(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103270058 B
(45)授权公告日 2017.12.05

(21)申请号 201180062387.8
(22)申请日 2011.12.13
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103270058 A
(43)申请公布日 2013.08.28
(30)优先权数据
61/426416 2010.12.22 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.06.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/072506 2011.12.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/084578 EN 2012.06.28
(73)专利权人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司
地址 意大利米兰
(72)发明人 M.斯坦格 B.L.肯特 A.马拉尼 G.布里纳蒂
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 徐厚才 林森
(51)Int.Cl.
C08F 14/22(2006.01)
C08F 214/22(2006.01)
C08L 27/16(2006.01)
C08J 5/22(2006.01)
H01M 4/00(2006.01)
C08F 2/16(2006.01)
(56)对比文件
CN 101679563 A,2010.03.24,
EP 1621573 A1,2006.02.01,
US 2002/0197536 A1,2002.12.26,
CN 101679563 A,2010.03.24,
审查员 汤建凯

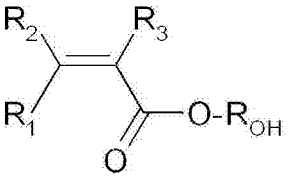
权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

偏二氟乙烯共聚物

(57)摘要

本发明涉及一种氟聚合物[聚合物(F)],该氟聚合物包括:-衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元,以及-按摩尔计从0.01%至5%的衍生自至少一种(甲基)丙烯酸类单体[单体(MA)]的重复单元,该单体具有如下化学式(I),



(I)

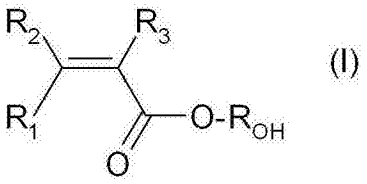
其中:-R_1、R_2和R_3彼此相同或不同、独立地选自一个氢原子和一个C_1-C_3烃基,并且-R_{OH}代表一个氢原子或包括至少一个羟基的一个C_1 C_5烃部分,所述聚合物(F)包括具有化学式-CF_2H和/或-CF_2CH_3的端基,其量值为每Kg的偏二氟乙烯(VDF)重复单元中至少30毫摩尔。本发明还涉及一种用于制造所述聚合物(F)的方法以及所述聚合物(F)作为粘合剂用于制造电极或用于制造隔膜的用途。

CN 103270058 B

1.一种氟聚合物,以下称为聚合物F,包括:

-衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元,以及

-按摩尔计从0.01%至5%的衍生自至少一种(甲基)丙烯酸类单体,以下称为(甲基)丙烯酸类单体MA,的重复单元,该单体具有如下化学式(I):



(I)

其中:

-R_1、R_2和R_3彼此相同或不同,独立地选自氢原子和C_1-C_3烃基,并且

-R_{OH}代表氢原子或包括至少一个羟基的C_1-C_5烃部分,

所述聚合物F包括具有化学式-CF_2H和/或-CF_2CH_3的端基,其量为每千克的偏二氟乙烯(VDF)重复单元至少30毫摩尔;

其中所述聚合物F通过以下方法制备,该方法包括在聚合介质中在至少一种自由基引发剂的存在下使偏二氟乙烯(VDF)、具有化学式(I)的至少一种(甲基)丙烯酸类单体MA、以及任选地一种或多种其他的氟化共聚单体进行聚合,该聚合介质包括:

-水;

-至少一种氟化表面活性剂;

-至少一种非官能全氟聚醚(PFPE)油;

其中该自由基引发剂是有机自由基引发剂,并且其中该方法在20巴到70巴的聚合反应压力和在60℃到135℃的聚合温度进行。

2.如权利要求1所述的氟聚合物,其中该(甲基)丙烯酸类单体MA是丙烯酸(AA)或丙烯酸羟乙基酯(HEA)。

3.如权利要求1或2所述的氟聚合物,包括按摩尔计至少0.02%的衍生自至少一种具有化学式(I)的(甲基)丙烯酸类单体MA的重复单元。

4.如权利要求3所述的氟聚合物,包括按摩尔计至少0.03%的衍生自至少一种具有化学式(I)的(甲基)丙烯酸类单体MA的重复单元。

5.如权利要求3所述的氟聚合物,包括按摩尔计至少0.04%的衍生自至少一种具有化学式(I)的(甲基)丙烯酸类单体MA的重复单元。

6.如权利要求1或2所述的氟聚合物,包括按摩尔计最多1%的衍生自至少一种具有化学式(I)的(甲基)丙烯酸类单体MA的重复单元。

7.如权利要求6所述的氟聚合物,包括按摩尔计最多0.8%的衍生自至少一种具有化学式(I)的(甲基)丙烯酸类单体MA的重复单元。

8.如权利要求6所述的氟聚合物,包括按摩尔计最多0.6%的衍生自至少一种具有化学式(I)的(甲基)丙烯酸类单体MA的重复单元。

9.如权利要求1或2所述的氟聚合物,进一步包括衍生自一种或多种其他的氟化共聚单体的重复单元。

10.如权利要求1所述的氟聚合物,其中所述有机自由基引发剂选自二叔丁基过氧化物(DTBP)、二叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、叔丁基(2-乙基己基)过氧化碳酸酯和叔丁基过氧

化-3,5,5-三甲基己酸酯。

11.如权利要求1所述的氟聚合物,其中使用一种或多种有机自由基引发剂与一种或多种无机自由基引发剂的混合物。

12.一种用于制造如权利要求1所述的氟聚合物的方法,所述方法包括在聚合介质中在至少一种自由基引发剂的存在下使偏二氟乙烯(VDF)、具有化学式(I)的至少一种(甲基)丙烯酸类单体MA、以及任选地一种或多种其他的氟化共聚单体进行聚合,该聚合介质包括:

-水;

-至少一种氟化表面活性剂;

-至少一种非官能全氟聚醚(PFPE)油;

其中该自由基引发剂是有机自由基引发剂,并且其中该方法在20巴到70巴的聚合反应压力和在60℃到135℃的聚合温度进行。

13.如权利要求12所述的方法,其中所述有机自由基引发剂选自二叔丁基过氧化物(DTBP)、二叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、叔丁基(2-乙基己基)过氧化碳酸酯和叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯。

14.如权利要求12所述的方法,其中使用一种或多种有机自由基引发剂与一种或多种无机自由基引发剂的混合物。

15.一种水性胶乳,包括权利要求1-11中任一项所述的氟聚合物和至少一种氟化表面活性剂。

16.一种组合物(C),包括权利要求1-11中任一项所述的氟聚合物和至少一种与所述氟聚合物不同的VDF聚合物。

17.如权利要求1至11中任一项所述的氟聚合物或如权利要求16所述的组合物(C)作为粘合剂的用途。

18.如权利要求17所述的用途,其中该粘合剂用于形成电极。

19.如权利要求18所述的用途,其中该电极是锂电池和/或双电层电容器的电极。

20.一种形成电极的组合物,包括权利要求1至11中任一项所述的氟聚合物或权利要求16所述的组合物(C)、粉末状电极材料、以及任选地赋予导电性的添加剂和/或粘度改性剂。

