



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0119048
(43) 공개일자 2022년08월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/26 (2006.01) C08F 216/14 (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01) C08F 8/36 (2006.01)
C09D 127/18 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 8/1023 (2016.01) H01M 8/1039 (2016.01)
H01M 8/1067 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/262 (2013.01)
C08F 216/1475 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2022-7022488
(22) 출원일자(국제) 2020년12월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년06월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/065867
(87) 국제공개번호 WO 2021/127346
국제공개일자 2021년06월24일
(30) 우선권주장
62/951,469 2019년12월20일 미국(US)

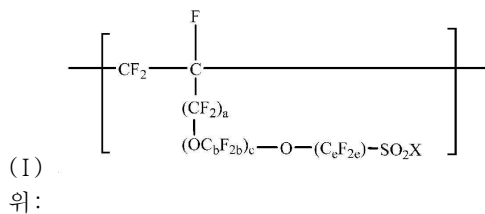
- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
첸 리사 피
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
달케 그레그 디
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

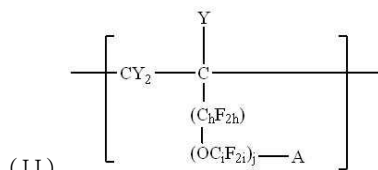
(54) 발명의 명칭 플루오르화 공중합체 및 이를 포함하는 조성물 및 물품

(57) 요약

본 공중합체는 화학식 $-(CF_2-CF_2)-$ 로 나타낸 2가 단위, 하기 화학식 (I)로 나타낸 적어도 하나의 2가 단위:



, 및 독립적으로 하기 화학식 (II)로 나타낸 적어도 하나의 2가 단위:



를 포함한다. A는 $-N(RF^a)_2$, 또는 고리 내에 1 또는 2개의 질소 원자를 포함하고 선택적으로 고리 내에 적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 비-방향족, 5원 내지 8원, 퍼플루오르화 고리이고, 각각의 RF^a 는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 적어도 하나의 카테나형(catenated) O 또는 N 원자가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고, 각각의 Y는 독립적으로 -H 또는 -F 이되, 단, 하나의 Y는 $-CF_3$ 일 수 있고, h는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 i는 독립적으로 2 내지 8이고, j는 0, 1, 또는 2이다. 공중합체를 포함하는 촉매 잉크 및 중합체 전해질 막이 또한 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08F 226/06 (2013.01)

C08F 8/36 (2013.01)

C09D 127/18 (2013.01)

H01M 4/8663 (2013.01)

H01M 4/8828 (2013.01)

H01M 8/1023 (2013.01)

H01M 8/1039 (2013.01)

H01M 8/1067 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

뒤센 데니스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

힌처 클라우스

독일 디-41453 노이스 카를-슈르츠-스트라쎈 1

린텔 매튜 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

스미스 셴 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

탈러 아른

독일 디-41453 노이스 카를-슈르츠-스트라쎈 1

얀드라시츠 마이클 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

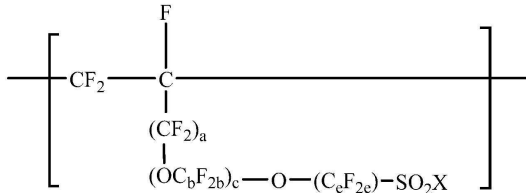
명세서

청구범위

청구항 1

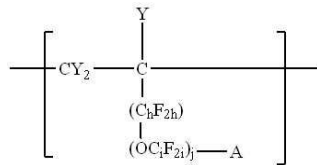
화학식 $-(CF_2-CF_2)-$ 로 나타낸 2가 단위;

독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 적어도 하나의 2가 단위:



(상기 식에서, a는 0 또는 1이고, 각각의 b는 독립적으로 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, 각각의 X는 독립적으로 -F, -NZH, $-NZSO_2(CF_2)_{1-6}SO_2X'$, $-NZ[SO_2(CF_2)_dSO_2NZ]_{1-10}SO_2(CF_2)_dSO_2X'$, 또는 -OZ이고, 여기서, Z는 독립적으로 수소, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리-금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, X'는 독립적으로 -NZH 또는 -OZ이고, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6임); 및

독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 적어도 하나의 2가 단위:



(상기 식에서, A는 $-N(RF^a)_2$, 또는 고리 내에 1 또는 2개의 질소 원자를 포함하고 선택적으로 고리 내에 적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 비-방향족, 5원 내지 8원, 퍼플루오르화 고리이고, 각각의 RF^a 는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 적어도 하나의 카테나형(catenated) O 또는 N 원자가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고, 각각의 Y는 독립적으로 -H 또는 -F이되, 단, 하나의 Y는 $-CF_3$ 일 수 있고, h는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 i는 독립적으로 2 내지 8이고, j는 0, 1, 또는 2임)를 포함하는, 공중합체.

청구항 2

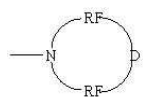
제1항에 있어서, b는 2 또는 3이고, c는 0 또는 1이고, e는 2 내지 4인, 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, X는 -F 또는 -OZ인, 공중합체.

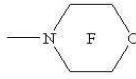
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, A는



이고, 여기서, 각각의 RF는 독립적으로 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 알킬렌이고, D는 결합, $-CF_2-$, $-O-$, 또는 -N-퍼플루오로알킬인, 공중합체.

청구항 5

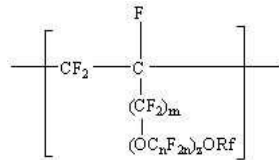
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, j는 1 또는 2이고, A는  인, 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, Z는 -F이고, 유리 전이 온도가 최대 20℃인, 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식으로 나타낸 적어도 하나의 2가 단위를 추가로 포함하는, 공중합체:



(상기 식에서, Rf는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 2, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1임).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 클로로트라이플루오로에틸렌으로부터 유도된 2가 단위 또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 2가 단위 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 공중합체.

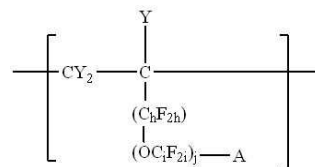
청구항 9

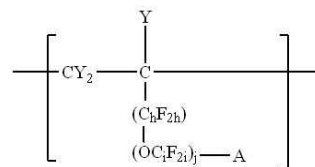
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, Z가 수소일 때, T(α)가 최대 105℃인, 공중합체.

청구항 10

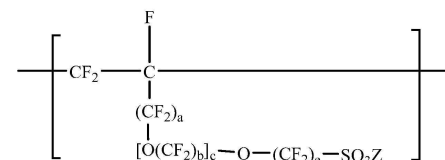
제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, -SO₃Z 당량이 300 내지 1200의 범위인, 공중합체.

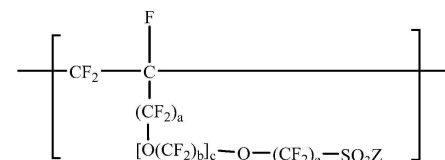
청구항 11



제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식  로 나타낸 2가 단위는 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 0.5 내지 20 몰%의 범위로 존재하는, 공중합체.

청구항 12



제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식  로 나타낸 2가 단위는 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 10 내지 30 몰%의 범위로 존재하는, 공중합체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 공중합체를 포함하는 촉매 잉크.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 공중합체로부터 제조되는 중합체 전해질 막.

청구항 15

제13항의 촉매 잉크 또는 제14항의 중합체 전해질 막 중 적어도 하나를 포함하는 막 전극 조립체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2019년 12월 20일자로 출원된 미국 가출원 제62/951,469호에 대한 우선권을 주장하며, 이의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 설폰일 플루오라이드 펜던트 기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌 단량체와 폴리플루오로비닐옥시 단량체의 공중합체가 제조되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제3,282,875호(콘놀리(Connelly)), 제3,718,627호(그로트(Grot)), 및 제4,267,364호(그로트)를 참조한다. 플루오르화 올레핀과 폴리플루오로알릴옥시 설폰일 플루오라이드의 공중합체가 제조되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제4,273,729호(크레스팬(Krespan)) 및 제8,227,139호(와타카베(Watakabe)), 및 국제 특허 출원 공개 WO 00/24709호(파르넘(Farnham) 등)를 참조한다. 이들 공중합체의 설폰일 플루오라이드를 가수분해하여 산 또는 산 염을 형성하는 것은 이온성 공중합체를 제공하며, 이는 이오노머로도 불린다.

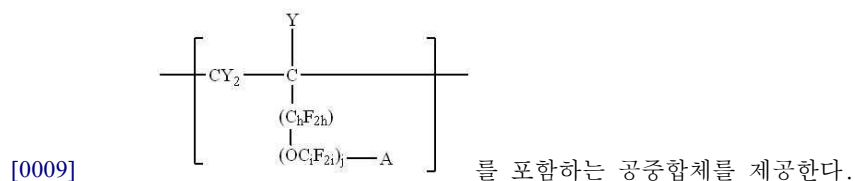
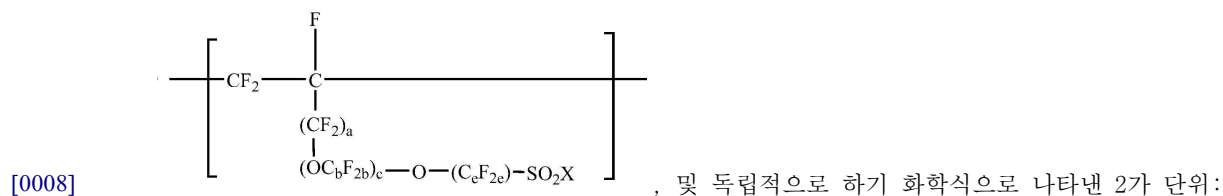
[0004] 최근에 개시된 소정의 이오노머는 높은 산소 투과율을 갖는 것으로 되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2017/0183435호(이노(Ino)), 제2013/0253157호(타카미(Takami)), 제2013/0245219호(페리(Perry)), 및 제2013/0252134호(타카미), 및 미국 특허 제8,470,943호(와타카베)를 참조한다.

발명의 내용

[0005] 고체 중합체 전해질 연료 전지에 유용한 막 전극 조립체는 촉매(예를 들어, 백금) 및 이오노머를 포함하는 전극 촉매 층을 포함한다. 촉매(예를 들어, 백금)는 전형적으로 고가이기 때문에, 촉매의 양을 감소시키는 것이 바람직할 수 있다. 전극에 사용되는 이오노머의 경우, 저항을 최소화하기 위해 높은 산소 투과율이 바람직하다. 이온성 촉매 층에서는, 이온 전도도를 저하시키지 않으면서 높은 산소 투과율을 갖는 것이 바람직하다.

[0006] 본 발명의 공중합체는 테트라플루오로에틸렌 및 설폰일 기-함유 단량체 단위에 더하여 질소-함유 화합물을 포함하는 단량체 단위를 포함한다. 그러한 질소-함유 화합물의 포함은 전형적으로 전극 응용을 위한 높은 산소 투과 이오노머를 제공할 수 있다. 질소-함유 화합물의 포함은 또한 분산물에서의 용해도를 개선함으로써 일반적인 용매 중에서의 개선된 가공성 프로파일을 초래할 수 있다.

[0007] 일 태양에서, 본 발명은 화학식 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 로 나타낸 2가 단위, 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위:



[0010] 이들 화학식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8의 수이고, c는 0 내지 2의 수이고, e는 1 내지 8의 수이고, X는 독립적으로 -F, -NZH, -NZSO₂(CF₂)₁₋₆SO₂X', -NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]₁₋₁₀SO₂(CF₂)_dSO₂X', 또는 -OZ이고, 각각의 Y는 독립적으로 -F 또는 -H이되, 단, 하나의 Y는 -CF₃일 수 있고, 각각의 Z는 독립적으로 수소, 최대 4개의 탄소 원

자를 갖는 알킬, 알칼리-금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, A는 $-N(RF^a)_2$, 또는 고리 내에 1 또는 2개의 질소 원자를 포함하고 선택적으로 고리 내에 적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 비-방향족, 5원 내지 8원, 퍼플루오르화 고리이고, 각각의 RF^a 는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 적어도 하나의 카테나형(catenated) 0 또는 N 원자가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고, h는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 i는 독립적으로 2 내지 8이고, j는 0, 1, 또는 2이다.

[0011] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명의 공중합체를 포함하는 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0012] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명의 공중합체를 포함하는 촉매 잉크를 제공한다.

[0013] 다른 태양에서, 본 발명은 그러한 중합체 전해질 막 또는 촉매 잉크 중 적어도 하나를 포함하는 막 전극 조립체를 제공한다.

[0014] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명의 공중합체를 포함하는 전기화학 시스템용 결합제를 제공한다.

[0015] 다른 태양에서, 본 발명은 그러한 결합제를 포함하는 배터리 또는 전극을 제공한다.

[0016] 본 출원에서,

[0017] 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 단수형 용어는 단수형 실체만을 지칭하고자 하는 것이 아니라, 특정 예가 예시를 위해 사용될 수 있는 일반적인 부류를 포함한다. 단수형 용어는 "적어도 하나"라는 용어와 상호교환 가능하게 사용된다.

[0018] 목록에 뒤따르는 어구 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 내의 임의의 하나의 항목, 및 목록 내의 2개 이상의 항목의 임의의 조합을 포함함을 지칭한다. 목록에 뒤따르는 어구 "~ 중 적어도 하나"는 목록 내의 임의의 하나의 항목, 또는 목록 내의 2개 이상의 항목의 임의의 조합을 지칭한다.

[0019] "알킬 기" 및 접두사 "알크-"는 직쇄 및 분지쇄 기와 환형 기 둘 모두를 포함한다. 달리 지정되지 않는 한, 본 명세서에서의 알킬 기는 최대 20개의 탄소 원자를 갖는다. 환형 기는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있으며, 일부 실시 형태에서, 3 내지 10개의 고리 탄소 원자를 가질 수 있다.

[0020] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "아릴" 및 "아릴렌"은, 예를 들어, 1, 2, 또는 3개의 고리를 가지며, 그리고 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기(예를 들어, 메틸 또는 에틸), 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 할로(즉, 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도), 하이드록시, 또는 니트로 기를 포함하는 최대 5개의 치환체에 의해 선택적으로 치환된 고리 내에 적어도 하나의 헤테로원자(예를 들어, O, S, 또는 N)를 선택적으로 함유하는, 카르보사이클릭 방향족 고리 또는 고리 시스템을 포함한다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 플루오레닐뿐만 아니라, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀리닐, 인돌릴, 아이소인돌릴, 트리아아졸릴, 피롤릴, 테트라졸릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 옥사졸릴 및 티아졸릴이 포함된다.

[0021] "알킬렌"은 상기 정의된 "알킬" 기의 다가(예를 들어, 2가 또는 3가) 형태이다. "아릴렌"은 상기 정의된 "아릴" 기의 다가(예를 들어, 2가 또는 3가) 형태이다.

[0022] "아릴알킬렌"은 아릴 기가 부착된 "알킬렌" 모이어티(moiety)를 지칭한다. "알킬아릴렌"은 알킬 기가 부착된 "아릴렌" 모이어티를 지칭한다.

[0023] 용어 "퍼플루오로" 및 "퍼플루오르화"는 모든 C-H 결합이 C-F 결합으로 대체된 기를 지칭한다.

[0024] 예를 들어 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알킬렌 기와 관련하여, 어구 "적어도 하나의 -O- 기가 개재된"은 -O- 기의 양쪽에 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알킬렌의 일부를 가짐을 지칭한다. 예를 들어, $-CF_2CF_2-O-CF_2CF_2-$ 는 -O-가 개재된 퍼플루오로알킬렌 기이다.

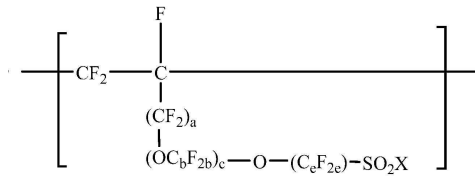
[0025] 모든 수치 범위는 달리 언급되지 않는 한 그의 종점(endpoint)들 및 종점들 사이의 정수가 아닌 값을 포함한다(예컨대, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 공중합체는 화학식 $-(CF_2-CF_2)-$ 로 나타낸 2가 단위를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 적어도 60 몰%의, 화학식 $-(CF_2-CF_2)-$ 로 나타낸 2가 단위를 포함한다. 일부 실시

형태에서, 공중합체는 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 적어도 65, 70, 75, 80, 또는 90 몰%의, 화학식 $-(CF_2-CF_2)-$ 로 나타낸 2가 단위를 포함한다. 화학식 $-(CF_2-CF_2)-$ 로 나타낸 2가 단위는 테트라플루오로에틸렌(TFE)을 포함하는 성분들을 공중합함으로써 공중합체 내로 도입된다. 일부 실시 형태에서, 중합되는 성분들은 중합되는 성분들의 총 몰수를 기준으로 적어도 60, 65, 70, 75, 80, 또는 90 몰%의 TFE를 포함한다.

[0027] 본 발명에 따른 공중합체는, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 적어도 하나의 2가 단위를 포함한다:



[0028]

[0029] 이 식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8의 수이고, c는 0 내지 2의 수이고, e는 1 내지 8의 수이다. 일부 실시 형태에서, b는 2 내지 6 또는 2 내지 4의 수이다. 일부 실시 형태에서, b는 2이다. 일부 실시 형태에서, e는 1 내지 6 또는 2 내지 4의 수이다. 일부 실시 형태에서, e는 2이다. 일부 실시 형태에서, e는 4이다. 일부 실시 형태에서, c는 0 또는 1이다. 일부 실시 형태에서, c는 0이다. 일부 실시 형태에서, c는 0이고, e는 2 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, c는 0이고, e는 3 내지 8, 3 내지 6, 3 또는 4, 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 c는 1 또는 2이거나 e는 3 내지 8, 3 내지 6, 3 또는 4, 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, a 및 c가 0인 경우, e는 3 내지 8, 3 내지 6, 3 또는 4, 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, b는 3이고, c는 1이고, e는 2이다. 일부 실시 형태에서, b는 2 또는 3이고, c는 1이고, e는 2 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, a, b, c, 및 e는 2개 초과, 적어도 3개, 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 제공하도록 선택될 수 있다. C_eF_{2e} 는 선형 또는 분지형일 수 있다. 일부 실시 형태에서, C_eF_{2e} 는 $(CF_2)_e$ 로 표기될 수 있으며, 이는 선형 퍼플루오로알킬렌 기로 지칭된다. c가 2인 경우, 2개의 C_bF_{2b} 기 내의 b는 독립적으로 선택될 수 있다. 그러나, C_bF_{2b} 기 내에서, 당업자는 b가 독립적으로 선택되지 않음을 이해할 것이다. 또한, 이 식에서 그리고 존재할 수 있는 임의의 $-SO_2X$ 말단 기에서, X는 독립적으로 $-F$, $-NZH$, $-NZSO_2(CF_2)_{1-6}SO_2X'$, $-NZ[SO_2(CF_2)_dSO_2NZ]_{1-10}SO_2(CF_2)_dSO_2X'$ (여기서, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6, 1 내지 4, 또는 2 내지 4임), 또는 $-OZ$ 이다. 일부 실시 형태에서, X는 독립적으로 $-F$, $-NZH$, 또는 $-OZ$ 이다. 일부 실시 형태에서, X는 $-NZH$ 또는 $-OZ$ 이다. 일부 실시 형태에서, X는 $-F$ 또는 $-OZ$ 이다. 일부 실시 형태에서, X는 $-OZ$ 이다. 일부 실시 형태에서, X는 독립적으로 $-NZH$, $-NZSO_2(CF_2)_{1-6}SO_2X'$, 또는 $-NZ[SO_2(CF_2)_dSO_2NZ]_{1-10}SO_2(CF_2)_dSO_2X'$ 이다. X'은 독립적으로 $-NZH$ 또는 $-OZ$ (일부 실시 형태에서, $-OZ$)이다. 임의의 이들 실시 형태에서, 각각의 Z는 독립적으로 수소, 최대 4개, 3개, 2개, 또는 1개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 4차 암모늄 양이온은 수소 및 알킬 기, 일부 실시 형태에서는, 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기의 임의의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, Z는 알칼리 금속 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z는 나트륨 또는 리튬 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z는 나트륨 양이온이다. 이 화학식으로 나타낸 2가 단위를 갖는 공중합체는 화학식

[0030] $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X''$ (여기서, a, b, c, 및 e는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같고, 각각의 X''는 독립적으로 $-F$, $-NZH$, 또는 $-OZ$ 임)로 나타낸 적어도 하나의 폴리플루오로알릴옥시 또는 폴리플루오로비닐옥시 화합물을 포함하는 성분들을 공중합함으로써 제조될 수 있다. 이 화학식의 적합한 폴리플루오로알릴옥시 및 폴리플루오로비닐옥시 화합물은 $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2-SO_2X''$,

[0031] $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2-SO_2X''$, $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2-CF_2-SO_2X''$,

[0032] $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2X''$, $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2-CF(CF_3)-O-(CF_2)_e-SO_2X''$,

[0033] $CF_2=CF-O-CF_2-SO_2X''$, $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2X''$, $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2X''$,

[0034] $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2X''$, 및 $CF_2=CF-O-CF_2-CF(CF_3)-O-(CF_2)_e-SO_2X''$ 을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X''$ 으로 나타낸 화합물은 $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2-SO_2X''$, $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2X''$,

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$, 또는 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$ 이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$,

[0035] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$, 또는 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$ 이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은

[0036] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$ 또는 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$ 이다.

