(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 5 日 (05.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/244366 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 220/20 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/136775

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 6 日 (06.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310618024.2 2023年5月29日 (29.05.2023) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 冯伟 (**FENG, Wei**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘会会 (**LIU, Huihui**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。张帅 (**ZHANG, Shuai**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京市汉坤律师事务所 (**BEIJING HAN KUN LAW OFFICES**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场C1座9层, Beijing 100738 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) **Title:** FLUORINE-CONTAINING POLYMER, PREPARATION METHOD, NEGATIVE ELECTRODE SLURRY, NEGATIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 含氟聚合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池及用电装置

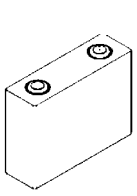


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a fluorine-containing polymer, comprising a structural unit derived from a monomer shown in formula I, a structural unit derived from a monomer shown in formula II and a structural unit derived from a monomer shown in formula III, where R_1, R_2, and R_3 each independently comprise hydrogen, fluorine, chlorine, and a C_{1-3} alkyl group containing at least one fluorine atom; R_4, R_5, R_6, R_8, R_9, and R_{10} each independently comprise hydrogen and a substituted or unsubstituted C_{1-5} alkyl group; and R_7 comprises a C_{1-10} alkyl group containing at least one hydroxyl group.

(57) 摘要: 本申请提供一种含氟聚合物，其包含衍生自式I所示单体的结构单元、衍生自式II所示单体的结构单元和衍生自式III所示单体的结构单元，其中，R_1、R_2、R_3各自独立地包括氢、氟、氯、至少含有一个氟原子的C_{1-3}烷基，R_4、R_5、R_6、R_8、R_9、R_{10}各自独立地包括氢、取代或未取代的C_{1-5}烷基，R_7包括至少含有一个羟基的C_{1-10}烷基。

WO 2024/244366 A1

[见续页]

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说 明 书

含氟聚合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池及用电装置

交叉引用

本申请引用于2023年5月29日递交的名称为“含氟聚合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池及用电装置”的第202310618024.2号中国专利申请，其通过引用被全部并入本申请。

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种含氟聚合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池及用电装置。

背景技术

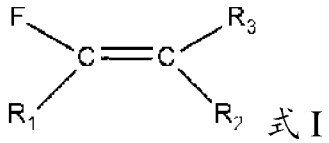
近年来，随着二次电池的应用范围越来越广泛，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

极片是二次电池的重要组件，对二次电池的性能有关键影响。极片中通常加入粘结剂以粘结活性材料。粘结剂分子量大，在溶剂中分散性差，常常引发活性材料的团聚，导致电池性能的下降。

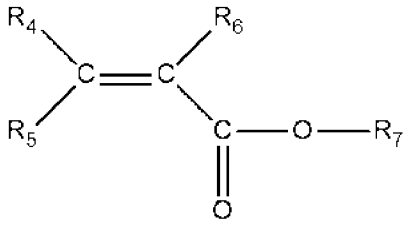
发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种含氟聚合物，该含氟聚合物可以在提供一定粘结力的同时提高浆料的分散性，降低极片的反弹率和电池的直流阻抗。

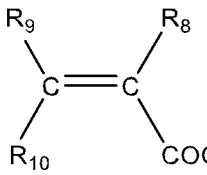
本申请的第一方面提供了一种含氟聚合物，其包含衍生自式I所示单体的结构单元、衍生自式II所示单体的结构单元和衍生自式III所示单体的结构单元，



式 I



式 II



式 III

其中，R_1、R_2、R_3各自独立地包括氢、氟、氯、至少含有一个氟原子的C_{1-3}烷基，R_4、R_5、R_6、R_8、R_9、R_{10}各自独立地包括氢、取代或未取代的C_{1-5}烷基，R_7包括至少含有一个羟基的C_{1-10}烷基。

本申请提供的含氟聚合物既能起到粘结剂，又能起到分散剂的作用；既能对负极活性材料提供有效的粘结作用，又能有效改善负极浆料的过滤性，减少分散剂在负极浆料中的添加含量，进而有效提高负极活性材料的负载量、降低电池内阻。其中，衍生自式 I 所示单体的结构单元能够有效保证含氟聚合物的粘结性能，衍生自式 II 所示单体的结构单元能够有效提高含氟聚合物的分散性，含氟聚合物中的羧基、酯基和羟基官能团能够作为锚固基团易于与负极活性材料上的含氧官能团发生作用，抑制负极活性材料的团聚。相比于主链上含有羟基的聚合物，位于侧链上的羟基使得聚合物链段更容易运动，能够有效提高含氟聚合物的柔性和分散能力，进而降低电池内阻。

为了提高电池的能量密度，生产过程中极片的压实密度通常具有高的设计值。但是负极活性材料多为层状材料，容易发生滑移，因此，极片在冷压后其厚度往往会发生反弹，极片厚度增加导致电芯厚度值高于设计值，难以入壳；而且，在充放电循环过程中，负极活性材料膨胀会引发极片的进一步反弹，使得电芯受到的膨胀力增加，留下安全隐患。申请人意外地发现本申请提供的含氟聚合物在提高浆料加工

性能的同时还能够有效抑制负极极片的反弹，提高电池制造效率和使用安全性。

在任意实施方式中，式 I 中的 R_1 包括氟，R_2、R_3 各自独立地包括氢、氟、氯、三氟甲基中的一种或多种。

在任意实施方式中，含氟聚合物的重均分子量为 50 万-250 万，可选为 100 万-200 万。

具有合适重均分子量的含氟聚合物能够在提高极片抗反弹性能的同时降低电池阻抗，提高电池的综合性能。

在任意实施方式中，衍生自式 I 所示单体的结构单元的摩尔含量为 15%-40%，基于含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

在任意实施方式中，衍生自式 II 所示单体的结构单元的摩尔含量为 40%-60%，基于含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

在任意实施方式中述衍生自式 III 所示单体的结构单元的摩尔含量为 10%-35%，基于含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

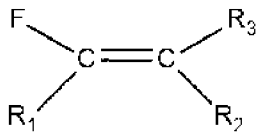
控制衍生自式 I 所示单体、式 II 所示单体和式 III 所示单体的结构单元的摩尔含量在合适的范围内可以同时改善负极浆料的过滤性，提高负极极片的抗反弹性能，降低电池内阻，提高电池的电化学性能、加工效率和安全性能。

在任意实施方式中，式I所示单体包含氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯中的一种或多种。

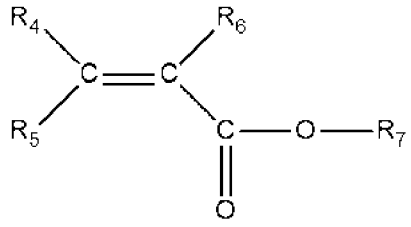
在任意实施方式中，式 II 所示单体包含甲基丙烯酸-B-羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟己酯、甲基丙烯酸羟己酯、丙烯酸羟乙基己基酯、甲基丙烯酸羟乙基己基酯、5-羟基戊基-丙烯酸酯中的一种或多种。

在任意实施方式中，式 III 所示单体包含丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、3-丙基丙烯酸、三甲基丙烯酸、2-异丙基丙烯酸、2-甲基-3,3-二乙基丙烯酸、3-丁基丙烯酸、2-丁基丙烯酸、2-戊基丙烯酸、2-甲基-2-己烯酸中的至少一种。

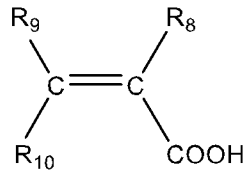
本申请的第二方面提供一种含氟聚合物的制备方法，包括以下步骤：在可聚合条件下，将至少一种式I所示单体、至少一种式II所示单体和至少一种式III所示单体进行聚合反应，



式I



式II



式III

其中，R_1、R_2、R_3各自独立地包括氢、氟、氯、至少含有一个氟原子的C_{1-3}烷基，R_4、R_5、R_6、R_8、R_9、R_{10}各自独立地包括氢、取代或未取代的C_{1-5}烷基，R_7包括至少含有一个羟基的C_{1-10}烷基。