21.一种亲水隔膜,包括权利要求1至11中任一项所述的氟聚合物或权利要求16所述的组合物(C)。

偏二氟乙烯共聚物

[0001] 本申请要求于2010年12月22日提交的U.S.临时申请号61/426416的优先权，出于所有的目的该申请的全部内容通过引用结合在此。

技术领域

[0002] 本发明涉及偏二氟乙烯共聚物和它的组合物，涉及用于制造所述共聚物的方法以及使用所述共聚物作为制造电极或制造隔膜的粘合剂。

背景技术

[0003] 包括衍生自(甲基)丙烯酸类单体的重复单元的偏二氟乙烯共聚物是在本领域已知的，因其具有与偏二氟乙烯均聚物典型的化学惰性和机械特性不同的、合适的亲水特性和增强的对金属的粘附性。

[0004] 也由于它们众所周知的电化学稳定性、高结晶度和高熔点、在电解质中的耐化学性以及在几种选择的溶剂中的溶解性，因此发现包括衍生自(甲基)丙烯酸类单体的重复单元的偏二氟乙烯共聚物适合于制造电极和隔膜，典型地该隔膜通过在合适的有机溶剂中加工所述共聚物溶液而成形。

[0005] 尤其是，EP1621573A(KUREHA CORPORATION)1/02/2006披露了包括按摩尔计从0.01％到10％的亲水性单体单元的偏二氟乙烯共聚物的多孔隔膜，该亲水性单元具有至少一个选自环氧基、羟基、羧基、酯、酰胺、和酸酐基团的官能团，所述隔膜通过熔融挤出包括明确定量的合适的有机溶剂和增塑剂的所述共聚物的组合物获得。

[0006] 包括了衍生自(甲基)丙烯酸类单体的重复单元的偏二氟乙烯共聚物同样在本领域已知，由于(甲基)丙烯酸类单体在该氟聚合物的聚偏二氟乙烯主链中的随机分布，有利地使改性(甲基)丙烯酸类单体对产生的共聚物的粘附性和/或亲水性行为的影响最大化，即使该组合物中(甲基)丙烯酸类单体处于低含量，而没有削弱该偏二氟乙烯聚合物的其他显著特性，例，热稳定性和机械性能。

[0007] 例如，WO2008/129041(苏威苏莱克斯公司(SOLVAY SOLEXIS S.P.A.))30/10/2008披露了包括了按摩尔计从0.05％至10％的衍生自(甲基)丙烯酸类单体的重复单元的偏二氟乙烯的直链半结晶共聚物，所述共聚物具有遍及整个偏二氟乙烯主链的衍生自(甲基)丙烯酸类单体的重复单元的随机分布，以及其作为粘合剂的用途，特别是用于形成锂电池和/或双电层电容器的电极，或用于制造亲水隔膜。

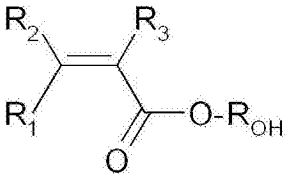
[0008] 然而，在现有技术中影响该偏二氟乙烯共聚物的溶液加工的主要问题中，可以特别提及所述共聚物在一般的有机溶剂中的低溶解特性，这样使得在低温下典型需要长的溶解时间以获得这些共聚物的在适于制备电极和隔膜的浓度下的均匀且稳定的溶液。

[0009] 因此，令人希望的是找到替代的偏二氟乙烯共聚物，这些共聚物在保持好的热稳定特性的同时，有利地提供在合适的有机溶剂中增强的溶解特性。

[0010] 发明概述

[0011] 因此，本发明的一个目的是一种氟聚合物[聚合物(F)]，该聚合物包括：-衍生自偏

二氟乙烯(VDF)的重复单元,以及-按摩尔计从0.01%至5%的衍生自至少一种(甲基)丙烯酸类单体[单体(MA)]的重复单元,该单体具有如下化学式(I):

[0012] 

(I)

[0013] 其中:

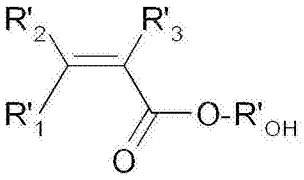
[0014] $-R_1$,R_2和R_3彼此相同或不同、独立地选自氢原子和C_1-C_3烃基基团,并且$-R_{OH}$代表氢原子或包括具有至少一个羟基的C_1-C_5烃基部分,所述聚合物(F)包括具有化学式$-CF_2H$和/或$-CF_2CH_3$的端基,其量值为每Kg的偏二氟乙烯(VDF)重复单元中至少30毫摩尔。

[0015] 本申请人发现,即使组成物中(甲基)丙烯酸类单体(MA)处于低含量,本发明的聚合物(F)也有利地展示出在保持好的热性能的同时增强的溶解特性,以便有利地作为粘合剂用于制造电极或制造隔膜。

[0016] 必要的是,本发明的聚合物(F)包括所述的(甲基)丙烯酸类单体(MA)水平以及每Kg的偏二氟乙烯(VDF)重复单元中至少30毫摩尔,优选至少40毫摩尔,更优选至少60毫摩尔的具有化学式$-CF_2H$和/或$-CF_2CH_3$的端基,所以该聚合物(F)有利地展示出提高的溶解性能。

[0017] 当本发明的聚合物(F)包括每Kg的偏二氟乙烯(VDF)重复单元中少于30毫摩尔的具有化学式$-CF_2H$和/或$-CF_2CH_3$的端基时,该聚合物(F)不具充分的溶解特性。

[0018] 该(甲基)丙烯酸类单体[单体(MA)]优选符合以下化学式(II):

[0019] 

(II)

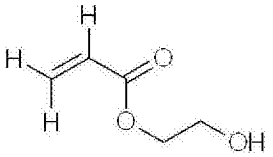
[0020] 其中:

[0021] $-R'_1$和R'_2彼此相同或不同、独立地选自氢原子和C_1-C_3烃基团,优选R'_1和R'_2是氢原子,$-R'_3$是氢原子,并且$-R'_{OH}$代表氢原子或包括至少一个羟基基团的C_1-C_5的烃部分。

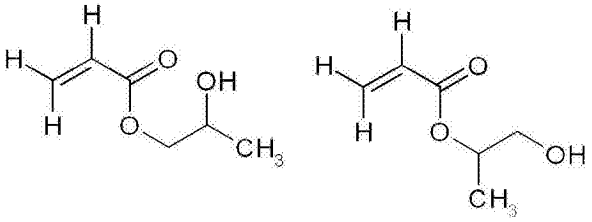
[0022] 值得注意地,(甲基)丙烯酸类单体(MA)的非限制性实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸羟乙基己基酯。

[0023] 更优选地,该单体(MA)选自以下各项:

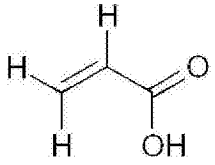
[0024] -具有以下化学式的丙烯酸羟乙酯(HEA):

[0025] 

[0026] -具有以下化学式之一的丙烯酸2-羟丙基酯(HPA):

[0027] 

[0028] -具有以下化学式的丙烯酸(AA)：

[0029] 

[0030] -以及它们的混合物。

[0031] 甚至更优选地，该单体(MA)是丙烯酸(AA)或丙烯酸羟乙基酯(HEA)。

[0032] 本发明的聚合物(F)，包括优选按摩尔计至少0.02％，更优选按摩尔计至少0.03％，甚至更优选按摩尔计至少0.04％的衍生自至少一个具有以上描述的化学式(I)的(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元。

[0033] 本发明的聚合物(F)，包括优选按摩尔计最多1％，更优选按摩尔计最多0.8％，甚至更优选按摩尔计对多0.6％的衍生自至少一个具有以上描述的化学式(I)的(甲基)丙烯酸类单体(MA)的重复单元。