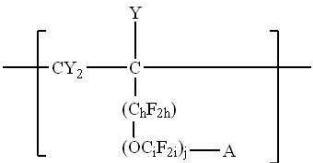
[0037] 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 화학식 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_{e-1}-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 또는

[0038] $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_e-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_{c-1}-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 로 나타낸 산 플루오라이드를 미국 특허 제4,273,729호(크레스펜)에 기재된 바와 같이 플루오르화칼륨의 존재 하에 퍼플루오로알릴 클로라이드, 퍼플루오로알릴 브로마이드, 또는 퍼플루오로알릴 플루오로설페이트와 반응시켜 화학식 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 의 화합물을 제조할 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 의 화합물을 염기(예를 들어, 알칼리 금속 수산화물 또는 수산화암모늄)로 가수분해하여 화학식

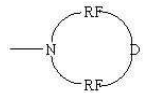
[0039] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{Z}$ 로 나타낸 화합물을 제공할 수 있다.

[0040] 본 발명의 공중합체의 일부 실시 형태에서, 플루오르화 2가 단위들 중 적어도 일부는 적어도 하나의 단쇄 $\text{SO}_2\text{X}''$ -함유 비닐 에테르 단량체로부터 유도된다. 마찬가지로, 단쇄 $\text{SO}_2\text{X}''$ -함유 비닐 에테르 단량체는 본 발명에 따른 방법에서 중합되는 데 유용한 성분일 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{X}''$ 로 나타낸 단쇄 $\text{SO}_2\text{X}''$ -함유 비닐 에테르 단량체(예를 들어, 화학식 $[\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3]\text{M}$ (여기서 M은 알칼리 금속임), 및 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{NZH}$ 로 나타낸 것들)는 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 편리하게는, 화학식 $[\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3]\text{M}$ 의 화합물은 화학식 $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ 로 나타낸 알려진 화합물로부터 3개의 단계로 제조될 수 있다. 문헌[Gronwald, O., et al; "Synthesis of difluoroethyl perfluorosulfonate monomer and its application"; *J. Fluorine Chem.*, 2008, 129, 535-540]에 보고된 바와 같이, 산 플루오라이드를 수산화나트륨의 메탄올 용액과 배합하여 다이소듐 염을 형성할 수 있으며, 이것을 건조시키고 건성 다이글라임 중에서 가열하여 카르복실화를 달성할 수 있다. $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ 는 미국 특허 제4,962,292호(마라시니(Marraccini) 등)에 기재된 바와 같이 테트라플루오로에탄-β-설통의 개환 및 유도체화에 의해 제조될 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_a-\text{SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은 또한 미국 특허 제6,388,139호(레스닉(Resnick))에 기재된 화학식 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFC}_1\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ 의 화합물로부터의 할로겐의 제거로부터의 생성물을 가수분해하고/하거나 미국 특허 제6,624,328호(게라(Guerra))에 기재된 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{3-4}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-\text{M}^{\text{tp}}$ 의 탈카르복실화의 생성물을 가수분해함으로써 제조될 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 의 화합물은, 예를 들어 문헌[Uematsu, N., et al. "Synthesis of novel perfluorosulfonamide monomers and their application"; *J. Fluorine Chem.*, 2006, 127, 1087-1095]에 기재된 바와 같이 환형 설포를 1 당량의 LHMS와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

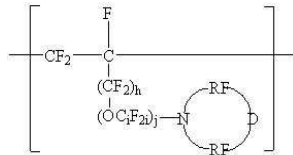
[0041] 본 발명에 따른 공중합체는, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 적어도 하나의 2가 단위를 포함한다:

[0042] . 이 화학식에서, 각각의 Y는 독립적으로 -F 또는 -H이되, 단, 하나의 Y는 -CF₃일 수 있고, "A"는 -N(RF^a)₂, 또는 고리 내에 1 또는 2개의 질소 원자를 포함하고 선택적으로 고리 내에 적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 비-방향족, 5원 내지 8원, 퍼플루오르화 고리이고, 각각의 RF^a는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 적어도 하나의 카테나형(catenated) O 또는 N 원자가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고, h는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 i는 독립적으로 2 내지 8이고, j는 0, 1, 또는 2이다.

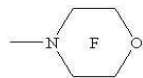
C_hF_{2h} 는 선형 또는 분지형일 수 있다. 일부 실시 형태에서, h 는 0이고; 일부 실시 형태에서, h 는 1이다. 일부 실시 형태에서, i 는 2 내지 6 또는 2 내지 4의 수이다. 일부 실시 형태에서, i 는 2 또는 3이다. C_iF_{2i} 는 선형 또는 분지형일 수 있다. 일부 실시 형태에서, C_iF_{2i} 는 $(CF_2)_i$ 로 표기될 수 있으며, 이는 선형 퍼플루오로알킬렌 기로 지칭된다. j 가 2인 경우, 2개의 C_iF_{2i} 기 내의 i 는 독립적으로 선택될 수 있다. 그러나, C_iF_{2i} 기 내에서, 당업자는 i 가 독립적으로 선택되지 않음을 이해할 것이다. 일부 실시 형태에서, j 는 1 또는 2이다. 일부 실시 형태에서, j 는 1이다. 일부 실시 형태에서, 각각의 Y 는 $-F$ 이다. 일부 실시 형태에서, A 는 $N(RF^a)_2$ 이고, 여기서, 각각의 RF^a 는 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬이다. 일부 실시 형태에서, "A"는 비-방향족, 5원 내지 8원, 퍼플루오르화 고리이다. 일부 실시 형태에서, "A"는 질소 원자를 통해 공중합체 사슬에 결합된다. "A"는 퍼플루오로알킬 기로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, "A"는 1 내지 5, 1 내지 3, 또는 1 내지 2개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬로 선택적으로 치환된 5원 또는 6원 고리이다. 일부 실시 형태에서, "A"는



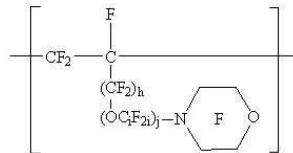
이고, 여기서, 각각의 RF 는 독립적으로 2 내지 4개(일부 실시 형태에서, 2개)의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 알킬렌이고, D 는 결합, $-CF_2-$, $-O-$, 또는 $-N-$ 퍼플루오로알킬이다. 이들 실시 형태에서, 2가 단위는 대안적으로



로 표기되며, 여기서, h , i , 및 j 는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같다. 퍼플루오르화 알킬렌 RF 는 선형 또는 분지형일 수 있다. 분지형 퍼플루오르화 알킬렌 기에서, 고리는 1 내지 3, 또는 1 내지 2개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, D 는 결합 또는 $-CF_2-$ 이다. 일부 실시 형태에서, D 는 $-O-$ 이다. 일부 실시 형태에서, "A"는



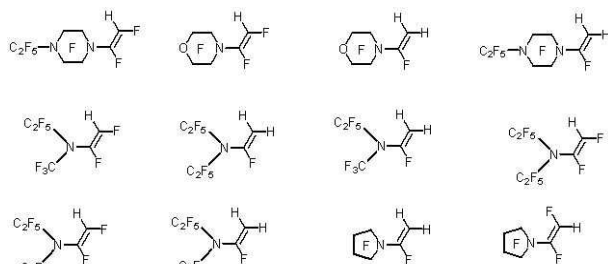
이다. 이들 실시 형태에서, 2가 단위는 대안적으로



로 표기되며, 여기서, h , i , 및 j 는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같다. 이 화학식으로 나타낸 2가 단위를 갖는 공중합체는 화학식

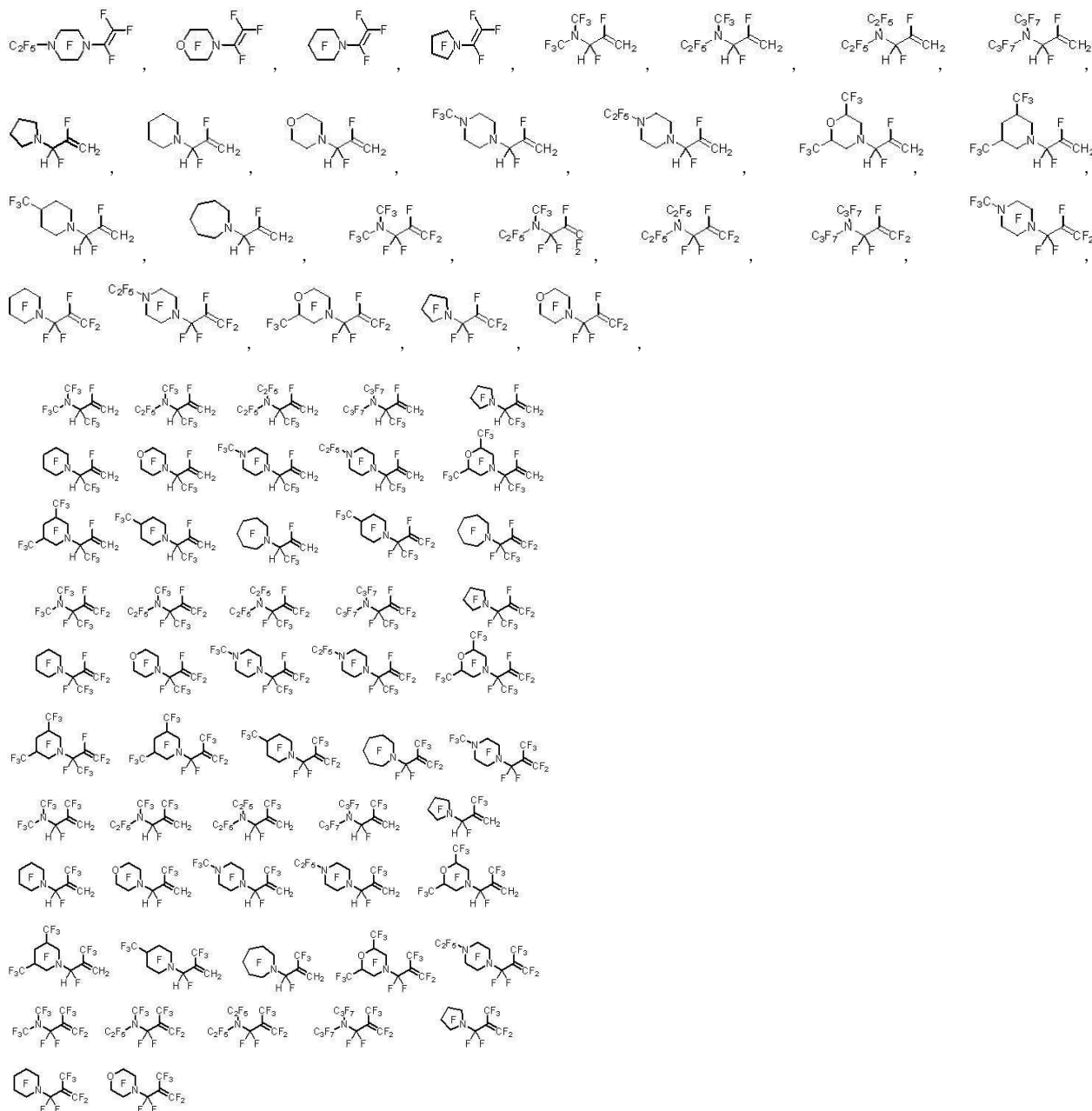
$CF_2=CF(CF_2)_h-(OCF_2)j-A$ (여기서, h , i , 및 j 는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)으로 나타낸 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분들을 공중합하여 제조될 수 있다.

화학식 $CF_2=CF(CF_2)_h-(OCF_2)j-A$ 로 나타낸 유용한 화합물은 퍼플루오르화 비닐- 및 알릴-치환된 아민, 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린, 및 피페라진, 예컨대 다음을 포함한다:



[0049]

[0050]



[0051]

[0052]

이들 실시 형태에서, j 는 0이고, h 는 0, 1, 또는 2이다. 이들 화합물은, 예를 들어, 문헌[T. Abe, et al. *Chem. Lett.* 1989, 905, JP 01070444A (Abe)]; 일본 특허 출원 공개 제0107445A호 (아베(Abe)), 국제 특허 공개 W02017/106119호(불린스키(Bulinski) 등) 및 그에 인용된 참고문헌에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다. 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_h-(OC_iF_{2i})_j-A$ 로 나타낸 추가의 유용한 화합물은 피플루오르화 피롤리딘-, 피페리딘-, 모르폴린-, 및 피페라진-치환된 알킬 비닐 에테르를 포함한다. 이들 실시 형태에서, h 는 0이고, j 는 1 또는 2이고, i 는 그의 임의의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같다. 이들 비닐 에테르는 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2014/0130713호(코스텔로(Costello) 등) 및 문헌[Hayakawa et al. *Polymer*, 1995, Vol. 36, No. 14, pp. 2807-2812]에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다.

[0053]

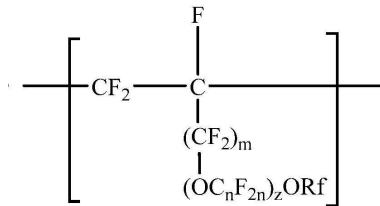
임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 기재된 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_h-(OC_iF_{2i})_j-A$ 로 나타낸 화합물은 중합될 성분 중에 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서, 중합성 성분들의 총량을 기준으로 최대 20, 15, 10, 7.5, 또는 5 몰%, 적어도 0.5, 1, 2, 3, 4, 4.5, 5, 또는 7.5 몰%, 또는 0.5 내지 20, 1 내지 20, 2 내지 20, 또는 0.5 내지 10 몰%의 범위의 양으로 존재할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 공중합체는 화학식

[0054]

$CF_2=CF(CF_2)_h-(OC_iF_{2i})_j-A$ 로 나타낸 이들 화합물로부터 유도된 2가 단위를 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서, 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 최대 20, 15, 10, 7.5, 또는 5 몰%, 적어도 0.5, 1, 2, 3, 4, 4.5, 5,

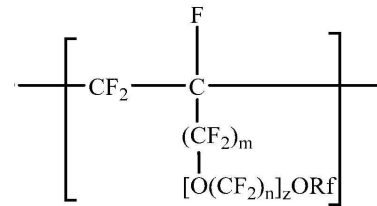
또는 7.5 몰%, 또는 0.5 내지 20, 1 내지 20, 2 내지 20, 또는 0.5 내지 10 몰%의 범위의 양으로 포함할 수 있다.

[0055] 본 발명의 공중합체의 일부 실시 형태에서, 공중합체는 화학식



[0056] 으로 나타낸 2가 단위를 포함한다. 이 식에서, Rf는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1 내지 4이고, m은 0 또는 1이다. 일부 실시 형태에서, n은 1, 3, 또는 4, 또는 1 내지 3, 또는 2 또는 3, 또는 2 내지 4이다. 일부 실시 형태에서, z가 2인 경우, 하나의 n은 2이고, 다른 하나는 1, 3, 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어 전술된 임의의 식에서 a가 1인 경우, n은 1 내지 4, 1 내지 3, 2 또는 3, 또는 2 내지 4이다. 일부 실시 형태에서, n은 1 또는 3이다. 일부 실시 형태에서, n은 1이다. 일부 실시 형태에서, n은 3이 아니다. z가 2인 경우, 2개의 C_nF_{2n} 기 내의 n은 독립적으로 선택될 수 있다. 그러나, C_nF_{2n} 기 내에서, 당업자는 n이 독립적으로 선택되지 않음을 이해할 것이다. C_nF_{2n} 은 선형 또는 분지형일 수 있다. 일부 실시 형태에서, C_nF_{2n} 은 분지형, 예를 들어

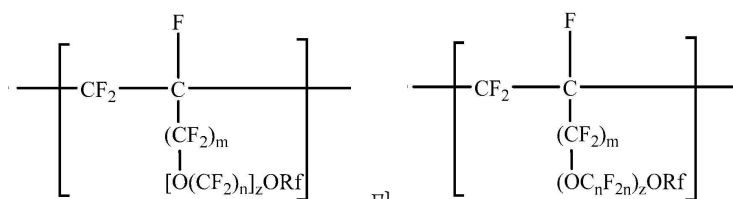
[0057] $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 이다. 일부 실시 형태에서, C_nF_{2n} 은 $(\text{CF}_2)_n$ 으로 표기될 수 있으며, 이는 선형 퍼플루오로알킬렌 기



로 지칭된다. 이들 경우에, 이 화학식의 2가 단위는 화학식 일부 실시 형태에서, C_nF_{2n} 은 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 이다.

[0058] 일부 실시 형태에서, $(\text{OC}_n\text{F}_{2n})_z$ 는 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_{1-4}-[\text{O}(\text{CF}_2)_{1-4}]_{0-1}$ 로 나타낸다. 일부 실시 형태에서, Rf는, 선택적으로 최대 4, 3, 또는 2개의 -O- 기가 개재된 1 내지 8개(또는 1 내지 6개)의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, Rf는, 선택적으로 하나의 -O- 기가 개재된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, z는 0이고, m은 0이고, Rf는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, z는 0이고, m은 0이고, Rf는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, m은 1이고, Rf는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, Rf는 3 내지 6개 또는 3개 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. m 및 z가 0인 이들 2가 단위를 유도하는 유용한 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE)의 예는 퍼플루오로아이소프로필 비닐 에테르($\text{CF}_2=\text{CFOCF}(\text{CF}_3)_2$)이며, 이는 아이소-PPVE로도 불린다. 다른 유용한 PAVE는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 및 퍼플루오로프로필 비닐 에테르를 포함한다.

