



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107406550 A

(43)申请公布日 2017. 11. 28

(21)申请号 201680010030.8

(22)申请日 2016.02.12

(30)优先权数据

62/115,462 2015.02.12 US

62/115,470 2015.02.12 US

62/115,476 2015.02.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/017709 2016.02.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/130894 EN 2016.08.18

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 丹尼斯·杜谢恩 克劳斯·辛策

哈拉尔德·卡斯帕

凯·赫尔穆特·洛哈斯

延斯·施罗泰恩

蒂尔曼·C·兹普利斯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

C08F 214/26(2006.01)

C08F 214/28(2006.01)

C08F 216/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

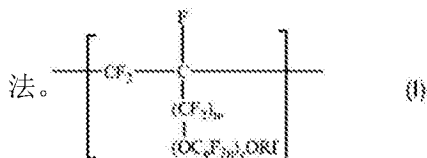
(54)发明名称

具有磺酰基基团的四氟乙烯共聚物

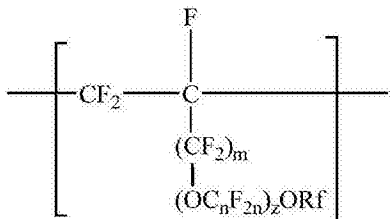
(57)摘要

本发明公开了一种共聚物,所述共聚物具有四氟乙烯单元和由式(I)独立地表示的单元,由式(I)独立地表示的单元基于所述共聚物的总量计在0.02摩尔%至2摩尔%的范围内。Rf为具有1至8个碳原子并任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团,每个n独立地为1至6,m为0或1,并且z为0、1、或2。所述共聚物的熔体流动指数在20克/10分钟至40克/10分钟范围内,并且具有2至200个-SO<sub>2</sub>X基团/10<sup>6</sup>个碳原子和最多至100个不稳定端基/10<sup>6</sup>个碳原子。所述共聚物可被挤压以制备制品,诸如绝缘线缆。本发明还公开了一种制备所述共聚物的方

CN 107406550 A

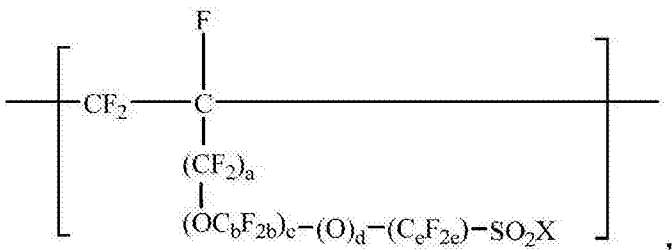


1. 一种共聚物,所述共聚物包含四氟乙烯单元和由下式独立地表示的单元,



由所述式独立地表示的单元基于所述共聚物的总量计在0.02摩尔%至2摩尔%的范围内,其中每个n独立地为1至6,m为0或1,z为0、1、或2,并且Rf为具有1至8个碳原子并任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团,其中所述共聚物的熔体流动指数在20克/10分钟至40克/10分钟范围内,并且其中所述共聚物具有2至200个-SO<sub>2</sub>X基团/10<sup>6</sup>个碳原子和最多至100个不稳定端基/10<sup>6</sup>个碳原子,其中X独立地为-F、-NH<sub>2</sub>、-OH或-OZ,其中Z独立地为金属阳离子或季铵阳离子,其中所述不稳定端基选自-COOM、-CH<sub>2</sub>OH、-COF和-CONH<sub>2</sub>,并且其中M独立地为烷基基团、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。

- 2. 根据权利要求1所述的共聚物,其中m为0。
- 3. 根据权利要求1或2所述的共聚物,其中Rf为-CF<sub>3</sub>,并且其中n为1或3。
- 4. 根据权利要求1至3中任一项所述的共聚物,其中z为1或2。
- 5. 根据权利要求1至4中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物的多分散度小于或等于2.5。
- 6. 根据权利要求1至5中任一项所述的共聚物,所述共聚物还包含来源于至少一种全氟化末端烯烃的单元,所述全氟化末端烯烃独立地具有3至8个碳原子。
- 7. 根据权利要求6所述的共聚物,其中所述来源于至少一种全氟化末端烯烃的单元是六氟丙烯单元。
- 8. 根据权利要求7所述的共聚物,其中所述六氟丙烯单元以基于所述共聚物的总重量计10重量%至17重量%存在于所述共聚物中。
- 9. 根据权利要求7或8所述的共聚物,其中所述共聚物的熔点在220℃至285℃范围内。
- 10. 根据权利要求1至9中任一项所述的共聚物,其中所述-SO<sub>2</sub>X基团包括-SO<sub>2</sub>X端基。
- 11. 根据权利要求1至10中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物还包含由下式表示的单元:



其中a为0或1,每个b独立地为1至4,c为0至4,d为0或1,e为1至6,并且X独立地为-F、-NH<sub>2</sub>、-OH或-OZ,并且其中Z独立地为金属阳离子或季铵阳离子。

- 12. 根据权利要求11所述的共聚物,其中c为0,d为1,并且e为1至4;其中a为0,OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>为OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>),c为1或2,d为1,并且e为1至4;或者其中a为1,b为1,c为0至4,d为1,e为1至4。
- 13. 一种制备挤压制品的方法,所述方法包括挤压包含根据权利要求1至12中任一项所

述的共聚物的熔融组合物。

14. 一种挤压制品,所述挤压制品包含根据权利要求1至12中任一项所述的共聚物。

15. 一种制备根据权利要求1至12中任一项所述的共聚物的方法,所述方法包括使包含下列物质的组分共聚:四氟乙烯和至少一种由式 $CF_2=CF(CF_2)_m(OC_nF_{2n})_zOR_f$ 独立地表示的化合物,其中每个n独立地为1至6,m为0或1,z为0、1、或2,并且R<sub>f</sub>为具有1至8个碳原子并任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团。

## 具有磺酰基基团的四氟乙烯共聚物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2015年2月12日提交的美国临时申请62/115,462;62/115,470;和62/115,476的优先权,这些临时申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

### 背景技术

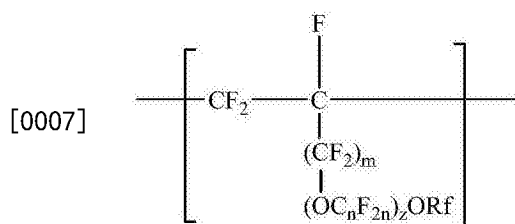
[0003] 以名称FEP已知的四氟乙烯 (TFE) 和六氟丙烯 (HFP) 的可熔融加工的共聚物(即,氟化乙烯-丙烯共聚物)具有可用的特性,诸如耐化学品性、耐候性、低易燃性、热稳定性和优异的电特性。此类有益特性使得这些含氟聚合物可用于例如制品诸如管道 (tube)、导管 (pipe)、箔和膜中。已经报道FEP共聚物的各种实施方案可用作电线和线缆的涂层。参见例如,各自授予Blair的美国专利5,677,404和5,703,185;6,541,588 (Kaulbach);各自授予Kono的6,743,508和7,923,519;以及各自授予Earnest的7,122,609和7,126,056。已经报道某些TFE和FEP共聚物可用作聚合物加工添加剂。参见例如,美国专利5,089,200 (Chapman等人)和5,010,130 (Chapman等人)。

[0004] 将全氟烷氧基烷基乙烯基醚用作与四氟乙烯的共聚单体已经在美国专利7,060,772 (Hintzer) 中报道。

### 发明内容

[0005] 本公开提供可用于例如电线涂层的四氟乙烯 (TFE) 共聚物。在熔体流动指数 (MFI) 为 $30 \pm 10$ 的情况下,共聚物通常可以高速挤压。在磺酰基基团数量在2至200个/ $10^6$ 个碳原子的范围内并且不稳定端基数量为最多至100个/ $10^6$ 个碳原子的情况下,可实现对金属优异的粘附性和对高温和高速挤压可用的热稳定性的平衡。

[0006] 在一个方面,本公开提供一种共聚物,所述共聚物具有四氟乙烯单元和由下式独立地表示的单元,



[0008] 由所述式独立地表示的单元基于所述共聚物的总重量计在0.02摩尔%至2摩尔%的范围内。Rf为具有1至8个碳原子并任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团,m为0或1,每个n独立地为1至6,并且z为0、1、或2。共聚物的熔体流动指数在20克/10分钟至40克/10分钟范围内,并且具有2至200个-SO<sub>2</sub>X基团/ $10^6$ 个碳原子和最多至100个不稳定端基/ $10^6$ 个碳原子。在-SO<sub>2</sub>X基团中,X独立地为-F、-NH<sub>2</sub>、-OH或-OZ,其中Z独立地为金属阳离子或季铵阳离子。不稳定端基通常包括下列中的至少一种:-COOM、-CH<sub>2</sub>OH、-COF和-CONH<sub>2</sub>,其中M独立地为烷基基团、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。在一些实施方案中,共聚物包含来源于具有3至8个碳原子的全氟化末端烯烃的单元。SO<sub>2</sub>X基团可从聚合物