[0034] 本发明的聚合物(F)可以进一步包括衍生自一种或多种其他氟化的共聚单体[共聚单体(F)]的重复单元。

[0035] 术语“氟化的共聚单体[共聚单体(F)]”在此旨在表示包括至少一个氟原子的烯键式不饱和的共聚单体。

[0036] 共聚单体(F)可以进一步包括一种或多种其他卤原子，选自：氯、溴和碘原子。

[0037] 合适的共聚单体(F)的非限制性实例值得注意地包括以下各项：(i)C_2-C_8的全氟烯烃，例如四氟乙烯(TFE)；(ii)具有化学式CH_2＝CH-R_{f0}的全氟烷基乙烯，其中R_{f0}是一个C_2-C_6的全氟烃基基团；(iii)氯代-和/或溴代-和/或碘代-C_2-C_6氟烯烃，例如三氟氯乙烯(CTFE)；(iv)具有化学式CF_2＝CFOR_{f1}的全氟烷基乙烯基醚，其中R_{f1}是一个C_1-C_6的全氟烃基基团，诸如全氟甲基乙烯基(PMVE)和全氟丙基乙烯基(PPVE)；(v)具有化学式CF_2＝CFOX_0的(全)氟氧基烷基乙烯基醚，其中X_0是具有一个或多个醚基基团的C_1-C_{12}氧烷基基团或(全)氧基烷基基团，例如全氟-2-丙氧基基团；(vi)具有化学式CF_2＝CFOCF_2OR_{f2}的(全)氟烷基乙烯基醚，其中R_{f2}是一个C_1-C_6的(全)氟烷基基团，例如-CF_3、-C_2F_5、-C_3F_7或具有一个或多个醚基团的C_1-C_6(全)氟烷氧基基团，例如-C_2F_5-O-CF_3；(vii)具有化学式CF_2＝CFOY_0的官能的(全)氟烷氧基乙烯基醚，其中Y_0选自C_1-C_{12}烷基基团或(全)氟烷基基团、具有一个或多个醚基团的C_1-C_{12}烷氧基基团和C_1-C_{12}(全)氟烷氧基基团，Y_0包括羧酸或磺酸基团，以它的酸、酰基卤或盐的形式存在；(viii)氟间二氧杂环戊烯，优选全氟间二氧杂环戊烯。

[0038] 优选地，该共聚单体(F)不含有氢原子。

[0039] 最优选的氟化共聚单体(F)是三氟乙烯(TrFE)、氯三氟乙烯(CTFE)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、四氟乙烯(TFE)。

[0040] 如果存在氟化共聚单体(F)，那么本发明的聚合物(F)典型地包括按摩尔计从2％至45％，优选按摩尔计从3％至40％，更优选按摩尔计从4％至35％的衍生自所述氟化共聚单体(F)的重复单元。

[0041] 典型地，本发明的聚合物(F)可以是半晶质的或非晶质的。

[0042] 术语“半晶质”在此旨在表示如根据美国材料与试验协会(ASTM)D3418-08标准测量的，具有典型地从10至90J/g，优选从30至60J/g，更优选从35至55J/g的熔解热的聚合物。

[0043] 术语“非晶质的”在此旨在表示如根据美国材料与试验协会(ASTM)D3418-08标准测量的,具有小于5J/g,优选小于3J/g,更优选小于2J/g的熔化热的聚合物。

[0044] 本发明的聚合物(F)具有如根据美国材料与试验协会(ASTM)D1238(230℃,5Kg)标准测量的,有利地0.5g/10min至100g/10min,优选1g/10min至50g/10min,更优选2g/10min至30g/10min的熔融指数(MFI)。

[0045] 本发明的另一个目的是用于制造如以上定义的聚合物(F)的一种方法,所述方法包括在一种聚合介质中在至少一种自由基引发剂的存在下使偏二氟乙烯(VDF)、具有如以上说明的化学式(I)的至少一种(甲基)丙烯酸类单体(MA)、以及任选地一种或多种其他氟化共聚单体(F)进行聚合,该聚合介质包括:-水;-至少一种氟化表面活性剂[表面活性剂(FS)];-至少一种非官能全氟聚醚(PFPE)油。

[0046] 本发明的聚合过程典型地是一种水性乳液聚合方法,在室温下有利地生成在动力学上稳定的、光学透明的、各向同性的水性组合物中均匀分散的纳米尺寸的液滴,这些液滴通过氟化的表面活性剂(FS)分子的界面膜而进行稳定。

[0047] 本申请人已经发现,本发明的水乳液聚合方法特别适合制造本发明的聚合物(F),因为它使之在有限的总压力下能达到合适的聚合速率。

[0048] 典型地,聚合反应压力范围在20巴到70巴之间,优选25巴到65巴之间。

[0049] 本领域普通技术人员将除其他之外考虑所使用的自由基引发剂而选择聚合温度。通常,聚合温度选自包括60℃和135℃之间的范围,优选90℃和130℃之间。

[0050] 虽然自由基引发剂的选择并不特别受限制,应理解的是适合根据本发明的方法的那些选自能够引发和/或加速聚合方法的化合物。

[0051] 可以使用的无机自由基引发剂包括但不局限于过硫酸盐(例如过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵)、高锰酸盐(例如高锰酸钾)。

[0052] 还可以使用有机自由基引发剂,包括但并不局限于以下各项:乙酰基环己磺基过氧化物;二乙酰过氧化二碳酸酯;过氧化二碳酸二烷基酯(例如过氧化二碳酸二乙酯、过氧化二碳酸二环己酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己基酯);过氧化新癸酸叔丁酯;2,2′-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈);过氧化新戊酸叔丁酯;过氧化二辛酰;过氧化二月桂酰;2,2′-偶氮二(2,4-二甲基戊腈);叔丁基偶氮-2-氰基丁烷;过氧化二苯甲酰;过氧-2-乙基己酸叔丁酯;过氧化马来酸叔丁酯;2,2′-偶氮二(异丁腈);二(叔丁基过氧化)环己烷;叔丁基过氧化异丙基碳酸酯;过氧乙酸叔丁酯;2,2′-二(叔丁基过氧化)丁烷;过氧化二异丙苯;二叔戊基过氧化物;二叔丁基过氧化物(DTBP);过氧化氢对孟烷(p-methane hydroperoxide);过氧化氢蒎烷;过氧化氢异丙苯;以及叔丁基过氧化氢。

[0053] 值得注意地,其他合适的自由基引发剂包括卤化的自由基引发剂,例如氯烃基的和氟烷基的酰基过氧化物,例如三氯乙酰基过氧化物、二(全氟-2-丙氧基丙酰基)过氧化物、$[CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COO]_2$、全氟丙酰基过氧化物、$(CF_3CF_2CF_2COO)_2$、$(CF_3CF_2COO)_2$、$\{(CF_3CF_2CF_2)-[CF(CF_3)CF_2O]_m-CF(CF_3)-COO\}_2$(其中m=0-8)、$[ClCF_2(CF_2)_nCOO]_2$、以及$[HCF_2(CF_2)_nCOO]_2$(其中n=0-8);全氟烷基偶氮化合物(例如全氟偶氮异丙烷、$[(CF_3)_2CFN=]_2$、$R^{¤}N=NR^{¤}$(其中$R^{¤}$是具有1-8个碳原子的直链的或支链的全氟化碳基团);稳定的或受阻的全氟烷基,例如六氟丙烯三聚物自由基、$[(CF_3)_2CF]_2(CF_2CF_2)C^{\bullet}$自由基)和全氟烃类。