[0059] 화학식



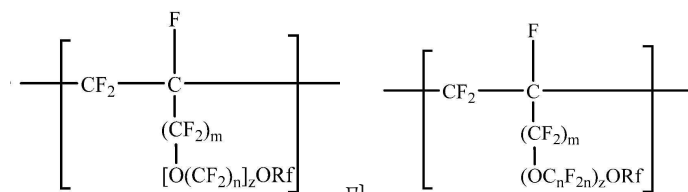
[0060] (여기서, m은 0임)로 나타낸 2가 단위는 전형적으로 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르로부터 생성된다. 적합한 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르(PAOVE)는 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{O}(\text{CF}_2)_n]_z\text{ORf}$ 및 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OC}_n\text{F}_{2n})_z\text{ORf}$ 로 나타낸 것들을 포함하며, 여기서 n, z, 및 Rf는 임의의

그들의 실시 형태에서 상이에 정의된 바와 같다. 적합한 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르의 예에는

$$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3,$$
$$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3,$$
$$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3,$$
$$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_3\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_4\text{OCF}_3,$$
$$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3, \quad \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$$

(PPVE-2), $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ (PPVE-3), 및 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_3-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ (PPVE-4)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르는 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_3\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_4\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 이들 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르 중 다수는 미국 특허 제6,255,536호(웜(Worm) 등) 및 제6,294,627호(웜 등)에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, PAOVE는 퍼플루오로-3-메톡시-n-프로필 비닐 에테르이다. 일부 실시 형태에서, PAOVE는 퍼플루오로-3-메톡시-n-프로필 비닐 에테르 이외의 것이다.

화학식



(여기서, m 은 1임)로 나타낸 2가 단위는 전형적으

[illegible]

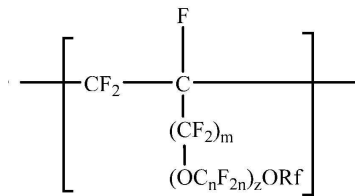
이들 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르 중 다수는, 예를 들어 미국 특허 제4,349,650호(크레스판)에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르는 또한 적어도 하나의 케톤 또는 카르복실산 할라이드 또는 이들의 조합 및 플루오라이드 이온을 포함하는 폴리퍼플루오르화 화합물, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{Cl}$ 또는

CF₂=CF-CF₂-OSO₂CF₃ 중 적어도 하나를 포함하는 제1 성분들을 배합함으로써 제조될 수 있다. 적어도 하나의 케톤 또는 카르복실산 할라이드 또는 이들의 조합 및 플루오라이드 이온을 포함하는 폴리플루오르화 화합물은, 예

를 들어 미국 특허 제4,349,650호(크레스팬)에 기재된 것들 중 임의의 것일 수 있다. $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{Cl}$ 은 국제 특허 공개2018/211457호(힌트저(Hintzer) 등)에 기재된 바와 같이, 삼염화붕소(BCl_3)와 ClSO_3H 를 반응시켜 $\text{B}(\text{OSO}_2\text{Cl})_3$ 을 제공하고, 후속적으로 $\text{B}(\text{OSO}_2\text{Cl})_3$ 와 헥사플루오로프로필렌(HFP)을 반응시킴으로써 편리하게 제조될 수 있다. $\text{M}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)을 포함하는 성분들을 배합하는 것은 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ (여기서, M은 Al 또는 B임)을 제공한다. $\text{Al}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ 은, 예를 들어, 아베체에르 게엠베하(abcr GmbH)(독일 카를스루에 소재) 및 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)와 같은 화학물질 공급처로부터 구매가능하다. BCl_3 와 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 의 반응은 $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ 를 제공하는 데 유용할 수 있다. $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 의 제조에 대한 추가의 상세한 설명은 국제 특허 공개 WO 2018/211457호(힌트저 등)에서 찾아볼 수 있다.

[0065]

임의의 그의 실시 형태에서 상기에 기재된 비닐 에테르 및 알릴 에테르는, 중합될 성분들에 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서 중합성 성분들의 총량을 기준으로, 최대 20, 15, 10, 7.5, 또는 5 몰%, 적어도 3, 4, 4.5, 5, 또는 7.5 몰%, 또는 3 내지 20 몰%, 4 내지 20 몰%, 4.5 내지 20 몰%, 5 내지 20 몰%, 7.5 내지 20 몰%, 또는 5 내지 15 몰%의 범위의 양으로 존재할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 공중합체는 이들 비닐 에테르 및 알릴 에테르로부터 유도된 2가 단위들을 임의의 적합한 양으로, 일부 실시 형태에서 2가 단위들의 총 몰을 기준으로, 최대 20, 15, 10, 7.5, 또는 5 몰%, 적어도 3, 4, 4.5, 5, 또는 7.5 몰%, 또는 3 내지 20 몰%, 4 내지 20 몰%, 4.5 내지 20 몰%, 5 내지 20 몰%, 7.5 내지 20 몰%, 또는 5 내지 15 몰%의 범위의 양으로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체에는



[0066]

로 나타낸 2가 단위가 없다.

[0067]

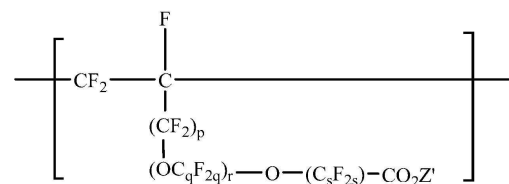
본 발명의 공중합체의 일부 실시 형태에서, 공중합체는 화학식 $\text{C}(\text{R})_2=\text{CF}-\text{Rf}_2$ 로 나타낸 적어도 하나의 플루오르화 올레핀으로부터 유도된 2가 단위를 포함한다. 이들 플루오르화 2가 단위는 화학식 $-\text{[CR}_2-\text{CFRf}_2\text{]}-$ 로 나타낸다. 화학식 $\text{C}(\text{R})_2=\text{CF}-\text{Rf}_2$ 및 $-\text{[CR}_2-\text{CFRf}_2\text{]}-$ 에서, Rf_2 는 불소 또는 1 내지 8개, 일부 실시 형태에서는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬이고, 각각의 R은 독립적으로 수소, 불소, 또는 염소이다. 중합의 성분들로서 유용한 플루오르화 올레핀의 일부 예에는 헥사플루오로프로필렌(HFP), 트라이플루오로클로로에틸렌(CTFE), 및 부분 플루오르화 올레핀(예를 들어, 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 테트라플루오로프로필렌(R1234yf), 펜타플루오로프로필렌, 및 트라이플루오로에틸렌)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 클로로트라이플루오로에틸렌으로부터 유도된 2가 단위 또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 2가 단위 중 적어도 하나를 포함한다. 화학식 $-\text{[CR}_2-\text{CFRf}_2\text{]}-$ 로 나타낸 2가 단위는 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서는 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 최대 10, 7.5, 또는 5 몰%의 양으로 공중합체에 존재할 수 있다.

[0068]

본 발명의 공중합체의 일부 실시 형태에서, 공중합체에는 VDF 단위가 본질적으로 없으며, 중합될 성분들에는 VDF가 본질적으로 없다. 예를 들어, 8 초과의 pH에서, VDF는 탈하이드로플루오르화를 겪을 수 있으며, 중합되는 성분들로부터 VDF를 배제하는 것이 유용할 수 있다. "VDF가 본질적으로 없는"은 VDF가 1 몰% 미만(일부 실시 형태에서는 0.5, 0.1, 0.05, 또는 0.01 몰% 미만)으로, 중합되는 성분들에 존재한다는 것을 의미할 수 있다. "VDF가 실질적으로 없는"은 VDF가 없음을 포함한다.

[0069]

본 발명의 공중합체는, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 포함할 수 있다:

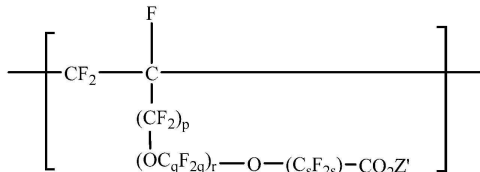


[0070]

[0071]

상기 식에서, p는 0 또는 1이고, q는 2 내지 8이고, r은 0 내지 2이고, s는 1 내지 8이고, Z'은 수소, 알칼리 금속 양이온 또는 4차 암모늄 양이온이다. 일부 실시 형태에서, q는 2 내지 6 또는 2 내지 4의 수이다. 일부

실시 형태에서, q는 2이다. 일부 실시 형태에서, s는 1 내지 6 또는 2 내지 4의 수이다. 일부 실시 형태에서, s는 2이다. 일부 실시 형태에서, s는 4이다. 일부 실시 형태에서, r은 0 또는 1이다. 일부 실시 형태에서, r은 0이다. 일부 실시 형태에서, r은 0이고, s는 2 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, q는 3이고, r은 1이고, s는 2이다. C_8F_{28} 는 선형 또는 분지형일 수 있다. 일부 실시 형태에서, C_8F_{28} 는 $(CF_2)_8$ 로 표기될 수 있으며, 이는 선형 퍼플루오로알킬렌 기로 지칭된다. r이 2인 경우, 2개의 $C_{qF_{2q}}$ 기 내의 q는 독립적으로 선택될 수 있다. 그러나, $C_{qF_{2q}}$ 기 내에서, 당업자는 q가 독립적으로 선택되지 않음을 이해할 것이다. 각각의 Z'은 독립적으로 수소, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 4차 암모늄 양이온은 수소 및 알킬 기, 일부 실시 형태에서는, 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기의 임의의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, Z'은 알칼리 금속 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z'은 나트륨 또는 리튬 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z'은 나트륨 양이온이다. 화학식



로 나타낸 2가 단위는 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서, 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 최대 10, 7.5, 또는 5 몰%의 양으로 공중합체에 존재할 수 있다.

본 발명의 공중합체는 또한 화학식 $X_2C=CY'-(CW_2)_m-(O)_n-R_f-(O)_o-(CW_2)_p-CY'=CX_2$ 로 나타낸 비스올레핀으로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다. 이 식에서, 각각의 X, Y', 및 W는 독립적으로 플루오로, 수소, 알킬, 알콕시, 폴리옥시알킬, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬이고, m 및 p는 독립적으로 0 내지 15의 정수이고, n, o는 독립적으로 0 또는 1이다. 일부 실시 형태에서, X, Y', 및 W는 각각 독립적으로 플루오로, CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , 수소, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 이다. 일부 실시 형태에서, X, Y', 및 W는 각각 (예를 들어,

$CF_2=CF-O-R_f-O-CF=CF_2$ 및 $CF_2=CF-CF_2-O-R_f-O-CF_2-CF=CF_2$ 에서와 같이) 플루오로이다. 일부 실시 형태에서, n 및 o는 1이고, 비스올레핀은 다이비닐 에테르, 다이알릴 에테르, 또는 비닐-알릴 에테르이다. R_f 는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 또는 아릴렌을 나타내며, 이것은 비-플루오르화 또는 플루오르화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, R_f 는 1 내지 12개, 2 내지 10개, 또는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌이다. 아릴렌은 5 내지 14개, 5 내지 12개, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 비치환되거나 플루오로 이외의 하나 이상의 할로젠, 퍼플루오로알킬(예를 들어, $-CF_3$ 및 $-CF_2CF_3$), 퍼플루오로알콕시(예를 들어, $-O-CF_3$, $-OCF_2CF_3$), 퍼플루오로폴리옥시알킬(예를 들어, $-OCF_2OCF_3$; $-CF_2OCF_2OCF_3$), 플루오르화, 퍼플루오르화, 또는 비-플루오르화 페닐 또는 페녹시 - 이는 하나 이상의 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 퍼플루오로폴리옥시알킬 기, 플루오로 이외의 하나 이상의 할로젠, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있음 - 으로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, R_f 는 페닐렌 또는 모노-, 다이-, 트라이- 또는 테트라플루오로-페닐렌이며, 이때 에테르 기는 오르토, 파라 또는 메타 위치에 연결되어 있다. 일부 실시 형태에서, R_f 는 CF_2 ; $(CF_2)_q$ (여기서, q는 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8임); CF_2-O-CF_2 ; $CF_2-O-CF_2-CF_2$; $CF(CF_3)CF_2$; $(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2$; $CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2$; 또는 $(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF_2$ 이다. 비스올레핀은 미국 특허 출원 공개 제2010/0311906호(라발리(Lavallée) 등)에 기재된 바와 같은 장쇄 분지를 포함할 수 있다. 임의의 비스올레핀의 실시 형태에서 전술된 비스올레핀은 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서는 중합성 성분들의 총량을 기준으로 최대 2, 1, 또는 0.5 몰%의 양으로 그리고 적어도 0.1 몰%의 양으로, 중합되는 성분들에 존재할 수 있다.

본 발명의 공중합체는 또한 비-플루오르화 단량체로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다. 적합한 비-플루오르화 단량체의 예에는 에틸렌, 프로필렌, 아이소부틸렌, 에틸 비닐 에테르, 비닐 벤조에이트, 에틸 알릴 에테르, 사이클로헥실 알릴 에테르, 노르보르나다이엔, 크로톤산, 알킬 크로토네이트, 아크릴산, 알킬 아크릴레이트, 메타크릴산, 알킬 메타크릴레이트, 및 하이드록시부틸 비닐 에테르가 포함된다. 이들 비-플루오르화 단량체의 임의의 조합이 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합되는 성분들은 아크릴산 또는 메타크릴산을 추가로 포함

하며, 본 발명의 공중합체는 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 유도된 단위를 포함한다.

[0076] 전형적으로, 본 발명의 공중합체는 주쇄 내에 플루오르화 탄소 원자를 포함하는 환형 구조(즉, 그러한 환형 구조를 포함하는 2가 단위), 예컨대 퍼플루오르화 다이옥솔 및 다이옥솔란을 포함하지 않는다. 본 발명의 공중합체에서, 질소-함유 화합물은 주쇄로부터 펜던트되고, 고리에 포함된 탄소 원자는 주쇄의 일부를 형성하지 않는다. 질소 함유 고리가 주쇄로부터 펜던트되기 때문에, 본 발명의 공중합체는 플루오르화 탄소 원자를 포함하는 환형 구조를 포함하는 공중합체보다 더 낮은 유리 전이 온도를 갖는 경향이 있다. 결과로서, 본 공중합체로부터 형성된 필름은 제2013/0253157호(타카미), 제2013/0245219호(페리), 및 제2013/0252134호(타카미), 및 미국 특허 제8,470,943호(와타카베)에 기재된 것들과 같은 공중합체보다 더 가요성이고 덜 취성일 수 있다.

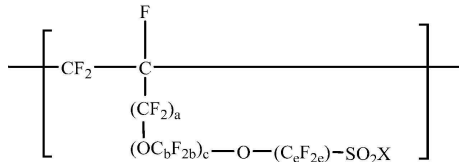
[0077] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는, 예를 들어 하기에 기재된 방법에 따른, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X$ 로 나타낸 임의의 상기 언급된 화합물에서의 X가 F인 설폰일 플루오라이드 화합물로부터 제조될 수 있다. 알칼리성 수산화물(예를 들어, LiOH, NaOH, 또는 KOH) 용액에 의한 $-SO_2F$ 기를 갖는 공중합체의 가수분해는 $-SO_3Z$ 기를 제공하며, 후속으로 이것은 산성화되어 SO_3H 기로 될 수 있다. 물 및 스팀에 의한 $-SO_2F$ 기를 갖는 공중합체의 처리는 SO_3H 기를 형성할 수 있다. 따라서, $-SO_2F$ 기를 갖는 공중합체(즉, X가 F임)는 본 발명의 공중합체를 제조하기 위한 유용한 중간체이다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 화학식

[0079] $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X'$ (b, c, 및 e는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)으로 나타낸 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분들을 공중합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이 식에서, X'은 $-NZ'H$ 또는 $-OZ'$ 이며, 여기서 각각의 Z'은 독립적으로 수소, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 4차 암모늄 양이온은 수소 및 알킬 기, 일부 실시 형태에서는, 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기의 임의의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, Z'은 알칼리 금속 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z'은 나트륨 또는 리튬 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z'은 나트륨 양이온이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X'$ 으로 나타낸 화합물은 $CF_2=CF(CF_2)_a-O-CF_2CF_2-SO_3Na$ 이다.

[0080] 본 발명에 따른 공중합체는 $-SO_2X$ 당량이 최대 2000, 1900, 1800, 또는 1750이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 $-SO_2X$ 당량이 적어도 600, 700, 800, 900, 950, 또는 1000이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 $-SO_2X$ 당량이 600 내지 2000, 800 내지 2000, 950 내지 2000, 또는 1000 내지 2000의 범위이다. 일반적으로, 공중합체의 $-SO_2X$ 당량은 1 몰의 $-SO_2X$ 기를 함유하는 공중합체의 중량을 지칭하며, 여기서 X는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 $-SO_2X$ 당량은 1 당량의 염기를 중화시킬 공중합체의 중량을 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 $-SO_2X$ 당량은 1 몰의 설포네이트 기(즉, $-SO_3^-$)를 함유하는 공중합체의 중량을 지칭한다. 공중합체의 $-SO_2X$ 당량의 감소는 공중합체에서 양성자 전도도를 증가시키는 경향이 있지만, 그의 결정성을 감소시키는 경향이 있으며, 이는 공중합체의 기계적 특성(예를 들어, 인장 강도)을 손상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 플루오로중합체 분산물 중의 공중합체의 $-SO_2X$ 당량은 전형적으로 그리고 유리하게는 공중합체의 전기적 특성 및 기계적 특성에 대한 요건들의 균형을 제공한다. 따라서, $-SO_2X$ 당량은 공중합체 또는 이오노머의 전기적 특성 및 기계적 특성에 대한 요건의 균형에 기초하여 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 $-SO_2X$ 당량은 1 몰의 설포아미드 기(즉, $-SO_2NH$)를 함유하는 공중합체의 중량을 지칭한다. 설포이미드 기(예를 들어, X가 $-NZSO_2(CF_2)_{1-6}SO_2X'$ 및 $-NZ[SO_2(CF_2)_aSO_2NZ]_{1-10}SO_2(CF_2)_aSO_2X'$ 인 경우)는 또한 하기에 더 상세히 기재되는 바와 같이 염기를 중화시킬 수 있는 산 기로서 기능한다. 이들 기를 포함하는 공중합체의 유효 당량은 1000보다 훨씬 더 낮을 수 있다. 당량은, 예를 들어 하기 실시예에 나타난 식을 사용하여, 공중합체 내의 단량체 단위들의 몰 비로부터 계산될 수 있다.

[0081] 본 발명의 공중합체는 2가 단위들의 총량을 기준으로 최대 30 몰%의, 화학식



[0082]

으로 나타낸 2가 단위를 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 이들 2가 단위의 총량을 기준으로 최대 25 또는 20 몰%의 이들 2가 단위를 포함한다. 본 명세서에 기재된 방법에서 공중합되는 성분들은, 공중합되는 성분들의 총량을 기준으로 최대 30 몰%의, 전술된 임의의 그들의 실시 형태에서, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}'$ 또는 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}'$ 으로 나타낸 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 성분들은 공중합되는 성분들의 총량을 기준으로 최대 25 또는 20 몰%의, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}'$ 또는

[0083]

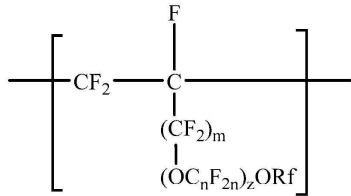
$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}'$ 으로 나타낸 화합물을 포함한다.

