの水溶液を得た。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は3.1質量%であった。

[0240] 限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量 (Mw) は $1.4 \times 10^4$ 、数平均分子量 (Mn) は $0.9 \times 10^4$ であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0241] <比較例 1>

反応器に、10gの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、20gの水、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して3.0モル%に相当する量のAPSを加え、 $\text{N}_2$ フロー下にて80°Cで24時間攪拌を実施した。反応器内の酸素濃度は25体積ppmから51体積ppmの範囲で推移した。

[0242] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液に対して、実施例1と同様に

、限外濾過を実施した。限外濾過を実施することにより得られた水溶液の濃度は2.0質量%であった。

限外濾過を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $0.7 \times 10^4$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $0.6 \times 10^4$  であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。限外濾過を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0243] <実施例7>

反応器に、6gの $CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$ の量に対して固形分として2モル%に相当する量のパーロイルIPP（登録商標、日油社製）溶液を加え、 $N_2$ フロー下にて45°Cで72時間攪拌した。反応器内の酸素濃度は50体積ppmから105体積ppmの範囲で推移した。

[0244] 得られたフルオロポリマーに水を加えて、フルオロポリマーの濃度を30質量%に調整した後、透析膜（分画分子量3500Da、再生セルロース製）により精製し、フルオロポリマーの水溶液を得た。透析を実施することにより得られた水溶液の濃度は3.0質量%であった。

[0245] 透析を実施することにより得られた水溶液を分析した。得られたフルオロポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $2.4 \times 10^4$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $1.5 \times 10^4$  であった。透析を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。透析を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0246] <実施例8>

反応器に、1.5gの $CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$ 、3.5gの水、 $CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$ の量に対して2.0モル%に相当する量の硫酸鉄7水和物と6.0モル%に相当する量の亜硫酸ナトリウムを加えた。

ここに $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して2.0モル%に相当する量の過硫酸アンモニウム（APS）水溶液を加え、 $\text{N}_2$ フロー下にて室温で4.5日間攪拌した。反応器内の酸素濃度は32体積ppmから55体積ppmの範囲で推移した。

[0247] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液を透析膜（分画分子量3500Da、セルロース製）に入れ、室温で水と接触させ透析を実施、フルオロポリマーの水溶液を得た。

[0248] 透析を実施することにより得られた水溶液を分析したところ、得られたフルオロポリマーの重量平均分子量（Mw）は $4.3 \times 10^4$ 、数平均分子量（Mn）は $3.1 \times 10^4$ であった。透析を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。透析を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0249] <実施例9>

反応器に、1.21gの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、8.5gの水、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の量に対して1.5モル%に相当する量の過硫酸アンモニウム（APS）を加え、 $\text{N}_2$ 置換及び脱気後、VdFを1.21g導入し、密閉下にて60℃で4時間攪拌した。反応器内圧は反応の進行に伴い0.30MPaから0.25MPaまで低下した。

[0250] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液を透析膜（分画分子量3500Da、セルロース製）に入れ、室温で水と接触させ透析を実施、フルオロポリマーの水溶液を得た。透析膜精製を実施することにより得られた水溶液の濃度は1.72質量%であった。

[0251] 透析を実施することにより得られた水溶液をNMRで分析してポリマー組成を調べたところ、フルオロポリマーに含まれる $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ に基づく重合単位とVdFに基づく重合単位とのモル比は1.0/0.7であった。また、フルオロポリマーにおける $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ に基づく重合単位とVdFに基づく重合単位との交互率は、62%以

上であった。

[0252] 得られたフルオロポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $11.9 \times 10^4$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $4.5 \times 10^4$  であった。透析を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。透析を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

[0253] <実施例10>

反応器に、2.42gの $CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$ 、3.16gの $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$ 、11gの水、 $CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$ と $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$ の総量に対して1.5モル%に相当する量の過硫酸アンモニウム (APS) を加え、 $N_2$ フロー下にて40℃で21時間、さらに室温で91時間攪拌した。反応器内の酸素濃度は66体積ppmから98体積ppmの範囲で推移した。