[0054] 还可以使用包括形成氧化还原对的至少两种组分的氧化还原体系,例如二甲基苯

胺-过氧化苯甲酰、二乙基苯胺-过氧化苯甲酰和二苯胺-过氧化苯甲酰，作为自由基引发剂来引发聚合过程。

[0055] 如以上定义的有机自由基引发剂是优选的。在它们当中，具有高于50℃的自加速分解温度(SADT)的过氧化物是特别优选的，例如像：二叔丁基过氧化物(DTBP)、二叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、叔丁基(2-乙基己基)过氧化碳酸酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯。

[0056] 根据本发明的方法的一个实施方案，有利地使用一种或多种如以上定义的有机自由基引发剂与一种或多种如以上定义的无机自由基引发剂(优选过硫酸铵)的混合物来加速聚合过程。

[0057] 向聚合反应介质添加的自由基引发剂量值范围有利的是按重量计基于如以上定义的聚合反应介质的重量的从0.001％至20％。

[0058] 典型地，在链转移剂的存在下进行本发明的聚合反应过程。链转移剂总体上是选自在氟化单体的聚合反应中已知的那些，例如具有从3至10个碳原子的酮、酯、醚或脂肪醇，例如像丙酮、乙酸乙酯、乙醚、甲基叔丁基醚、异丙醇；氯(氟)烃类，任选地含有氢，具有从1至6个碳原子，例如像氯仿、三氯氟甲烷；二(烷基)碳酸酯，其中该烷基具有从1至5个碳原子，例如像二(乙基)碳酸酯、二(异丁基)碳酸酯。链转移剂可以在开始时、在聚合反应期间连续地、或以不连续的量(逐步)进料至聚合反应介质中，连续的或逐步的进料是优选的。

[0059] 已经在本领域说明了如以上详述的乳液聚合方法(参见例如US4990283(AUSIMONT SPA(IT))5/02/1991、US5498680(AUSIMONT SPA)12/03/1996、以及US6103843(AUSIMONT SPA)15/08/2000)。

[0060] 通过“非官能的全氟聚醚(PFPE)油”，在此旨在表示包括非官能的端基的全氟聚醚(PFPE)油。。

[0061] 全氟聚醚(PFPE)油的非官能端基总体上选自具有1至3个碳原子的氟(卤)烷基，任选地包括一个或多个不同于氟或氢原子的卤素原子，例如CF_3-、C_2F_5-、C_3F_6-、$ClCF_2CF(CF_3)$-、$CF_3CFClCF_2$-、$ClCF_2CF_2$-、$ClCF_2$-。

[0062] 在本发明的方法中使用的非官能PFPE油典型地包括一个(全)氟聚氧亚烷基链[链(R_f)]，该链包括彼此相同或不同的重复单元，具有通式-(CJJ')$_i$-CKK'-O-，其中J和J'彼此相同或不同，独立地代表氟原子或C_1-C_6(全)氟(氧)烷基基团，K和K'彼此相同或不同，独立地代表氢原子、氟原子、氯原子或C_1-C_6(全)氟(氧)烷基基团并且j是包括在0和3之间的整数，所述重复单元总体上沿(全)氟聚氧亚烷基链[链(R_f)]统计性分布。

[0063] 在本发明的方法中使用的非官能PFPE油具有有利地包括在400和3000之间的数均分子量，优选在600和1500之间。

[0064] 优选地，该非官能PFPE油选自以下各项：(1)T^1-O-[CF(CF_3)CF_2O]$_{b1'}$(CFYO)$_{b2'}$-$T^{1'}$其中：-T^1和$T^{1'}$彼此相同或不同，独立地选自-CF_3、-C_2F_5和-C_3F_7基团；-Y在每次出现时相同或不同，选自氟原子和-CF_3基团；-b1'和b2'彼此相同或不同，独立地是≥0的整数，从而使得b1'/b2'之比包括在20和1000之间并且(b1'+b2')之和包括在5和250之间；如果b1'和b2'均不为零，则这些不同的重复单元总体上沿全氟聚氧亚烷基链统计性分布。所述产品可以通过如CA786877(蒙特爱迪生公司)4/06/1968中所说明的C_3F_6的光氧化作用、并且通过随后的如在GB1226566(蒙特卡蒂尼爱迪生公司)31/03/1971中所说明的端基转化而获得。(2)T^1-

O-[CF(CF3)CF2O]c1'(C2F4O)c2'(CFYO)c3'-T1' 其中:-T1和T1' 彼此相同或不同,具有如以上定义相同的含义;-Y在每次出现时相同或不同,具有如以上定义相同的含义;-c1'、c2' 和c3' 彼此相同或不同,独立地是≥0的整数,从而使(c1'+c2'+c3')之和包括在5到250之间;如果c1'、c2' 和c3' 中至少两个不为零,则这些不同的重复单元总体上沿全氟聚氧亚烷基链统计性分布。所述产品可以通过C3F6与C2F4的混合物的光氧化作用以及随后用氟的处理来生产,如US3665041(蒙特卡蒂尼爱迪生公司)23/05/1972中所描述的。(3)T1-O-(C2F4O)d1'(CF2O)d2'-T1' 其中:-T1和T1' 彼此相同或不同,具有与以上定义相同的含义;-d1' 和d2' 彼此相同或不同,独立地是≥0的整数,如此该d1'/d2' 之比率包括在0.1和5之间,并且(d1'+d2')之和包括在5和250之间;如果d1' 和d2' 均不为零,则这些不同的重复单元总体上沿着该全氟聚氧化烯链统计性分布。所述产品可以通过如US3715378(蒙特卡蒂尼爱迪生公司)6/02/1973中所报告的C2F4的光氧化作用以及如US3665041(蒙特卡蒂尼爱迪生公司)23/05/1972中所说明的随后用氟处理来生产。(4)T2-O-[CF(CF3)CF2O]e'-T2' 其中:-T2和T2' 彼此相同或不同、独立地选自-C2F5和-C3F7基团;-e' 是包括在5和250之间的一个整数。所述产品可以通过离子的六氟丙烯环氧化物的低聚反应以及随后用氟的处理来制备,如US3242218(杜邦公司(E.I.DU PONT DE NEMOURS AND CO.))22/03/1966中所描述的。(5)T2-O-(CF2CF2O)f'-T2' 其中:-彼此相同或不同的T2和T2' ,具有与以上定义相同的含义;-f' 是包括在5和250之间的一个整数。所述产品可以通过一种方法得到,该方法包括例如用元素氟将一种聚环氧乙烷氟化、并且任选地使如此获得的氟化的聚环氧乙烷热致地碎裂,如US4523039(德克萨斯大学(THE UNIVERSITY OF TEXAS))11.06.1985中所报告的。(6)T1-O-(CF2CF2C(Hal')2O)g1'-(CF2CF2CH2O)g2'-(CF2CF2CH(Hal')O)g3'-T1' 其中:T1和T1' 彼此相同或不同,具有如以上定义相同的含义;-Hal' 在每次出现时相同或不同,是一种卤素,该卤素选自氟和氯原子,优选是氟原子;-g1'、g2' 和g3' 彼此相同或不同,独立地是≥0的整数,从而使得(g1'+g2'+g3')之和是包括在5和250之间;如果g1'、g2' 和g3' 中至少两个不为零,则这些不同的重复单元总体上是沿(全)氟聚氧亚烷基链统计性分布。所述产品可以通过使2,2,3,3-四氟氧杂环丁烷在一种聚合引发剂的存在下进行开环聚合以产生一种包括下式的重复单元的聚醚:-CH2CF2CF2O-,并且可任选地将所述聚醚氟化和/或氯化来进行制备,如EP148482B(大金工业株式会社(DAIKIN INDUSTRIES))25/03/1992中详述的。(7)R1f-{C(CF3)2-O-[C(R2f)2]j1'C(R2f)2-O}j2'-R1f其中:-R1f在每次出现时相同或不同,是一个C1-C6全氟烃基基团;-在每次出现时相同或不同的R2f,是选自氟原子和C1-C6全氟烷基基团;-j1' 等于1或2;-j2' 是包括在5和250之间的一个整数。所述产物可以通过六氟丙酮与一种含氧环状共聚单体(该含氧环状共聚单体选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或氧杂环丁烷(oxethane)、或它们的取代的衍生物)的共聚反应以及所产生的共聚物随后的全氟化作用而生产,如WO87/00538(LAGOW ET AL.)29.01.1987中所详述。