[0084]

본 발명의 공중합체의 분자량은 X가 F인 공중합체의 변형체의 용융 점도 또는 용융 유동 지수(MFI, 예를 들어 265°C/5 kg)에 의해 특성화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 MFI가 최대 80 g/10분, 70 g/10분, 60 g/10분, 50 g/10분, 최대 40 g/10분, 30 g/10분, 또는 20 g/10분이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 MFI가 최대 15 g/10분 또는 최대 12 g/10분이다. MFI가 최대 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15, 또는 12 g/10분인 경우, 우수한 기계적 특성이 달성된다. 공중합체는 중합 동안 사용되는 개시제 및/또는 사슬 전달제 - 이들 둘 모두는 공중합체의 분자량 및 분자량 분포에 영향을 줌 - 의 양을 조정함으로써 80 그램/10분 이하의 MFI를 갖도록 조정될 수 있다. MFI는 또한 중합에 대한 개시제의 첨가 속도에 의해 제어될 수 있다. 단량체 조성의 변동이 또한 MFI에 영향을 줄 수 있다. 본 발명의 목적상, MFI는 하기 실시예에 기재된 시험 방법에 따라 측정된다. 270°C/2.16 kg에서 측정되는 약 20 g/10분의 MFI는 265°C/5 kg에서 측정되는 43 g/10분의 MFI를 제공할 것임에 유의하여야 한다. 일반적으로, MFI가 265°C/5 kg에서 측정될 때, 270°C/2.16 kg에서 측정된 MFI보다 2배 초과로 더 높은 값이 얻어진다.

[0085]

일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 (예를 들어, X가 F 이외의 것일 때) 이오노머이다. 이오노머는 전형적으로 이온 클러스터가 밀접하게 회합된 상태와 이들 클러스터 사이의 상호작용이 약화된 상태 사이의 열 전이를 나타낸다. 이러한 전이는 알파 전이로서 기재되며, 전이 온도는 $T(\alpha)$ 이다. $T(\alpha)$ 가 더 높은 이오노머는 전형적으로 승온에서, 더 낮은 $T(\alpha)$ 를 갖는 상응하는 재료보다 더 큰 기계적 완전성을 갖는다. 결과적으로, 이오노머에 대한 높은 사용 온도를 얻기 위하여, 비교적 높은 $T(\alpha)$ 가 이오노머에 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α -분산 온도 $T(\alpha)$ 는 적어도 95°C, 100°C, 105°C, 110°C, 또는 115°C이다. 그러나, 본 발명자들은 $T(\alpha)$ 를 감소시킴으로써 산소 투과율을 증가시킬 수 있고, 기계적 완전성과 산소 투과율의 균형을 얻도록 $T(\alpha)$ 를 선택하는 것이 유용할 수 있다는 것을 알아내었다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α -분산 온도 $T(\alpha)$ 는 최대 110°C, 105°C, 또는 100°C이거나, 또는 100°C 미만, 일부 실시 형태에서는 최대 99.5°C 또는 99°C이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α -분산 온도 $T(\alpha)$ 는 적어도 실온(예를 들어, 25°C), 일부 실시 형태에서 적어도 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 또는 95°C이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α -분산 온도 $T(\alpha)$ 는 60°C 내지 100°C, 70°C 내지 100°C, 80°C 내지 100°C, 90°C 내지 100°C, 또는 95°C 내지 100°C의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α -분산 온도 $T(\alpha)$ 는 60°C 내지 99.5°C, 70°C 내지 99.5°C, 80°C 내지 99.5°C, 90°C 내지 99.5°C, 또는 95°C 내지 99.5°C의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α -분산 온도 $T(\alpha)$ 는 60°C 내지 99°C, 70°C 내지 99°C, 80°C 내지 99°C, 90°C 내지 99°C, 또는 95°C 내지 99°C의 범위이다. 본 발명의 공중합체에서, 다양한 요인이 $T(\alpha)$ 에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, a, b, c, 및 e가 설폰닐-치환된 2가 단위의 측쇄 내에 2개 초과, 적어도 3개, 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 제공하도록 선택되는 경우, 최대 100°C (예를 들어, 80°C 내지 100°C, 90°C 내지 100°C, 또는 95°C 내지 100°C 범위)의 $T(\alpha)$ 가 달성될 수 있다. 또한, m, m', n, z, Rf, 및 Rf₁이 화학식



[0086] 으로 나타낸 2가 단위의 측쇄 내에 2개 초과, 적어도 3개, 또는 적어도 4개의 탄소 원자 및/또는 적어도 1개 또는 2개의 산소 원자를 제공하도록 선택되는 경우, 최대 100℃ (예를 들어, 80℃ 내지 100℃, 90℃ 내지 100℃, 또는 95℃ 내지 100℃의 범위)의 T(α)가 달성될 수 있다. 이들 2가 단위를 3, 4, 4.5, 5, 또는 7.5 몰% 초과하여 포함하는 것은 이들 범위의 T(α)를 달성하는 데 유용할 수 있다. 또한, 이오노머 내에 존재하는 양이온이 T(α)에 영향을 준다. 따라서, 본 발명의 공중합체에서의 T(α)는, 예를 들어 이온 교환에 의해 변화될 수 있다.

[0087] 동적 기계 분석(DMA)이 T(α)를 측정하는 데 유용한 수단인데, 그 이유는, 중합체의 물리적 특성 변화가 이러한 전이를 동반하기 때문이다. DMA 샘플 셀은 비틀림(torsion), 압축, 또는 장력으로 설정될 수 있다. 본 발명의 목적상, T(α)는 하기 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다. T(α)가 상이한 양이온에 따라 변하기 때문에, 본 발명의 목적상, T(α)는 Z가 수소일 때의 T(α)인 것으로 이해된다.

[0088] 유리 전이 온도(Tg)는 전형적으로 중합체 내의 비정질 중합체 또는 비정질 영역이 유리질 물질(Tg 미만에서)에서 고무질 물질(Tg 초과에서)로 전이되는 온도로서 정의된다. 가스 확산 속도는 중합체 내의 자유 부피와 상관된다(예를 들어, 문헌[Diffusion in Polymers, Marcel Dekker (New York), 1996, edited by P. Neogi] 참조). 자유 부피는 온도에 따라 증가하는데, 이는 특히 중합체의 Tg보다 높은 온도에서 그러하다. 작업 온도가 중합체의 Tg를 더 많이 초과할수록 가스의 분자 수송은 향상된다. 결과적으로, 가스 확산이 요구되는 응용에는 비교적 낮은 Tg를 갖는 중합체가 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체에서, a, b, c, 및 e는 더 낮은 Tg를 달성하도록 설폰-치환된 2가 단위의 측쇄 내에 2개 초과, 적어도 3개, 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 제공하도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, X가 F인 공중합체는 Tg가 30℃ 미만, 실온 미만, 또는 최대 25℃, 20℃, 15℃, 또는 10℃이다. 중합체의 다수의 벌크 물리적 특성이 고무질 상태와 대비하여 유리질 상태에서 상이하기 때문에, 다양한 방법이 Tg를 측정하는 데 사용될 수 있다. 시차 주사 열량측정법(DSC) 및 팽창법(dilatometry)은 2가지 상태에서의 중합체의 열용량 및 열팽창의 변화를 검출하는 반면, 열적 기계 분석(TMA) 및 동적 기계 분석(DMA)과 같은 방법은 2가지 상태에서의 물리적 특성의 차이를 검출한다. 본 발명의 목적상, Tg는 하기 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

[0089] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 비교적 높은 T(α)(예를 들어, 적어도 100℃, 105℃, 110℃, 115℃, 120℃, 또는 125℃) 또는 비교적 낮은 Tg(예를 들어, 최대 25℃, 20℃, 15℃, 또는 10℃) 중 적어도 하나를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 비교적 낮은 T(α)(예를 들어, 최대 110℃, 105℃, 또는 100℃) 또는 비교적 낮은 Tg(예를 들어, 최대 25℃, 20℃, 15℃, 또는 10℃) 중 적어도 하나를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 비교적 높은 T(α)(예를 들어, 적어도 100℃, 105℃, 110℃, 115℃, 120℃, 또는 125℃) 및 비교적 낮은 Tg(예를 들어, 최대 25℃, 20℃, 15℃, 또는 10℃) 둘 모두를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 비교적 낮은 T(α)(예를 들어, 최대 110℃, 105℃, 또는 100℃) 및 비교적 낮은 Tg(예를 들어, 최대 25℃, 20℃, 15℃, 또는 10℃) 둘 모두를 갖는다.

[0090] 본 명세서에 개시된 공중합체에서의 높은 산소 투과율은, 예를 들어 연료 전지의 효율을 개선하는 데 유용할 수 있다. 본 발명의 공중합체는 전형적으로 연료 전지 응용에 유용한 산소 투과율을 갖는다. 산소 투과율은 하기 실시예에 기재된 시간 지연 방법을 포함한 당업계에 알려진 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0091] 공중합체의 제조 방법은 자유 라디칼 중합에 의해 수행될 수 있다. 편리하게는, 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 공중합체의 제조 방법은 라디칼 수성 유화 중합을 포함한다.

[0092] 공중합체의 제조 방법의 일부 실시 형태에서, 수용성 개시제(예를 들어, 과망간산칼륨 또는 퍼옥시 황산 염)가 중합 공정을 개시하는 데 유용할 수 있다. 과황산암모늄 또는 과황산칼륨과 같은 퍼옥시 황산의 염은 단독으로 적용되거나 또는 환원제, 예를 들어, 바이설파이트 또는 설피네이트(예를 들어, 둘 모두 그루테르트(Grootaert)의 미국 특허 제5,285,002호 및 제5,378,782호에 개시된 플루오르화 설피네이트) 또는 하이드록시 메탄 설피산의 나트륨 염(미국 뉴저지주 소재의 바스프 케미칼 컴퍼니(BASF Chemical Company)로부터 상표명 "론갈리트(RONGALIT)"로 판매됨)의 존재 하에서 적용될 수 있다. 존재하는 경우, 개시제 및 환원제의 선택은 공중합체의 말단 기에 영향을 줄 것이다. 개시제 및 환원제에 대한 농도 범위는 수성 중합 매체를 기준으로 0.001 중량%

내지 5 중량%로 변동될 수 있다.

- [0093] 공중합체의 제조 방법의 일부 실시 형태에서, 중합 공정 동안 SO_3^- 라디칼을 생성함으로써, $-\text{SO}_2\text{X}$ 말단 기가 본 발명에 따른 공중합체 내에 도입된다. 퍼옥시 황산의 염이 셀파이트 또는 바이셀파이트 염(예를 들어, 아황산 나트륨 또는 아황산칼륨)의 존재 하에서 사용되는 경우, SO_3^- 라디칼이 중합 공정 동안 발생되어 $-\text{SO}_3^-$ 말단 기를 생성한다. 금속 이온을 첨가하여 $-\text{SO}_3^-$ 라디칼의 형성을 촉매하거나 촉진시키는 것이 유용할 수 있다. 셀파이트 또는 바이셀파이트 염 대(vs.) 퍼옥시 황산 염의 화학량론을 변경시킴으로써, $-\text{SO}_2\text{X}$ 말단 기의 양을 변동시킬 수 있다.
- [0094] 전술된 개시제 및 중합에 사용될 수 있는 임의의 유화제의 대부분은 이들이 최대 효율을 나타내는 최적의 pH-범위를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 방법을 위하여 중합이 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}'$ 의 화합물(여기서, X'은 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온)의 염 형태로 수행되도록 그리고 공중합체의 염 형태를 유지하도록 pH가 선택될 수 있다. 이러한 이유로, 완충제가 유용할 수 있다. 완충제에는 인산염, 아세트산염 또는 탄산염(예를 들어, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 또는 NaHCO_3) 완충제 또는 임의의 다른 산 또는 염기, 예를 들어 암모니아 또는 알칼리 금속 수산화물이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 공중합은 적어도 8, 8 초과, 적어도 8.5, 또는 적어도 9의 pH에서 수행된다. 개시제 및 완충제에 대한 농도 범위는 수성 중합 매체를 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%로 변동될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 암모니아가 pH를 적어도 8, 8 초과, 적어도 8.5, 또는 적어도 9로 조정하는 양으로 반응 혼합물에 첨가된다.
- [0095] H_2 , 저급 알칸, 알코올, 에테르, 에스테르, 및 CH_2Cl_2 와 같은 전형적인 사슬 전달제가 본 발명에 따른 공중합체 및 이오노머의 제조에 유용할 수 있다. 주로 사슬 전달에 의한 종결은 약 2.5 이하의 다분산도를 가져온다. 본 발명에 따른 방법의 일부 실시 형태에서, 중합은 어떠한 사슬 전달제도 없이 수행된다. 더 낮은 다분산도가 때때로 사슬 전달제의 부재 하에서 달성될 수 있다. 재결합은 전형적으로 작은 전환에 대해 약 1.5의 다분산도로 이어진다.
- [0096] 유용한 중합 온도는 20°C 내지 150°C 의 범위일 수 있다. 전형적으로, 중합은 30°C 내지 120°C , 40°C 내지 100°C , 또는 50°C 내지 90°C 의 온도 범위에서 수행된다. 중합 압력은 통상 0.4 MPa 내지 2.5 MPa , 0.6 내지 1.8 MPa , 0.8 MPa 내지 1.5 MPa 의 범위이고, 일부 실시 형태에서는 1.0 MPa 내지 2.0 MPa 의 범위이다. 플루오르화 단량체, 예컨대 HFP는, 예를 들어 문헌[*Modern Fluoropolymers*, ed. John Scheirs, Wiley & Sons, 1997, p. 241]에 기재된 바와 같이 반응기 내로 사전장입되고 공급될 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OC}_n\text{F}_{2n})_z\text{ORf}$ 로 나타낸 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르 및 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OC}_n\text{F}_{2n})_z\text{ORf}$ 로 나타낸 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르(여기서, n, z, 및 Rf는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)는 전형적으로 액체이며, 반응기 내로 분무되거나, 또는 직접 첨가되거나, 기화되거나, 또는 무화될 수 있다.
- [0097] 편리하게는, 공중합체의 제조 방법의 일부 실시 형태에서, 중합 공정은 유화제 없이(예를 들어, 플루오르화 유화제 없이) 수행될 수 있다. 놀랍게도, 본 발명자들은 액체 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 또는 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르 또는 비스올레핀을 더 많은 양으로 도입하더라도, 이들 단량체의 적절한 도입을 보장하기 위해 플루오르화 유화제가 필요하지 않음을 알아내었다. 화학식
- [0098] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물 및 비작용성 공단량체(예를 들어, 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 또는 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르 또는 비스올레핀)를 중합에 대해 균질한 혼합물로서 공급하는 것이 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서,
- [0099] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 의 일부(예를 들어, 최대 5 ppm)를 가수분해하여 "동일계내(in situ)"-유화제를 얻는 것이 가능하다. 유리하게는, 이러한 방법은 임의의 다른 플루오르화 유화제의 부재 하에서 수행될 수 있다.
- [0100] 그러나, 일부 실시 형태에서, 퍼플루오르화 또는 부분 플루오르화 유화제가 유용할 수 있다. 일반적으로, 이러한 플루오르화 유화제는 중합체에 대하여 약 0.02 중량% 내지 약 3 중량%의 범위로 존재한다. 플루오르화 유화제를 사용하여 생성된 중합체 입자는 동적 광 산란 기법에 의해 결정될 때 전형적으로 평균 직경이 약 10 나노미터(nm) 내지 약 500 nm의 범위이며, 일부 실시 형태에서는 약 50 nm 내지 약 300 nm의 범위이다. 적합한 유

화제의 예에는 화학식 $[R_f-O-L-COO^-]_iX^{i+}$ 를 갖는 퍼플루오르화 및 부분 플루오르화 유화제가 포함되며, 여기서 L은 선형의 부분 또는 완전 플루오르화 알킬렌 기 또는 지방족 탄화수소 기를 나타내고, R_f 는 선형의 부분 또는 완전 플루오르화 지방족 기 또는 하나 이상의 산소 원자가 개재된 선형의 부분 또는 완전 플루오르화 지방족 기를 나타내고, X^{i+} 는 원자가 i를 갖는 양이온을 나타내고, i는 1, 2 또는 3이다. (예를 들어, 힌트저 등의 미국 특허 제7,671,112호 참조). 적합한 유화제의 추가적인 예에는 또한 화학식 $CF_3-(OCF_2)_x-O-CF_2-X'$ (여기서, x는 1 내지 6의 값을 갖고, X' 은 카르복실산 기 또는 이의 염을 나타냄), 및 화학식 $CF_3-O-(CF_2)_3-(OCF(CF_3)-CF_2)_y-O-L-Y'$ (여기서, y는 0, 1, 2 또는 3의 값을 갖고, L은 $-CF(CF_3)-$, $-CF_2-$, 및 $-CF_2CF_2-$ 로부터 선택되는 2가 연결기를 나타내고, Y' 은 카르복실산 기 또는 이의 염을 나타냄)를 갖는 퍼플루오르화 폴리에테르 유화제가 포함된다. (예를 들어, 힌트저 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0015865호 참조). 다른 적합한 유화제는 화학식 $R_f-O(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$ 를 갖는 퍼플루오르화 폴리에테르 유화제를 포함하며, 여기서, R_f 는 $C_bF_{(2b+1)}$ (여기서, b는 1 내지 4임)이고, A는 수소 원자, 알칼리 금속 또는 NH_4 이고, x는 1 내지 3의 정수이다. (예를 들어, 후나키(Funaki) 등의 미국 특허 출원 공개 제2006/0199898호 참조). 적합한 유화제는 또한 화학식 $F(CF_2)_bO(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$ 를 갖는 퍼플루오르화 유화제를 포함하며, 여기서 A는 수소 원자, 알칼리 금속 또는 NH_4 이고, b는 3 내지 10의 정수이고, x는 0 또는 1 내지 3의 정수이다. (예를 들어, 후나키 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0117915호 참조). 추가로 적합한 유화제는 모건(Morgan) 등의 미국 특허 제6,429,258호에 기재된 바와 같은 플루오르화 폴리에테르 유화제 및 퍼플루오르화 또는 부분 플루오르화 알콕시산 및 이의 염을 포함하며, 여기서 퍼플루오로알콕시의 퍼플루오로알킬 성분은 4 내지 12개의 탄소 원자, 또는 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다 (예를 들어, 모건의 미국 특허 제4,621,116호 참조). 적합한 유화제는 또한 화학식 $[R_f-(O)_t-CHF-(CF_2)_x-COO^-]_iX^{i+}$ 를 갖는 부분 플루오르화 폴리에테르 유화제를 포함하며, 여기서 R_f 는 선택적으로 하나 이상의 산소 원자가 개재된 부분 또는 완전 플루오르화 지방족 기를 나타내고, t는 0 또는 1이고 x는 0 또는 1이고, X^{i+} 는 원자가 i를 갖는 양이온을 나타내고, i는 1, 2 또는 3이다. (예를 들어, 힌트저 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0142541호 참조). 추가의 적합한 유화제는, 각각 쓰다(Tsuda) 등의 미국 특허 출원 공개 제2006/0223924호, 제2007/0060699호, 및 제2007/0142513호, 및 모리타(Morita) 등의 제2006/0281946호에 기재된 바와 같은 퍼플루오르화 또는 부분 플루오르화 에테르-함유 유화제를 포함한다. 플루오로알킬, 예를 들어, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 카르복실산 및 이의 염, 예컨대 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트(APFO) 및 암모늄 퍼플루오로노나노에이트(예를 들어, 베리(Berry)의 미국 특허 제2,559,752호 참조)가 또한 유용할 수 있다. 편리하게는, 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체의 제조 방법은 임의의 이들 유화제 또는 이들의 임의의 조합의 부재 하에서 수행될 수 있다.