在任意实施方式中，式I中的R_1包括氟，R_2、R_3各自独立地包括氢、氟、氯、三氟甲基中的一种或多种。

在任意实施方式中，式I所示单体的摩尔含量为15%-40%，基于式I所示单体、式II所示单体、式III所示单体的总摩尔数计。

在任意实施方式中，式II所示单体的摩尔含量为40%-60%，基于式I所示单体、式II所示单体、式III所示单体的总摩尔数计。

在任意实施方式中，式III所示单体的摩尔含量为10%-35%，基于式I所示单体、式II所示单体、式III所示单体的总摩尔数计。

在任意实施方式中，聚合反应包括第一段聚合和第二段聚合，

第一段聚合：向反应容器内加入引发剂、乳化剂、至少一种式III所示单体以及水性介质进行第一段聚合，在第一段聚合中连续送入式I所示单体；

第二段聚合：反应一段时间后，向反应容器内连续送入引发剂、至少一种式II所示单体进行第二段聚合。

相比于通过将式I所示单体、式II所示单体和式III所示单体全部同时通入反应容器制备出的含氟聚合物，采用两段法制备的含氟聚

合物具有优异的分散性，式 II 所示单体聚合形成的链段能够有效改善式 I 和式 III 所示单体聚合形成的链段的柔性和亲水性，进而提高含氟聚合物在水性介质中的分散性。

在任意实施方式中，第一段聚合中提供的引发剂的质量百分比为 0.4%-0.8%，第二段聚合中提供的引发剂的质量百分比为 0.1%-0.5%，基于式 I 所示单体、式 II 所示单体和式 III 所示单体的总质量计。

在任意实施方式中，乳化剂的质量百分比为 0.01%-0.5%，基于式 I 所示单体、式 II 所示单体、式 III 所示单体的总质量计。

在任意实施方式中，第一段聚合中提供的水性介质的质量百分比为 400%-600%，基于式 I 所示单体、式 II 所示单体和式 III 所示单体的总质量计。

在任意实施方式中，第一段聚合和第二段聚合的反应压力均为 7MPa-9MPa，反应温度均为 80°C-100°C。

在任意实施方式中，乳化剂包含全氟辛酸碱金属盐。

本申请的第三方面提供一种含氟聚合物在二次电池中的应用。

本申请的第四方面提供一种负极浆料，包含第一方面的含氟聚合物或第二方面的制备方法制备的含氟聚合物。

本申请提供的负极浆料具有良好的分散性。

在任意实施方式中，含氟聚合物以包含含氟聚合物的乳液的形式加入负极浆料中。

利用上述任意实施方式中的制备方法制备的含氟聚合物，产物以乳液形式存在，可以直接加入到负极浆料中进行使用，降低了生产成本，提高了生产效率。

本申请的第五方面提供一种负极极片，包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面的负极膜层，负极膜层包括任意实施方式的含氟聚合物或任意实施方式的制备方法制备的含氟聚合物。

本申请提供的负极极片具有低的反弹率，有利于电池安全性能和循环稳定性的提高。

在任意实施方式中，含氟聚合物的质量含量为 0.3%-3.0%，基于

负极膜层的总质量计。

本申请的第六方面提供一种二次电池，包括第五方面的负极极片。

在任意实施方式中，二次电池包括锂二次电池、钠二次电池、镁二次电池、钾二次电池中的至少一种。

本申请的第七方面提供一种用电装置，包括第六方面的二次电池。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图；

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图；

图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图；

图 4 是本申请一实施方式的电池包的示意图；

图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图；

图 6 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 盖板。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的含氟聚合物、制备方法、负极浆料、负极极片、二次电池及用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组

合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为≥2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

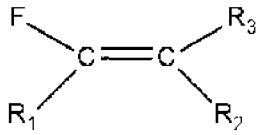
如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

负极活性材料通常包括石墨、硅等表面惰性材料。为了提高负极

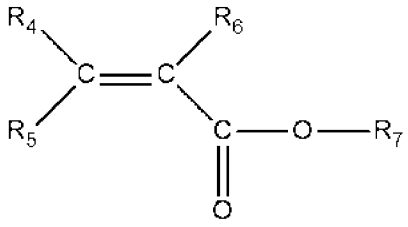
活性材料在浆料中的分散性、改善极片的均匀性，通常需要在负极浆料中加入一定量的分散剂。然而分散剂的大量加入往往会导致负极极片的反弹率增加、电池阻抗增大。

[含氟聚合物]

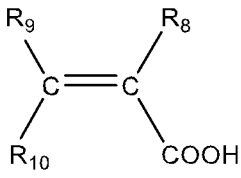
基于此，本申请提供一种含氟聚合物，该含氟聚合物包含衍生自式 I 所示单体的结构单元、衍生自式 II 所示单体的结构单元和衍生自式 III 所示单体的结构单元，



式 I



式 II



式 III

其中，R_1、R_2、R_3 各自独立地包括氢、氟、氯、至少含有一个氟原子的 C_{1-3} 烷基，R_4、R_5、R_6、R_8、R_9、R_{10} 各自独立地包括氢、取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，R_7 包括至少含有一个羟基的 C_{1-10} 烷基。

在本文中，术语“聚合物”一方面包括通过聚合反应制备的化学上均一的、但在聚合度、摩尔质量和链长方面不同的大分子的集合体。该术语另一方面也包括由聚合反应形成的这样的大分子集合体的衍生物，即可以通过上述大分子中的官能团的反应，例如加成或取代获得的并且可以是化学上均一的或化学上不均一的产物。

在本文中，术语“C_{1-3} 烷基”是指仅由碳和氢原子组成的直链或支链烃链基团，基团中不存在不饱和，具有从一至三个碳原子，并且通过单键附接到分子的其余部分。C_{1-3} 烷基的示例包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基。

在一些实施方式中，至少含有一个氟原子的 C_{1-3} 烷基是指至少一个氢原子被氟原子取代的烷基，作为示例，其包括但不限于-CF_3、-CH_2CH_2F 或-$CHFCH_2F$。

在本文中，术语“C_{1-10}烷基”可以参照术语“C_{1-3}烷基”的定义来理解。C_{1-10}烷基的示例包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基。

在本文中，术语“取代的”是指该化合物或化学部分的至少一个氢原子被另一种化学部分被取代基取代，其中的取代基各自独立地选自：羟基、巯基、氨基、氰基、硝基、醛基、卤素原子、烯基、炔基、芳基、杂芳基、C_{1-6}烷基、C_{1-6}烷氧基。

在一些实施方式中，式 I 中的 R_1 为氟，R_2、R_3 各自独立地选自氢、氟、氯、三氟甲基中的一种或多种。

在本文中，术语“三氟甲基”是指-CF_3基团。

在一些实施方式中，式 II 中的 R_7 包含至少含有一个羟基的 C_{4-10} 烷基。

式 II 中的 R_7 包括至少 4 个碳原子的长链基团，能够进一步改善含氟聚合物柔性、提升浆料分散效果，降低电池的阻抗。

在一些实施方式中，式I所示单体包含氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯中的一种或多种。

在一些实施方式中，式 II 所示单体包含甲基丙烯酸-B-羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟己酯、甲基丙烯酸羟己酯、丙烯酸羟乙基己基酯、甲基丙烯酸羟乙基己基酯、5-羟基戊基-丙烯酸酯中的一种或多种。

在一些实施方式中，式 III 所示单体包含丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、3-丙基丙烯酸、三甲基丙烯酸、2-异丙基丙烯酸、2-甲基-3,3-二乙基丙烯酸、3-丁基丙烯酸、2-丁基丙烯酸、2-戊基丙烯酸、2-甲基-2-己烯酸中的至少一种。

本申请提供的含氟聚合物既能起到粘结剂，又能起到分散剂的作用；既能对负极活性材料提供有效的粘结作用，又能有效改善负极浆料的过滤性，减少分散剂在负极浆料中的添加含量，进而有效提高负

极活性材料的负载量、降低电池内阻。其中，衍生自式I所示单体的结构单元能够有效保证含氟聚合物的粘结性能，衍生自式 II 所示单体的结构单元能够有效提高含氟聚合物的分散性，含氟聚合物中的羧基、酯基和羟基官能团能够作为锚固基团易于与负极活性材料上的含氧官能团发生作用，抑制负极活性材料的团聚。相比于主链上含有羟基的聚合物，位于侧链上的羟基使得聚合物具有更大的自由体积，能够有效提高含氟聚合物的柔性和分散能力，进而降低电池内阻。