[0065] 更优选地,该非官能PFPE油选自以下各项:(1')从苏威苏莱克斯公司(Solvay Solexis S.p.A.)在商标名GALDEN®知FOMBLIN®下可商购的非官能PFPE油,所述PFPE油总体上包括符合以下化学式之一的至少一种PFPE油:

[0066] CF3-[(OCF2CF2)m-(OCF2)n]-OCF3

[0067] m+n=40-180;m/n=0.5-2

[0068] CF3-[(OCF(CF3)CF2)p-(OCF2)q]-OCF3

[0069] p+q＝8-45;p/q＝20-1000

[0070] (2')自大金工业株式会社(Daikin)在商标名DDEMNUM®下可商购的非官能PFPE油,所述PFPE总体上包括符合以下化学式的至少一种PFPE:

[0071] $F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-(CF_2CF_2CH_2O)_j-CF_2CF_3$

[0072] j＝0 or integer＞0;n+j＝10-150

[0073] (3')从杜邦公司(Du Pont de Nemours)在商标名KRYTOX®下可商购的非官能PFPE油,所述PFPE总体上包括符合以下化学式的六氟丙烯环氧化物的至少一种低分子量的、氟封端的均聚物:

[0074] $F-(CF(CF_3)CF_2O)_n-CF_2CF_3$

[0075] n＝10-60

[0076] 甚至更优选地,该非官能PFPE油选自具有如上所述的化学式(1')的那些化合物。

[0077] 表面活性剂(FS)典型地符合在此以下的化学式(III):$R_f§(X^-)_k(M^+)_k$(III)其中:-$R_f§$选自C_5-C_{16}(全)氟烷基链,任选地包括一个或多个链或非链的氧原子,和一个(全)氟氧基烷基链,$-X^-$选自$-COO^-$、$-PO_3^-$和$-SO_3^-$基团,$-M^+$选自NH_4^+和碱金属离子,并且-k是1或2。

[0078] 值得注意地,适合本发明的方法的表面活性剂(FS)的非限制性实例包括以下各项:(a)$CF_3(CF_2)_{n0}COOM'$,其中n_0是范围从4至10的一个整数,优选从5至7,优选n_1等于6,并且M'代表NH_4、Na、Li或K,优选NH_4;(b)$T-(C_3F_6O)_{n1}(CFXO)_{m1}CF_2COOM''$,其中T代表一个氯原子或具有化学式$C_xF_{2x+1-x'}Cl_{x'}O$的(全)氟代醇盐基团,其中x是范围从1至3的一个整数并且x'是0或1,n_1是范围从1至6的一个整数,m_1是范围从0至6的一个整数,M''代表NH_4、Na、Li或K并且X代表F或$-CF_3$;(c)$F-(CF_2CF_2)_{n2}-CH_2-CH_2-RO_3M'''$,其中R是一个磷或硫原子,优选R是硫原子,M'''代表NH_4、Na、Li或K并且n_2是范围从2至5的一个整数,优选n_2等于3;(d)$A-R_{bf}-B$双官能团氟化表面活性剂,其中A和B彼此相同或不同,具有化学式$-(O)_pCFX''-COOM*$,其中M*代表NH_4、Na、Li或K,优选M*代表NH_4,X''是F或$-CF_3$并且p是等于0或1的一个整数,并且R_{bf}是二价的(全)氟烷基或(全)氟聚醚链,从而使得$A-R_{bf}-B$的数均分子量在从300至1800的范围内;以及(e)它们的混合物。

[0079] 适合在本发明的方法中使用的优选的表面活性剂(FS)符合如以上所述的化学式(b)。

[0080] 本发明的聚合方法典型地生成一种水性胶乳,该胶乳包括如以上定义的聚合物(F)和至少一种如以上定义的氟化的表面活性剂[表面活性剂(FS)]。

[0081] 直接从该聚合方法生成的如以上定义的聚合物(F)的量典型的是范围在按重量计10%和40%之间,优选在按重量计20%和30%之间。

[0082] 如根据ISO13321测量的,如以上定义的聚合物(F)在颗粒形式下分散在该胶乳中,这些颗粒具有典型地范围在50和200nm之间的平均粒径,优选在60和150nm之间,更优选在80和125nm之间。

[0083] 如果希望得到一种以固体形式存在的聚合物,则可以通过聚沉从如以上定义的水性胶乳中分离一种组合物,该组合物包括如以上定义的聚合物(F)和如以上定义的至少一种氟化的表面活性剂(FS)。

[0084] 本申请人已经发现,包括如以上定义的聚合物(F)和至少一种如以上定义的表面活性剂(FS)的固体组合物(其中所述表面活性剂(FS)有利地以小于100ppm的量存在,优选

小于50ppm，更优选小于10ppm)可以成功地通过将从如以上定义的水性胶乳的聚沉得到的组合物进行热处理而获得。

[0085] 典型地，该热处理在合适的加热装置(总体而言是电烘箱或对流炉)中进行。典型地，该热处理在最高300℃，优选最高200℃，更优选最高100℃的温度下进行。典型地，该热处理进行从1至60小时的时间，优选从10至50小时。

[0086] 本发明的聚合方法可能用于生产可熔融加工的氟聚合物。该聚合方法可以进一步生产可以固化的氟聚合物，以制备氟弹性体以及含氟热塑料。含氟热塑料通常是具有独特而非常明显的熔点的氟聚合物，典型在60℃和320℃之间或的100℃和320℃之间的范围内。因此它们具有实质性的晶相。用于制备氟弹性体的氟聚合物，典型的是非晶质的和/或具有可忽略不计的量的结晶度，从而使得这些氟聚合物没有或几乎没有任何可辨别的熔点。

[0087] 本发明的另一个目的是一种组合物(C)，该组合物包含了如以上定义的聚合物(F)和至少一种不同于聚合物(F)的VDF。

[0088] 术语“VDF聚合物”在此旨在表示一种包含了按摩尔计至少70％的衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元和，任选地，按摩尔计高达30％的衍生自至少一种其他合适的如以上定义的氟化共聚单体(F)的重复单元的聚合物。

[0089] VDF均聚物特别有利于本发明的组合物(C)。

[0090] 组合物(C)有利地包括按重量计至少5％，优选按重量计至少10％的聚合物(F)。

[0091] 仍然，本发明的另一个目的是如以上定义的聚合物(F)或如以上定义的组合物(C)作为粘合剂的用途，特别用于形成电极，例如锂电池和/或双电层电容器的电极。