链侧挂或者可为端基。

[0009] 在另一方面,本公开提供了一种制备挤压制品的方法。所述方法包括挤压熔融组合物,所述熔融组合物包含上述共聚物。在一些实施方案中,熔融组合物由上述共聚物组成。在一些实施方案中,挤压制品为膜、管道、导管或软管。在一些实施方案中,将熔融组合物挤压到导体上。在一些实施方案中,将熔融组合物挤压到线缆上。

[0010] 在另一方面,本公开提供了包含上述共聚物的挤压制品。在一些实施方案中,挤压制品为膜、管道、导管或软管。在一些实施方案中,挤压制品为具有被挤压在其上的共聚物的导体。在一些实施方案中,挤压制品为具有被挤压在其上的共聚物的线缆。

[0011] 在另一个方面,本公开提供了制备上述共聚物的方法。所述方法包括使包含下列物质的组分共聚:四氟乙烯和至少一种由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m(\text{OC}_n\text{F}_{2n})_z\text{ORf}$ 独立地表示的化合物。Rf为具有1至8个碳原子并任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团,m为0或1,每个n独立地为1至6,并且z为0、1、或2。可例如通过水乳液聚合或悬浮聚合来进行共聚。在一些实施方案中,组分包含至少一个独立地具有3至8个碳原子的全氟化末端烯烃。

[0012] 在含氟聚合物与金属接触的实施方案中,本文所公开共聚物中的-SO<sub>2</sub>X基团可提供对金属优异的粘附性。本文所公开共聚物中的-SO<sub>2</sub>X基团比-COOM、-CH<sub>2</sub>OH、-COF和-CONH<sub>2</sub>(在本文称为不稳定端基)更稳定。因此,当处理具有不稳定端基的聚合物时通常观察到-SO<sub>2</sub>X基团不引起变色。此外,后氟化可用于除去不稳定端基而不移除本文所公开共聚物中的-SO<sub>2</sub>X基团。

[0013] 在本申请中:

[0014] 术语诸如“一个”、“一种”、“该”和“所述”并非旨在仅指单一实体,而是包括可用于说明的特定示例的一般类别。术语“一个”、“一种”、“该”和“所述”可与术语“至少一个(种)”互换使用。

[0015] 后接列表的短语“包括(含)……中的至少一个(种)”是指包括(含)该列表中任何一个项目以及该列表中两个或更多个项目的任何组合。后接列表的短语“……中的至少一个(种)”是指该列表中任何一个项目或者该列表中两个或更多个项目的任何组合。

[0016] 术语“全氟”和“全氟化”是指其中所有C-H键均被C-F键取代的基团。

[0017] 例如,相对于全氟烷基或全氟亚烷基基团,短语“被至少一个-O-基团间断”是指在所述-O-基团的两侧上具有全氟烷基或全氟亚烷基的部分。例如,-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>为被-O-间断的全氟亚烷基基团。

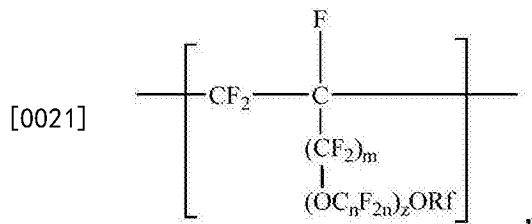
[0018] 除非另行指出,否则所有数值范围都包括端值以及端值之间的非整数值(例如1至5,包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

## 具体实施方式

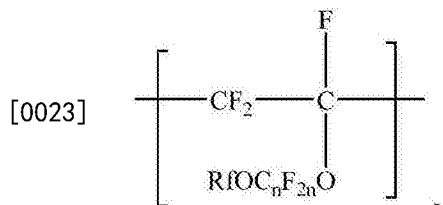
[0019] 根据本公开的共聚物可用于各种应用。例如,根据本公开的共聚物可用于绝缘线缆或电线。此类绝缘线缆可例如用作通信线缆(例如,数据传输线缆,诸如“局域网”(LAN)线缆)。一般来讲,绝缘线缆可通过以管的形状挤压涂覆熔融聚合物并且然后将芯线沿其轴向通过树脂管的中心部分插入使共聚物拉伸来制造。如本文所用,术语“拉伸”是指将从具有相对大横截面的开口的模具挤压的熔融树脂延伸至其最终预期尺寸。拉伸由拉伸比

(DDR) 来表征,其是模具开口的横截面积与最终产品的绝缘材料的横截面积的比率。一般来讲,拉伸比适宜地为50至150。

[0020] 根据本公开的共聚物包含与由下式独立地表示的单元共聚的四氟乙烯单元:



[0022] 其中m为0或1,每个n独立地为1至6,z为0、1、或2,并且Rf为具有1至8个碳原子并任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团。在一些实施方案中,m为0,并且z为1。在这些实施方案的一些中,n为1至4、或1至3、或2至3、或2至4。在一些实施方案中,n为1或3。在一些实施方案中,n为3。当z为2时,可独立地选择两个C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>基团中的n。然而,在C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>基团中,本领域技术人员将理解不独立地选择n。C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>可为直链或支链的。在一些实施方案中,C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>可写作(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>,其是指直链全氟亚烷基基团。在一些实施方案中,C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>为-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-。在一些实施方案中,C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>是支链的,例如-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-。在一些实施方案中,(OC<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>)<sub>z</sub>由-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>-[O(CF<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>]<sub>0-1</sub>表示。在一些实施方案中,Rf为任选地被最多至4、3、或2个-O-基团间断的具有1至8个(或1至6个)碳原子的直链或支链的全氟烷基基团。在一些实施方案中,Rf为任选地被一个-O-基团间断的具有1至4个碳原子的全氟烷基基团。在m为0且z为1或2的一些实施方案中,共聚物通过使包含下列物质的组分共聚来制备:四氟乙烯和至少一种由式CF<sub>2</sub>=CF(OC<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>)<sub>z</sub>ORf独立地表示的全氟烷氧基烷基乙烯基醚,其中n和Rf如上文在其实施方案中的任一个中所定义的。合适的全氟烷氧基烷基乙烯基醚的示例包括CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-O-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(PPVE-2)、CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>-O-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(PPVE-3)和CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>3</sub>-O-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(PPVE-4)。这些全氟烷氧基烷基乙烯基醚中的许多可根据美国专利6,255,536(Worm等人)和6,294,627(Worm等人)中所述的方法来制备。应当理解,对于m为0且z为1的一些实施方案,与四氟乙烯单元共聚的单元由下式表示:



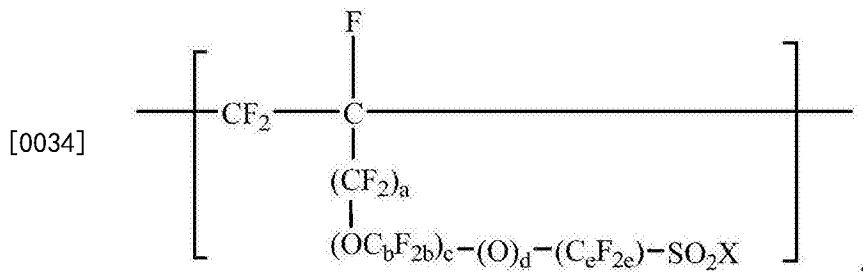
[0024] 在根据本公开的共聚物的一些实施方案中,m为1,z为1,并且n和Rf如上文在其实施方案中的任一个中所定义的。在m为1且z为1或2的一些实施方案中,共聚物通过使包含下列物质的组分共聚来制备:四氟乙烯和至少一种由式CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>(OC<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>)<sub>z</sub>ORf独立地表示的



存在于根据本公开的共聚物中。在一些实施方案中,由该式表示的共聚单元以最多至1.5摩尔%或最多至1.0摩尔%的量存在于共聚物中。在一些实施方案中,由该式表示的共聚单元以至少0.03摩尔%或0.05摩尔%的量存在于共聚物中。所述共聚单元可以0.02摩尔%至2摩尔%,0.03摩尔%至1.5摩尔%,或0.05摩尔%至1.0摩尔%的范围存在于共聚物中。根据本公开的共聚物可包含根据上述实施方案中任一个的这些共聚单元中的一种或多种的任何组合。

[0032] 根据本公开的共聚物具有2至200个-SO<sub>2</sub>X基团/10<sup>6</sup>个碳原子。在-SO<sub>2</sub>X基团中,X独立地为-F、-NH<sub>2</sub>、-OH或-OZ,其中Z独立地为金属阳离子(例如,碱金属阳离子诸如钠或钾)或季铵阳离子(例如,四烷基铵,其中烷基具有1至4个、1至3个或1至2个碳原子)。在一些实施方案中,X独立地为-F、-OH或-OZ。在一些实施方案中,X独立地为-OH或-OZ。在这些实施方案中的一些中,Z为金属阳离子(例如,碱金属阳离子诸如钠或钾)。-SO<sub>2</sub>X基团可存在于共聚物的共聚单元中、共聚物链的末端处或它们的组合。

[0033] 在一些实施方案中,根据本公开的共聚物包含含有-SO<sub>2</sub>X基团的共聚单元。在这些实施方案的一些中,共聚物还包含由下式表示的单元:

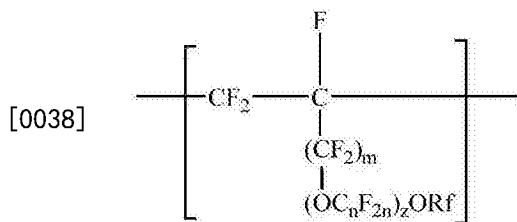


[0035] 其中a为0或1,每个b独立地为1至4,c为0至4,d为0或1,e为1至6,并且X如上文在其实施方案中的任一个中所定义的。在一些实施方案中,b为1至3、1至2或1。在一些实施方案中,c为0、1或2;1或2;或0或1。在一些实施方案中,e为1至4、1至3或1至2。在一些实施方案中,c为0,d为1,并且e为1至4。在一些实施方案中,a为0,OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>为OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>),c为1或2,d为1,并且e为1至4。在一些实施方案中,a为1,b为1,c为0至4,d为1,e为1至4。C<sub>e</sub>F<sub>2e</sub>可以为直链或支链的。在一些实施方案中,C<sub>e</sub>F<sub>2e</sub>可写作(CF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>,其是指直链全氟亚烷基基团。当c为2时,可独立地选择两个C<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>基团中的b。然而,在C<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>基团中,本领域技术人员将理解不独立地选择b。

[0036] 这些包含-SO<sub>2</sub>X基团的单元可通过包括由式CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>)<sub>c</sub>-(O)<sub>d</sub>-(C<sub>e</sub>F<sub>2e</sub>)-SO<sub>2</sub>X独立地表示的一个或多个烯烃单体而引入到共聚物中,其中a、b、c、d、e和X如上文在共聚的组分中所定义。由式CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>)<sub>c</sub>-(O)<sub>d</sub>-(C<sub>e</sub>F<sub>2e</sub>)-SO<sub>2</sub>X表示的合适烯烃单体的示例包括CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>X、CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>X、CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>X、CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X、CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X和CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>X。这些烯烃单体中的某些可商购获得。其它单体可通过已知方法制得。参见例如,美国专利3,282,875(Connolly)、3,718,627(Grot)、4,267,364(Grot)和4,273,729(Krespan)。为了实现2至200个-SO<sub>2</sub>X基团/10<sup>6</sup>个碳原子的范围,这些烯烃单体的量通常为基于引入共聚物的单体的总重量计,少于1.0重量百分比(重量%),在一些实施方案中,少于0.6重量%。为了实现0至200个-SO<sub>2</sub>X基团/10<sup>6</sup>个碳原子的范围,CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>X的量例如通常为基于引入共聚物的单体的总重量计,少于0.18重量%。

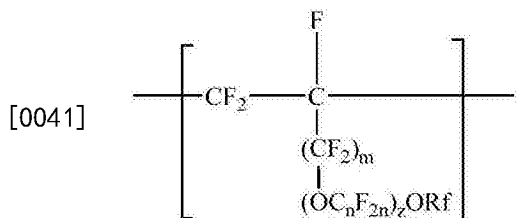


[0037] 在一些实施方案中,根据本公开的共聚物包括四氟乙烯 (TFE)、由式



[0039] 表示的单元、以及来源于一种或多种独立地具有3至8个碳原子的全氟化末端烯烃的单元的共聚物。在一些实施方案中,全氟化末端烯烃单元独立地具有3至7个、3至6个、3至5个、或3至4个碳原子。在一些实施方案中,提供这些单元的全氟化末端烯烃包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ 或 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}_2\text{F}_5$ 中的至少一种。在一些实施方案中,全氟化末端烯烃单元为六氟丙烯 (HFP) 单元。根据本公开的共聚物为至少部分结晶的氟塑料。本领域技术人员可选择聚合中包含的全氟化末端烯烃的量以制备至少部分结晶的氟塑料。在一些实施方案中,全氟化末端烯烃单元可以基于所述共聚物的总重量计,5重量% (重量%) 至22重量%的范围,10重量%至17重量%的范围,或11重量%至16重量%的范围存在。

[0040] 在一些实施方案中,根据本公开的共聚物包含TFE、HFP、和由下式



[0042] 独立地表示的单元的共聚物。HFP可以基于TFE和HFP的总重量计,5重量%至22重量%的范围,10重量%至17重量%的范围,11重量%至16重量%的范围,或11.5重量%至15.8重量%的范围存在。

[0043] 根据本公开的共聚物通常具有220°C至285°C,在一些实施方案中,235°C至275°C、240°C至275°C、或245°C至265°C的熔点。

[0044] 某些氟塑料的分子量通常由熔融粘度或熔体流动指数 (MFI; 例如372°C/5kg) 表征。根据本公开的共聚物的MFI为 $30 \pm 10$ 克/10分钟。在一些实施方案中,根据本公开的共聚物的MFI为 $30 \pm 5$ 克/10分钟或 $30 \pm 3$ 克/10分钟。当MFI为 $30 \pm 10$ 克/10分钟时,高速挤压是可能的,挤压的聚合物可容易地拉伸,并且使融体断裂 (即,挤压聚合物的不正常流动和表面粗糙度) 最小化。如果MFI小于20克/10分钟,则难以实现高挤压速率。另外,由于在高温下较低的流动趋势,具有最多至约40的MFI的FEP通常比具有较高MFI的FEP共聚物在线缆燃烧性能评估下表现更好。可通过调节在聚合期间使用的引发剂和/或链转移剂的量 (所述两者均影响共聚物的分子量和分子量分布), 将根据本公开的共聚物的MFI调节成 $30 \pm 10$ 克/10分钟。MFI还可通过引发剂加入聚合中的速率来控制。单体组合物的变型形式也可影响MFI。为了本公开的目的,根据以下实施例中描述的测试方法来测量MFI。

[0045] 在给定的MFI下,即使相对低含量的具有如本文所述的全氟化醚侧基的共聚单体也可改善含TFE共聚物的特性。例如,即使在较低水平下,具有全氟化醚侧基的共聚单体也可增大FEP共聚物的伸长粘度,并且可对FEP共聚物的破裂耐久性和线缆燃烧性能具有积极效果。

[0046] 发泡绝缘线缆的生产不同于实心绝缘电线的高线速生产,并且较少MFI可用于发泡绝缘线缆的生产。因此,在一些实施方案中,不形成根据本公开的共聚物。在这些实施方案中,共聚物一般不包括泡沫孔成核剂(例如, $F(CF_2)_xCH_2CH_2$ -磺酸或膦酸或盐,其中x为6、8、10或12,或者其可以或可以不与氮化硼混合的混合物)。同样,在根据本公开和/或根据本公开制得的挤压制品的一些实施方案中,挤压制品不发泡或不包含泡沫孔成核剂。在这些实施方案的一些中,挤压制品不是发泡绝缘线缆。

[0047] 然而,可能期望在一些应用中,根据本公开的共聚物是发泡的。在这些实施方案中,共聚物可包含如上所述的泡沫孔成核剂。同样,在根据本公开和/或根据本公开制得的挤压制品的一些实施方案中,挤压制品发泡或包含泡沫孔成核剂。在这些实施方案的一些中,挤压制品是泡沫绝缘线缆。

[0048] 美国专利4,552,925 (Nakagawa等人)中已经报道,当共聚物的分子量分布非常宽时,可实现FEP共聚物的高挤压速度。为实现宽分子量分布,可使用具有较大不同的分子量(例如,如由MFI测量的)的至少两种FEP共聚物的混合物。通常通过将组分分别聚合并且在熔融造粒之前将其以乳胶、反应器珠或绒毛形式混合来制备期望的混合物。因此,这些混合物的制造是麻烦且昂贵的过程。

[0049] 相比之下,在一些实施方案中,根据本公开的共聚物具有相对低的多分散度。多分散度(其为共聚物的重均分子量( $M_w$ )与数均分子量( $M_n$ )的比率)可以为最多至约2.5、2.3、2.2或2.0。多分散度可以低至1.5。多分散度根据由W.H.Tuminello在1986年的《聚合物工程与科学》第26期第1339页中(W.H.Tuminello in Polym.Eng.Sci.26,1339(1986))公布的方法的修改版本来测量,描述于下面实施例中。