为了提高电池的能量密度，生产过程中极片的压实密度通常具有高的设计值。但是负极活性材料多为层状材料，容易发生滑移，因此，极片在冷压后其厚度往往会发生反弹，极片厚度增加导致电芯厚度值高于设计值，难以入壳；而且，在充放电循环过程中，负极活性材料膨胀会引发极片的进一步反弹，使得电芯受到的膨胀力增加，留下安全隐患。申请人意外地发现本申请提供的含氟聚合物在提高浆料加工性能的同时还能够有效抑制负极极片的反弹，提高电池制造效率和使用安全性。

在一些实施方式中，含氟聚合物为 AB 嵌段聚合物， AB 嵌段聚合物包含 A 嵌段和 B 嵌段，A 嵌段包含衍生自式I所示单体的结构单元和衍生自式III所示单体的结构单元。

在一些实施方式中，B 嵌段包含衍生自式 II 所示单体的结构单元。

在一些实施方式中，衍生自式I所示单体的结构单元的摩尔含量为 15%-40%，基于含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

在一些实施方式中，衍生自式I所示单体的结构单元的摩尔含量可选为 15%、20%、25%、30%、35%、40%或其间的任意数值，基于含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

在一些实施方式中，衍生自式 III 所示单体的结构单元的摩尔含量为 10%-35%，基于含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

在一些实施方式中，衍生自式 III 所示单体的结构单元的摩尔含量可选为 10%、15%、20%、25%、30%或其间的任意数值，基于含氟

聚合物的结构单元的总摩尔数计。

在一些实施方式中，衍生自式 II 所示单体的结构单元的摩尔含量为 40%-60%，基于含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

在一些实施方式中，衍生自式 II 所示单体的结构单元的摩尔含量可选为 40%、45%、50%、55%、60%或其间的任意数值，基于含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

控制衍生自式 I 所示单体、式 II 所示单体和式 III 所示单体的结构单元的摩尔含量在合适的范围内可以同时改善负极浆料的过滤性，提高负极极片的抗反弹性能，降低电池内阻，提高电池的电化学性能、加工效率和安全性能。

在一些实施方式中，含氟聚合物的重均分子量为 50 万-250 万。在一些实施方式中，含氟聚合物的重均分子量可选为 50 万、75 万、100 万、125 万、150 万、175 万、200 万、225 万、250 万或其间的任意数值。

在本文中，术语“重均分子量”是指聚合物中用不同分子量的分子所占的重量分数与其对应的分子量乘积的总和。

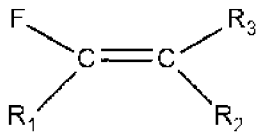
在本申请中，聚合物的重均分子量的测试可以选用本领域已知的方法进行测试，例如采用凝胶色谱法进行测试，如采用 Waters 2695 Isocratic HPLC 型凝胶色谱仪（示差折光检测器 2141）进行测试。在一些实施方式中，测试方法为以质量分数为 3.0%的聚苯乙烯溶液试样做参比，选择匹配的色谱柱（油性：Styragel HT5DMF7.8*300 mm+Styragel HT4）。用纯化后的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂配置 3.0%的含氟聚合物溶液，配置好的溶液静置一天，备用。测试时，先用注射器吸取四氢呋喃，进行冲洗，重复几次。然后吸取 5ml 实验溶液，排除注射器中的空气，将针尖擦干。最后将试样溶液缓缓注入进样口。待示数稳定后获取数据，读取重均分子量。

具有合适重均分子量的含氟聚合物能够在提高极片抗反弹性能的同时降低电池阻抗，提高电池的综合性能。

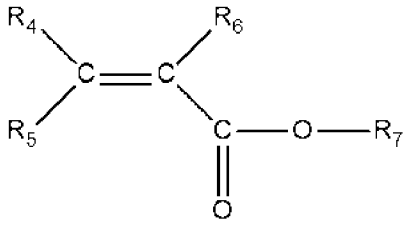
本申请的一个实施方式中，提供了一种含氟聚合物的制备方法，

所述制备方法包括以下步骤：

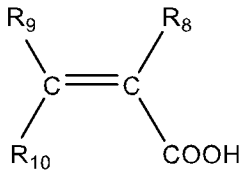
将至少一种式 I 所示单体、至少一种式 II 所示单体和至少一种式 III 所示单体进行聚合反应，



式 I



式 II



式 III

其中，R_1、R_2、R_3 各自独立地包括氢、氟、氯、至少含有一个氟原子的 C_{1-3} 烷基，R_4、R_5、R_6、R_8、R_9、R_{10} 各自独立地包括氢、取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，R_7 包括至少含有一个羟基的 C_{1-10} 烷基。

在本文中，术语“可聚合条件”是指包括本领域技术人员选择的温度、压力、反应物浓度、任选的溶剂/稀释剂、反应物混合/添加参数的那些条件，有助于一种或多种单体在至少一个聚合反应器内反应的其他条件。

在一些实施方式中，式 I 中的 R_1 为氟，R_2、R_3 各自独立地选自氢、氟、氯、三氟甲基中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述式 I 所示单体的摩尔含量为 15%-40%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体、所述式 III 所示单体的总摩尔数计。

在一些实施方式中，所述式 II 所示单体的摩尔含量为 40%-60%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体、所述式 III 所示单体的总摩尔数计。

在一些实施方式中，所述式 III 所示单体的摩尔含量为 10%-35%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体、所述式 III 所示单体的总摩尔数计。

在一些实施方式中，所述含氟聚合物为 AB 嵌段聚合物，包括 A

嵌段和 B 嵌段。

在一些实施方式中，所述聚合反应包括第一段聚合和第二段聚合，第一段聚合：向反应容器内加入引发剂、乳化剂、至少一种式 III 所示单体以及水性介质进行第一段聚合，在所述第一段聚合中连续送入式 I 所示单体；第二段聚合：反应一段时间后，向反应容器内连续送入引发剂、至少一种式 II 所示单体进行第二段聚合。

在一些实施方式中，含氟聚合物为 AB 嵌段聚合物，第一段聚合生成 A 嵌段，第二段聚合在 A 嵌段后生成 B 嵌段。

相比于通过将式 I 所示单体、式 II 所示单体和式 III 所示单体全部同时通入反应容器制备出的含氟聚合物，采用两段法制备的含氟聚合物具有优异的分散性，式 II 所示单体聚合形成的链段能够有效改善式 I 和式 III 所示单体聚合形成的链段的柔性和亲水性，进而提高含氟聚合物的分散性。

在一些实施方式中，第一段聚合中提供的引发剂的质量百分比为 0.4%-0.8%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体和所述式 III 所示单体的总质量计。

在一些实施方式中，第一段聚合中提供的引发剂的质量百分比可选为 0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或其间的任意数值，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体和所述式 III 所示单体的总质量计。

在一些实施方式中，第二段聚合中提供的引发剂的质量百分比为 0.1%-0.5%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体和所述式 III 所示单体的总质量计。

在一些实施方式中，第二段聚合中提供的引发剂的质量百分比可选为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%或其间的任意数值，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体和所述式 III 所示单体的总质量计。

在一些实施方式中，乳化剂的质量百分比为 0.01%-0.5%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体、所述式 III 所示单体的总质量计。

在一些实施方式中，乳化剂的质量百分比可选为 0.01%、0.1%、

0.2%、0.3%、0.4%、0.5%或其间的任意数值，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体、所述式 III 所示单体的总质量计。

在一些实施方式中，所述第一段聚合中提供的水性介质的质量百分比为 400%-600%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体和所述式 III 所示单体的总质量计。

在一些实施方式中，所述第一段聚合中提供的水性介质的质量百分比为 400%、450%、500%、550%、600%或其间的任意数值，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体和所述式 III 所示单体的总质量计。

在一些实施方式中，所述第一段聚合和所述第二段聚合的反应压力均为 7MPa-9MPa，反应温度均为 80°C-100°C。

在一些实施方式中，所述第一段聚合和所述第二段聚合的反应压力可选为 7MPa、7.5MPa、8MPa、8.5MPa、9MPa 或其间的任意数值。

在一些实施方式中，反应温度可选为 80°C、85°C、90°C、95°C、100°C或其间的任意数值。

在一些实施方式中，乳化剂包含全氟辛酸碱金属盐。

在一些实施方式中，引发剂包含胺类引发剂。在一些实施方式中，引发剂包含 N，N 二甲基苄胺。

本申请的一个实施方式中，提供一种任意实施方式中的含氟聚合物在二次电池中的应用，可选地，二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池中的至少一种。