[0092] 如以上详述的作为粘合剂的用途将关于聚合物(F)进行说明；然而应理解，在以下详述的所有实施例中如以上详述的解组合物(C)可以用于代替聚合物(F)。

[0093] 当使用该聚合物(F)作为粘合剂时，通常制备聚合物(F)的粘合剂溶液。

[0094] 被用于溶解该聚合物(F)以提供粘合剂溶液的有机溶剂根据本发明可能是一个极性溶剂，它的一个实例可能包括：N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酰胺、二氧已环、四氢呋喃、四甲基脲、磷酸三乙酯和磷酸三甲酯。由于本发明使用的偏二氟乙烯聚合物具有比常规的偏二氟乙烯聚合物大得多的聚合度，进一步优选的是使用具有更大的溶解力的含氮有机溶剂，例如在以上提及的有机溶剂之中的N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺。这些有机溶剂可以单独使用或以两种或更多种的混合物使用。

[0095] 为了获得如以上定义的聚合物(F)的粘合剂溶液，优选在100重量份的这种有机溶剂中，溶解0.1-10重量份，特别是1-5重量份的聚合物(F)。低于0.1重量份时，该聚合物在溶液中所占比例太小，因此在展示其粘合这些粉末状电极材料的性能时容易失败。超出10重量份，将获得异常高黏度的溶液，以至于不仅这些形成电极的组合物的制备变得困难，而且避免凝胶化现象会是一个问题。

[0096] 本申请人已经发现，典型地在20℃和250℃之间，优选25℃和200℃之间的温度范围内，典型地在5分钟和30分钟，优选10分钟和30分钟的时间内，成功实现将如以上定义的聚合物(F)均匀分散到一种或多种有机溶剂中。

[0097] 通过将一种粉末状电极材料(一种用于电池或双电层电容器的活性物质)和任选的添加剂(例如赋予电导性的添加剂和/或一种粘性改性试剂)，添加并分散到如此获得的

聚合物(F)粘合剂溶液中，而获得一种形成电极的组合物。

[0098] 同样，本发明的另一个目的因此是一种形成电极的组合物，该组合物包括如以上定义的聚合物(F)或组合物(C)、一种粉末状电极材料以及任选地一种赋予电导性的添加剂和/或一种粘性改性试剂。

[0099] 在形成锂离子电池正极的情况下，该活性物质可能包括一种由通式$LiMY_2$表示的复合金属硫族化物，其中M表示至少一种过渡金属，如Co、Ni、Fe、Mn、Cr和V；并且Y表示一种硫族元素，如O或S。其中，优选使用由通式$LiMO_2$代表的一种基于锂的复合金属氧化物，其中M如以上的一样。它们的优选实例可能包括：$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0<x<1$)、以及尖晶结构的$LiMn_2O_4$。

[0100] 作为一个替代方案，仍然在形成锂离子电池正极的情况下，该活性物质可能包括锂化的或部分锂化的过渡金属氧阴离子基电极材料，该材料具有标称化学式$AB(XO_4)_fE_{1-f}$，其中A是锂，A可能被另一种碱金属部分地取代，该碱金属代表少于A金属的20%，B是一种处于+2的氧化水平的主要的氧化还原过渡金属，选自Fe、Mn、Ni或它们的混合物，B可能被一种或多种处于+1和+5之间的氧化水平的添加的金属部分地取代，这些金属代表主要的+2价的、包括0价的氧化还原金属的少于35%，XO_4是任何氧阴离子其中X是P、S、V、Si、Nb，、Mo或者它们的组合，E是一种氟化物、氢氧化物或氯化物的阴离子，f是XO_4氧阴离子的摩尔分数，通常包括在0.75和1之间(包含极值)。

[0101] 上文中$AB(XO_4)_fE_{1-f}$活性物质优选磷酸盐基的并且可能具有有序的或修饰的橄榄石结构。

[0102] 更优选地，如以上描述的该活性添加剂符合化学式$Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(XO_4)_3$，其中：$0\leq x\leq 3$，$0\leq y\leq 2$；M′和M″是相同的或不同的金属，其中至少有一个是氧化还原过渡金属；XO_4主要是PO_4，其可能被其它氧阴离子部分地取代，其中X是P、S、V、Si、Nb、Mo或者是它们的组合。仍然更优选地，该活性材料是具有标称化学式$Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$的磷酸盐基电极材料，在其中$0\leq x\leq 1$，其中x优选是1(即，化学式$LiFePO_4$的磷酸铁锂)。

[0103] 在形成锂电池的负极的情况下，该活性物质可能优选包括一种含碳物质，例如石墨、活性炭或通过碳化酚醛树脂获得的含碳物质，沥青，等等。该含碳物质可能优选以具有0.5μm-100μm的平均直径的微粒的形式使用。

[0104] 可以添加一种赋予导电性的添加剂以提高产生的复合电极层的导电性，通过施用并干燥本发明的形成电极的组合物，特别是在使用一种展示出有限的电子导电性的活性物质的情况下，例如$LiCoO_2$或$LiFePO_4$。它们的实例可能包括：含碳物质，例如炭黑、石墨精细粉末和纤维、以及金属(如镍和铝)精细粉末和纤维。

[0105] 双电层电容器的活性物质的可能优选包括细微颗粒或纤维，例如活性炭、活性炭纤维、硅石或氧化铝颗粒，具有0.5μm-100μm的平均颗粒(或纤维)直径和$100m^2/g$-$3000m^2/g$的比表面积，即，与那些用于电池的活性物质相比具有相对小的颗粒(或纤维)直径和相对大的比表面积。

[0106] 优选用于阳极的形成电极的组合物包括：

[0107] (a)聚合物(F)，以按重量计从1%至10%的量，优选按重量计从2%至9%，更优选按重量计约3%，相对于(a)+(b)+(c)的总重量；

[0108] (b)作为赋予导电性添加剂的炭黑，以按重量计从2%至10%的量，优选按重量计

从4％至6％，更优选按重量计约5％，相对于(a)+(b)+(c)的总重量；

[0109] (c)粉末状电极材料，优选如以上详述的由通式$LiMY_2$表示的复合金属硫族化物，或如以上详述的一种锂化的或部分锂化的标称化学式为$AB(XO_4)_fE_{1-f}$的过渡金属氧阴离子基电极材料，以按重量计从80％至97％，优选按重量计从85％至94％，更优选按重量计约92％的量。

[0110] 此外，本发明的另一个目的是如以上定义的聚合物(F)或组合物(C)用于制造一种亲水隔膜的用途。

[0111] 本发明因此涉及一种制造包括如以上定义的聚合物(F)或组合物(C)的亲水隔膜的方法，以及一种包括了如以上定义的聚合物(F)或组合物(C)的亲水隔膜。

[0112] 以上详述用于亲水隔膜制造的用途，方法和隔膜由此将关于聚合物(F)进行详细说明；然而应理解，在以下详述的所有实施例中，如以上定义的组合物(C)可以用于代替聚合物(F)。

[0113] 为了本发明的目的，术语“隔膜”拥有它的惯常含义，即是说在本质上指的是单独的、通常薄的、在和它接触时减弱化学物种的透过性的界面。这个界面可以是分子构成均匀的，即在结构上完全统一的(致密隔膜)，或可以是化学或物理上非均匀的，例如包含有限尺寸的空隙、洞或孔(多孔隔膜)。术语“孔”“空隙”和“洞”，在本发明的上下文中将用作同意词。