[0050] 根据本公开的共聚物可以多种方式制备。便利地,制备根据本公开的共聚物的方法包括自由基水性乳液聚合。

[0051] 在进行乳液聚合时,可使用全氟化或部分氟化的乳化剂。一般来讲,这些氟化的乳化剂相对于聚合物在约0.02重量%至约3重量%的范围内存在。如通过动态光散射技术所测定,用氟化的乳化剂制备的聚合物粒子的平均直径通常在约10纳米(nm)至约300nm范围内,并且在一些实施方案中,平均直径在约50nm至约200nm范围内。适宜乳化剂的示例包括具有式 $[R_f-O-L-COO^-]_iX^{i+}$ 的全氟化和部分氟化的乳化剂,其中L表示直链的部分或完全氟化的亚烷基基团或者脂族烃基, $R_f$ 表示直链的部分或完全氟化的脂族基团或者直链的部分或完全氟化的、被一个或多个氧原子间断的脂族基团, $X^{i+}$ 表示化合价为i的阳离子,并且i为1、2或3。(参见,例如美国专利7,671,112)。适宜乳化剂的附加示例还包括具有下列式的全氟化聚醚乳化剂:式 $CF_3-(OCF_2)_x-O-CF_2-X$ ,其中x具有值1至6,并且X表示羧酸基团或其盐,和式 $CF_3-O-(CF_2)_3-(OCF(CF_3)-CF_2)_y-O-L-Y$ ,其中y具有值0、1、2或3,L表示选自下列的二价连接基团: $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 和 $-CF_2CF_2-$ ,并且Y表示羧酸基团或其盐。(参见,例如美国专利公布2007/0015865)。其它合适的乳化剂包括具有式 $R_f-O(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$ 的全氟化聚醚乳化剂,其中 $R_f$ 为 $C_bF_{(2b+1)}$ ;其中b为1至4,A为氢原子、碱金属或 $NH_4$ ,并且x为1至3的整数。(参见,例如美国专利公布2006/0199898)。适宜的乳化剂还包括具有式 $F(CF_2)_bO(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$ 的全氟化乳化剂,其中A为氢原子、碱金属或 $NH_4$ ,b为3至10的整数,并且x为0或1至3的整数。(参见,例如美国专利公布2007/0117915)。适宜的乳化剂还包括如授予Morgan等人的美国专利6,429,258中所述的氟化聚醚乳化剂,和全氟化或部分氟化的烷氧基酸及其盐,其中全

氟烷氧基的全氟烷基组分具有4至12个碳原子,或7至12个碳原子。(参见,例如美国专利4,621,116)。适宜的乳化剂还包括具有式 $[R_f-(O)_t-CHF-(CF_2)_x-COO^-]_iX^{i+}$ 的部分氟化的聚醚乳化剂,其中 $R_f$ 表示部分或完全氟化的、任选地被一个或多个氧原子间断的全氟化脂族基团, $t$ 为0或1并且 $x$ 为0或1, $X^{i+}$ 表示化合价为 $i$ 的阳离子,且 $i$ 为1、2或3。(参见,例如美国专利公布2007/0142541)。适宜的乳化剂还包括全氟化或部分氟化的含醚乳化剂,如在各自授予Tsuda等人的美国专利公布2006/0223924、2007/0060699和2007/0142513,以及授予Morita等人的2006/0281946中所述。氟烷基,例如具有6-20个碳原子的全氟烷基羧酸及其盐,诸如全氟辛酸铵(APFO)和全氟壬酸铵(参见,例如授予Berry的美国专利2,559,752)也可以是有用的。

[0052] 如果需要,乳化剂可以从含氟聚合物胶乳中去除或再循环,如在美国专利5,442,097(授予Obermeier等人)、6,613,941(授予Felix等人)、6,794,550(授予Hintzer等人)、6,706,193(授予Burkard等人)以及7,018,541(授予Hintzer等人)中所述。

[0053] 在制备根据本公开的共聚物的方法的一些实施方案中,可在不具有乳化剂或不具有氟化乳化剂的情况下进行聚合过程。

[0054] 在制备根据本公开的共聚物的方法的一些实施方案中,水溶性引发剂可用于开始聚合过程。过氧硫酸的盐诸如过硫酸铵或过硫酸钾通常单独地应用,或有时在还原剂存在下应用,还原剂诸如重亚硫酸盐或亚磺酸盐(例如,美国专利5,285,002和5,378,782(均授予Grootaert)中公开的氟化亚磺酸盐)或羟基甲烷亚磺酸的钠盐(以商品名“RONGALIT”由美国新泽西州的巴斯夫化学公司(BASF Chemical Company, New Jersey, USA)出售)。引发剂和还原剂(如果存在)的选择将影响共聚物的端基。基于含水聚合介质计,引发剂和还原剂的浓度范围可在0.01重量%至5重量%的范围内变化。

[0055] 在一些实施方案中,存在于根据本公开的共聚物中的 $-SO_2X$ 基团中的至少一些通过在聚合过程期间产生 $SO_3^-$ 自由基来引入。当在亚硫酸盐或亚硫酸氢盐(例如,亚硫酸钠或亚硫酸钾)的存在下使用过氧化硫酸的盐时,在聚合过程期间产生 $SO_3^-$ 自由基,从而导致 $-SO_3^-$ 端基。通过改变亚硫酸盐或亚硫酸氢盐相对于过氧化硫酸的化学计量,可改变 $-SO_2X$ 端基的量。

[0056] 上述引发剂和乳化剂中的大多数都具有表现出最大效率的最佳pH范围。为此,缓冲剂有时是有用的。缓冲剂包含磷酸盐、乙酸盐或碳酸盐(例如, $(NH_4)_2CO_3$ 或 $NaHCO_3$ )缓冲剂或任何其它酸或碱,诸如氨或碱金属氢氧化物。基于含水聚合介质计,缓冲剂的浓度范围可在0.01重量%至5重量%的范围内变化。

[0057] 在一些实施方案中,根据本公开的共聚物可包含最多至100ppm、150ppm或更多的碱金属阳离子或碱土金属阳离子。例如,当碱金属盐或碱用作引发剂或缓冲剂时,根据本公开的共聚物一般包含至少50ppm碱金属阳离子。在制备根据本公开共聚物的方法的其它实施方案中,在不存在添加的碱金属阳离子的情况下进行聚合。在这些实施方案中,不使用过硫酸钾,具有过硫酸铵的常用替代引发剂或助引发剂。还可使用如美国专利5,182,342(Feiring等人)中所公开的有机引发剂。制备的共聚物可具有小于50ppm的碱金属阳离子,在一些实施方案中,小于25ppm,小于10ppm,或小于5ppm的碱金属阳离子。为实现此类低碱金属含量,可将用于共聚和洗涤的水去离子。最小化共聚物中的碱金属盐浓度可使模头流涎的形成最小化,所述模头流涎可在高速导体涂覆操作期间在挤压模头外表面或模头内模

芯导向器上形成。该模头流涎(如果未经最小化)可沿熔体和/或导体周期性地载入,从而形成不期望的团块并且可导致椎体断裂。

[0058] 根据下文实施例中所述的方法,共聚物的碱金属离子含量可通过在共聚物燃烧并且将残余物溶解在酸性水溶液中之后通过火焰原子吸收光谱法测量。就钾作为分析物而言,检测下限小于1ppm。

[0059] 典型的链转移剂如 $H_2$ 、低级烷烃、醇、醚、酯和二氟甲烷可用于制备根据本公开的共聚物。主要通过链转移的终止导致约2或更小的多分散度。在根据本公开的方法的一些实施方案中,在没有任何链转移剂的情况下进行聚合。有时可在不存在链转移剂的情况下实现更低的多分散度。就小转化率而言,重组通常导致约1.5的多分散度。

[0060] 可用的聚合温度的范围可为 $40^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ 。通常,聚合在 $40^{\circ}C$ 至 $100^{\circ}C$ 或 $50^{\circ}C$ 至 $80^{\circ}C$ 范围内的温度下实现。聚合压力通常在 $0.8MPa$ 至 $2.5MPa$ 的范围内,并且在一些实施方案中,在 $1.0MPa$ 至 $2.0MPa$ 的范围内。HFP和其它全氟化末端烷基可预装入并给料于反应器中,如例如在《现代含氟聚合物》,John Scheirs编辑,威利父子公司,1997,第241页(Modern Fluoropolymers, ed. John Scheirs, Wiley&Sons, 1997, p. 241)中所述的。由式 $CF_2=CF(CF_2)_m(OC_nF_{2n})_zOR_f$ 表示的全氟化乙烯基或烯丙基醚(其中 $m$ 、 $n$ 、 $z$ 和 $R_f$ 如上文在其实施方案中的任一个中所定义的)通常呈液体,并且可喷雾到反应器中或者直接添加、汽化或雾化。还可将由式 $CF_2=CF(CF_2)_m(OC_nF_{2n})_zOR_f$ 表示的全氟化乙烯基或烯丙基醚在与其它组分混合之前(例如在添加气态氟烯烃之前)用乳化剂进行预乳化。

[0061] 在水乳液聚合之后获得的聚合物分散体可原样使用,或如果期望更高固体,则可浓缩。为了使获得的含氟聚合物胶乳凝结,可使用通常用于含氟聚合物胶乳凝结的任何凝结剂。凝结剂可例如为水溶性盐(例如氯化钙、氯化镁、氯化铝或硝酸铝)、酸(例如硝酸、盐酸或硫酸)或水溶性有机液体(例如乙醇或丙酮)。以每100份的含氟聚合物胶乳的质量计,待添加的凝结剂的量可以在0.001质量份至20质量份的范围内,例如在0.01质量份至10质量份的范围内。另选地或附加地,含氟聚合物乳胶可例如利用均化器冷冻用于凝固或机械凝固,如美国专利5,463,021(Beyer等人)中所述的。在一些实施方案中(例如,在其中共聚物包含小于50ppm碱金属阳离子的实施方案中),其可用于避免碱金属作为凝固剂。其还可用于避免酸和碱土金属盐作为凝固剂从而避免金属污染。

[0062] 凝结的共聚物可以通过过滤并用水洗涤来收集。洗涤水可以为例如离子交换水、纯水或超纯水。洗涤水的量按质量计可以为所述共聚物的1倍至5倍,由此可以通过一次冲洗充分地减少附着到共聚物上的乳化剂的量。