在一些实施方式中，含氟聚合物作为粘结剂在二次电池中的应用。

[负极浆料]

本申请的一个实施方式中提供一种负极浆料，包含任意实施方式的含氟聚合物或任意实施方式的制备方法制备的含氟聚合物。

在一些实施方式中，含氟聚合物以包含所述含氟聚合物的乳液的形式加入所述负极浆料中。

在本文中，术语“粘结剂”是指在分散介质中形成胶体溶液或胶体分散液的起到粘结作用的化学化合物、聚合物或混合物。

利用上述任意实施方式中的制备方法制备的含氟聚合物，产物以乳液形式存在，可以直接加入到负极浆料中进行使用，降低了生产成本，提高了生产效率。

[负极极片]

本申请的一个实施方式中提供一种负极极片，包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面的负极膜层，所述负极膜层包括任意实施方式的含氟聚合物或任意实施方式的制备方法制备的含氟聚合物。

在一些实施方式中，所述含氟聚合物的质量含量为0.3%-3%，基于所述负极膜层的总质量计。

在一些实施方式中，所述含氟聚合物的质量含量可选为0.3%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%或其间的任意数值，基于所述负极膜层的总质量计。

本申请的一个实施方式中，提供一种二次电池，包括任意实施方式中的负极极片。

在一些实施方式中，二次电池为锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池中的至少一种。

在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

[正极极片]

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层和水性底涂层。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层和水性底涂层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在一些实施方式中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基

层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限定于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 $LiCoO_2$）、锂镍氧化物（如 $LiNiO_2$）、锂锰氧化物（如 $LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（也可以简称为 NCM_{333}）、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（也可以简称为 NCM_{523}）、$LiNi_{0.5}Co_{0.25}Mn_{0.25}O_2$（也可以简称为 NCM_{211}）、$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$（也可以简称为 NCM_{622}）、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$（也可以简称为 NCM_{811}）、锂镍钴铝氧化物（如 $LiNi_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 $LiFePO_4$（也可以简称为 LFP））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 $LiMnPO_4$）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米

管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[负极极片]

负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限定于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠

剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将任意实施方式中的含氟聚合物、负极活性材料、导电剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料。将负极浆料涂覆在集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

在一些实施方式中，电解质还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚

乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 3 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次

电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。参照图 4 和图 5，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

一、制备方法

实施例 1

1）含氟聚合物的制备

将 30000g 的去离子水（电导率小于等于 2μs/cm）、15g 的全氟辛酸钠盐、1730.3g 甲基丙烯酸、43.2g 的 N，N 二甲基苄胺依次加入反应釜内，关闭反应釜；

釜内抽真空，充氮气，重复操作至反应釜内氧气浓度小于 100ppm；

向反应釜内通入偏二氟乙烯单体至釜内压力为 8.0MPa；

釜内升温至 90℃，反应过程中不断通入偏氟乙烯维持釜内反应压力不变；

718.3g 偏氟乙烯单体全部通入后，继续反应 6 小时；

将 10.8g 的 N，N 二甲基苄胺和 3551.3g 的 5-羟基戊基-丙烯酸酯匀速加入反应釜内，关闭反应釜；

维持釜内温度为 90℃，压力 8.0MPa；继续反应 10h；

反应完成时釜内压力降至 0.5MPa；

冷却至室温，过滤出料，得到包含偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物的乳液。

2）负极极片的制备

将上述乳液的固含量调整为 25%；将石墨、包含含氟聚合物的乳液、羧甲基纤维素钠和 super P 在水溶剂中混合，制备负极浆料，其中石墨的质量含量为 97.5%，含氟聚合物的质量含量为 1.5%，super P 的质量含量为 0.7%，羧甲基纤维素钠的质量含量为 0.3%，基于浆料固含量的总质量计。将负极浆料一次或多次均匀涂覆在负极集流体铜箔上，经过烘干、冷压、分切得到负极极片。

3）正极极片的制备

将锂镍钴锰（NCM）材料、导电剂碳黑、聚偏二氟乙烯粘结剂、N-甲基吡咯烷酮（NMP）按重量比为 96.9:2.1:1:21 搅拌混合均匀，得到正极浆料，浆料的固含量为 73%；之后将正极浆料均匀涂覆于水性底涂集流体上，之后经过烘干、冷压、分切，得到正极极片。

4）电解液的制备

在氩气气氛手套箱中（H_2O<0.1ppm，O_2<0.1ppm），将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）/碳酸甲乙酯（EMC）按照体积比 3/7 混合均匀，加入 12.5% $LiPF_6$ 锂盐溶解于有机溶剂中，搅拌均匀，得到电解液。

5）隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

6）电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80℃下烘烤除水，随即注入电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压、化成、整形、容量测试等工序，获得电池产品。

实施例 2~实施例 9 中调节含氟聚合物中各单体的摩尔配比，其他参数同实施例 1 保持一致，具体参数见表 1。

实施例 10~实施例 13 中调整制备含氟聚合物的聚合温度和引发剂的质量，使得含氟聚合物具有不同的重均分子量，其他参数同实施例 1 保持一致，具体参数见表 1。

实施例 10 中的含氟聚合物重均分子量为 100 万，具体制备参数调整为：反应温度调整为 95℃，N,N 二甲基苄胺添加量调整为 56.7g。

实施例 11 中的含氟聚合物重均分子量为 200 万，具体制备参数调整为：反应温度调整为 85℃，N,N 二甲基苄胺添加量调整为 51.3g。

实施例 12 中的含氟聚合物重均分子量为 50 万，具体制备参数调整为：反应温度调整为 95℃，N,N 二甲基苄胺添加量调整为 59.4g。

实施例 13 中的含氟聚合物重均分子量为 250 万，具体制备参数调整为：反应温度调整为 85℃，N,N 二甲基苄胺添加量调整为 48.6g。

实施例 14~实施例 17 中分别调整了聚合单体的种类，其他参数同实施例 1 保持一致，具体参数见表 1。

实施例 18~实施例 21 中调整了负极浆料中粘结剂的质量含量，其他参数同实施例 1 保持一致，具体参数见表 1。

对比例 1 中，以重均分子量为 8 万的丁苯橡胶作为粘结剂，其他参数同实施例 1，具体参数参见表 1。

对比例 2 中，以重均分子量为 8 万的丁苯橡胶作为粘结剂，负极浆料中石墨的质量含量为 96.5%，含氟聚合物的质量含量为 1.5%，super P 的质量含量为 0.7%，羧甲基纤维素钠的质量含量为 1.3%，基于浆料固含量的总质量计。

对比例 3 中，共聚单体不包括 5-羟基戊基-丙烯酸酯，其他制备方法与实施例 1 一致。

对比例 4 中，共聚单体不包括甲基丙烯酸，其他制备方法与实施例 1 一致。

对比例 5 中，将实施例 1 中的共聚单体 5-羟基戊基-丙烯酸酯替换为甲基丙烯酸酯，其他制备方法同实施例 1 一致。

二、测试方法

1、含氟聚合物的重均分子量的测量

采用 Waters2695Isocratic HPLC 型凝胶色谱仪（示差折光检测器 2141）。以质量分数为 3.0%的聚苯乙烯溶液试样做参比，选择匹配的色谱柱（油性：StyragelHT5DMF7.8×300mm+Styragel HT4）。用纯化后的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂配置 3.0%的含氟聚合物溶液，配置好的溶液静置一天，备用。测试时，先用注射器吸取四氢呋喃，进行冲洗，重复几次。然后吸取 5ml 实验溶液，排除注射器中的空气，将针尖擦干。最后将试样溶液缓缓注入进样口。待示数稳定后获取数据，读取重均分子量。

2、负极浆料的过滤性能测试

先确定过滤网 150 目，将过滤网用剪刀剪成 25cm*25cm。找一干净的 500ml 烧杯，确定烧杯干净。将 150 目过滤网折成三角形，取浆料 500ml 从过滤网上面倒入，一下子全部倒完，从滤网尖端开始往烧杯中流浆料时，开始记录时间。记录 300ml 过滤的时间,过滤时间在 10s 以内判定为 Y，过滤时间大于 10s 判定为 N。