[0114] 本发明的隔膜优选为多孔隔膜。多孔隔膜具有通常拥有具有相互连通的孔的带空隙的结构。

[0115] 多孔膜通常使用平均孔径(d)和孔隙率(ε)，即，全部隔膜的孔的分数来表示。

[0116] 本发明的多孔隔膜具有有利地至少1％，优选至少2％，更优选至少3％以及有利地最多90％，优选80％的孔隙率(ε)。

[0117] 这些孔通常具有有利地至少0.01μm，优选至少0.05μm，更优选至少0.1μm的以及有利地最多50μm，优选最多25μm，更优选最多10μm的平均直径(d)。

[0118] 该隔膜可以处于平坦片状的形式下，或可以在薄壁管或纤维的形式(中空纤维隔膜)下生产。当要求高流量时，通常优选平坦片状隔膜。当要求具有高比表面积的紧密模块时，将隔膜构造成中空纤维是特别有利的。

[0119] 本发明的隔膜可以用于化学加工工业的各种分离过程中，尤其是水性介质的诸如微孔过滤，优选超滤，以及生物医学应用中，例，用于血液透析，用于药物缓释，用于人工器官，诸如肾、肺和胰腺。

[0120] 本领域的普通技术人员知道合适的标准技术，这将使他能够加工本发明的聚合物(F)以获得具有要求的孔隙率和平均孔径的隔膜。

[0121] 该隔膜应该是致密隔膜，本发明的方法有利地包括铸造成形和/或熔融成形如以上定义的聚合物(F)。

[0122] 熔融成形普遍用于制作致密隔膜，或者通过作为薄片从一个模口挤出，或作为吹制膜。

[0123] 如果该隔膜是多孔隔膜，本发明的方法有利地包括至少一个步骤，该步骤包含了辐射技术，膜膨胀、模板浸出技术，溶液沉淀技术中的一个。

[0124] 根据辐射技术，通过传统的技术制作的如以上定义的聚合物(F)的膜首先被来自

合适的辐射源的带电粒子辐射，所述粒子典型的打破聚合物链并且留下敏化的/受损的轨道；接着所述辐射过的膜通过合适的蚀刻溶液，优选沿着敏化轨道蚀刻，因此形成孔。

[0125] 在膜膨胀中，通过随后的取向和拉伸来制备多孔隔膜；因此如以上定义的聚合物(F)的定向膜典型地在下拉的情况下挤出；冷却后，该膜有利地与初始取向成直角拉伸，这样使得该聚合物的晶体结构典型地变形并且有利地形成狭缝状空隙。

[0126] 根据模板浸出技术，从隔膜材料(即，如以上定义的聚合物(F))和一种可滤取成分的混合物制得均匀的膜。在已经形成膜后，用合适的溶剂除去该可滤取成分并形成一种多孔隔膜。该可滤取成分可以是可溶的低分子量的固体或液体，如塑化剂、低分子量VDF聚合物，等等。

[0127] 在溶液沉淀技术中，包括如以上定义的该聚合物(F)的清液沉淀成两相，也就是一个形成隔膜基体的、固态的富聚合物相和一个液态的形成隔膜孔的贫聚合物相。从溶液中沉淀的所述聚合物，可以以几种途径实现，如冷却、溶剂蒸发、通过在非溶剂中浸渍沉淀、从气相吸取非溶剂。

[0128] 浇注通常涉及溶液浇注，其中典型地使用铸造刀或拉伸棒以跨过合适的支撑体伸展如以上定义的该聚合物(F)的适当聚合物溶液的均匀膜。在已经浇注后，通常蒸发该溶剂以留下均匀致密膜。

[0129] 根据本发明的优选实施例，该方法包括至少一个包含了模板浸出技术的步骤。

[0130] 根据本发明的这个优选实施例，100重量份的包括如以上定义的该聚合物(F)的热塑料组合物(TC)与50重量份-250重量份的塑化剂，以及任选地0重量份-80重量份的所述聚合物(F)的的优良溶剂混合，以提供混合物(Mx)；将所述混合物(Mx)加工成膜；然后通过合适的萃取剂使该膜经受塑化剂(和任选地该该优良溶剂)萃取。

[0131] 至于增塑剂，可能优选使用氢化增塑剂。酯或聚酯，值得注意地，可以提及如柠檬酸酯、邻苯二甲酸酯、苯三甲酸酯、癸二酸酯、己二酸酯、壬二酸酯。它们的实例可能包括：己二酸基聚酯，例，己二酸-丙二醇型、和己二酸-1,3-丁二醇型；癸二酸基聚酯，例如癸二酸-丙二醇型；壬二酸基聚酯，例，壬二酸-丙二醇型、壬二酸-1,3-丁二醇型；烷基邻苯二甲酸酯像，例如，二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯、二异壬基邻苯二甲酸酯、二异癸基邻苯二甲酸酯；烷基和酰基柠檬酸酯，例，柠檬酸三乙酯，乙酰柠檬酸三乙酯，柠檬酸三正丁基酯，乙酰柠檬酸三正丁基酯，柠檬酸三辛酯，乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯，乙酰柠檬酸三己酯，丁酰柠檬酸三己酯或三己基-邻-丁酰基柠檬酸酯；烷基偏苯三酸酯，值得注意地像偏苯三酸三甲酯、三-(2-乙基己基)偏苯三酸酯、三-(正辛基，正癸基)偏苯三酸酯、三-(庚基，壬基)偏苯三酸酯，偏苯三酸正辛酯。

[0132] 至于聚合物(F)的优良溶剂，可以使用在20℃-250℃能够溶解聚合物(F)的那些。它们的实例可能包括：N-甲基吡咯烷酮，N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，二甲亚砜，甲基乙基酮，丙酮，四氢呋喃，二恶烷，乙酸乙酯，碳酸丙烯酯，环己烷，甲基异丁基酮，邻苯二甲酸二甲酯，以及这些溶剂的混合物。特别优选N-甲基吡咯烷酮(NMP)，鉴于其高温稳定性。

[0133] 当通过浇注处理该混合物(Mx)时，聚合物(F)的优良溶剂是特别有利的，由于它能有利地帮助调节所述混合物(Mx)的粘度。

[0134] 可以通过挤出模制、注射模制、压缩模制、和/或浇注来加工如此获得的混合物

(Mx)以产出膜,以便有利地获得期望的形状的隔膜。

[0135] 然后将如此获得的膜浸入萃取溶剂以萃取塑化剂和任选地该优良溶剂。在室温下实行萃取是可行的,从而在从几分钟到几小时的时间范围内取得塑化剂的完全萃取,取决于该萃取溶剂的浓度和性质,以及搅拌方式。通常,几分钟的时间足够完全萃取塑化剂。萃取后得到多孔隔膜。

[0136] 至于萃取溶剂,通常使用塑化剂在其中可溶、但聚合物(F)不与其相容以不引起该聚合物溶胀的溶剂。

[0137] 最广泛的使用的溶剂种类是脂肪醇,优选具有短链,例如,从1至6个碳原子,更优选甲醇和异丙醇。

[0138] 也应理解,聚合物(F)可以用于制造亲水隔膜,单独的、作为唯一的热塑性聚合物成分,或者和其他合适的热塑性聚合物混合。

[0139] 对本发明的目的特别有利的是,一种包括聚合物(F)和至少一种VDF聚合物的组合物,即,如以上定义的本发明的组合物(C)。

[0140] 若任何引用结合在此的专利、专利申请以及公开物中的披露内容与本申请的描述相冲突的程度到了可能导致术语不清楚,则本说明应该优先。

[0141] 本发明现在将参考以下实例更详细地进行说明,这些实例的目的仅仅是说明性的并且并非限制本发明的范围。

[0142] 确定氟聚合物链端

[0143] 根据在PIANCA,M.等人,氟聚合物中的端基,氟化学杂志,1999年,95卷,71-84页(PIANCA,M.,et al.End groups in fluoropolymers.Journal of Fluorine Chemistry.1999,vol.95,p.71-84.)中说明的方法来确定聚合物链端。相关链端的浓度表示为毫摩尔每kg的VDF重复单元。