[0063] 凝结的共聚物可凝聚以制备呈凝聚物形式的聚合物。凝聚物通常是平均尺寸(即直径)为1mm至5mm的自由流动的球形珠粒。如果由凝聚凝固的共聚物获得凝聚物太小,则可能期望压实凝聚物以产生将通常具有1mm至10mm平均尺寸的压实凝聚物。在一些实施方案中,凝固的共聚物利用水不混溶的有机液体如汽油来凝聚,如《现代含氟聚合物》,John Scheirs编辑,威利父子公司,1997,第227页中所述(Modern Fluoropolymers, ed. by John Scheirs, Wiley&Sons, 1997, p. 227)。凝聚物可例如通过在适度真空下于最多至 $250^{\circ}C$ 、 $200^{\circ}C$ 、 $180^{\circ}C$ 、 $150^{\circ}C$ 、或 $130^{\circ}C$ 的温度下加热来进行干燥。

[0064] 在制备根据本公开的共聚物的方法的一些实施方案中,可通过悬浮聚合来进行自由基聚合。悬浮聚合将通常产生最多至数毫米的粒度。

[0065] 在一些实施方案中,可将共聚物熔融、挤压并切割成期望粒度的粒料,其可被称为熔融粒料。

[0066] 根据本公开共聚物中的不稳定端基包括-COOM、-CH<sub>2</sub>OH、-COF和-CONH<sub>2</sub>,其中M独立地为烷基、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。在一些实施方案中,不稳定端基为-COOM和-COF基团。利用无机引发剂(例如过硫酸盐、KMnO<sub>4</sub>等)通过水乳液聚合获得的四氟乙烯共聚物通常具有高数量的不稳定碳基端基(例如,多于200个-COOM端基/10<sup>6</sup>个碳原子)。在四氟乙烯共聚物的后处理和熔融造粒期间,由于热降解共聚物呈现出褐色外观。在这些情况下,不稳定端基的数量对于进一步高速加工可以是不可接受的。因此,根据本公开的共聚物具有最多至100个不稳定端基/10<sup>6</sup>个碳原子。在一些实施方案中,根据本公开的共聚物具有最多至75、50、40、30、25、20、15或10个不稳定端基/10<sup>6</sup>个碳原子。不稳定端基的数量可通过傅里叶变换红外光谱来测定,如下文实施例所述。

[0067] 热不稳定端基的降解机理已经在一些细节上描述于《现代含氟聚合物》,约翰·威利父子公司,1997年,K.Hintzer和G.Lohr,“可熔融加工的四氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚共聚物(PFA)”,第227f页中(Modern Fluoropolymers, John Wiley&Sons,1997, in K.Hintzer and G.Lohr, `Melt Processable Tetrafluoroethylene-Perfluoropropylvinyl Ether Copolymers (PFA)`, page 227f)。在热降解期间,产生腐蚀性气体,并通过金属污染或气泡形成严重影响最终产品的质量,并可腐蚀工具和加工机械。所述作用自然随分子量减小和熔体流动指数增加而增加。

[0068] 当根据本公开的共聚物具有相对较少的不稳定端基时,希望具有特定量的极性基团以确保聚合物良好粘附于金属表面(例如铜线)。我们发现,根据本公开的共聚物(具有稳定的极性-SO<sub>2</sub>X基团)确保了对金属表面的良好粘附性。这些共聚物通常具有鲜艳的颜色并且不表现出当-COOM端基热降解时可能出现的褐色外观。根据本公开的共聚物具有2至200个-SO<sub>2</sub>X基团/10<sup>6</sup>个碳原子,其中X如上文在其实施方案中的任一个中所定义的。在一些实施方案中,根据本公开的共聚物具有至少5、10、15、20、25、30、35、40、或50个-SO<sub>2</sub>X端基/10<sup>6</sup>个碳原子。

[0069] 已经提出了熔融或非熔融含氟聚合物的各种处理以减少不稳定端基的量,从而导致热降解的显著抑制。当不稳定端基为酸性端基、-COF或-COOH时,含氟聚合物可用氨处理以形成更稳定的酰胺端基-CONH<sub>2</sub>,或用伯胺或仲胺(例如二甲基胺、二乙基胺或丙基胺)处理以形成酰胺端基-CONRH或-CONR<sub>2</sub>,其中R为胺的烷基基团,并且其中对于R<sub>2</sub>,烷基基团相同或不同。当不稳定端基是酸性端基、-COF或-COOH时,含氟聚合物可利用醇,诸如甲醇、乙醇、丙醇或含氟醇处理以形成更稳定的酯-COOR',其中R'为由醇提供的烷基基团。当不稳定端基为-COF或-COOM时,可使含氟聚合物脱羧以分别形成更稳定的-CF<sub>2</sub>H和-CF(CF<sub>3</sub>)H端基。在高温(例如400°C)下用水蒸汽处理含氟聚合物已示出减少了不稳定端基的数量,其通常形成-CF<sub>2</sub>H和-CF(CF<sub>3</sub>)H端基。参见,例如美国专利3,085,083(Schreyer)。制备根据本公开的共聚物的方法可包括这些方法中的任一种。

[0070] 利用氟气后氟化还通常用于处理不稳定端基和任何伴随的变色。后氟化通常导致具有优异颜色的熔融粒化共聚物,并且不稳定端基数几乎减少至零。含氟聚合物的后氟化可将-COOH、酰胺、氢化物、-COF、以及其它非全氟化端基或-CF=CF<sub>2</sub>转化为-CF<sub>3</sub>端基。通过凝聚物或熔融颗粒的后氟化将热不稳定的端基转换成稳定的-CF<sub>3</sub>端基已经例如描述于美国

专利4,743,658 (Imbalzano等人)和1970年10月28日公布的英国专利GB1210794中。凝聚物的固定床也可如美国专利6,693,164 (Blong)中所述的氟化。

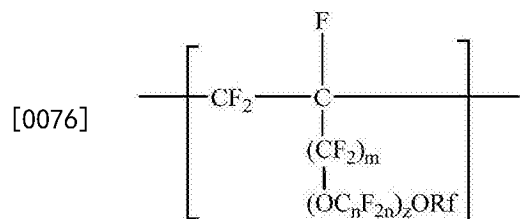
[0071] 在一些实施方案中,根据本公开的共聚物可利用包括聚合物熔融造粒、接着后氟化步骤的方法制备,从而移除不稳定的碳基端基(例如,-COF、COOM、-CONH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>OH)。可便利地利用如下条件进行后氟化:比率为80-90:20-10的氮气/氟气混合物,温度为20℃至250℃,在一些实施方案中,50℃至200℃或70℃至120℃,并且压力为1-10巴。在这些条件下,移除最不稳定的碳基端基,然而-SO<sub>2</sub>X基团大部分保留。

[0072] 在一些实施方案中,根据本公开的共聚物可通过如下方法制备:包括在后氟化后用氨水溶液后处理以获得-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基团的方法,包括用碱性氢氧化物(例如,LiOH、NaOH或KOH)水溶液后处理以获得SO<sub>3</sub>碱性基团或后续SO<sub>3</sub>H基团的方法,或者包括用水或蒸汽后处理以形成SO<sub>3</sub>H基团的方法。

[0073] 在一些实施方案中,根据本公开的共聚物包含-CF<sub>2</sub>H和/或-CF(CF<sub>3</sub>)H端基。在根据本公开的方法的一些实施方案中(例如,当存在碱金属阳离子时),干燥的聚合物主要包含如上所述的-CF<sub>2</sub>H和-CF(CF<sub>3</sub>)H端基。-CF<sub>2</sub>H和-CF(CF<sub>3</sub>)H端基对于某些应用而言足够稳定。然而,如果期望后氟化使-CF<sub>2</sub>H和-CF(CF<sub>3</sub>)H端基中的一些分别转化为-CF<sub>3</sub>和-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>端基,则后氟化通常比存在许多-COOH端基时更容易且更快,原因是相比于-COOH端基而言转化-CF<sub>2</sub>H或-CF(CF<sub>3</sub>)H端基所需的氟化水平更低。

[0074] 本公开的一些实施方案

[0075] 在第一实施方案中,本公开提供一种共聚物,所述共聚物包含四氟乙烯单元和由下式独立地表示的单元,



[0077] 由所述式独立地表示的单元基于所述共聚物的总量计在0.02摩尔%至2摩尔%的范围内,其中每个n独立地为1至6,m为0或1,z为0、1、或2,并且Rf为具有1至8个碳原子并任意地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团,其中所述共聚物在372℃的温度和5.0kg的承重下测量的熔体流动指数在20克/10分钟至40克/10分钟范围内,其中所述共聚物具有2至200个-SO<sub>2</sub>X基团/10<sup>6</sup>个碳原子和最多至100个不稳定端基/10<sup>6</sup>个碳原子,其中X独立地为-F、-NH<sub>2</sub>、-OH或-OZ,其中Z独立地为金属阳离子或季铵阳离子,其中所述不稳定端基选自-COOM、-CH<sub>2</sub>OH、-COF和-CONH<sub>2</sub>,其中M独立地为烷基基团、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。