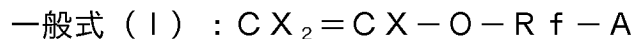
[0254] 得られたフルオロポリマーを含有する水溶液を透析膜 (分画分子量3500Da、セルロース製) に入れ、室温で水と接触させ透析を実施、フルオロポリマーの水溶液を得た。透析膜精製を実施することにより得られた水溶液の濃度は1.1質量%であった。

[0255] 透析を実施することにより得られた水溶液をNMRで分析してポリマー組成を調べたところ、ポリマーに含まれる $CF_2=CFOCF_2CF_2COOH$ に基づく重合単位と $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$ に基づく重合単位とのモル比は1.0/0.8であった。

[0256] 得られたフルオロポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $2.0 \times 10^4$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $1.3 \times 10^4$  であった。透析を実施することにより得られた水溶液中のダイマーおよびトリマーの含有量は、フルオロポリマーに対して、0.1質量%以下であった。透析を実施することにより得られた水溶液中の分子量3000以下の画分の含有量は、0.1質量%以下であった。

## 請求の範囲

[請求項1] 一般式(1)で表される単量体(1)のフルオロポリマーであって、  
 単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上であり、  
 重量平均分子量(Mw)が、 $1.4 \times 10^4$ 以上であるフルオロポリマー。



(式中、Xは、独立に、Fまたは $\text{CF}_3$ であり、 $\text{R}^f$ は、炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2～100のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ (Mは、 $-\text{H}$ 、金属原子、 $-\text{NR}^7_4$ 、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または置換基を有していてもよいホスホニウムであり、 $\text{R}^7$ は、Hまたは有機基である)である。)

[請求項2] 重量平均分子量(Mw)が、 $1.9 \times 10^4$ 以上である請求項1に記載のフルオロポリマー。

[請求項3] 分子量分布(Mw/Mn)が、3.0以下である請求項1または2に記載のフルオロポリマー。

[請求項4] Xが、いずれも、Fである請求項1～3のいずれかに記載のフルオロポリマー。

[請求項5]  $\text{R}^f$ が、炭素数1～5の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2～5のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である請求項1～4のいずれかに記載のフルオロポリマー。

[請求項6] Aが、 $-\text{COOM}$ である請求項1～5のいずれかに記載のフルオロポリマー。

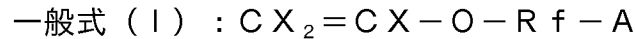
[請求項7] 単量体(1)および一般式 $\text{CFR} = \text{CR}_2$ (式中、Rは、独立に、

H、Fまたは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である)で表される単量体の共重合体である請求項1～6のいずれかに記載のフルオロポリマー。

- [請求項8] 単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40～60モル%であり、一般式 $CFR=CR_2$ (式中、Rは、独立に、H、Fまたは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である)で表される単量体に基づく重合単位(M)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、60～40モル%である請求項7に記載のフルオロポリマー。
- [請求項9] 重合単位(1)と重合単位(M)と交互率が、40%以上である請求項8に記載のフルオロポリマー。
- [請求項10] 重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、99モル%以上である請求項1～7のいずれかに記載のフルオロポリマー。
- [請求項11] 単量体(1)のダイマーおよびトリマーを実質的に含有しない請求項1～10のいずれかに記載のフルオロポリマー。
- [請求項12] 分子量3000以下の画分の含有量が、フルオロポリマーに対して、3.7%以下である請求項1～11のいずれかに記載のフルオロポリマー。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載のフルオロポリマーを含有する水溶液。
- [請求項14] 前記フルオロポリマーの含有量が、前記水溶液に対して、2質量%以上である請求項13に記載の水溶液。
- [請求項15] 請求項1～12のいずれかに記載のフルオロポリマー、または、請求項13もしくは14に記載の水溶液を含有するコーティング組成物。
- [請求項16] 一般式(1)で表される単量体(1)の重合を行うことにより、単