3、极片性能测试

（1）直流阻抗测试

在25℃下，将二次的电池以1/3C的倍率恒流充电至4.2V，再以4.2V恒定电压充电至电流为0.05C，搁置5min后。然后以1/3C的倍率放电90min，调节电极组件为50%SOC，静置60min，然后以4C的倍率放电30S，根据测试数据得到50%SOC放电DCR。

（2）极片冷压24小时后的极片反弹率测试

将涂布好的负极极片冷压到设计的压实密度(1.75g/cm^3)，测试负极极片厚度，记为h1；将冷压后的极片静置24小时后，测试负极极片的厚度,记为h2。极片冷压24小时后反弹率(%)＝(h2-h1)/h1×100%。

三、测试结果

上述实施例和对比例的测试结果见表1。

表 1

编号	含氟聚合物	A嵌段				B嵌段		粘结剂	极片	电池		
		式 I 所示单体		式III所示单体		式II所示单体		重均分子量（万）	含氟聚合物质量含量	浆料过滤性	反弹率	直流阻抗(Ω)
		名称	摩尔含量	名称	摩尔含量	名称	摩尔含量					
实施例1	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.50%	Y	6.2%	0.40
实施例2	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	40%	甲基丙烯酸	10%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.50%	Y	5.6%	0.39
实施例3	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	15%	甲基丙烯酸	35%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.50%	Y	6.8%	0.41
实施例4	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	35%	甲基丙烯酸	15%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.50%	Y	5.9%	0.39
实施例5	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	20%	甲基丙烯酸	30%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.50%	Y	6.5%	0.40
实施例6	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	15%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	60%	150	1.50%	Y	7.1%	0.42
实施例7	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	35%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	40%	150	1.50%	Y	5.3%	0.38
实施例8	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	20%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	55%	150	1.50%	Y	6.7%	0.41
实施例9	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	30%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	45%	150	1.50%	Y	5.7%	0.39
实施例10	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	100	1.50%	Y	6.6%	0.38
实施例11	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	200	1.50%	Y	5.8%	0.42
实施例12	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	50	1.50%	Y	7.0%	0.36
实施例13	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	250	1.50%	Y	5.4%	0.44
实施例14	三氟氯乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	三氟氯乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.50%	Y	6.5%	0.48
实施例15	偏二氟乙烯-丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.50%	Y	6.4%	0.42
实施例16	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸羟乙酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	丙烯酸羟乙酯	50%	150	1.50%	Y	6.0%	0.55
实施例17	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	甲基丙烯酸羟乙酯	50%	150	1.50%	Y	6.1%	0.60
实施例18	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	0.50%	Y	7.4%	0.34
实施例19	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	3.00%	Y	5.0%	0.46
实施例20	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.00%	Y	6.8%	0.37
实施例21	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	2.00%	Y	5.6%	0.43
对比例1	丁苯橡胶（0.3% CMC）	/	/	/	/	/	/	/	1.50%	N	9.1%	0.75
对比例2	丁苯橡胶(1.5% CMC)	/	/	/	/	/	/	/	1.50%	Y	9.6%	0.85
对比例3	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸共聚物	偏二氟乙烯	50%	甲基丙烯酸	50%	/	/	150	1.50%	N	4.5%	0.70
对比例4	偏二氟乙烯-5-羟基戊基-丙烯酸酯共聚物	偏二氟乙烯	50%	/	/	5-羟基戊基-丙烯酸酯	50%	150	1.50%	Y	8.1%	0.50
对比例5	偏二氟乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸酯	偏二氟乙烯	25%	甲基丙烯酸	25%	甲基丙烯酸酯	50%	150	1.50%	N	9.30%	0.79

根据表 1 结果可知，实施例 1~21 中的负极浆料中的粘结剂均为本申请公开的含氟聚合物，包含（a）衍生自偏二氟乙烯的结构单元、衍生自三氟氯乙烯的结构单元中的任意一种；（b）衍生自甲基丙烯酸的结构单元、衍生自丙烯酸的结构单元中的任意一种；（c）衍生自5-羟基戊基-丙烯酸酯的结构单元、衍生自甲基丙烯酸羟乙酯、衍生自丙烯酸羟乙酯的结构单元中的任意一种。

从对比例 1、2 可见，现有技术中通常需要在负极浆料中加入 1.5%质量含量的分散剂羧甲基纤维素钠才能实现负极浆料的有效分散，但是分散剂的加入会导致负极极片的反弹率增加、电池阻抗增大。从实施例 1-21 可见，本申请提供的含氟聚合物具有良好的分散性，能够减少分散剂在负极浆料中的用量，有效提高活性材料的负载量、降低电池内阻。而且本申请提供的含氟聚合物能够在降低分散剂用量的基础上，通过聚合物与负极活性材料之间的相互配合进一步抑制负极极片的反弹，提高电池制造效率和使用安全性。

从实施例 1~9 可见，基于所述含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计，衍生自偏二氟乙烯的结构单元的摩尔含量为 15%-40%、衍生自 5-羟基戊基-丙烯酸酯的结构单元的摩尔含量为 40%-60%，衍生自甲基丙烯酸的结构单元的摩尔含量为 10%-35%时，含氟聚合物能够有效改善负极浆料的过滤性，提高负极极片的抗反弹性能，降低电池内阻，提高电池的电化学性能、加工效率和安全性能。

从实施例 10~13 可见，含氟聚合物的重均分子量为 50 万-250 万，负极浆料具有良好的过滤性，极片具有优异的抗反弹性，电池具有低的阻抗。含氟聚合物的重均分子量为 100 万-200 万时，电池的综合性能进一步优化。

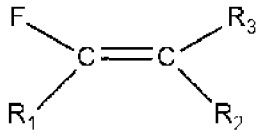
从实施例 18~21 可见，基于所述负极膜层的总质量计，所述含氟聚合物的质量含量为 0.3%-3.0%时，负极浆料具有良好的过滤性，极片具有优异的抗反弹性，电池具有低的阻抗。含氟聚合物的质量含量为 1%-2%时，电池的综合性能进一步优化。

需要说明的是，本申请不限定于上述实施方式。上述实施方式

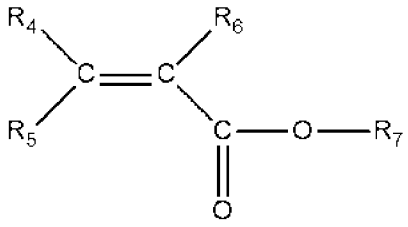
仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

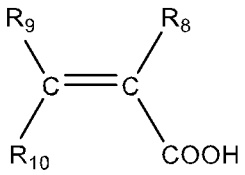
1、一种含氟聚合物，其特征在于，其包含衍生自式 I 所示单体的结构单元、衍生自式II所示单体的结构单元和衍生自式III所示单体的结构单元，



式 I



式 II



式 III

其中，R_1、R_2、R_3各自独立地包括氢、氟、氯、至少含有一个氟原子的C_{1-3}烷基，R_4、R_5、R_6、R_8、R_9、R_{10}各自独立地包括氢、取代或未取代的C_{1-5}烷基，R_7包括至少含有一个羟基的C_{1-10}烷基。

2、根据权利要求 1 所述的含氟聚合物，其特征在于，所述式 I 中的R_1包括氟，R_2、R_3各自独立地包括氢、氟、氯、三氟甲基中的一种或多种。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的含氟聚合物，其特征在于，所述含氟聚合物的重均分子量为 50 万-250 万，可选为 100 万-200 万。

4、根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的含氟聚合物，其特征在于，所述衍生自式I所示单体的结构单元的摩尔含量为 15%-40%，基于所述含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

5、根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的含氟聚合物，其特征在于，所述衍生自式 II 所示单体的结构单元的摩尔含量为 40%-60%，基于所述含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

6、根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的含氟聚合物，其特征在于，所述衍生自式 III 所示单体的结构单元的摩尔含量为 10%-35%，基于所述含氟聚合物的结构单元的总摩尔数计。