[0144] 确定本征黏度

[0145] 依据25℃下的、通过将氟聚合物以约0.2g/dl的浓度溶解于二甲基甲酰胺中获得的溶液在一个Ubbelhode型黏度计中的滴下时间,使用下面的方程式确定本征黏度[η]:

[0146] $$[\eta]=\frac{\eta_{sp}+\Gamma\cdot\ln\eta_r}{(1+\Gamma)\cdot c}$$

[0147] 其中:

[0148] c是氟聚合物浓度,g/dl;η_r是相对黏度,即,样品溶液的滴下时间和溶剂的滴下时间之间的比率;η_{sp}是比黏度,即,η_r-1;Γ是试验因数,对氟聚合物对应于3。

[0149] 差示扫描热量法(DSC)分析

[0150] 根据ASTM D3418标准方法进行DSC分析。T_{m2}代表如在第二加热周期中测量的熔融温度。

[0151] 确定总平均单体(MA)含量

[0152] 通过酸碱滴定测定含氟聚合物中总体平均单体(MA)含量。将1.0g氟聚合物的样品在70℃的温度下溶解于丙酮。然后在强力搅拌下逐滴添加5ml水,以避免聚合物聚沉。用具有0.01N浓度的NaOH水溶液滴定,直至然后进行酸度的完全中和,其中,中性跃迁(neutrality transition)在约-170mV处。

[0153] 溶解试验

[0154] 将2.0g氟聚合物的样品于30℃的温度下、在依靠杆状磁力搅拌器棒搅拌(800rpm)下分五步加入20ml无水NMP中，每步在一分钟过程中加入0.4g。测量完全溶解(透明的液态溶液)的时间。

[0155] 热稳定性的测定

[0156] 在氮气氛下以动态模式根据ISO11358标准方法从热重量分析法(TGA)测量热稳定性值。对用来获得分别为按重量计0.5％、0.75％和1％的氟聚合物的重量损失所要求的温度进行记录。这些温度越高，则氟聚合物的热稳定性越高。

[0157] 实例1

[0158] 制造VDF-AA氟聚合物

[0159] 在一个21升的装备有挡板和在60rpm下工作的搅拌器的水平高压釜中，引入15升的脱矿质水，跟着引入如US7122608(苏威苏莱克斯公司)17/10/2006的实例1中所说明而获得的75g的微乳液。通过进料VDF，贯穿整个试验，将压力保持恒定在50绝对巴。当温度达到设定值125℃时，加入22.5g二叔丁基过氧化物(DTBP)。在进料5％的目标量的VDF以后，使温度达到115℃。每278g所获得的聚合物，进料15ml按体积计1.3％的丙烯酸(AA)水溶液；一旦进料5550g的VDF，则中止进料，并且使压力降低至15绝对巴，在总时间460分钟内。然后将该反应器放空，冷却至室温，并且排出并冰冻凝结该胶乳48小时。用脱矿质水洗涤获得的氟聚合物，并且在80℃下干燥16小时。表1总结了组合物和如此获得的氟聚合物的性质。表2总结了有关TGA分析和溶解特性的数据。

[0160] 实例2

[0161] VDF-TrFE-CTFE-AA氟聚合物的制造

[0162] 在一个装备有挡板和在570rpm下工作的搅拌器的AISI316钢制直立高压釜中，引入3.5升的脱矿质水。在温度达到设定点120℃时，将如US7122608(苏威苏莱克斯公司)17/10/2006的实例1中所说明而获得的32.5g的微乳液与6.1绝对巴的VDF和0.4绝对巴的CTFE一起引入反应器。然后将VDF-TrFE-CTFE(按摩尔计64％/29％/7％)的气态混合物进料，直至达到30绝对巴的压力。在启动聚合反应前，通过气相色谱(GC)分析来显示气相以得到以下组成(％按摩尔计)：82.7％的VDF、12.8％的TrFE、4.5％的CTFE。因此将12ml的二叔丁基过氧化物(DTBP)和2ml按体积计1％的丙烯酸(AA)水溶液进料，用于引发反应。通过连续进料以上提到的单体混合物来维持聚合反应压力。在进料2％的目标量的混合物以后，每29g所获得的聚合物，进料2ml的按体积计1％的丙烯酸(AA)水溶液；一旦进料587g的单体混合物，则中止进料，并且使压力降低至15绝对巴，在总时间335分钟内。然后将该反应器放空，冷却至室温，并且排出并冰冻凝结该胶乳48小时。用脱矿质水洗涤获得的氟聚合物，并且在80℃下干燥48小时。表1总结了组合物和如此获得的氟聚合物的性质。表2总结了有关TGA分析和溶解特性的数据。

[0163] 对比实例1

[0164] VDF-TrFE-CTFE-AA氟聚合物的制造

[0165] 按照如实例2中详述的同样的步骤，除了：-进料5.8绝对巴的VDF和0.5绝对巴的CTFE；-进料VDF-TrFE-CTFE的气态混合物(按摩尔计63％/29％/8％)；-每29g所获得的聚合物，进料10ml按重量计1％的过硫酸铵溶液。

[0166] 在启动聚合反应前，通过气相色谱(GC)分析来显示气相以得到以下组成(％按摩

尔计)：67.8％的VDF、20.6％的TrFE、11.6％的CTFE。

[0167] 在587g单体混合物转化后，在总时间203分钟内，使压力降低至15绝对巴。

[0168] 表1总结了组合物和如此获得的氟聚合物的性质。表2总结了有关TGA分析和溶解特性的数据。

[0169] 在以下表1中总结了如以上详述而获得的氟聚合物的相关特性：

[0170] 表1

[0171]

测试	实例1	实例2	对比实例1
VDF [% mol]	99.95%	65.96%	66.56%
TrFE [% mol]	-	27.98%	27.98%
CTFE [% mol]	-	6.00%	5.40%
AA [% mol]	0.05%	0.06%	0.06%
全部链端 [mmol/kg的VDF]	140	104	25
本征黏度[dl/g]	1.4	0.75	1.25
T_{m2} [°C]	157.0	123.3	121.6

[0172] 如在下面表2中所示的，根据本发明的实例1和2获得的氟聚合物，成功地展示出与根据对比实例1获得的氟聚合物相比增强的溶解特性，其中具有化学式-CF_2H和/或-CF_2CH_3的端基的量小于30毫摩尔/Kg的VDF重复单元。

[0173] 同样，发现根据本发明的实例1和2获得的氟聚合物相较于根据对比实例1所获得的氟聚合物具有非常好的或增强的热稳定性值。

[0174] 表2

[0175]

测试	溶解时间[min]	热稳定性[°C]		
		0.5%	0.75%	1.0%
实例1	15	397°C	417°C	426°C
实例2	15	377°C	386°C	391°C
对比实例1	>30	380°C	388°C	394°C

[0176] 发现根据本发明获得的氟聚合物(F)适合于，即使组合物中(甲基)丙烯酸类单体(MA)处于低含量，经由有机溶剂溶液有利地处理以制造电极和隔膜。