- [0101] 플루오르화 유화제가 사용되는 경우, 유화제는 필요하다면 플루오로중합체 라텍스로부터 제거되거나 재순환될 수 있으며, 이는 미국 특허 제5,442,097호(오베르마이어(Obermeier) 등), 제6,613,941호(펠릭스(Felix) 등), 제6,794,550호(힌트저 등), 제6,706,193호(부르크하르트(Burkard) 등), 및 제7,018,541호(힌트저 등)에 기재된 바와 같다.
- [0102] 일부 실시 형태에서, 얻어진 공중합체 라텍스는 응고 또는 분무 건조(하기에 기재됨) 전에, 음이온- 또는 양이온-교환 공정 중 적어도 하나에 의해 정제되어 작용성 공단량체, 음이온, 및/또는 양이온을 제거한다.
- [0103] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "정제"는 제거가 완전한지의 여부에 관계없이, 불순물을 적어도 부분적으로 제거하는 것을 지칭한다. 불순물을 구성할 수 있는 음이온성 화학종은, 예를 들어 플루오라이드, 계면활성제로부터의 음이온성 잔기 및 유화제(예를 들어, 퍼플루오로옥타노에이트), 및 화학식
- [0104] $CF_2=CF(CF_2)_a-(OCF_2)_b-O-(C_eF_{2e})-SO_2X'$ 으로 나타낸 잔류 화합물을 포함한다. 그러나, 분산물로부터 이온성 플루오로중합체를 제거하지 않는 것이 바람직할 수 있음에 유의하여야 한다. 유용한 음이온 교환 수지는 전형적으로 다양한 음이온(예를 들어, 할라이드 또는 하이드록사이드)과 쌍을 이룬 복수의 양이온성 기(예를 들어, 4차 알킬 암모늄 기)를 갖는 (전형적으로 가교결합된) 중합체를 포함한다. 플루오로중합체 분산물과의 접촉 시에, 분산물 중의 음이온성 불순물이 음이온 교환 수지와 회합되게 된다. 음이온 교환 단계 후에, 생성된 음이온-교환된 분산물은 음이온 교환 수지로부터, 예를 들어 여과에 의해 분리된다. 미국 특허 제7,304,101호(힌트저 등)에는, 음이온성 가수분해된 플루오로중합체는 음이온 교환 수지 상에 상당히 고정화되지 않으며, 이는 응고

및/또는 재료 손실로 이어질 것으로 보고되어 있다. 음이온성 교환 수지는 다양한 공급처로부터 구매가능하다. 음이온 교환 수지가 수산화물 형태가 아닌 경우, 그것은 사용 전에 수산화물 염 형태로 적어도 부분적으로 또는 완전히 전환될 수 있다. 이는 전형적으로 음이온 교환 수지를 암모니아 수용액 또는 수산화나트륨 용액으로 처리함으로써 행해진다. 전형적으로, 거대다공성 음이온 교환 수지보다 겔-유형 음이온-교환 수지를 사용하여 더 우수한 수율이 얻어진다.

[0105] 상기 언급된 중합으로부터 생성되는 양이온성 불순물의 예에는 알칼리 금속 양이온(들)(예를 들어, Li^+ , Na^+ , K^+), 암모늄, 4차 알킬 암모늄, 알칼리 토류 양이온(예를 들어, Mg^{2+} , Ca^{2+}), 망간 양이온(예를 들어, Mn^{2+}), 및 III족 금속 양이온 중 하나 이상이 포함된다. 유용한 양이온 교환 수지는 복수의 펜던트 음이온성 또는 산성기를 갖는 (전형적으로 가교결합된) 중합체, 예컨대 폴리설포네이트 또는 폴리설포산, 폴리카르복실레이트 또는 폴리카르복실산을 포함한다. 유용한 설포산 양이온 교환 수지의 예에는 설포화 스티렌-다이비닐벤젠 공중합체, 설포화 가교결합된 스티렌 중합체, 페놀-포르알데하이드-설포산 수지, 및 벤젠-포르알데하이드-설포산 수지가 포함된다. 카르복실산 양이온 교환 수지는 유기산, 양이온 교환 수지, 예컨대 카르복실산 양이온 교환 수지이다. 양이온 교환 수지는 다양한 공급처로부터 구매가능하다. 양이온 교환 수지는 일반적으로 그의 산 또는 그의 나트륨 형태로 상업적으로 공급된다. 양이온 교환 수지가 산 형태(즉, 양성자화된 형태)가 아닌 경우, 그것은 분산물 내로의 다른 양이온의 일반적으로 원치 않는 도입을 피하기 위하여 산 형태로 적어도 부분적으로 또는 완전히 전환될 수 있다. 산 형태로의 이러한 전환은 당업계에 잘 알려진 수단에 의해, 예를 들어 임의의 적절한 강산으로 처리함으로써 달성될 수 있다.

[0106] 음이온 교환 공정 및 양이온 교환 공정 둘 모두를 사용하여 공중합체 라텍스의 정제가 수행되는 경우, 음이온 교환 수지 및 양이온 교환 수지는 개별적으로 사용될 수 있거나, 또는 예를 들어, 음이온 교환 수지와 양이온 교환 수지 둘 모두를 갖는 혼합 수지 층의 경우와 같이 조합하여 사용될 수 있다.

[0107] 얻어진 공중합체 라텍스를 응고시키기 위하여, 플루오로중합체 라텍스의 응고를 위해 일반적으로 사용되는 임의의 응고제가 사용될 수 있으며, 이 응고제는, 예를 들어, 수용성 염(예를 들어, 염화칼슘, 염화마그네슘, 염화알루미늄 또는 질산알루미늄), 산(예를 들어, 질산, 염산 또는 황산), 또는 수용성 유기 액체(예를 들어, 알코올 또는 아세톤)일 수 있다. 첨가되는 응고제의 양은 라텍스 100 질량부당 0.001 내지 20 질량부의 범위, 예를 들어 0.01 내지 10 질량부의 범위일 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 라텍스는 응고를 위해 동결되거나, 또는 예를 들어 미국 특허 제5,463,021호(베이어(Beyer) 등)에 기재된 바와 같이 균질화기를 사용하여 기계적으로 응고될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 라텍스는 다가양이온을 첨가함으로써 응고될 수 있다. 또한, 금속 오염물을 피하기 위해 응고제로서 산 및 알칼리 토금속 염을 피하는 것이 유용할 수 있다. 응고제로부터의 임의의 오염물 및 함께 응고되는 것을 피하기 위하여, 중합 후의 라텍스의 분무 건조 및 선택적인 이온-교환 정제가 고체 공중합체를 제공하는 데 유용할 수 있다.

[0108] 응고된 공중합체는 여과에 의해 수집되고 물로 세척될 수 있다. 세척수는, 예를 들어, 이온 교환수, 순수(pure water) 또는 초순수(ultrapure water)일 수 있다. 세척수의 양은 공중합체 또는 이오노머에 대하여 질량 기준으로 1 내지 5배일 수 있으며, 이로써 공중합체에 부착된 유화제의 양이 1회의 세척에 의해 충분히 감소될 수 있다.

[0109] 생성된 공중합체는 50 ppm 미만의 금속 이온 함량, 일부 실시 형태에서는 25 ppm 미만, 10 ppm 미만, 5 ppm 미만, 또는 1 ppm 미만의 금속 이온 함량을 가질 수 있다. 구체적으로는, 금속 이온, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 중금속(예를 들어, 니켈, 코발트, 망간, 카드뮴, 및 철)이 감소될 수 있다. 50 ppm, 25 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 또는 1 ppm 미만의 금속 이온 함량을 달성하기 위하여, 첨가되는 금속 이온의 부재 하에서 중합이 수행될 수 있다. 예를 들어, 과황산암모늄의 일반적인 대체 개시제 또는 이와 유사한 공개시제인 과황산칼륨이 사용되지 않고, 전술된 기계적 및 동결 응고가 금속 염에 의한 응고 대신에 사용될 수 있다. 미국 특허 제5,182,342호(파어링(Feiring) 등)에 개시된 바와 같이 유기 개시제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 그러한 낮은 이온 함량을 달성하기 위하여, 전술된 바와 같이 이온 교환이 사용될 수 있으며, 중합 및 세척을 위한 물은 탈이온화될 수 있다.

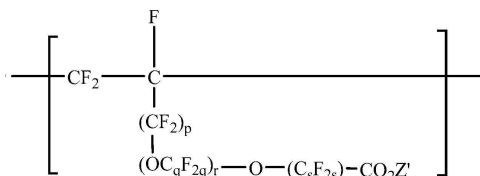
[0110] 공중합체의 금속 이온 함량은, 공중합체를 연소시키고 산성 수용액 중에 잔류물을 용해시킨 후에 화염 원자 흡수 분광법에 의해 측정될 수 있다. 분석물로서 칼륨의 경우, 검출 하한치는 1 ppm 미만이다.

[0111] 공중합체의 제조 방법의 일부 실시 형태에서, 라디칼 중합이 또한 현탁 중합에 의해 수행될 수 있다. 현탁 중합은 전형적으로 최대 수 밀리미터의 입자 크기를 생성할 것이다.

- [0112] 본 명세서에 개시된 공중합체의 제조 방법은 SO_2F -함유 비닐 및 알릴 에테르(예를 들어, $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$)를 포함하는 성분들을 공중합하는 단계, 중합체 분산물로부터 고체를 단리하는 단계, 중합체를 가수분해하는 단계, 선택적으로 이온 교환 정제에 의해 중합체를 정제하는 단계, 및 생성된 중합체를 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 제조 방법은 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}'$ 으로 나타낸 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분들을 공중합하는 단계, 선택적으로 이온-교환 정제에 의해 공중합체를 정제하는 단계, 및 생성된 분산물을 분무 건조시키는 단계를 포함한다. 이러한 방법은 고체 중합체를 단리하는 단계 및 가수분해하는 단계를 편리하게 없앨 수 있으며, 그 결과 더 효율적이고 비용-효과적인 공정이 되게 한다.
- [0113] 본 발명에 따른 방법에서 중합되는 성분들은 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_3\text{Z}$ 로 나타낸 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_3\text{Z}$ 로 나타낸 하나 이상의 화합물이 존재하는 경우, 각각의 a, b, c, e, 및 Z는 독립적으로 선택될 수 있다. 이들 실시 형태 중 일부에서, 각각의 Z는 독립적으로 알칼리 금속 양이온 또는 4차 암모늄 양이온이다.
- [0114] 일부 경우에, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_3\text{Z}$ 로 나타낸 화합물은 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 로 나타낸 화합물로부터 동일계내에서 제조되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 방법에서 중합되는 성분들에는 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 로 나타낸 화합물이 실질적으로 없다. 이와 관련하여, "화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 로 나타낸 화합물이 실질적으로 없다"란, 본 명세서에 개시된 방법에서 중합되는 성분들에 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 로 나타낸 화합물이 없거나, 또는 그러한 화합물이 성분들의 총량을 기준으로 최대 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.05, 또는 0.01 몰%의 양으로 존재한다는 것을 의미할 수 있다.
- [0115] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 로 나타낸 화합물과 임의의 다른 플루오르화 단량체의 실시 형태에서 전술된 바와 같은 다른 플루오르화 단량체를 공중합함으로써 제조될 수 있다. 이들 실시 형태에서, 전술된 바와 같이 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 의 일부(예를 들어, 최대 5 ppm)를 가수분해하여 "동일계내"-유화제를 얻는 것이 가능하다.
- [0116] 무기 개시제(예를 들어, 과황산염, KMnO_4 등)를 사용하여 수성 유화 중합에 의해 얻어지는 플루오로중합체는 전형적으로 많은 수의 불안정한 탄소-기반 말단 기(예를 들어, 10^6 개의 탄소 원자당 200개 이상의 $-\text{COOM}$ 또는 $-\text{COF}$ 말단 기, 여기서 M은 수소, 금속 양이온, 또는 NH_2 임)를 갖는다. 예를 들어, 전기화학 전지에서 유용한 플루오르화 이오노머의 경우, 설포네이트 당량이 감소함에 따라 효과는 자연스럽게 증가한다. 이들 카르보닐 말단 기는 퍼옥사이드 라디칼의 공격에 취약하며, 이는 플루오르화 이오노머의 산화 안정성을 감소시킨다. 연료 전지, 전해 전지, 또는 다른 전기화학 전지의 작동 동안, 퍼옥사이드가 형성될 수 있다. 이는 플루오르화 이오노머를 분해시키며, 그에 따라 주어진 전해질 막의 작동 수명을 감소시킨다.
- [0117] 중합된 그대로일 때, 본 발명의 공중합체는 10^6 개의 탄소 원자당 최대 400개의 $-\text{COOM}$ 및 $-\text{COF}$ 말단 기를 가질 수 있으며, 여기서 M은 독립적으로 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는 10^6 개의 탄소 원자당 최대 200개의 불안정한 말단 기를 갖는다. 불안정한 말단 기는 $-\text{COOM}$ 또는 $-\text{COF}$ 기이며, 여기서 M은 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 10^6 개의 탄소 원자당 최대 150, 100, 75, 50, 40, 30, 25, 20, 15, 또는 10개의 불안정한 말단 기를 갖는다. 불안정한 말단 기의 수는 하기에 기재된 방법을 사용하여 푸리에-변환 적외 분광법에 의해 결정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는, 중합된 그대로일 때, 10^6 개의 탄소 원자당 최대 50개(일부 실시 형태에서는 최대 40, 30, 25, 20, 15, 또는 10개)의 불안정한 말단 기를 갖는다.
- [0118] 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 공중합체는 $-\text{SO}_2\text{X}$ 말단 기를 갖는다. 전술된 바와 같이, 중합 공정 동안 SO_3^- 라디칼을 생성함으로써, $-\text{SO}_2\text{X}$ 말단 기가 본 발명에 따른 공중합체 내에 도입될 수 있다.

[0119] 일부 실시 형태에서, 불안정한 말단 기의 수를 감소시키는 것은 미국 특허 제7,214,740호(로크하스(Lochhaas) 등)에 기재된 바와 같이 염 또는 유사할로겐의 존재 하에서 상기에 개시된 방법으로 중합을 수행함으로써 달성될 수 있다. 적합한 염은 클로라이드 음이온, 브로마이드 음이온, 요오다이드 음이온, 또는 시아나이드 음이온 및 나트륨, 칼륨, 또는 암모늄 양이온을 포함할 수 있다. 자유 라디칼 중합에 사용되는 염은 균질한 염 또는 상이한 염들의 블렌드일 수 있다. 유용한 유사할로겐의 예는 니트릴-함유 화합물이며, 이는 니트릴 말단 기를 제공한다. 유사할로겐 니트릴-함유 화합물은 하나 이상의 니트릴 기를 가지며, 니트릴 기가 할로겐으로 대체된 화합물과 동일한 방식으로 작용한다. 적합한 유사할로겐 니트릴-함유 화합물의 예에는 NC-CN, NC-S-S-CN, NCS-CN, Cl-CN, Br-CN, I-CN, NCN=NCN, 및 이들의 조합이 포함된다. 자유 라디칼 중합 동안, 염의 반응성 원자/기 또는 유사할로겐의 니트릴 기는 플루오로중합체의 골격 사슬의 적어도 하나의 말단에 화학적으로 결합한다. 이는 카르보닐 말단 기 대신에 CF_2Y^1 말단 기를 제공하며, 여기서 Y^1 은 클로로, 브로모, 요오도, 또는 니트릴이다. 예를 들어, 자유 라디칼 중합이 KCl 염의 존재 하에서 수행되는 경우, 제공되는 말단 기들 중 적어도 하나는 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 말단 기이다. 대안적으로, 자유 라디칼 중합이 NC-CN 유사할로겐의 존재 하에서 수행되는 경우, 제공되는 말단 기들 중 적어도 하나는 $-\text{CF}_2\text{CN}$ 말단 기이다.

[0120] 불소 가스에 의한 후플루오르화(post-fluorination)가 또한 불안정한 말단 기 및 임의의 수반되는 분해에 대처하는 데 사용될 수 있다. 플루오로중합체의 후플루오르화는 $-\text{COOH}$, 아마이드, 하이드라이드, $-\text{COF}$, $-\text{CF}_2\text{Y}^1$ 및 다른 비-퍼플루오르화 말단 기 또는 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 를 $-\text{CF}_3$ 말단 기로 전환시킬 수 있다. 후플루오르화는 임의의 편리한 방식으로 수행될 수 있다. 후플루오르화는 20℃ 내지 250℃, 일부 실시 형태에서는 150℃ 내지 250℃ 또는 70℃ 내지 120℃ 범위의 온도에서 그리고 10 KPa 내지 1000 KPa의 압력에서 질소/불소 가스 혼합물을 (75 내지 90) : (25 내지 10)의 비로 사용하여 편리하게 수행될 수 있다. 반응 시간은 약 4시간 내지 약 16시간의 범위일 수 있다. 이들 조건 하에서는, 대부분의 불안정한 탄소-기반 말단 기가 제거되는 반면, $-\text{SO}_2\text{X}$ 기는 대부분 생존하여 $-\text{SO}_2\text{F}$ 기로 전환된다. 일부 실시 형태에서, 후플루오르화는 전술된 비-플루오르화 단량체가 중합에서 단량체로서 사용되는 경우, 또는 본 발명에 따른 공중합체가, 임의의 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위의 실시 형태에서 전술된 바와 같은, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 포함하는 경우에는 수행되지 않는다:



[0121]

[0122] 전술된 말단 기 $-\text{CF}_2\text{Y}^1$ 에서의 기 Y^1 은 불소 가스에 반응성이며, 이는 이들 실시 형태에서 공중합체를 후플루오르화하는 데 필요한 시간 및 에너지를 감소시킨다. 본 발명자들은 또한 공중합체 내의 알칼리 금속 양이온의 존재가 불안정한 카르복실산 말단 기의 분해 속도를 증가시키며, 이에 따라 필요한 경우의 후속 후플루오르화 단계가 더 용이하고, 더 신속하고 더 저렴하게 이루어진다는 것을 알아내었다.