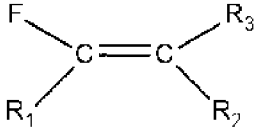
7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的含氟聚合物，其特征在于，所述式I所示单体包含氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯中的一种或多种。

8、根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的含氟聚合物，其特征在于，所述式 II 所示单体包含甲基丙烯酸-B-羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟己酯、甲基丙烯酸羟己酯、丙烯酸羟乙基己基酯、甲基丙烯酸羟乙基己基酯、5-羟基戊基-丙烯酸酯中的一种或多种。

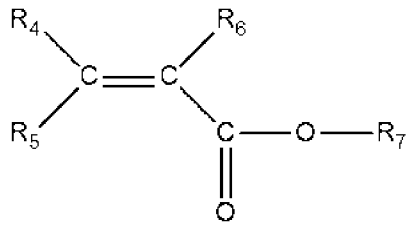
9、根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的含氟聚合物，其特征在于，所述式 III 所示单体包含丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、3-丙基丙烯酸、三甲基丙烯酸、2-异丙基丙烯酸、2-甲基-3,3-二乙基丙烯酸、3-丁基丙烯酸、2-丁基丙烯酸、2-戊基丙烯酸、2-甲基-2-己烯酸中的至少一种。

10、一种含氟聚合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

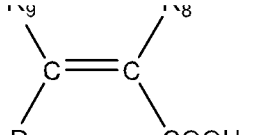
在可聚合条件下，将至少一种式 I 所示单体、至少一种式 II 所示单体和至少一种式 III 所示单体进行聚合反应，



式 I



式 II


式 III

其中，R_1、R_2、R_3 各自独立地包括氢、氟、氯、至少含有一个氟原子的 C_{1-3} 烷基，R_4、R_5、R_6、R_8、R_9、R_{10} 各自独立地包括氢、取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，R_7 包括至少含有一个羟基的 C_{1-10} 烷基。

11、根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，所述式 I 中的 R_1 包括氟，R_2、R_3 各自独立地包括氢、氟、氯、三氟甲基中的一种或多种。

12、根据权利要求 10 或 11 所述的制备方法，其特征在于，所述式 I 所示单体的摩尔含量为 15%-40%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体、所述式 III 所示单体的总摩尔数计。

13、根据权利要求 10 至 12 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述式 II 所示单体的摩尔含量为 40%-60%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体、所述式 III 所示单体的总摩尔数计。

14、根据权利要求 10 至 13 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述式 III 所示单体的摩尔含量为 10%-35%，基于所述式 I 所示单体、所述式 II 所示单体、所述式 III 所示单体的总摩尔数计。

15、根据权利要求 10 至 14 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述聚合反应包括第一段聚合和第二段聚合，

第一段聚合：向反应容器内加入引发剂、乳化剂、至少一种式 III 所示单体以及水性介质进行第一段聚合，在所述第一段聚合中连续送入式 I 所示单体；

第二段聚合：反应一段时间后，向反应容器内连续送入引发剂、

至少一种式II所示单体进行第二段聚合。

16、根据权利要求15所述的制备方法，其特征在于，所述第一段聚合中提供的引发剂的质量百分比为0.4%-0.8%，所述第二段聚合中提供的引发剂的质量百分比为0.1%-0.5%，基于所述式I所示单体、所述式II所示单体和所述式III所示单体的总质量计。

17、根据权利要求15或16所述的制备方法，其特征在于，所述乳化剂的质量百分比为0.01%-0.5%，基于所述式I所示单体、所述式II所示单体、所述式III所示单体的总质量计。

18、根据权利要求15至17中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述第一段聚合中提供的水性介质的质量百分比为400%-600%，基于所述式I所示单体、所述式II所示单体和所述式III所示单体的总质量计。

19、根据权利要求15至18中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述第一段聚合和所述第二段聚合的反应压力均为7MPa-9MPa，反应温度均为80℃-100℃。

20、根据权利要求15至19中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述乳化剂包含全氟辛酸碱金属盐。

21、权利要求1至9中任一项所述的含氟聚合物或权利要求10至20中任一项所述的制备方法制备的含氟聚合物在二次电池中的应用。

22、一种负极浆料，包含权利要求1至9中任一项所述的含氟聚合物或权利要求10至20中任一项所述的制备方法制备的含氟聚合

物。

23、根据权利要求 22 所述的负极浆料，其特征在于，所述含氟聚合物以包含所述含氟聚合物的乳液的形式加入所述负极浆料中。

24、一种负极极片，包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面的负极膜层，所述负极膜层包括权利要求 1 至 9 中任一项所述的含氟聚合物或权利要求 10 至 20 中任一项所述的制备方法制备的含氟聚合物。

25、根据权利要求 24 所述的负极极片，其特征在于，所述含氟聚合物的质量含量为 0.3%-3.0%，可选为 1%-2%，基于所述负极膜层的总质量计。

26、一种二次电池，其特征在于，包括权利要求 24 或 25 所述的负极极片。

27、根据权利要求 26 所述的二次电池，其特征在于，所述二次电池包括锂二次电池、钠二次电池、镁二次电池、钾二次电池中的至少一种。

28、一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 26 或 27 所述的二次电池。

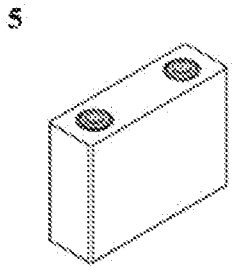


图 1

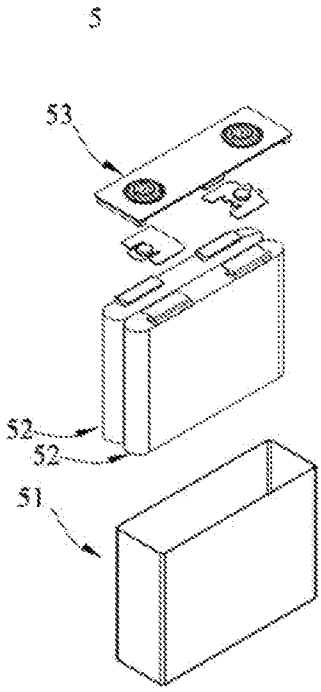


图 2

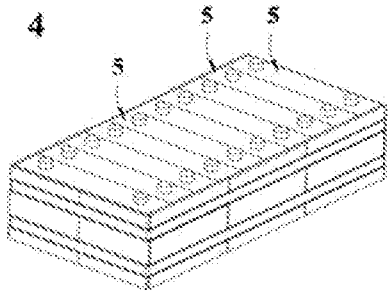


图 3

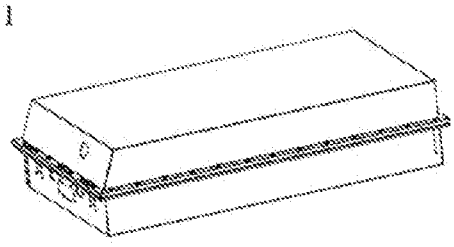


图 4

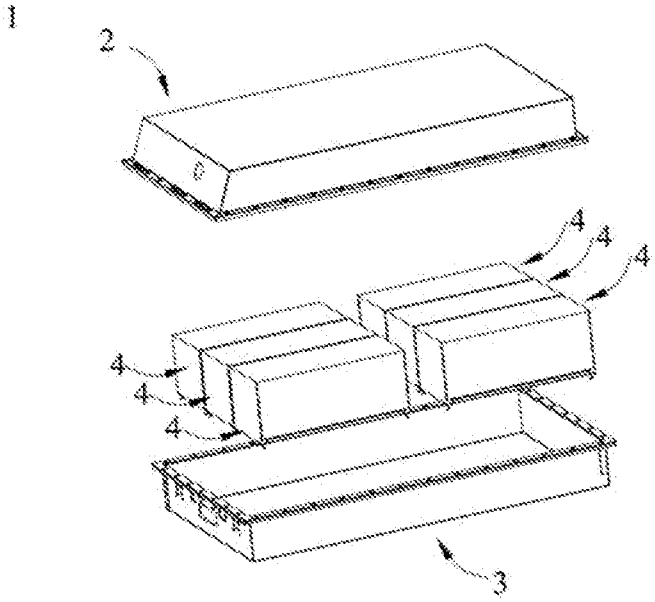


图 5

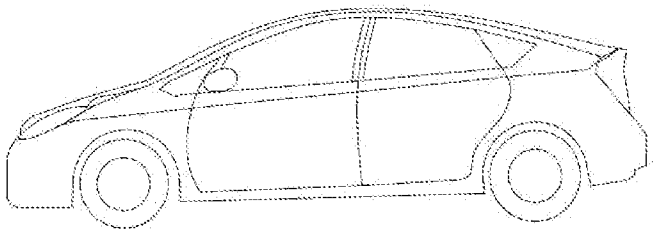


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/136775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C08F