[0078] 在第二实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案所述的共聚物,其中m为0。

[0079] 在第三实施方案中,本公开提供了根据第一或第二实施方案所述的共聚物,其中z为1或2。

[0080] 在第四实施方案中,本公开提供了根据第一至第三实施方案中任一项所述的共聚物,其中Rf为-CF<sub>3</sub>,并且其中n为1至3。

[0081] 在第五实施方案中,本公开提供了根据第一或第二实施方案所述的共聚物,其中m

为0,并且z为0。

[0082] 在第六实施方案中,本公开提供了根据第一至第五实施方案中任一项所述的共聚物,其具有不多于50个不稳定端基/ $10^6$ 个碳原子。

[0083] 在第七实施方案中,本公开提供了根据第一至第六实施方案中任一项所述的共聚物,其具有不多于25个不稳定端基/ $10^6$ 个碳原子。

[0084] 在第八实施方案中,本公开提供了根据第一至第七实施方案中任一项所述的共聚物,其具有至少10个-SO<sub>2</sub>X基团/ $10^6$ 个碳原子。

[0085] 在第九实施方案中,本公开提供了根据第一至第八实施方案中任一项所述的共聚物,其具有至少25个或至少50个-SO<sub>2</sub>X基团/ $10^6$ 个碳原子。

[0086] 在第十实施方案中,本公开提供了根据第一至第九实施方案中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物包含少于50ppm碱金属阳离子。

[0087] 在第十一实施方案中,本公开提供了根据第一至第九实施方案中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物包含至少50ppm碱金属阳离子。

[0088] 在第十二实施方案中,本公开提供了根据第一至第十一实施方案中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物的多分散度小于或等于2.5。

[0089] 在第十三实施方案中,本公开提供了根据第一至第十二实施方案中任一项所述的共聚物,所述共聚物还包含来源于至少一种全氟化末端烯烃的单元,所述全氟化末端烯烃独立地具有3至8个碳原子。

[0090] 在第十四实施方案中,本公开提供了根据第十三实施方案所述的共聚物,其中来源于至少一种全氟化末端烯烃的单元是六氟丙烯单元。

[0091] 在第十五实施方案中,本公开提供了根据第十四实施方案所述的共聚物,其中六氟丙烯单元以基于所述共聚物的总重量计10重量%至17重量%存在于共聚物中。

[0092] 在第十六实施方案中,本公开提供了根据第一至第十五实施方案中任一项所述的共聚物,所述共聚物的熔点在220°C至285°C范围内。

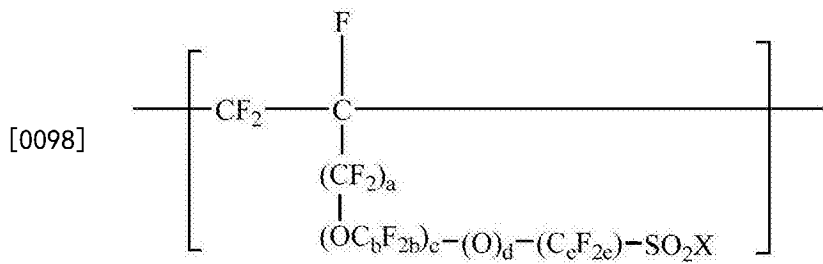
[0093] 在第十七实施方案中,本公开提供了根据第一至第十六实施方案中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物是不发泡的。

[0094] 在第十八实施方案中,本公开提供了根据第一至第十六实施方案中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物是发泡的。

[0095] 在第十九实施方案中,本公开提供了根据第一至第十八实施方案中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物的熔体流动指数在25克/10分钟至35/10分钟范围内(在372°C/5kg下测量)。

[0096] 在第二十实施方案中,本公开提供了根据第一至第十九实施方案中任一项所述的共聚物,其中-SO<sub>2</sub>X基团包括-SO<sub>2</sub>X端基。

[0097] 在第二十一实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十实施方案中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物还包含由下式表示的单元:



[0099] 其中a为0或1,每个b独立地为1至4,c为0至4,d为0或1,e为1至6,并且X独立地为-F、-NH<sub>2</sub>、-OH或-OZ,并且其中Z独立地为金属阳离子或季铵阳离子。

[0100] 在第二十二实施方案中,本公开提供了根据第二十一实施方案所述的共聚物,其中c为0,d为1,并且e为1至4。

[0101] 在第二十三实施方案中,本公开提供了根据第二十一实施方案所述的共聚物,其中a为0,OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>为OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>),c为1或2,d为1,并且e为1至4。

[0102] 在第二十四实施方案中,本公开提供了根据第二十一实施方案所述的共聚物,其中a为1,b为1,c为0至4,d为1,e为1至4。

[0103] 在第二十五实施方案中,本公开提供了制备挤压制品的方法,所述方法包括挤压包含(或包括)根据第一至第二十四实施方案中任一项所述的共聚物的熔融组合物。

[0104] 在第二十六实施方案中,本公开提供了根据第二十五实施方案所述的方法,其中挤压制品包括膜、管道、导管或软管中的至少一种。

[0105] 在第二十七实施方案中,本公开提供了根据第二十五或第二十六实施方案所述的方法,其中将熔融组合物挤压到导体上。

[0106] 在第二十八实施方案中,本公开提供了根据第二十五至第二十七实施方案中任一项所述的方法,其中将熔融组合物挤压到线缆或电线上。

[0107] 在第二十九实施方案中,本公开提供了挤压制品,所述挤压制品包含根据第一至第二十四实施方案中任一项所述的共聚物。

[0108] 在第三十实施方案中,本公开提供了根据第二十九实施方案所述的挤压制品,其中所述挤压制品包括膜、管道、导管或软管中的至少一种。

[0109] 在第三十一实施方案中,本公开提供了根据第二十九或第三十实施方案所述的挤压制品,其中所述挤压制品为具有被挤压到其上的共聚物的导体。

[0110] 在第三十二实施方案中,本公开提供了根据第二十九至第三十一实施方案中任一项所述的挤压制品,其中所述挤压制品为具有被挤压到其上的共聚物的缆线或电线。

[0111] 在第三十三实施方案中,本公开提供了根据第二十五至第二十八实施方案中任一项所述的方法或根据第二十九至第三十二实施方案中任一项所述的挤压制品,其中所述挤压制品是不发泡的。

[0112] 在第三十四实施方案中,本公开提供了根据第二十五至第二十八实施方案中任一项所述的方法或根据第二十九至第三十二实施方案中任一项所述的挤压制品,其中所述挤压制品是发泡的。

[0113] 在第三十五实施方案中,本公开提供了制备根据第一至第十九实施方案中任一项所述的共聚物的方法,所述方法包括使包含下列物质的组分共聚:四氟乙烯和至少一种由式CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(OC<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>)<sub>z</sub>OR<sub>f</sub>独立地表示的化合物,其中每个n独立地为1至6,m为0或1,z为



0、1、或2,并且Rf为具有1至8个碳原子并任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团。

[0114] 在第三十六实施方案中,本公开提供了根据第三十五实施方案所述的方法,其中通过水性乳液聚合进行共聚。

[0115] 在第三十七实施方案中,本公开提供了根据第三十五实施方案所述的方法,其中通过悬浮聚合进行共聚。

[0116] 在第三十八实施方案中,本公开提供了根据第三十五至第三十七实施方案中任一项所述的方法,其中组分还包含至少一种独立地具有3至8个碳原子的全氟化末端烯烃。

[0117] 在第三十九实施方案中,本公开提供了根据第三十五至第三十八实施方案中任一项所述的方法,其中组分还包含至少一种由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-(\text{O})_d-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}$ 表示的化合物,其中a为0或1,每个b独立地为1至4,c为0至4,d为0或1,e为1至6,其中X独立地为-F、-NH<sub>2</sub>、-OH或-OZ,并且其中Z独立地为金属阳离子或季铵阳离子。

[0118] 在第四十实施方案中,本公开提供了根据第三十九实施方案所述的共聚物,其中c为0,d为1,并且e为1至4。

[0119] 在第四十一实施方案中,本公开提供了根据第三十九实施方案所述的共聚物,其中a为0,OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>为OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>),c为1或2,d为1,并且e为1至4。

[0120] 在第四十二实施方案中,本公开提供了根据第三十九实施方案所述的共聚物,其中a为1,b为1,c为0至4,d为1,e为1至4。

[0121] 在第四十三实施方案中,本公开提供了根据第三十五至第四十二实施方案中任一项所述的方法,其中在亚硫酸氢盐或亚硫酸盐存在下进行共聚。

[0122] 为了可以更全面地理解本公开,示出如下实施例。应当理解,这些实施例仅为了进行示意性的说明,而不应被解释为以任何方式限制本公开。缩写包括g为克,kg为千克,m为质量,mm为毫米,L为升,min为分钟,hrs为小时,rpm为每分钟转数。

[0123] 实施例:

[0124] 测试方法:

[0125] MFI

[0126] 熔体流动指数(MFI)按照DIN EN ISO 1133-1:2012-03中所述的类似程序,在5.0kg的承重和372°C的温度下,利用Goettfert MPX 62.92熔体指数仪(德国的布亨(Buchen,Germany))测量,以g/10min为单位记录。MFI利用2.1mm直径和8.0mm长度的标准挤压模头获得。