量体 (1) のフルオロポリマーを製造するフルオロポリマーの製造方法であって、

前記重合の反応系中の酸素濃度を1500体積ppm以下に維持する製造方法。



(式中、Xは、独立に、FまたはCF<sub>3</sub>であり、Rfは、炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、または、炭素数2～100のエーテル結合もしくはケト基を有する含フッ素アルキレン基である。Aは、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>Mまたは-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(Mは、-H、金属原子、-NR<sup>7</sup><sub>4</sub>、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<sup>7</sup>は、Hまたは有機基である)である。)

- [請求項17] 単量体 (1) の重合を、70℃以下の重合温度で行う請求項16に記載の製造方法。
- [請求項18] 単量体 (1) の重合を、水性媒体中で行う請求項16または17に記載の製造方法。
- [請求項19] 単量体 (1) の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤が過硫酸塩である請求項16～18のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項20] 単量体 (1) の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤を重合開始時に添加するとともに、重合中にも添加する請求項16～19のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項21] 単量体 (1) の重合を、水性媒体中で、重合開始剤の存在下に行い、前記重合に用いる前記重合開始剤の総添加量が、前記水性媒体に対して、0.00001～10質量%である請求項16～20のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項22] 単量体 (1) の重合を、水性媒体中で行い、重合開始時の単量体 (1) を含有する単量体の存在量が、前記水性媒体の存在量に対して、

40質量%以上である請求項16～21のいずれかに記載の製造方法。

[請求項23] 前記フルオロポリマーにおける単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上である請求項16～22のいずれかに記載の製造方法。

[請求項24] 前記フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が、 $1.4 \times 10^4$ 以上である請求項16～23のいずれかに記載の製造方法。

[請求項25] 単量体(1)の重合を、水性媒体中で行い、重合終了後に、前記水性媒体およびフルオロポリマーを含有する組成物を回収し、前記組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理する請求項16～24のいずれかに記載の製造方法。

[請求項26] 単量体(1)の重合を、水性媒体の非存在下で行う請求項16または17に記載の製造方法。

[請求項27] 単量体(1)の重合を、重合開始剤の存在下に行い、前記重合開始剤がパーオキサイドである請求項26に記載の製造方法。

[請求項28] 前記フルオロポリマーにおける単量体(1)に基づく重合単位(1)の含有量が、前記フルオロポリマーを構成する全重合単位に対して、40モル%以上である請求項26または27に記載の製造方法。

[請求項29] 前記フルオロポリマーの重量平均分子量(Mw)が、 $1.4 \times 10^4$ 以上である請求項26～28のいずれかに記載の製造方法。

[請求項30] 重合終了後に、フルオロポリマーを回収し、前記フルオロポリマーと水性媒体とを混合し、前記水性媒体および前記フルオロポリマーを含有する組成物を、限外濾過、精密濾過、透析膜処理、分液および再沈殿からなる群より選択される少なくとも1種の手段により処理する請求項26～29のいずれかに記載の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042649

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07C 59/58(2006.01)i; C07C 59/60(2006.01)i; C08F 16/24(2006.01)i FI: C08F16/24; C07C59/60; C07C59/58		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C59/58; C07C59/60; C08F16/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-65992 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 26 April 2018 (2018-04-26) claims 1, 3-6, 8, paragraphs [0040], [0051], [0066], synthesis example 1	1-25
Y		1-30
X	WO 2009/133902 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 05 November 2009 (2009-11-05) claims 1-3, paragraphs [0009], [0016], [0019], [0027], [0030], [0032], [0033], example 1	1-10, 15-17, 20, 21, 23, 24, 26-29
Y		1-30
Y	WO 2020/218619 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 29 October 2020 (2020-10-29) claims, paragraph [0022], examples	1-30
A	WO 2000/53647 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 September 2000 (2000-09-14)	1-30
A	JP 2013-245237 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09 December 2013 (2013-12-09)	1-30
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>24 January 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>01 February 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2021/042649**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-260705 A (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 13 September 2002 (2002-09-13)	1-30
A	WO 2018/235911 A1 (AGC INC) 27 December 2018 (2018-12-27)	1-30
A	WO 2014/069165 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 08 May 2014 (2014-05-08)	1-30

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

International application No.