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

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

CNTXT, DWPI, ENTXT: 丙烯酸, 丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸羟丁酯, 丙烯酸羟基丁酯, 丙烯酸羟基己酯, 丙烯酸羟基乙酯, 丙烯酸羟己酯, 丙烯酸羟乙基己酯, 六氟丙烯, 偏二氟乙烯, 偏氟乙烯, 三氟氯乙烯, 四氟乙烯, 自交联, AA, chlorotrifluoroehtylene, CTFE, difluoroethylene, fluoroethene, HEA, hexafluoropropylene, HFP, MAA, tetrafluoroethylene, TFE, VDF, vinylfluoride, vinylidene+, +acrylate+, +acrylic, +hydroxy+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112601768 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 02 April 2021 (2021-04-02) description, paragraphs 0102 and 0113-0116	1-28
X	CN 103270058 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 28 August 2013 (2013-08-28) description, paragraphs 0010-0112	1-28
X	CN 103620819 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 05 March 2014 (2014-03-05) description, paragraphs 0010-0080	1-28
X	CN 103748705 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 23 April 2014 (2014-04-23) description, paragraphs 0015-0071	1-28

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 December 2023	**22 December 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104584266 A (THE FRENCH ALTERNATIVE ENERGIES AND ATOMIC ENERGY COMMISSION; SOLVAY S. A.) 29 April 2015 (2015-04-29) description, paragraphs 0013-0073	1-28
X	CN 107394090 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 November 2017 (2017-11-24) description, paragraphs 0020-0097	1-28
X	CN 110100337 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 06 August 2019 (2019-08-06) description, paragraphs 0025-0092	1-28
X	CN 111051403 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 21 April 2020 (2020-04-21) description, paragraphs 0051-0114	1-28
X	CN 111491962 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 04 August 2020 (2020-08-04) description, paragraphs 0015-0055	1-28
X	CN 112638963 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 09 April 2021 (2021-04-09) description, paragraphs 0017-0119	1-28
X	CN 114127997 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 01 March 2022 (2022-03-01) description, paragraphs 0015-0140	1-28
X	CN 114144917 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.) 04 March 2022 (2022-03-04) description, paragraphs 0015-0097	1-28
X	WO 2013010936 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S. P. A.; STANGA, MILENA; PIERI, RICCARDO; BERTASA, ANNA MARIA; KENT, BRADLEY LANE; BRINATI, GIULIO;) 24 January 2013 (2013-01-24) description, paragraphs 0017-0046	1-28
A	US 2013216891 A1 (BYUN IN-SEOP; SOHN YOUNG-BAE; JEONG KYEONG-MIN;) 22 August 2013 (2013-08-22) entire document	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/136775

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112601768 A	02 April 2021	KR 20210042127 A	16 April 2021
		EP 3833697 A1	16 June 2021
		EP 3833697 B1	15 November 2023
		WO 2020030690 A1	13 February 2020
		US 2021324120 A1	21 October 2021
		JP 2021533235 A	02 December 2021
CN 103270058 A	28 August 2013	WO 2012084578 A1	28 June 2012
		JP 2014502650 A	03 February 2014
		JP 5946840 B2	06 July 2016
		KR 20140012037 A	29 January 2014
		KR 101848113 B1	11 April 2018
		US 2013264522 A1	10 October 2013
		US 9441054 B2	13 September 2016
		EP 2655442 A1	30 October 2013
		EP 2655442 B1	04 March 2015
CN 103620819 A	05 March 2014	EP 2724393 A1	30 April 2014
		EP 2724393 B1	12 October 2016
		WO 2012175418 A1	27 December 2012
		JP 2014520378 A	21 August 2014
		JP 6095654 B2	15 March 2017
		US 2014120269 A1	01 May 2014
		US 10256498 B2	09 April 2019
		KR 20140051259 A	30 April 2014
		KR 101976225 B1	07 May 2019
CN 103748705 A	23 April 2014	KR 20190011323 A	01 February 2019
		KR 102103693 B1	24 April 2020
		WO 2012175417 A1	27 December 2012
		US 2014120426 A1	01 May 2014
		US 10985353 B2	20 April 2021
		HUE 028140 T2	28 November 2016
		JP 2014520377 A	21 August 2014
		JP 6097284 B2	15 March 2017
		KR 20140051218 A	30 April 2014
		EP 2724394 A1	30 April 2014
		EP 2724394 B1	12 August 2015
CN 104584266 A	29 April 2015	EP 2688123 A1	22 January 2014
		EP 2688123 B1	05 July 2017
		TW 201419632 A	16 May 2014
		TWI 591879 B	11 July 2017
		KR 20150034693 A	03 April 2015
		JP 2015522928 A	06 August 2015
		JP 6243419 B2	06 December 2017
		WO 2014012860 A1	23 January 2014
		US 2015140200 A1	21 May 2015
CN 107394090 A	24 November 2017	KR 20170129452 A	27 November 2017
		KR 102162403 B1	06 October 2020
		JP 2017208338 A	24 November 2017
		JP 7043183 B2	29 March 2022
		US 2017338460 A1	23 November 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/136775

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				US	10707467	B2	07 July 2020
CN	110100337	A	06 August 2019	WO	2018114779	A1	28 June 2018
				WO	2018114779	A9	04 July 2019
				EP	3560014	A1	30 October 2019
				US	2019379053	A1	12 December 2019
				JP	2020514958	A	21 May 2020
CN	111051403	A	21 April 2020	JP	2023052144	A	11 April 2023
				EP	3665216	A2	17 June 2020
				EP	3665216	B1	13 December 2023
				WO	2018104564	A2	14 June 2018
				WO	2018104564	A3	19 July 2018
				KR	20200041900	A	22 April 2020
				KR	102576131	B1	08 September 2023
				JP	2020529509	A	08 October 2020
				JP	7353267	B2	29 September 2023
				US	2020362118	A1	19 November 2020
				US	11555094	B2	17 January 2023
CN	111491962	A	04 August 2020	JP	2021504503	A	15 February 2021
				US	2021171681	A1	10 June 2021
				WO	2019101806	A1	31 May 2019
				EP	3713972	A1	30 September 2020
				KR	20200081498	A	07 July 2020
CN	112638963	A	09 April 2021	US	2022363885	A1	17 November 2022
				KR	20210042341	A	19 April 2021
				JP	2021533233	A	02 December 2021
				EP	3833698	A1	16 June 2021
				WO	2020030694	A1	13 February 2020
CN	114127997	A	01 March 2022	KR	20220044964	A	12 April 2022
				JP	2022543030	A	07 October 2022
				EP	4010936	A1	15 June 2022
				WO	2021023709	A1	11 February 2021
				US	2022293894	A1	15 September 2022
CN	114144917	A	04 March 2022	EP	4005014	A1	01 June 2022
				US	2022247038	A1	04 August 2022
				WO	2021018615	A1	04 February 2021
				JP	2022542877	A	07 October 2022
				KR	20220041097	A	31 March 2022
WO	2013010936	A1	24 January 2013	JP	2014527097	A	09 October 2014
				JP	6359450	B2	18 July 2018
				JP	2017197747	A	02 November 2017
				KR	20140051945	A	02 May 2014
				KR	101963637	B1	01 April 2019
				EP	2731990	A1	21 May 2014
				EP	2731990	B1	28 December 2016
				US	2014154573	A1	05 June 2014
				US	10079388	B2	18 September 2018
				CA	2839389	A1	24 January 2013
				CA	2839389	C	01 September 2020
				MY	165000	A	28 February 2018

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/136775

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2013216891 A1	22 August 2013	JP 2013171838 A	02 September 2013
		EP 2631974 A1	28 August 2013
		EP 2631974 B1	27 July 2016
		EP 2631974 B2	21 August 2019
		US 9178199 B2	03 November 2015
		KR 20130096138 A	29 August 2013
		KR 101785267 B1	16 October 2017