[0127] 熔点

[0128] 含氟热塑性聚合物的熔点按照ASTM D4591-07(2012)中所述的类似程序,使用差示扫描量热仪来测定,其使用PerkinElmer Pyris 1 DSC(美国马萨诸塞州的沃尔瑟姆(Waltham,MA,USA))在氮气流下以10°C/min的加热速率进行。所记录的熔点指熔融峰的最大值。

[0129] 粒度

[0130] 胶乳粒度测定根据DIN ISO 13321:2004-10中所述的类似程序,使用马尔文粒度分析仪1000HSA(Malvern Zetasizer 1000HSA(英国伍斯特郡的马尔文(Malvern,Worcestershire,UK)))通过动态光散射来进行。所记录的平均粒度为Z均粒度。在测量之

前,如由聚合反应获得的聚合物胶乳用0.001mol/L的KCl溶液稀释。测量温度在所有情况下均为20℃。

[0131] 单体单元含量

[0132] 共聚物中的 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{OCF}_3$  (MA-31)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$  (MA-3)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{OCF}_3$  (MV-31)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$  (PPVE-1)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  (PSEPVE) 和 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$  (HFP) 的含量通过傅里叶变换红外光谱来测定。约0.1mm厚度的薄膜通过使用热板压机在350℃下模塑聚合物来制备。然后,使用Nicolet DX 510 FT-IR光谱仪于氮气气氛中扫描所述膜。将OMNIC软件(赛默飞世尔科技公司,美国马萨诸塞州的沃尔瑟姆(ThermoFisher Scientific, Waltham, Mass./USA))用于数据分析。在单体特异性波长 $\nu_M$ 下从IR带测定MA-31、MA-3、MV-31、PPVE-1、PSEPVE和HFP的含量,以m/m%为单位记录,并且计算为单体特定性因子 $\epsilon_{\text{rel}}$ 和 $\nu_M$ 下IR峰的吸光度 $A(\nu_M)$ 与2365 $\text{cm}^{-1}$ 下IR峰的吸光度 $A(2365\text{cm}^{-1})$ 的乘积,这是指 $\epsilon_{\text{rel}} \times A(\nu_M) / A(2365\text{cm}^{-1})$ 。波数 $\nu_M$ 和因子 $\epsilon_{\text{rel}}$ 在下表中给出:

[0133]

单体	波数 $\nu_M$ [1/cm]	因子 $\epsilon_{\text{rel}}$
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{OCF}_3$	892	3.81
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$	995	61
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{OCF}_3$	893	3.24
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$	993	0.95
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$	1467	1.06
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$	983	3.2

[0134] 在同时存在PPVE-1和HFP的情况下,使用得自AISN软件公司(AISN Software Inc.)的去卷积软件,版本4.06来测定 $\nu_M$ 下IR-峰的单体-特异性吸光度。施用自动峰值测定和拟合方法II,二阶导数法。

[0135] 端基分析:

[0136] 类似于美国专利4,743,658(Imbalzano等人)中所述的方法进行聚合物端基检测。在相同的Nicolet 510型傅里叶变换红外光谱仪上扫描约0.50mm的薄膜。在进行变换之间,收集16次扫描,所有使用的其它操作设置均按Nicolet控制软件中的默认设置提供。类似地,对已知不具有待分析端基中任一种的参考材料的膜进行模制并且扫描。使用软件的交互式减法模式,从样品吸光度中减去参考吸光度光谱。2365个波数处的 $\text{CF}_2$ 泛音谱带用于补偿交互式减法期间样本和参考之间的厚度差。差示光谱表示由于非全氟化聚合物端基的吸光度。通过以下公式:端基/1e6碳原子=吸光度 $\times$ CF/膜厚度(以mm为单位)来测定每百万个碳原子的端基数。用于计算每百万个碳原子的端基数的校准因子(CF)概述于下表:

[0137]

端基	波数[1/cm]	校准因子(CF)
-COF	1885	1020
-CONH <sub>2</sub>	3438	1105
-COOH,分离的	1814	740
-COOH,缔合的	1775	112
-CF <sub>2</sub> H	2950-3050(整合的)	846

-CF (CF <sub>3</sub> ) H	2820-3000 (整合的)	224
-CF=CF <sub>2</sub>	1784	532
-SO <sub>2</sub> F	1467	400
-SO <sub>3</sub> H	1063	3030

[0138] 在交互式减法之后,不使用Nicolet 510型傅里叶变换红外光谱仪的OMNIC软件对-SO<sub>3</sub>H峰的吸光度进行定量,因为弱的-SO<sub>3</sub>H峰与10631/cm的直接邻域中的其它峰部分重叠,并且其作为10501/cm左右的峰肩部的部分出现。在这种情况下,使用AISN软件公司(AISN Software Inc.),版本4.06的去卷积软件“峰值拟合”来确定-SO<sub>3</sub>H峰的吸光度。施用自动峰值测定和拟合方法II,二阶导数法,其中对1020至10751/cm的波数区通常进行约22%的平滑。通常将相同宽度的四个Pearson VII振幅峰值和线性2点基线施用于拟合该区域。-SO<sub>3</sub>H峰是位于最高波数处的基团,相应的吸光度是从峰值拟合总结中获取的参数a<sub>0</sub>。

[0139] -CF<sub>2</sub>H峰可在30091/cm左右的峰处识别,所述峰的肩部在约29831/cm处。如上所述在介于2900和31001/cm之间的区域中施用得自AISN软件公司(AISN Software Inc.)的峰值去卷积程序“峰值拟合”软件示出位于约2936、2960、3032和30591/cm处的附加峰。将这些峰整合并且经由以下公式由总峰面积测定每百万碳原子的端基数:端基/1e6碳=面积×CF/膜厚度(以mm为单位),其中施用的校准因子为846。

[0140] -CF (CF<sub>3</sub>) H基团示出主峰在2973、2930和28581/cm左右的宽峰带。在介于2820和30001/cm之间的区域中施用得自AISN软件公司(AISN Software Inc.)的峰值去卷积程序“峰值拟合”软件可示出位于约2830、2845、2871、2885、2900、2916、2943和22581/cm处的附加峰。将这些峰整合并且经由以下公式由总峰面积测定每百万碳原子的端基数:端基/1e6碳=面积×CF/膜厚度(以mm为单位),其中施用的校准因子为224。当一次存在-CF<sub>2</sub>H基团和-CF (CF<sub>3</sub>) H基团时,需要将峰值去卷积程序施用于介于2820和30501/cm之间的波数区。然后,需要将两个基团对宽峰的贡献彼此分离,并考虑独立地使用上文给出的公式。

#### [0141] 熔体流变学的多分散度测定

[0142] 利用配备有力范围最多为200g的FRT 200传感器的得自美国特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments Inc., New Castle, DE, USA)的应变控制型ARES流变仪(3ARES-13;固件版本4.04.00),对含氟聚合物熔体进行振荡剪切流动特性测量。在频率扫描实验中于氮气气氛中采用25mm平行板记录动态力学数据并且实现通常为1.8mm的板间距离。在372℃、340℃、300℃、280℃的温度下和260℃的超冷却熔体中记录单独的频率扫描。使用样品/工具热元件操作烘箱的热控制。通常施加从1%上升至20%的应变,然而剪切速率从100rad/s下降至通常0.1rad/s。使用由orchestrator软件(版本7.0.8.13)提供的时间-温度-叠加(TTS)工具,将这些单独的频率扫描组合成一条主曲线,其中选择T=372℃作为参考温度。使用由orchestrator软件提供的4参数Carreau拟合函数,从所得的动态力学主曲线的粘度函数 $\eta^*(\omega)$ 外推零剪切粘度 $\eta_0$ ,以Pa×s为单位记录。通过由W. H. Tuminello在1986年的《聚合物工程科学》,第26期,第1339-1347页和《流体力学大全》,第9卷,《聚合物流体工程》,第209页中所述的程序,从如此获得的动态力学数据中提取含氟聚合物融体的分子量分布。所述方法包括将频率转换成分子量。在本发明的情况下,使用公式

$$[0143] \quad 1/\omega = 7.63e-22 \times M^{3.6}$$

[0144] 的混合物。以如由Tuminello所述相同的方式,通过形成如下公式来评价累积分子

量分布(CMWD)：

[0145]  $CMWD = 100 \times \{1 - [G'(\omega)/G_N^0]^{0.5}\}$ 。

[0146] 本文中,使用 $G_N^0 = 1.1e6Pa$ 的平台区模量。在对由Tuminello所述的方法的修改中,反曲的CMWD由Weibull型函数来近似:

[0147]  $CMWD = 100 * (1 - \exp(-((x+d*(b-x_0))/b)^c))$ ,其中 $x = \log M$ ,

[0148]  $d = ((c-1)/c)^{1/c}$ ;  $c = 3.376 + 2.305*b$ ;  $b = 1.8 + 9.154e-4*600.95^{chi}$