**PCT/JP2021/042649**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-65992	A	26 April 2018	US 2019/0375866 A1 claims 1, 3-6, 8, paragraphs [0055], [0072], [0087], synthesis example 1	
				EP 3511362 A1	
				CN 109843987 A	
WO	2009/133902	A1	05 November 2009	US 2011/0015283 A1 claims 1-3, paragraphs [0013], [0031], [0045], [0076], [0085], [0087], [0088], example 1	
				EP 2272877 A1	
				CN 102015776 A	
				KR 10-2011-0008040 A	
WO	2020/218619	A1	29 October 2020	(Family: none)	
WO	2000/53647	A1	14 September 2000	US 2005/0131145 A1	
				EP 1167397 A1	
JP	2013-245237	A	09 December 2013	(Family: none)	
JP	2002-260705	A	13 September 2002	US 2002/0142207 A1	
				EP 1220344 A2	
WO	2018/235911	A1	27 December 2018	US 2020/0123337 A1	
				EP 3643728 A1	
				CN 110785443 A	
WO	2014/069165	A1	08 May 2014	US 2015/0183946 A1	
				EP 2913347 A1	
				CN 104755509 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 59/58(2006.01)i; C07C 59/60(2006.01)i; C08F 16/24(2006.01)i FI: C08F16/24; C07C59/60; C07C59/58		
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）） C07C59/58; C07C59/60; C08F16/24 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 2018-65992 A (ダイキン工業株式会社) 26.04.2018 (2018-04-26)	1-25
Y	請求項1、3-6、8、[0040]、[0051]、[0066]、合成例1	1-30
X	WO 2009/133902 A1 (旭硝子株式会社) 05.11.2009 (2009-11-05)	1-10, 15-17, 20, 21, 23, 24, 26-29
Y	請求項1-3、[0009]、[0016]、[0019]、[0027]、[0030]、[0032]、[0033]、実施例1	1-30
Y	WO 2020/218619 A1 (ダイキン工業株式会社) 29.10.2020 (2020-10-29)	1-30
	特許請求の範囲、[0002]、実施例	
A	WO 2000/53647 A1 (ダイキン工業株式会社) 14.09.2000 (2000-09-14)	1-30
A	JP 2013-245237 A (ダイキン工業株式会社) 09.12.2013 (2013-12-09)	1-30
A	JP 2002-260705 A (旭硝子株式会社) 13.09.2002 (2002-09-13)	1-30
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24.01.2022	01.02.2022	
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）	
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	三宅 澄也 4J 1201 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/235911 A1 (AGC株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27)	1 - 3 0
A	WO 2014/069165 A1 (旭硝子株式会社) 08.05.2014 (2014 - 05 - 08)	1 - 3 0

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/JP2021/042649

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2018-65992	A	26.04.2018	US 2019/0375866	A1	
				請求項 1、3-6、8、 [0055]、[0072]、[0087]、 合成例 1		
				EP 3511362	A1	
				CN 109843987	A	
WO	2009/133902	A1	05.11.2009	US 2011/0015283	A1	
				請求項 1-3、[0013]、 [0031]、[0045]、 [0076]、[0085]、 [0087]、[0088]、実施 例 1		
				EP 2272877	A1	
				CN 102015776	A	
				KR 10-2011-0008040	A	
WO	2020/218619	A1	29.10.2020	(ファミリーなし)		
WO	2000/53647	A1	14.09.2000	US 2005/0131145	A1	
				EP 1167397	A1	
JP	2013-245237	A	09.12.2013	(ファミリーなし)		
JP	2002-260705	A	13.09.2002	US 2002/0142207	A1	
				EP 1220344	A2	
WO	2018/235911	A1	27.12.2018	US 2020/0123337	A1	
				EP 3643728	A1	
				CN 110785443	A	
WO	2014/069165	A1	08.05.2014	US 2015/0183946	A1	
				EP 2913347	A1	
				CN 104755509	A	