[0123] $-\text{SO}_2\text{X}$ 기가 $-\text{SO}_2\text{F}$ 기인 공중합체의 경우, 이러한 공중합체는 아민(예를 들어, 암모니아)으로 처리되어 설포아미드(예를 들어, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 기를 가짐)를 제공할 수 있다. 이러한 방식으로 제조되거나 또는 전술된 바와 같이 중합되는 성분들 중에 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{CF}_2)_e-\text{SO}_2\text{NH}_2)$ 를 사용함으로써 제조된 설포아미드는 다작용성 설포닐 플루오라이드 또는 설포닐 클로라이드 화합물과 추가로 반응될 수 있다. 유용한 다작용성 화합물의 예에는 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-1,3-다이설포닐 플루오라이드; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로필-1,3-다이설포닐 플루오라이드; 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,4-다이설포닐 플루오라이드; 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-퍼플루오로펜틸-1,5-다이설포닐 플루오라이드; 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-1,2-다이설포닐 클로라이드; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로필-1,3-다이설포닐 클로라이드; 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,4-다이설포닐 클로라이드; 및 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-퍼플루오로펜틸-1,5-다이설포닐 클로라이드가 포함된다. 설포닐 할라이드 기의 가수분해 후에, X가 $-\text{NZSO}_2(\text{CF}_2)_{1-6}\text{SO}_3\text{Z}$ 인 생성된 공중합체는 중합된 그대로일 때의 공중합체보다 더 많은 수의 이온성 기를 가질 수 있다. 따라서, 이온성 기의 수는 증가될 수 있고, 당량은 공중합체의 골격 구조에 영향을 주지

않으면서 감소될 수 있다. 또한, 결핍된 양의 다작용성 설포닐 플루오라이드 또는 설포닐 클로라이드 화합물의 사용은 중합체 사슬의 가교결합을 가져올 수 있으며, 이는 일부 경우에(예를 들어, 낮은 당량을 갖는 공중합체에 대해) 내구성성을 개선하는 데 유용할 수 있다. 추가의 상세한 설명은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제 20020160272호(다나카(Tanaka) 등)에서 찾아볼 수 있다. 필요하다면, 그러한 가교결합을 방지하기 위하여, $-SO_2NH_2$ 기를 갖는 공중합체가 화학식 $FSO_2(CF_2)_{1-6}SO_3H$ 로 나타낸 화합물로 처리될 수 있으며, 이때 상기 화합물은 2011년 2월 24일자로 공개된 일본 특허 출원 공개 제2011-40363호에 기재된 바와 같이 염기(예를 들어, N,N-다이아이소프로필에틸아민(DIPEA))의 존재 하에서 1 당량의 물을 사용하여 전술된 임의의 다작용성 설포닐 플루오라이드 또는 설포닐 클로라이드를 가수분해함으로써 제조될 수 있다. $-SO_2NH_2$ 기를 갖는 공중합체는 화학식 $FSO_2(CF_2)_a[SO_2NZSO_2(CF_2)_a]_{1-10}SO_2F$ 또는 $FSO_2(CF_2)_a[SO_2NZSO_2(CF_2)_a]_{1-10}SO_3H$ 로 나타낸 폴리설포나미드로 처리될 수 있으며, 여기서 각각의 a는 독립적으로 1 내지 6, 1 내지 4, 또는 2 내지 4이다. 폴리설포나미드를 제조하기 위하여, 설포닐 할라이드 단량체(예를 들어, 전술된 것들 중 임의의 것)와 화학식 $H_2NSO_2(CF_2)_aSO_2NH_2$ 로 나타낸 설포나미드 단량체를 (k+1)/k의 몰비로 반응시키며, 여기서 k는 설포나미드 단량체의 몰수를 나타내고, k+1은 설포닐 할라이드 단량체의 몰수를 나타낸다. 반응은, 예를 들어, 염기의 존재 하에서 0°C에서 적합한 용매(예를 들어, 아세토니트릴) 중에서 수행될 수 있다. 설포닐 할라이드 단량체와 설포나미드 단량체는 동일하거나 상이한 a 값을 가지며, 그 결과 각각의 반복 단위에 대해 동일하거나 상이한 값을 생성할 수 있다. 얻어진 생성물(예를 들어, $FSO_2(CF_2)_a[SO_2NZSO_2(CF_2)_a]_{1-10}SO_2F$)은 염기(예를 들어, N,N-다이아이소프로필에틸아민(DIPEA))의 존재 하에서 1 당량의 물로 처리되어, 예를 들어 $FSO_2(CF_2)_a[SO_2NZSO_2(CF_2)_a]_{1-10}SO_3H$ 를 제공할 수 있으며, 이는 일본 특허 출원 공개 제2011-40363호에 기재된 바와 같다.

[0124] 다른 실시 형태에서, $-SO_2X$ 기가 $-SO_2F$ 기인 공중합체가 소분자 설포나미드, 예컨대 화학식 $NH_2SO_2(CF_2)_{1-6}SO_3Z$ (여기서, Z는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)로 나타낸 것들로 처리되어 $-SO_2NHSO_2(CF_2)_{1-6}SO_3Z$ 기를 제공할 수 있다. 화학식 $NH_2SO_2(CF_2)_{1-6}SO_3Z$ 로 나타낸 화합물은 미국 특허 제4,423,197호(베르(Behr))에 기재된 방법에 따라 환형 퍼플루오로다이설포나민 무수물을 아민과 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 이는 또한 매우 낮은 당량을 갖는 공중합체를 제공할 수 있다.

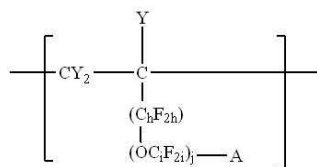
[0125] 일부 통상적인 플루오로중합체는 분산되기 어려울 수 있다. 원하는 매체 중에 플루오로중합체를 분산시키는 데 유용할 수 있는 기법은 플루오로중합체의 묽은 분산물의 상향-농축(up-concentration)이다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2017/0183435호(이노)에는 플루오로중합체 전해질 용액을 제조하는 것이 보고되어 있는데, 이는 160°C에서 오토클레이브 내에서 고체 플루오로중합체 전해질을 물 중 50 중량% 에탄올 용액의 용액 중에서 5 시간 동안 교반하면서 가열하여, 5 중량%의 고형물 농도를 갖는 플루오로중합체 전해질 용액을 달성함으로써 행해진다. 감압 하에서의 농축은 고형물 농도가 20 중량% 인 플루오로중합체 전해질 용액을 제공하였다.

[0126] 대조적으로, 본 명세서에 개시된 공중합체는 전형적으로 상향-농축에 대한 필요성 없이 물 및 유기 용매의 용액 중에 적어도 10, 15, 20, 또는 25 중량%의 농도로 직접 분산될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 공중합체는 상향-농축에 대한 필요성 없이 물 및 유기 용매의 용액 중에 최대 30, 40, 또는 50 중량%의 농도로 직접 분산될 수 있다. 유용한 방법은 물, 유기 용매, 및 성분들의 총 중량을 기준으로 적어도 10 중량%의 본 발명의 공중합체를 포함하는 성분들을 배합하는 단계, 및 주위 온도 및 압력에서 성분들을 혼합하여 플루오로중합체 분산물을 제조하는 단계를 포함한다. 이러한 방법에서, 성분들의 총 중량을 기준으로 적어도 10 중량%의 공중합체를 포함하는 성분들을 배합한다는 것은 배합된 성분들의 임의의 교반 전에 성분들이 초기에 배합될 때(예를 들어, 유기 용매가 먼저 플루오로중합체의 수성 분산물에 첨가될 때)의 공중합체의 농도를 지칭한다는 것이 이해되어야 한다. 이러한 방법의 일부 실시 형태에서, X는 OZ이고, Z는 수소이다. 본 발명의 공중합체의 플루오로중합체 분산물을 제조하는 데 유용한 적합한 유기 용매의 예에는 저급 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올), 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 에테르(예를 들어, 테트라하이드로푸란 및 다이옥산), 다이글라임, 폴리글리콜 에테르, 에테르 아세테이트, 아세토니트릴, 아세톤, 다이메틸설폭사이드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아미드(DMA), 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸카르보네이트, 다이에틸카르보네이트, N,N-다이메틸포름아미드(DMF), N-메틸피롤리딘(NMP), 다이메틸이미다졸리딘, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트라이아미드(HMPT), 아이소부틸 메틸 케톤, 설포란, 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 공중합체, 물, 및 유기 용매는 최대 100°C, 90°C, 80°C, 70°C, 60°C, 50°C, 또는 40°C의 온도에서 최대 0.2 MPa 또는 0.15 MPa의 압력에서 가열될 수 있다. 유리하게는, 플루오로중합체 분산물은 또한 주위 온도 및 압력에서 제조될 수 있다.

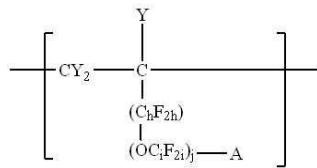
- [0127] 본 발명의 공중합체는, 예를 들어, 연료 전지 또는 다른 전해 전지에 사용하기 위한 촉매 잉크 및 중합체 전해질 막의 제조에 유용할 수 있다. 막 전극 조립체(MEA)는 양성자 교환 막 연료 전지, 예컨대 수소 연료 전지의 중심적인 요소이다. 연료 전지는 연료, 예컨대 수소와 산화제, 예컨대 산소의 촉매 조합(catalyzed combination)에 의해 사용가능한 전기를 생성하는 전기화학 전지이다. 전형적인 MEA는 고체 전해질로서 기능하는 중합체 전해질 막(PEM)(이온 전도성 막(ICM)으로도 알려짐)을 포함한다. PEM의 한쪽 면은 애노드 전극 층과 접촉 상태에 있고, 반대쪽 면은 캐소드 전극 층과 접촉 상태에 있다. 각각의 전극 층은 전형적으로 백금 금속을 포함하는 전기화학 촉매를 포함한다. 가스 확산 층(GDL)은 애노드 및 캐소드 전극 재료로 그리고 이로부터 가스 수송을 촉진하고 전류를 전도시킨다. GDL은 또한 유체 수송 층(FTL) 또는 확산체/집전체(DCC)라 불릴 수 있다. 애노드 및 캐소드 전극 층은 촉매 잉크의 형태로 GDL에 적용될 수 있고, 생성된 코팅된 GDL에 PEM을 개재하여 5층 MEA를 형성할 수 있다. 대안적으로, 애노드 및 캐소드 전극 층은 촉매 잉크의 형태로 PEM의 서로 반대쪽에 있는 면들에 적용될 수 있고, 생성된 촉매-코팅된 막(CCM)이 2개의 GDL에 개재되어 5층 MEA를 형성할 수 있다. 촉매 잉크의 제조 및 막 조립체에서의 그의 사용에 관한 상세한 설명은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2004/0107869호(벨라마카니(Velamakanni) 등)에서 찾아볼 수 있다. 전형적인 PEM 연료 전지에서, 수소 산화를 통하여 양성자가 애노드에서 형성되고 PEM을 가로질러 캐소드로 수송되어 산소와 반응하여, 전극들과 접촉된 외부 회로로 전류가 흐르게 한다. PEM은 내구적이고 비다공성이며 전기적으로 비전도성인 기계적 장벽을 반응물질 가스들 사이에 형성하지만, 그러면서도 그것은 또한 H^+ 이온을 용이하게 통과시킨다.
- [0128] 본 발명의 공중합체는 촉매 잉크 조성물로서 유용하고/하거나 그를 제조하는 데 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체(예를 들어, 전술된 플루오로중합체 분산물의 성분으로서)는 촉매 입자(예를 들어, 금속 입자 또는 탄소-지지된 금속 입자)와 배합될 수 있다. 다양한 촉매가 유용할 수 있다. 전형적으로, 탄소-지지된 촉매 입자가 사용된다. 전형적인 탄소-지지된 촉매 입자는 50 중량% 내지 90 중량%의 탄소 및 10 중량% 내지 50 중량%의 촉매 금속이며, 이때 촉매 금속은 전형적으로 캐소드의 경우 백금을, 그리고 애노드의 경우 2:1 중량비의 백금 및 루테튬을 포함한다. 그러나, 다른 금속, 예를 들어 금, 은, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테튬, 철, 코발트, 니켈, 크롬, 텅스텐, 망간, 바나듐, 및 이들의 합금이 유용할 수 있다. MEA 또는 CCM을 제조하기 위하여, 촉매는 수동적 방법 및 기계적 방법 둘 모두를 포함한 임의의 적합한 수단에 의해 PEM에 적용될 수 있으며, 이러한 수단에는 핸드 브러싱, 노치 바(notch bar) 코팅, 유체 베이킹 다이 코팅, 권선 로드 코팅, 유체 베이킹 코팅, 슬롯-공급(slot-fed) 나이프 코팅, 3롤 코팅, 또는 데칼 전사가 포함된다. 코팅은 1회 적용 또는 다회 적용으로 달성될 수 있다. 유리하게는, 본 발명에 따른 공중합체는 1회 코팅 적용으로 촉매 층을 제조하는 데 유용할 수 있다. 촉매 잉크는 PEM 또는 GDL에 직접 적용될 수 있거나, 또는 촉매 잉크는 전사 기재에 적용되고, 건조되고, 이후에 PEM 또는 FTL에 데칼로서 적용될 수 있다.
- [0129] 일부 실시 형태에서, 촉매 잉크는 촉매 잉크의 총 중량을 기준으로 적어도 10, 15, 또는 20 중량% 및 최대 30 중량%의 농도로 본 명세서에 개시된 공중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 촉매 잉크는 촉매 입자의 총 중량을 기준으로 적어도 10, 15, 또는 20 중량% 및 최대 50, 40, 또는 30 중량%의 양으로 촉매 입자를 포함한다. 촉매 입자는 임의의 플루오로중합체 분산물의 실시 형태에서 전술된 바와 같이 제조된 플루오로중합체 분산물에 첨가될 수 있다. 생성된 촉매 잉크는, 예를 들어 가열하면서 혼합될 수 있다. 촉매 잉크 내의 % 고형물은, 예를 들어 바람직한 레올로지 특성을 얻도록 선택될 수 있다. 촉매 잉크 내에 포함시키는 데 유용한 적합한 유기 용매의 예에는 저급 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올), 폴리에틸렌(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤), 에테르(예를 들어, 테트라하이드로퓨란 및 다이옥산), 다이글라임, 폴리글리콜 에테르, 에테르 아세테이트, 아세토니트릴, 아세톤, 다이메틸설폭사이드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아미드(DMA), 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸카르보네이트, 다이에틸카르보네이트, N,N-다이메틸포름아미드(DMF), N-메틸피롤리돈(NMP), 다이메틸이미다졸리돈, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트라이아미드(HMPT), 아이소부틸 메틸 케톤, 설펜, 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 촉매 잉크는 0 중량% 내지 50 중량%의 저급 알코올 및 0 중량% 내지 20 중량%의 폴리에틸렌을 함유한다. 게다가, 잉크는 0% 내지 2%의 적합한 분산제를 함유할 수 있다.
- [0130] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 중합체 전해질 막을 제조하는 데 유용할 수 있다. 공중합체는 캐스팅, 성형, 및 압출을 포함한 임의의 적합한 방법에 의해 중합체 전해질 막으로 형성될 수 있다. 전형적으로, 막은 플루오로중합체 분산물(예를 들어, 임의의 그들의 실시 형태에서 전술된 것들)로부터 캐스팅되고, 이어서 건조되거나, 어닐링되거나, 또는 둘 모두가 행해진다. 공중합체는 현탁액으로부터 캐스팅될 수 있다. 바(bar) 코팅, 분무 코팅, 슬릿 코팅, 및 브러시 코팅을 포함하는 임의의 적합한 캐스팅 방법이 사용될 수 있다. 형성 후에, 막은, 전형적으로 120℃ 이상, 더 전형적으로는 130℃ 이상, 가장 전형적으로는 150℃ 이상의 온도에서

어닐링될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 일부 실시 형태에서, 중합체 전해질 막은 플루오로중합체 분산물 중의 공중합체를 얻고, 선택적으로 분산물을 이온-교환 정제에 의해 정제하고, 분산물을 농축시켜 막을 제조함으로써 얻어질 수 있다. 전형적으로, 플루오로중합체 분산물이 막을 형성하는 데 사용되는 경우, 공중합체의 농도는 유리하게 높다(예를 들어, 적어도 20, 30, 또는 40 중량%). 종종 수혼화성 유기 용매가 첨가되어 필름 형성을 촉진한다. 수혼화성 용매의 예에는 저급 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올), 폴리에틸렌(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤), 에테르(예를 들어, 테트라하이드로푸란 및 다이옥산), 에테르 아세테이트, 아세토니트릴, 아세톤, 다이메틸설폭사이드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아미드(DMA), 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸카르보네이트, 다이에틸카르보네이트, N,N-다이메틸포름아미드(DMF), N-메틸피롤리딘(NMP), 다이메틸이미다졸리딘, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트라이아미드(HMPT), 아이소부틸 메틸 케톤, 설펜, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0131] 본 발명은 본 발명의 공중합체를 포함하는 촉매 잉크 또는 본 발명의 공중합체를 포함하는 중합체 전해질 막 중 적어도 하나를 포함하는 막 전극 조립체를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 중합체 전해질 막 및 촉매 잉크는 본 명세서에 개시된 공중합체의 실시 형태를 사용한다. 촉매 잉크와 중합체 전해질 막은 동일하거나 상이한 공중합체를 사용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 촉매 잉크는 본 발명의 공중합체를 포함하고, 중합체 전해질 막은 통상적인 공중합체(예를 들어, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 하나 이상의 2가 단위를 포함하지 않는 것:



[0132])를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체 전해질 막은 본 발명의 공중합체로부터 제조되고, 촉매 잉크는 통상적인 공중합체(예를 들어, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 하나 이상의 2가 단위를 포함하지 않는 것:



[0133])를 포함한다.

[0134] 본 발명의 중합체 전해질 막의 일부 실시 형태에서, 세륨, 망간 또는 루테튬 중 적어도 하나의 염 또는 하나 이상의 산화세륨 또는 산화지르코늄 화합물이 막 형성 전에 공중합체의 산 형태에 첨가된다. 전형적으로, 세륨, 망간, 또는 루테튬의 염 및/또는 산화세륨 또는 산화지르코늄 화합물은 공중합체와 잘 혼합되거나 또는 그 중에 용해되어 실질적으로 균일한 분포를 달성한다.

[0135] 세륨, 망간, 또는 루테튬의 염은 클로라이드, 브로마이드, 하이드록사이드, 니트레이트, 설펜에이트, 아세테이트, 포스페이트, 및 카르보네이트를 포함한 임의의 적합한 음이온을 포함할 수 있다. 하나 초과와 음이온이 존재할 수 있다. 다른 염이 존재할 수 있으며, 이에는 다른 금속 양이온 또는 암모늄 양이온을 포함하는 염이 포함된다. 일단 전이 금속 염과 이오노머의 산 형태 사이에서 양이온 교환이 일어나면, 원래의 염 음이온과 유리된 양성자의 조합에 의해 형성된 산은 제거되는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 휘발성 또는 가용성 산을 생성하는 음이온, 예를 들어 클로라이드 또는 니트레이트를 사용하는 것이 유용할 수 있다. 망간 양이온은 Mn^{2+} , Mn^{3+} , 및 Mn^{4+} 를 포함한 임의의 적합한 산화 상태일 수 있지만, 가장 전형적으로는 Mn^{2+} 이다. 루테튬 양이온은 Ru^{3+} 및 Ru^{4+} 를 포함한 임의의 적합한 산화 상태일 수 있지만, 가장 전형적으로는 Ru^{3+} 이다. 세륨 양이온은 Ce^{3+} 및 Ce^{4+} 를 포함한 임의의 적합한 산화 상태일 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 세륨, 망간, 또는 루테튬 양이온이 중합체 전해질의 음이온 기로부터의 H^+ 이온과 교환되어 이들 음이온 기와 회합되기 때문에, 세륨, 망간, 또는 루테튬 양이온이 중합체 전해질 내에 존재하는 것으로 여겨진다. 더욱이, 다가 세륨, 망간, 또는 루테튬 양이온이 중합체 전해질의 음이온 기들 사이에서 가교결합을 형성하여 중합체의 안정성을 추가로 증가시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 일부 실시 형태에서, 염은 고체 형태로 존재할 수 있다. 이들 양이온은 용매화된 양이온, 중합체 전해질 막의 결합된 음이온 기와 회합된 양이온, 및 염 침전물 내에서 결합된 양이온을 포함한 둘 이상의 형태의 조합으로 존재할 수 있다. 첨가되는 염의 양은 중합체 전해질 내에 존재하는 산 작용

기의 몰량을 기준으로 전형적으로 0.001 내지 0.5, 더 전형적으로는 0.005 내지 0.2, 더 전형적으로는 0.01 내지 0.1, 그리고 더 전형적으로는 0.02 내지 0.05 전하 당량이다. 음이온성 공중합체를 세륨, 망간, 또는 루테튬 양이온과 배합하는 것에 대한 추가의 상세한 설명은 각각 프레이(Frey) 등의 미국 특허 제7,575,534호 및 제8,628,871호에서 찾아볼 수 있다.