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2023/136775

A. 主题的分类

C08F220/20(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT,DWPI,ENTXT:丙烯酸,丙烯酸羟丙酯,丙烯酸羟丁酯,丙烯酸羟基丁酯,丙烯酸羟基己酯,丙烯酸羟基乙酯,丙烯酸羟己酯,丙烯酸羟乙基己酯,六氟丙烯,偏二氟乙烯,偏氟乙烯,三氟氯乙烯,四氟乙烯,自交联,AA,chlorotrifluoroehtylene,CTFE,difluoroethylene,fluoroethene,HEA,hexafluoropropylene,HFP,MAA,tetrafluoroethylene,TFE,VDF,vinylfluoride,vinylidene+,+acrylate+,+acrylic,+hydroxy+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 112601768 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0102、0113-0116段	1-28
X	CN 103270058 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2013年8月28日 (2013 - 08 - 28) 说明书第0010-0112段	1-28
X	CN 103620819 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2014年3月5日 (2014 - 03 - 05) 说明书第0010-0080段	1-28
X	CN 103748705 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2014年4月23日 (2014 - 04 - 23) 说明书第0015-0071段	1-28
X	CN 104584266 A (原子能与替代能源委员会,索尔维股份有限公司) 2015年4月29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第0013-0073段	1-28
X	CN 107394090 A (三星SDI株式会社) 2017年11月24日 (2017 - 11 - 24) 说明书第0020-0097段	1-28

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年12月22日	2023年12月22日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	宋甜甜 电话号码 (+86) 010-62084464

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 110100337 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2019年8月6日 (2019 - 08 - 06) 说明书第0025-0092段	1-28
X	CN 111051403 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2020年4月21日 (2020 - 04 - 21) 说明书第0051-0114段	1-28
X	CN 111491962 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2020年8月4日 (2020 - 08 - 04) 说明书第0015-0055段	1-28
X	CN 112638963 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2021年4月9日 (2021 - 04 - 09) 说明书第0017-0119段	1-28
X	CN 114127997 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2022年3月1日 (2022 - 03 - 01) 说明书第0015-0140段	1-28
X	CN 114144917 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2022年3月4日 (2022 - 03 - 04) 说明书第0015-0097段	1-28
X	WO 2013010936 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT;STANGA MILENA;PIERI RICCARDO;BERTASA ANNA MARIA;KENT BRADLEY LANE;BRINATI GIULIO;) 2013年1月24日 (2013 - 01 - 24) 说明书第0017-0046段	1-28
A	US 2013216891 A1 (BYUN IN-SEOP;SOHN YOUNG-BAE;JEONG KYEONG-MIN;) 2013年8月22日 (2013 - 08 - 22) 全文	1-28

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/136775

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	112601768	A	2021年4月2日	KR	20210042127	A	2021年4月16日
				EP	3833697	A1	2021年6月16日
				EP	3833697	B1	2023年11月15日
				WO	2020030690	A1	2020年2月13日
				US	2021324120	A1	2021年10月21日
				JP	2021533235	A	2021年12月2日
CN	103270058	A	2013年8月28日	WO	2012084578	A1	2012年6月28日
				JP	2014502650	A	2014年2月3日
				JP	5946840	B2	2016年7月6日
				KR	20140012037	A	2014年1月29日
				KR	101848113	B1	2018年4月11日
				US	2013264522	A1	2013年10月10日
				US	9441054	B2	2016年9月13日
				EP	2655442	A1	2013年10月30日
				EP	2655442	B1	2015年3月4日
CN	103620819	A	2014年3月5日	EP	2724393	A1	2014年4月30日
				EP	2724393	B1	2016年10月12日
				WO	2012175418	A1	2012年12月27日
				JP	2014520378	A	2014年8月21日
				JP	6095654	B2	2017年3月15日
				US	2014120269	A1	2014年5月1日
				US	10256498	B2	2019年4月9日
				KR	20140051259	A	2014年4月30日
				KR	101976225	B1	2019年5月7日
CN	103748705	A	2014年4月23日	KR	20190011323	A	2019年2月1日
				KR	102103693	B1	2020年4月24日
				WO	2012175417	A1	2012年12月27日
				US	2014120426	A1	2014年5月1日
				US	10985353	B2	2021年4月20日
				HUE	028140	T2	2016年11月28日
				JP	2014520377	A	2014年8月21日
				JP	6097284	B2	2017年3月15日
				KR	20140051218	A	2014年4月30日
				EP	2724394	A1	2014年4月30日
				EP	2724394	B1	2015年8月12日
CN	104584266	A	2015年4月29日	EP	2688123	A1	2014年1月22日
				EP	2688123	B1	2017年7月5日
				TW	201419632	A	2014年5月16日
				TWI	591879	B	2017年7月11日
				KR	20150034693	A	2015年4月3日
				JP	2015522928	A	2015年8月6日
				JP	6243419	B2	2017年12月6日
				WO	2014012860	A1	2014年1月23日
				US	2015140200	A1	2015年5月21日
CN	107394090	A	2017年11月24日	KR	20170129452	A	2017年11月27日
				KR	102162403	B1	2020年10月6日
				JP	2017208338	A	2017年11月24日
				JP	7043183	B2	2022年3月29日
				US	2017338460	A1	2017年11月23日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/136775

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
				US	10707467	B2	2020年7月7日
CN	110100337	A	2019年8月6日	WO	2018114779	A1	2018年6月28日
				WO	2018114779	A9	2019年7月4日
				EP	3560014	A1	2019年10月30日
				US	2019379053	A1	2019年12月12日
				JP	2020514958	A	2020年5月21日
CN	111051403	A	2020年4月21日	JP	2023052144	A	2023年4月11日
				EP	3665216	A2	2020年6月17日
				EP	3665216	B1	2023年12月13日
				WO	2018104564	A2	2018年6月14日
				WO	2018104564	A3	2018年7月19日
				KR	20200041900	A	2020年4月22日
				KR	102576131	B1	2023年9月8日
				JP	2020529509	A	2020年10月8日
				JP	7353267	B2	2023年9月29日
				US	2020362118	A1	2020年11月19日
				US	11555094	B2	2023年1月17日
CN	111491962	A	2020年8月4日	JP	2021504503	A	2021年2月15日
				US	2021171681	A1	2021年6月10日
				WO	2019101806	A1	2019年5月31日
				EP	3713972	A1	2020年9月30日
				KR	20200081498	A	2020年7月7日
CN	112638963	A	2021年4月9日	US	2022363885	A1	2022年11月17日
				KR	20210042341	A	2021年4月19日
				JP	2021533233	A	2021年12月2日
				EP	3833698	A1	2021年6月16日
				WO	2020030694	A1	2020年2月13日
CN	114127997	A	2022年3月1日	KR	20220044964	A	2022年4月12日
				JP	2022543030	A	2022年10月7日
				EP	4010936	A1	2022年6月15日
				WO	2021023709	A1	2021年2月11日
				US	2022293894	A1	2022年9月15日
CN	114144917	A	2022年3月4日	EP	4005014	A1	2022年6月1日
				US	2022247038	A1	2022年8月4日
				WO	2021018615	A1	2021年2月4日
				JP	2022542877	A	2022年10月7日
				KR	20220041097	A	2022年3月31日
WO	2013010936	A1	2013年1月24日	JP	2014527097	A	2014年10月9日
				JP	6359450	B2	2018年7月18日
				JP	2017197747	A	2017年11月2日
				KR	20140051945	A	2014年5月2日
				KR	101963637	B1	2019年4月1日
				EP	2731990	A1	2014年5月21日
				EP	2731990	B1	2016年12月28日
				US	2014154573	A1	2014年6月5日
				US	10079388	B2	2018年9月18日
				CA	2839389	A1	2013年1月24日
				CA	2839389	C	2020年9月1日
				MY	165000	A	2018年2月28日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/136775

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2013216891	A1	2013年8月22日	JP	2013171838	A	2013年9月2日
				EP	2631974	A1	2013年8月28日
				EP	2631974	B1	2016年7月27日
				EP	2631974	B2	2019年8月21日
				US	9178199	B2	2015年11月3日
				KR	20130096138	A	2013年8月29日
				KR	101785267	B1	2017年10月16日