[0149] 将软件SigmaPlot 12.5 (Systat软件有限公司;美国加州圣荷西 (Systat Software, Inc.; San Jose/CA, USA)) 下操作的使用者定义的拟合程序用于确定两个拟合参数 $x_0$ 和 $chi$ 。拟合函数的一阶导数通过由SigmaPlot 12.5软件提供的宏“计算一阶导数”来评价。拟合函数的一阶导数表示由Auhl等人在《大分子2006》,第39卷,第6期,第2316-2324页 (Auhl et al., Macromolecules 2006, Vol. 39, No. 6, p. 2316-2324) 中的公式(6)所述的Schulz-Zimm分布。该分布的最大值由数均分子量 $M_N$ 给出并且其宽度由耦合度 $k$ 控制。然后,根据5阶多项式将耦合度 $k$ 转换成多分散度指数 $M_w/M_N$ :

[0150]  $k = d_0 + d_1 \times U + d_2 \times U^2 + d_3 \times U^3 + d_4 \times U^4 + d_5 \times U^5$ ; 其中 $U = M_w/M_N$

[0151]  $d_0 = 183.3296154186$   $d_1 = -445.7760158725$

[0152]  $d_2 = 443.8169326941$   $d_3 = -223.4535380971$

[0153]  $d_4 = 56.6264675389$   $d_5 = -5.7637913869$

[0154] 最后,通过将该Schulz-Zimm分布的质均分子量 $M_w$ 与通过零剪切粘度获得的质均分子量进行比较来探测所得结果的一致性:

[0155]  $\eta_0(372^\circ C) = 9.36e-17 \times M_w^{3.6}$ 。

[0156] 在两个 $M_w$ 值彼此偏离小于 $\pm 5\%$ 的情况下,从流变学数据中正确地提取分子量分布。本文记录的结果满足该一致性标准。

[0157] 碱离子含量

[0158] 为测定碱离子含量,将1g聚合物在马弗炉(Linn High Term公司,德国的Eschenfelden; VMK39 $\mu$ P (Linn High Term; Eschenfelden, Germany; VMK39 $\mu$ P)) 中燃烧10小时(在 $550^\circ C$ 下空气)。将焚烧残余物溶于50mL的4体积%的HCl/HF(5:1)水溶液中(HCl:30%水溶液,以商品名“SUPRAPUR”购自德国达姆施塔特默克(Merck, Darmstadt/Germany); HF:40%水溶液,以商品名“SUPRAPUR”购自德国达姆施塔特默克(Merck, Darmstadt/Germany))。通过“AANALYST 200”Perkin Elmer火焰原子吸收光谱仪(美国马塞诸塞州的沃尔瑟姆(Waltham, Massachusetts/USA))进一步分析酸性溶液。仪器用0.500ppm和1.000ppm的钾标准水溶液(德国达姆施塔特的默克公司;“CERTIPUR”元素标准溶液(Merck; Darmstadt/Germany; “CERTIPUR”Element Standard Solution))进行校准。使用766.5nm波长下的峰高来评价钾含量。使用589nm波长下的峰高来评价钠含量。

[0159] 剥离强度

[0160] 铜-聚合物界面的剥离强度使用Zwick材料测试机Z010采用软件TestExpert 2(乌尔姆,德国(Ulm, Germany))测定。如下清洁0.05mm厚的铜箔(无氧高导电,99.95%,半硬;西格玛奥德里奇,圣路易斯,密苏里州,美国(O.F.H.C, 99.95%, half hard; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)):在环境温度下将其储存于1.5重量%氨基磺酸水溶液(98%,西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich))中30min,随后用纯化水冲洗,并用纸巾干燥。在 $360^\circ C$ 和53巴下,

将铜箔和聚合物在两片50 $\mu$ m厚的Kapton<sup>®</sup> 200HN箔(德国肯博,恩茨河畔法伊欣根,德国(Krempel,Vaihingen an der Enz,Germany))之间压制5min,以产生0.8mm厚的铜-聚合物板。在通过Kapton<sup>®</sup>箔热压期间,将铜箔的一部分与聚合物分离,以避免在该部分中粘结。在环境压力和23 $^{\circ}$ C下调节20小时并移除Kapton<sup>®</sup>箔之后,通过DIN 53455-08.1981型打孔刀(对于试件5号;NAEF,阿德利斯维尔,瑞士(Adliswil,Switzerland))冲压出15mm宽的试件。将未结合的铜端弯曲180 $^{\circ}$ ,然后将两个未结合的端部夹定于材料测试机器的测试夹持件中。在23 $^{\circ}$ C下以150mm/min的恒定头部速度施加负荷,并且记录负荷相对于头部的移动,同时以约180 $^{\circ}$ 的角度使两种材料分离。初始峰之后剥离的前30mm的平均剥离负荷以牛顿来测定。本文记录的剥离强度数据是指至少四个单独测试运行的平均值。

#### [0161] 实施例1

[0162] 使用公知的合成方法由HFPO制备CF<sub>2</sub>=CF-O-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(PPVE-1)。

[0163] 制备四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)和CF<sub>2</sub>=CF-O-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(PPVE-1)的聚合物:

[0164] 向具有叶轮搅拌器的52-L-聚合釜中填充29L的去离子水,48g的30重量%氨水溶液和440g的30重量%4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸铵水溶液(CF<sub>3</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CFH-CF<sub>2</sub>-COONH<sub>4</sub>,如美国专利7,671,112中的“化合物11的制备”(“Preparation of Compound 11” in U.S.Pat.7,671,112))中所述的那样制备。该无氧釜随后被加热至70 $^{\circ}$ C,搅拌系统被设置为240rpm,并添加30g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。添加PPVE-1(40g)并以40.7/59.3摩尔%的比率添加TFE/HFP直至达到17.0巴(1700kPa)的最终压力。通过加入溶于100mL H<sub>2</sub>O中的5g过氧二硫酸铵(APS)来引发聚合。使聚合温度维持于70 $^{\circ}$ C并使压力保持于17巴(1700kPa)。单体进料是恒定的;进料总共5.0kg TFE、0.45kg HFP和65g PPVE-1。在聚合开始之后另外进料50g APS在500mL H<sub>2</sub>O中的溶液;连续进料APS直至95%的全部单体被消耗。总工作时间为2小时28分钟。所获得的胶乳的固体含量为15.6重量%,平均粒度为59nm。通过添加20重量%HCl水溶液使胶乳积聚,利用汽油凝聚,用去离子H<sub>2</sub>O洗涤并在190 $^{\circ}$ C下干燥16小时,以提供聚合物。MFI(372 $^{\circ}$ C/5kg)为35g/10min;熔点为247 $^{\circ}$ C。使用上述方法测定PPVE-1-含量为1.2重量%,并且测定HFP-含量为10.8重量%。多分散度Mw/Mn为1.73并且离子含量为Na<5ppm和K<5ppm。

[0165] 测定端基/10<sup>6</sup>个碳原子:COOH,缔合的=138;COOH,分离的=425;SO<sub>3</sub>H=165,并且该聚合物的剥离强度为2N。

#### [0166] 实施例2

[0167] 实施例1的干燥聚合物的后氟化:

[0168] 将10-L-后氟化反应器装入100g实施例1的干燥聚合物。该无氧反应器随后被加热最高达200 $^{\circ}$ C。然后将反应器抽空至0.250巴的绝对压力(25kPa)。用氟气/氮气混合物(10体积%/90体积%,N50,液化空气集团;慕尼黑/德国(Air Liquide;München/Germany))将真空打破至0.99巴绝对压力(99kPa)。在30分钟反应时间之后,将氟/氮混合物抽真空至0.250巴绝对压力(25kPa)。重复这个过程4次。然后将反应器放空并用N<sub>2</sub>吹扫三十次。

[0169] 测定端基/10<sup>6</sup>个碳原子:COOH,缔合的=5;COOH,分离的=15;COF=105;SO<sub>3</sub>H=94;SO<sub>2</sub>F=4。

#### [0170] 实施例3

[0171] 实施例1的干燥聚合物的后氟化:

[0172] 将10-L-后氟化反应器装入100g实施例1的干燥聚合物。然后将无氧反应器加热至最多至200℃。然后将反应器抽真空至0.250巴绝对压力(25kPa)。用氟气/氮气混合物(10体积%/90体积%,N50,德国慕尼黑的液化空气公司(Air Liquide;München/Germany))将真空打破至0.99巴绝对压力(99kPa)。在30分钟反应时间之后,将氟/氮混合物抽真空至0.250巴绝对压力(25kPa)。重复这个过程14次。然后将反应器放空并用N<sub>2</sub>吹扫三十次。

[0173] 测定端基/10<sup>6</sup>个碳原子:COOH, 缔合的=4;COOH, 分离的=2;SO<sub>3</sub>H=24;SO<sub>2</sub>F=7, 并且该聚合物的剥离强度为0.95N。

[0174] 比较例1

[0175] 将可从美国明尼苏达州圣保罗市(St. Paul, Minn., USA) 3M公司商购获得的MFI (372℃/5kg) 为25g/10min的3M™Dyneon™FEP6322Z每次在200℃后氟化14个循环/30min;测定端基/10<sup>6</sup>个碳原子:COOH, 缔合的=2;COOH, 分离的=0;COF=1并且该聚合物的剥离强度为0.57N。

[0176] 在不脱离本公开的范围和实质的情况下,本领域的技术人员可对本公开做出各种变型和更改,并且应当理解,本发明不应不当地受限于本文中所阐述的例示性实施方案。