[0136] 유용한 산화세륨 화합물은 (IV) 산화 상태의 세륨, (III) 산화 상태의 세륨, 또는 둘 모두를 함유할 수 있으며, 결정질 또는 비정질일 수 있다. 산화세륨은, 예를 들어 CeO_2 또는 Ce_2O_3 일 수 있다. 산화세륨에는 금속 세륨이 실질적으로 없을 수 있거나 금속 세륨을 함유할 수 있다. 산화세륨은, 예를 들어 금속 세륨 입자 상의 얇은 산화 반응 생성물일 수 있다. 산화세륨 화합물은 다른 금속 원소를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있다. 산화세륨을 포함하는 혼합 금속 산화물 화합물의 예에는 고용체, 예컨대 지르코니아-세리아 및 다성분 산화물 화합물, 예컨대 바륨 세라이트가 포함된다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 산화세륨은 결합된 음이온성 기들을 킬레이팅하고 이들 사이에 가교결합을 형성함으로써 중합체를 강화할 수 있는 것으로 여겨진다. 첨가되는 산화세륨 화합물의 양은 공중합체의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.01 내지 5 중량%, 더 전형적으로는 0.1 내지 2 중량%, 그리고 더 전형적으로는 0.2 내지 0.3 중량%이다. 산화세륨 화합물은 중합체 전해질 막의 총 부피에 대해 전형적으로 1 부피% 미만, 더 전형적으로는 0.8 부피% 미만, 그리고 더 전형적으로는 0.5 부피% 미만의 양으로 존재한다. 산화세륨은 임의의 적합한 크기, 일부 실시 형태에서는 1 nm 내지 5000 nm, 200 nm 내지 5000 nm, 또는 500 nm 내지 1000 nm의 입자일 수 있다. 산화세륨 화합물을 포함하는 중합체 전해질 막에 관한 추가의 상세한 설명은 미국 특허 제8,367,267호(프레이(Frey) 등)에서 찾아볼 수 있다.

[0137] 일부 실시 형태에서, 중합체 전해질 막은 두께가 최대 90 마이크로미터, 최대 60 마이크로미터, 또는 최대 30 마이크로미터일 수 있다. 더 얇은 막은 이온의 통과에 대해 더 적은 저항성을 제공할 수 있다. 연료 전지 용도에서, 이는 저온에서의 작동 및 사용가능한 에너지의 더 큰 출력을 가져온다. 더 얇은 막은 사용 중에 그의 구조적 완전성을 유지하는 재료로 제조되어야 한다.

[0138] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는, 전형적으로 두께가 최대 90 마이크로미터, 최대 60 마이크로미터, 또는 최대 30 마이크로미터인 얇은 막 형태의 다공성 지지 매트릭스 내로 흡수될 수 있다. 과압, 진공, 위킹(wicking), 및 침지를 포함하는, 지지 매트릭스의 기공 내로 공중합체를 침윤시키는 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 가교결합 시에 매트릭스 내에 매립된다. 임의의 적합한 지지 매트릭스가 사용될 수 있다. 전형적으로 지지 매트릭스는 전기적으로 비전도성이다. 전형적으로, 지지 매트릭스는 플루오로중합체로 구성되며, 이는 더 전형적으로는 퍼플루오르화된다. 전형적인 매트릭스는 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 예컨대 2축 연신 PTFE 웹를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 충전제(예를 들어, 섬유)가 중합체에 첨가되어 막을 보강할 수 있다.

[0139] MEA를 제조하기 위하여, GDL이 임의의 적합한 수단에 의해 CCM의 어느 쪽 면에도 적용될 수 있다. 임의의 적합한 GDL이 본 발명의 실시에서 사용될 수 있다. 전형적으로, GDL은 탄소 섬유를 포함하는 시트 재료로 구성된다. 전형적으로, GDL은 직포 및 부직포 탄소 섬유 구조물로부터 선택되는 탄소 섬유 구조물이다. 본 발명의 실시예에 유용할 수 있는 탄소 섬유 구조물은 토레이(Toray)TM 카본지, 스펙트라카브(SpectraCarb)TM 카본지, AFNTM 부직 탄소 천, 및 졸텍(Zoltek)TM 탄소 천을 포함할 수 있다. GDL은 탄소 입자 코팅, 친수화 처리, 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)에 의한 코팅과 같은 소수화 처리를 비롯하여, 각종 재료로 코팅될 수 있거나 함침될 수 있다.

[0140] 사용 시에, 본 발명에 따른 MEA는 전형적으로, 분배판으로서 알려지고 쌍극판(BPP) 또는 단극판으로도 알려진 2개의 강성 판 사이에 개재된다. GDL과 마찬가지로, 분배판은 전형적으로 전기 전도성이다. 분배판은 전형적으로 탄소 복합재, 금속, 또는 도금된 금속 재료로 제조된다. 분배판은, 전형적으로는 MEA(들)와 대면하는 표면(들)에 각인되거나 밀링되거나 성형되거나 스탬핑된 하나 이상의 유체-전도성 채널을 통하여, MEA 전극 표면으로 그리고 MEA 전극 표면으로부터 반응물 유체 또는 생성물 유체를 분배한다. 이들 채널은 때때로 유동장(flow field)이라 불린다. 분배판은, 한쪽 면은 연료를 제1 MEA의 애노드로 안내하고 다른 한쪽 면은 산화제를 다음 MEA의 캐소드로 안내하는(그리고 생성된 물을 제거하는) 상태로, 한 스택 내의 2개의 연속적인 MEA로 그리고 이들로부터 유체를 분배할 수 있으며, 이에 따라 "쌍극판"이라 불린다. 대안적으로, 분배판은 단지 한쪽 면 상에만 채널을 가져서, 단지 그 면 상에서만 MEA로 또는 MEA로부터 유체를 분배할 수 있으며, 이는 "단극판"으로 불릴 수 있다. 전형적인 연료 전지 스택은 쌍극판과 교대로 적층된 복수 개의 MEA를 포함한다.

[0141] 전기화학 장치의 다른 유형으로는 전해 전지가 있는데, 전해 전지에서는 전기를 사용하여 화학 변화 또는 화학

에너지를 생성한다. 전해 전지의 예는 염화나트륨 수용액이 애노드와 캐소드 사이의 전류에 의해 전기 분해되는 염소-알칼리(chlor-alkali) 막 전지이다. 전해질은 가혹한 조건을 겪는 막에 의해 애노드액(anolyte) 부분과 캐소드액(catholyte) 부분으로 분리된다. 염소-알칼리 막 전지에서, 가성 수산화나트륨은 캐소드액 부분에 모이고, 수소 가스는 캐소드 부분에서 방출되며, 염소 가스는 애노드의 염화나트륨-풍부 애노드액 부분으로부터 방출된다. 본 발명의 공중합체는, 예를 들어 염소-알칼리 막 전지 또는 다른 전해질 전지에 사용하기 위한 촉매 잉크 및 전해질 막의 제조에 유용할 수 있다.

[0142] 본 발명에 따른 공중합체는 또한 다른 전기화학 전지(예를 들어, 리튬 이온 배터리) 내의 전극을 위한 결합체로서 유용할 수 있다. 전극을 제조하기 위해, 분말형 활성 성분들이 공중합체와 함께 용매 중에 분산되고 금속 포일 기재 또는 집전체 상에 코팅될 수 있다. 생성되는 복합 전극은 금속 기재에 부착된 중합체 결합체 내에 분말형 활성 성분을 함유한다. 음극을 제조하는 데 유용한 활성 재료에는 흑연과 같은 전도성 분말 및 주조 원소들의 합금이 포함된다. 음극을 제조하는 데 유용한 활성 재료의 예에는 산화물(산화주석), 탄소 화합물(예를 들어, 인공 흑연, 천연 흑연, 토상 흑연(soil black lead), 팽창 흑연, 및 인편상 흑연), 탄화규소 화합물, 규소-산화물 화합물, 황화티타늄, 및 탄화붕소 화합물이 포함된다. 양극을 제조하는 데 유용한 활성 재료에는 리튬 화합물, 예를 들어 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, LiV_3O_8 , LiV_2O_5 , $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiMn_2O_4 , 및 LiCoO_2 가 포함된다. 전극은 또한 전기 전도성 회석제 및 접착 촉진제를 포함할 수 있다.

[0143] 결합체로서 본 명세서에 개시된 공중합체를 포함하는 전기화학 전지는 양극 및 음극 각각을 적어도 하나씩 전해질 내에 배치함으로써 제조될 수 있다. 전형적으로, 미세다공성 세퍼레이터가 음극이 양극과 직접 접촉하는 것을 방지하기 위해 사용될 수 있다. 일단 전극들이 외부적으로 연결되면, 리튬화 및 탈리튬화가 전극에서 일어나서 전류를 발생시킬 수 있다. 다양한 전해질이 리튬-이온 전지에 사용될 수 있다. 대표적인 전해질은 하나 이상의 리튬 염과, 고체, 액체 또는 겔 형태의 전하-운반 매체를 함유한다. 리튬 염의 예에는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, 및 이들의 조합이 포함된다. 고체 전하 운반 매체의 예에는 중합체성 매체, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 불소-함유 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 이들의 조합, 및 당업자에게 친숙한 다른 고체 매체가 포함된다. 액체 전하 운반 매체의 예에는 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 플루오로프로필렌 카르보네이트, 감마-부티로락톤, 메틸 다이플루오로아세테이트, 에틸 다이플루오로아세테이트, 다이메톡시에탄, 다이글라임 (비스(2-메톡시에틸) 에테르), 테트라하이드로푸란, 다이옥솔란, 이들의 조합, 및 당업자에게 친숙한 다른 매체가 포함된다. 전하 운반 매체 겔의 예에는 미국 특허 제6,387,570호(나카무라(Nakamura) 등) 및 미국 특허 제6,780,544호(노(Noh))에 기재된 것들이 포함된다. 전해질은 다른 첨가제(예를 들어, 공용매 또는 산화환원 화학 셔틀)를 포함할 수 있다.

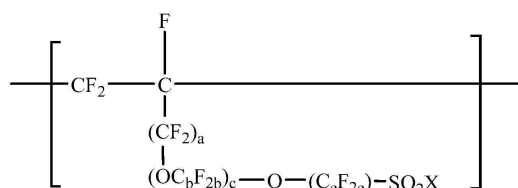
[0144] 전기화학 전지는 재충전가능 배터리로서 유용할 수 있으며, 휴대용 컴퓨터, 태블릿 디스플레이, 개인용 정보 단말기, 휴대폰, 전동 장치(motorized device)(예를 들어, 개인용 또는 가정용 전기 기구 및 차량), 기기, 조명 장치(예를 들어, 회중 전등), 및 가열 장치를 비롯한 다양한 장치에 사용될 수 있다. 하나 이상의 전기화학 전지가 조합되어 배터리 팩(battery pack)을 제공할 수 있다.

[0145] 본 발명의 일부 실시 형태

[0146] 제1 실시 형태에서, 본 발명은,

[0147] 화학식 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 로 나타낸 2가 단위;

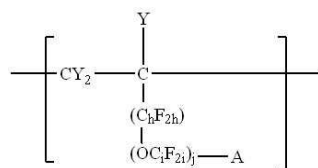
[0148] 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위:



[0149] (상기 식에서, a는 0 또는 1이고, 각각의 b는 독립적으로 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, 각각의 X는 독립적으로 $-\text{F}$, $-\text{NZH}$, $-\text{NZSO}_2(\text{CF}_2)_{1-6}\text{SO}_2\text{X}'$, $-\text{NZ}[\text{SO}_2(\text{CF}_2)_d\text{SO}_2\text{NZ}]_{1-10}\text{SO}_2(\text{CF}_2)_d\text{SO}_2\text{X}'$, 또는 $-\text{OZ}$ 이고, 여

기서, Z는 독립적으로 수소, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리-금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, X'는 독립적으로 -NZH 또는 -OZ이고, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6임); 및

[0151] 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 적어도 하나의 2가 단위:



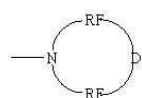
[0152]

[0153] (상기 식에서, A는 -N(RF^a)₂, 또는 고리 내에 1 또는 2개의 질소 원자를 포함하고 선택적으로 고리 내에 적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 비-방향족, 5원 내지 8원, 퍼플루오르화 고리이고, 각각의 RF^a는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 적어도 하나의 카테나형(catenated) O 또는 N 원자가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고, 각각의 Y는 독립적으로 -H 또는 -F이되, 단, 하나의 Y는 -CF₃일 수 있고, h는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 i는 독립적으로 2 내지 8이고, j는 0, 1, 또는 2임)를 포함하는, 공중합체를 제공한다.

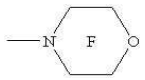
[0154] 제2 실시 형태에서, 본 발명은, b가 2 또는 3이고, c가 0 또는 1이고, e가 4인, 제1 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0155] 제3 실시 형태에서, 본 발명은, b가 2 또는 3이고, c가 1이고, e가 2 또는 4인, 제1 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0156] 제4 실시 형태에서, 본 발명은, A가



[0157] 이고, 여기서, 각각의 RF는 독립적으로 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 알킬렌이고, D는 결합, -CF₂-, -O-, 또는 -N-퍼플루오로알킬인, 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0158] 제5 실시 형태에서, 본 발명은, j가 1 또는 2이고, A가  인, 제1 실시 형태 내지 제4 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0159] 제6 실시 형태에서, 본 발명은, A가 N(RF^a)₂이고, 각각의 Rfa가 독립적으로 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬인, 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0160] 제7 실시 형태에서, 본 발명은, h가 0인, 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0161] 제8 실시 형태에서, 본 발명은, c 중 적어도 하나가 1 또는 2 이거나 e가 3 내지 8인, 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

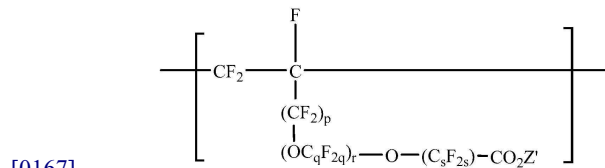
[0162] 제9 실시 형태에서, 본 발명은, a가 1인, 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0163] 제10 실시 형태에서, 본 발명은, a가 0인, 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0164] 제11 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 클로로트라이플루오로에틸렌으로부터 유도된 2가 단위 또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 2가 단위 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제10 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0165] 제12 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 T(α)가 최대 105℃인, 제1 실시 형태 내지 제11 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0166] 제13 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제12 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.



[0168] (상기 식에서, p는 0 또는 1이고, q는 2 내지 8이고, r은 0 내지 2이고, s는 1 내지 8이고, Z'은 수소, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 알칼리 금속 양이온 또는 4차 암모늄 양이온임).

[0169] 제14 실시 형태에서, 본 발명은, 2가 단위들이 공중합체 내의 2가 단위들의 총량을 기준으로 적어도 60 몰%의 $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2]-$ 를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0170] 제15 실시 형태에서, 본 발명은, X 기의 적어도 일부분이 $-\text{OZ}$ 인, 제14 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0171] 제16 실시 형태에서, 본 발명은, Z가 수소인, 제15 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0172] 제17 실시 형태에서, 본 발명은, Z가 나트륨인, 제15 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0173] 제18 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 $-\text{SO}_2\text{X}$ 당량이 300 내지 1200의 범위인, 제1 실시 형태 내지 제17 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0174] 제19 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 에틸렌, 프로필렌, 아이소부틸렌, 에틸 비닐 에테르, 비닐 벤조에이트, 에틸 알릴 에테르, 사이클로헥실 알릴 에테르, 노르보르나디엔, 크로톤산, 알킬 크로토네이트, 아크릴산, 알킬 아크릴레이트, 메타크릴산, 알킬 메타크릴레이트, 또는 하이드록시부틸 비닐 에테르 중 적어도 하나로부터 유도된 2가 단위들을 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

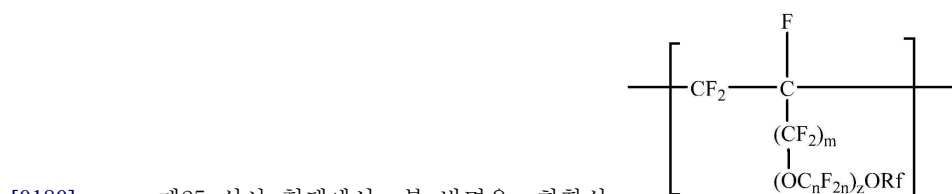
[0175] 제20 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 10^6 개의 탄소 원자당 최대 100개의 $-\text{COOM}$ 및 $-\text{COF}$ 말단 기를 가질 수 있으며, 여기서 M은 독립적으로 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온인, 제1 실시 형태 내지 제19 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0176] 제21 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 25 ppm 미만의 금속 이온을 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제20 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0177] 제22 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 $-\text{SO}_2\text{X}$ 말단 기를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0178] 제23 실시 형태에서, 본 발명은, 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 공중합체의 용융 유동 지수가 최대 40 그램/10분인, 제1 실시 형태 내지 제22 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0179] 제24 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 유리 전이 온도가 최대 20℃인, 제1 실시 형태 내지 제23 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.



제25 실시 형태에서, 본 발명은, 화학식 (여기서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 $-\text{O}-$ 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 2, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1임)로 나타낸 2가 단위를 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제24 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

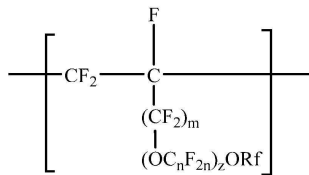
[0181] 제26 실시 형태에서, 본 발명은, a가 0인 경우, n이 3이 아닌, 제25 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0182] 제27 실시 형태에서, 본 발명은, z가 1 또는 2이고, n이 1, 2, 또는 3인, 제25 실시 형태 또는 제26 실시 형태

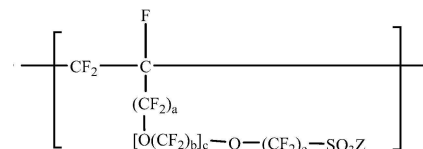
의 공중합체를 제공한다.

[0183] 제28 실시 형태에서, 본 발명은, 적어도 하나의 n 이 1인, 제25 실시 형태 내지 제27 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0184] 제29 실시 형태에서, 본 발명은, 화학식



[0185] 로 나타낸 2가 단위가 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 최대 20 또는 최대 15 몰%, 또는 3 내지 20 몰% 또는 4 내지 15 몰%의 범위로 존재하는, 제25 실시 형태 내지 제28 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.



[0186] 제30 실시 형태에서, 본 발명은, 화학식 로 나타낸 2가 단위가 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 최대 30 또는 최대 25 몰%, 또는 10 내지 30 몰% 또는 15 내지 25 몰%의 범위로 존재하는, 제1 실시 형태 내지 제29 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0187] 제31 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제30 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 포함하는 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0188] 제32 실시 형태에서, 본 발명은, 중합체 전해질 막이 세륨 양이온, 망간 양이온, 루테튬 양이온, 또는 산화세륨 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 제31 실시 형태의 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0189] 제33 실시 형태에서, 본 발명은, 세륨 양이온, 망간 양이온, 또는 루테튬 양이온 중 적어도 하나가 공중합체 내의 설포네이트 기의 양에 대해 0.2 내지 20%의 범위로 존재하는, 제32 실시 형태의 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0190] 제34 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제30 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 포함하는 촉매 잉크를 제공한다.

[0191] 제35 실시 형태에서, 본 발명은 제31 실시 형태 내지 제33 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 중합체 전해질 막 또는 제34 실시 형태의 촉매 잉크 중 적어도 하나를 포함하는 막 전극 조립체를 제공한다.

[0192] 제36 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제30 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 포함하는 전극용 결합제를 제공한다.

[0193] 제37 실시 형태에서, 본 발명은, 제36 실시 형태의 결합제를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.

[0194] 본 발명을 더욱 완전히 이해할 수 있도록 하기 위해, 하기 실시예를 기재한다. 이들 실시예는 단지 예시적 목적을 위한 것이며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다는 것을 이해하여야 한다.

[0195] 실시예

[0196] 모든 재료는, 예를 들어 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 구매가능하거나, 달리 언급되거나 명백하지 않는 한, 당업자에게 공지되어 있다.

[0197] 이 섹션에서는 하기 약어가 사용된다: g=그램, L=리터, cm=센티미터, mm=밀리미터, min=분, h=시간, NMR=핵 자기 공명, °C=섭씨 온도, K=켈빈, rpm= 분당 회전수, MPa=메가파스칼. 이 섹션에 사용되는 재료에 대한 약어뿐만 아니라 재료의 설명이 표 1에 제공되어 있다.

[0198] 하기 실시예에서, 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-[1,1,2,2,3,3,3-헥사플루오로-3-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)프로필]모르폴린(MV3c4NO)은 일반적으로 미국 특허 출원 공개 제2014/0130713호(코스텔로 등)의 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하였다. $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (MV4S)는 미국 특허 제6,624,328호(게라)에 기재된

방법에 따라 제조하였다. APS는 시그마 알드리치로부터 입수한 암모늄 퍼설페이트이다. FE1은 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CHFCF}_2\text{-COONH}_4$ 의 중량을 기준으로 1.5 중량% FC-70이 첨가된 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CHFCF}_2\text{-COONH}_4$ 의 30% 수용액이다.

[0199] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CHFCF}_2\text{-COONH}_4$ 는 미국 특허 제7,671,112호(힌트저 등)에 기재된 바와 같이 제조하였다. FC-70은 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "FLUORINERT FC-70"으로 구매 가능한 유체이다.

[0200] 실시예 1

[0201] 파트 A

[0202] 1 L 플라스크에 355 g의 증류수, 19 g의 FE1, 143 g의 MV4S 및 84 g의 MV3c4N0를 첨가하였다. 프로펠러 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기를 사용하여 실온에서 대략 15분 동안 대략 200 rpm으로 액체를 혼합하였다. 생성된 에멀전을 제조된 대로 사용하였다.

[0203] 파트 B

[0204] 4 L 반응기에 2000 g의 증류수를 충전하였다. 액체를 65℃의 온도로 만든 후에, FE1(48 g), APS(5.2 g), 파트 A(75 g), 수산화암모늄(4.26 g의 28% w/w 수용액), 및 추가 증류수(400 g)의 충전물들을 교반하면서(450 rpm) 첨가하였다. 이러한 첨가 직후, 질소로 0 psig(0 MPa)까지 진공을 파괴하였다. 후속하여, 반응기가 145 psig(1.10 MPa)의 압력에 도달할 때까지 반응기를 TFE로 가압하였다. 일단 압력 하에서, 파트 A(500 g) 및 TFE를 4.76(파트 A:TFE)의 중량비로 첨가하였다. 반응을 11.4% 고형물이 될 때까지 진행하고, 중단시켰고, 라텍스를 반응기에서 배출시켰다. 생성된 분산액의 일부를 냉동 및 후속 해동에 의해 응고시키고, 단리된 고체 중합체를 130℃에서 16시간 동안 건조시켰다. 당량은 하기 식으로부터 계산된 바와 같이 983이었다.

[0205] 실시예 2

[0206] 파트 A

[0207] 1 L 플라스크에 355 g의 증류수, 19 g의 FE1, 220 g의 MV4S 및 32 g의 MV3c4N0를 첨가하였다. 프로펠러 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기를 사용하여 실온에서 대략 15분 동안 대략 200 rpm으로 액체를 혼합하였다. 생성된 에멀전을 제조된 대로 사용하였다.

[0208] 파트 B

[0209] 4 L 반응기에 2000 g의 증류수를 충전하였다. 액체를 65℃의 온도로 만든 후에, FE1(48 g), APS(5.2 g), 파트 A(75 g), 수산화암모늄(4.26 g의 28% w/w 수용액), 및 추가 증류수(400 g)의 충전물들을 교반하면서(450 rpm) 첨가하였다. 이러한 첨가 직후, 질소로 0 psig(0 MPa)까지 진공을 파괴하였다. 후속하여, 반응기가 145 psig(1.10 MPa)의 압력에 도달할 때까지 반응기를 TFE로 가압하였다. 일단 압력 하에서, 파트 A(500 g) 및 TFE를 3.12(파트 A:TFE)의 중량비로 첨가하였다. 반응을 14.7% 고형물이 될 때까지 진행하고, 중단시켰고, 라텍스를 반응기에서 배출시켰다. 생성된 분산액의 일부를 냉동 및 후속 해동에 의해 응고시키고, 단리된 고체 중합체를 130℃에서 16시간 동안 건조시켰다. 당량은 하기 식으로부터 계산된 바와 같이 822였다.

[0210] 삼원공중합체 조성

[0211] ^{19}F -NMR 스펙트럼을 사용하여 정제된 실시예 1 및 실시예 2의 조성을 결정하였다. 180℃에서 17 kHz MAS로 3.2 mm 배리언(Varian) MAS 프로브가 장착된 배리언 400 MHz NMRS 고체-상태 NMR 분광계(미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재의 배리언 메디칼 시스템즈(Varian Medical Systems))에서 스펙트럼을 수집하였다. 조성이 표 1에 제시되어 있다.

[0212] [표 1]

실시예 1 및 2 조성

	몰	몰%	MW	질량 %
실시예 1				
MV4S	3.58	17	380.11	39
TFE	16.83	79	100.02	48
MV3c4NO	1	4.7	477.08	14
실시예 2				
MV4S	10.3	20	380.11	46
TFE	40.8	78	100.02	48
MV3c4NO	1	1.9	477.08	5.6

[0213]

[0214] 당량(EW)

[0215] TFE, 설폰 플루오라이드 단량체(M2), 및 질소-함유 단량체(M3)의 공중합체의 EW를 하기 식에 의해 계산한다:

$$EW = \left(\frac{\left(\frac{\text{몰 \% TFE} + (\text{몰질량 M3})/(\text{몰질량 TFE}) \times \text{몰 \% M3}}{\text{몰 \% M2}} \right)}{\text{몰질량 M2}} \right) \times 100$$

[0216]

[0217] 유리 전이 온도

[0218] 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) Q2000 DSC를 사용하여 중합체 샘플의 유리 전이 온도(Tg)를 측정할 수 있다. 샘플을 분당 10℃로 -50℃로부터 약 200℃까지의 온도 램프(ramp)로 가열할 수 있다. 제2 가열 시에 전이 온도를 분석한다.

[0219] 산소 투과율(OTR) 분석

[0220] AccuCut 다이 및 AccuCut MARK IV 기계 프레스(미국 네브래스카주 오마하 소재)로 4 인치(10.2 cm) 직경의 원형 샘플을 절단한 후에, 접착제-배킹된 알루미늄 마스크(미국 매사추세츠주 다벤스 소재의 티엠 일렉트로닉스, 인크.(TM Electronics, Inc.), PML-800815)로, 코팅된 필름을 5 cm² 영역에 마스크하였다(양면에 마스크하였다). 필름의 하나의 면을 필름이 코팅된 이형 라이너 기재에 대해 유지한 채로, 마스크를 필름의 공기 개방 면에 먼저 적용하였다. 가중 롤러를 사용하여 마스크에 힘을 가하여 샘플의 활성 영역의 주변부 주위의 양호한 밀봉을 보장하였다. 이어서, 이형 라이너를 제거하고 제1 마스크에 정렬되도록 제2 마스크를 적용하고, 마스크와 샘플 사이의 양호한 밀봉을 보장하기 위해 가중 롤러를 다시 사용하였다. 산소 투과 분석기(8001L 산소 투과 분석기, 미국 일리노이주 존스버그 소재의 시스테크 일리노이 인스트루먼트 컴퍼니(Systech Illinois Instruments Company))를 N₂ 보정 가스(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 옥시젠 서비스 컴퍼니(Oxygen Services Company), SG3 00LG025(인증됨)) 중 88.6 ppm O₂로 보정하거나, 인증된 산소 투과율(OTR) 값을 갖는 필름에 대해 보정하였다. 마스크된 샘플을 셀에 장착하고, 각 셀의 주변부에 진공 그리스(영국 맨체스터 소재의 아피존(Apiezon))을 도포하여 샘플과 기기의 질소 면 사이에 양호한 밀봉을 보장한 후에 시험당 2개의 샘플을 실행하였다. 초고순도 산소(99.996%, 옥시젠 서비스 컴퍼니, SG3 00MG003) 시험 가스 및 초고순도 질소(99.999%, 옥시젠 서비스 컴퍼니, NIT 304UHP) 캐리어 가스는 옥시젠 서비스 컴퍼니로부터 입수하였다. 셀이 적절하게 밀봉되도록 보장하기 위해 배관 퍼지 및 누출 확인 후에 측정을 시작하였다. 투과율을 20분 간격으로 샘플링하였고, 기기에 의해 샘플링 간격 사이에 1% 이하의 OTR 변화가 결정되었을 때 시험을 중단하였다.

샘플 두께 및 시험 가스 측에서 캐리어 가스 측으로의 산소 분압의 1 atm 차이를 이용하여 OTR 값을 $\frac{cc}{m^2 \text{ 일}}$ 에서 $\frac{mol \text{ cm}}{cm^2 \text{ s kPa}}$ 로 변환하였다. 샘플별로 시험 온도를 지정하였다.

[0221] 필름 코팅 방법

[0222] 전장 코팅 거리에 대해 50 mm/sec 속도로 설정된 오토매틱 필름 어플리케이터(Automatic Film Applicator, AFA) 1132N 드로우다운 기계(TCQ Sheen, 미국 미시간주 메타모라(Metamora))를 사용하여 재료의 필름을 코팅하였다. 드로우다운 기계 코팅 표면 상에 유리 플레이트(12"x17"x1/8", 30.5 cm x 43.2 cm x 0.32 cm) 및 2 밀(51 마이크로미터) 실리콘-코팅된 PET 이형 라이너(7100, 미국 노스캐롤라이나주 캐리 소재의 로파렉스

(Loparex)) 또는 2 밀 폴리테트라플루오로에틸렌 시트(TVF 002-R-24, 미국 미네소타주 에텐 프레리 소재의 플라스틱 인터내셔널(Plastics International))를 배치하였다. 아이소프로필 알코올(IPA)로 유리 및 라이너에서 임의의 부스러기를 세정하였다. 내장 클립으로 이형 라이너 및 플레이트를 둘 모두 드로우다운 메커니즘 아래에 고정하였다. 4 인치(10.2 cm)의 밀링된 코팅 노치 바 스캐어(가드코(Gardco), 미국 플로리다주 폼파노 비치 소재의 폴 앤. 가드너 컴퍼니(Paul N. Gardner Co.))를 실리콘-코팅된 PET 이형 라이너 상에 놓고, 이오노머 분산액을 노치 바의 전방에 붓고, 이오노머 분산액을 설정 속도 및 거리로 코팅하였다. 강제 공기 오븐에서 들리지 않도록 이형 라이너를 4개의 코너에서 데이핑하였다. 이형 라이너 및 코팅을 갖는 유리 플레이트를 드로우다운 기계에서 빼내고, 부스러기가 코팅으로 떨어지는 것을 방지하기 위해 알루미늄 팬으로 덮고, 30분 동안 120℃로 설정된 데스패치(Despatch) 강제 공기 오븐(데스패치, 미국 미네소타주 미니애폴리스 소재)에서 세라믹 지지체 상에 두었다. 이형 라이너 및 그 위의 코팅을 유리에서 제거하고, 알루미늄 팬에 넣고, 다른 알루미늄 팬으로 덮고, 140℃의 설정에서 15분 동안 오븐에 다시 넣었다. 10분 유지 동안 온도를 160℃까지 램핑하였다. 필름을 냉각시키고 마이크로미터 측정에 의해 특성화하였다.

[0223] T알과 결정을 위한 동적 기계적 분석(DMA)

[0224] 인장 모드에서 필름 샘플의 탄성 모듈러스를 1 Hz (6.28 rad/sec)에서 티에이 인스트루먼트 DMA Q800을 사용하여 측정하였다. 시험할 막 샘플을 50 내지 60℃에서 하룻밤 진공 건조시키고, 시험할 때까지 밀폐 용기 또는 데시케이터 내에 분자체 위에 보관하였다. 데시케이터에서 필름을 꺼내고 원하는 기하학적 형상으로 신속하게 절단하였다. 대략 6.7 mm 폭 및 30 내지 60 um 두께의 샘플의 전형적인 얇은 직사각형 스트립을 클램프에 장착하고 대략 6 내지 10 mm의 길이로 조였다. 기기에서의 샘플의 사전 컨디셔닝은 5℃/분으로 실온에서 70℃까지의 온도 램프, 5분 등온 유지, 및 평형에 도달할 때까지 유지하면서 20℃와 -50℃ 사이의 신속한 램프를 포함하였다. 1 Hz에서 15 um 진폭 변형률 및 20℃와 -50℃ 사이의 평형 온도로부터 샘플이 항복되는 온도(전형적으로 200℃ 미만)까지의 0.01 N 사전 응력으로 분석을 수행하였다. 탄성 모듈러스, E', 및 손실 모듈러스, E''를 측정하였다. 항복 전 tan-델타, 즉 E''/E'의 비의 최대값에서 T알파를 결정하였다.

[0225] 시약:

[0226] LiOH.H₂O(s) 및 Li₂CO₃(s)을 포함하는 시약은 시그마-알드리치를 통해 입수가 가능하다.

nPA	1-프로판올 - A19902, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)
DI H ₂ O	탈이온수 - 서모사이언티픽 바른스테드 켄퓨어 시스템(Thermoscientific Barnstead GenPure system), 18.2 MOhm - 미국 노스캐롤라이나주 애쉬빌 소재의 서모 사이언티픽(Thermo Scientific)
EtOH	에탄올 - V1001, 콤포텍(Koptec) 200 프루프, 미국 펜실베이니아주 킹 오브 프리시아 소재의 데콘 랩스 인크.(Decon Labs Inc.)
앰벌라이트(Amberlite)	앰벌라이트 IR120 H+ 이온 교환 수지 비드 - 미국 플로리다주 마이애미 비치 소재의 롬 앤드 하스, 렌테크(Rohm and Haas, Lenntech)

[0227]

[0228] 실시예 1의 가수분해 및 분산:

[0229] 175 g의 실시예 1을 (30.8 g) LiOH.H₂O(s), (30.8 g) Li₂CO₃ (s), 및 1500 g 탈이온수가 담긴 2 갤런 교반 압력 반응기(미국 일리노이주 몰린 소재의 파르 인스트루먼트 컴퍼니(Parr Instrument Company))에 첨가하였다. 용기를 교반하고 1시간 유지하면서 255℃가 되게 하고 교반하면서 실온으로 냉각되게 두었다. 얻어진 분산액을 1 um 유리 섬유 주사기 필터(4524T, 미국 뉴욕주 포트 워싱턴 소재의 팔 코포레이션(Pall Corporation))를 통해 여과하고, 앰벌라이트 수지로 대략(2.4 mol 산 부위) 채워진 폴리카르보네이트 컬럼(2.55 cm (r) x 65 cm (h))에 통과시켰다. 이 수지를 20 L DI H₂O로 세척한 후에, 중합체 분산액을 이온 교환하였다. 이오노머 분산액 및 시스템 세척액을 단일 통과로 수지 위에 통과시키고, pH 0 내지 1 (비색 pH 지시약 스트립, 8880-1, 미국 텍사스주 알링턴 소재의 리카 케미칼 컴퍼니) 분산액을 수집하였다. 산성 중합체를 수집하고 강제 공기 오븐에서 건조시켜 대략 70℃에서 물을 제거하여 112.3 g의 투명한 고체를 얻었다.

[0230] 실시예 1의 코팅 분산액:

[0231] 증가된 교반을 위해 교반 막대를 갖는 125 mL 플라스틱 병 안에서 분산될 때까지 롤링함으로써 13 g의 60/40 nPA/H₂O (w/w) 용매 중에 대략 9.4 g의 실시예 1을 분산시켜 코팅 분산액을 제조하였다. 알루미늄 팬에서 150℃에서 10분 동안 작은 샘플을 가열한 후에 중량 분석에 의해 분산액 고형물이 39.16 중량%인 것으로 결정되었다.

- [0232] 실시예 1의 필름
- [0233] 전체 코팅에 걸쳐 34 내지 39 μm 두께의 필름을 얻도록 상기 필름 코팅 방법에 따라 실시예 1의 코팅 분산액으로부터 필름을 제조하였다. 이 필름을 T알파에 대한 DMA 방법에 의해 분석하여 101.6°C의 T알파를 결정하였다. 35 내지 36 μm 두께의 다른 필름을 제조하고, 상기에 기재된 OTR 분석 방법에 의해 산소 투과율을 결정하였고, 산소 투과율이 $4.5181 \times 10^{-15} \text{ mol cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ 인 것으로 결정되었다.
- [0234] 실시예 2의 가수분해 및 분산:
- [0235] 250 g의 실시예 2를 (44.3 g) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, (45.2 g) $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$, 및 1500 g 탈이온수가 담긴 4L 파르 교반 반응기에 첨가하였다. 용기를 교반하고 1시간 유지하면서 255°C가 되게 하고 교반하면서 실온으로 냉각되게 두었다. 얻어진 분산액을 1 μm 유리 섬유 주사기 필터(4524T, 미국 뉴욕주 포트 워싱턴 소재의 팔 코포레이션)를 통해 여과하고, 앰벌라이트 수지로 대략(2.4 mol 산 부위) 채워진 폴리카르보네이트 컬럼(2.55 cm (r) x 65 cm (h))에 통과시켰다. 이 수지를 20 L DI H_2O 로 세척한 후에, 중합체 분산액을 이온 교환하였다. 이오노머 분산액 및 시스템 세척액을 단일 통과로 수지 위에 통과시키고, pH 0 내지 1 (비색 pH 지시약 스트립, 8880-1, 미국 텍사스주 알링턴 소재의 리카 케미칼 컴퍼니) 분산액을 수집하였다. 산성 수성 중합체 분산액을 수집하고, 강제 공기 오븐에서 PTFE 시트-라이닝된 유리 접시 위에서 건조시켜 대략 70°C에서 물을 제거하여 168.74 g의 투명한 고체를 얻었다.
- [0236] 실시예 2의 코팅 분산액:
- [0237] 증가된 교반을 위해 교반 막대를 갖는 125 mL 플라스틱 병 안에서 분산될 때까지 롤링함으로써 13 g의 60/40 nPA/ H_2O (w/w) 용매 중에 대략 9 g의 실시예 1을 분산시켜 분산액을 제조하였다. 알루미늄 팬에서 150°C에서 10분 동안 작은 샘플을 가열한 후에 중량 분석에 의해 분산액 고형물이 39.48 중량%인 것으로 결정되었다.
- [0238] 실시예 2의 필름
- [0239] 대략 57 μm 두께의 필름을 얻도록 상기 필름 코팅 방법에 따라 실시예 2의 코팅 분산액으로부터 필름을 제조하였다. 이 필름을 T알파에 대한 DMA 방법에 의해 분석하여 99.5°C의 T알파를 결정하였다. 36 μm 두께의 다른 필름을 제조하고, 상기에 기재된 OTR 분석 방법에 의해 산소 투과율을 결정하였고, 산소 투과율이 $4.53256 \times 10^{-15} \text{ mol cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ 인 것으로 결정되었다.
- [0240] 본 발명의 다양한 수정 및 변경이 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 본 발명은 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되지 않아야 함을 이해하여야 한다.