



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월14일
(11) 등록번호 10-2601806
(24) 등록일자 2023년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/26 (2006.01) C08F 8/12 (2006.01)
C08F 8/36 (2006.01) C08F 8/44 (2006.01)
C08J 3/05 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01) C09D 127/18 (2006.01)
H01M 8/1023 (2016.01) H01M 8/1039 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/262 (2013.01)
C08F 8/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7008644
(22) 출원일자(국제) 2018년09월14일
심사청구일자 2021년09월01일
(85) 번역문제출일자 2020년03월25일
(65) 공개번호 10-2020-0052897
(43) 공개일자 2020년05월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/051094
(87) 국제공개번호 WO 2019/055791
국제공개일자 2019년03월21일
(30) 우선권주장
62/558,655 2017년09월14일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160145061 A*
JP2014529636 A
WO1998043952 A1
WO2017053563 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
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
제일특허법인(유)

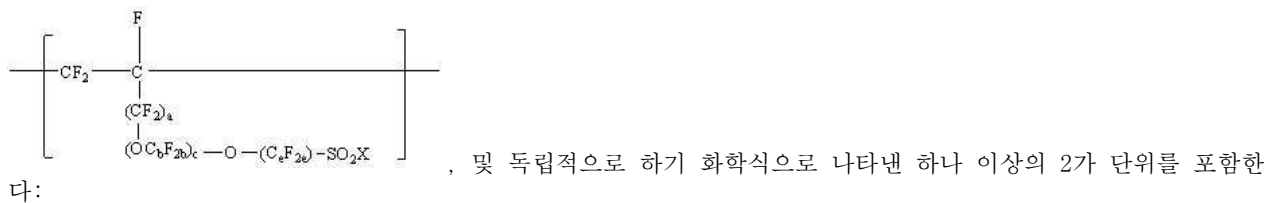
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박인섭

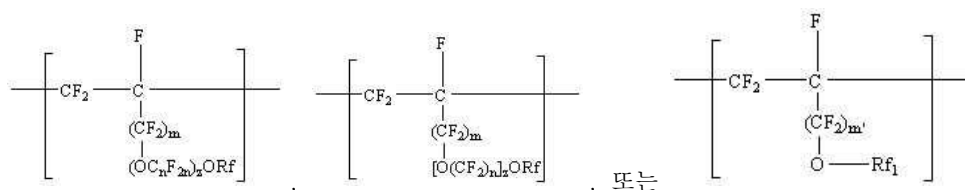
(54) 발명의 명칭 **설폰닐 페넨트 기를 갖는 플루오르화 공중합체 및 이를 포함하는 조성물 및 물품**

(57) 요약

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



다:



본 공중합체는 $-SO_2X$ 당량이 300 내지 2000의 범위이다. 본 공중합체를 포함하는 중합체 전해질 막, 및 그러한 중합체 전해질 막을 포함하는 막 전극 조립체가 또한 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08F 8/36 (2013.01)
C08F 8/44 (2013.01)
C08J 3/05 (2013.01)
C08J 5/225 (2013.01)
C09D 11/52 (2013.01)
C09D 127/18 (2013.01)
H01M 8/1023 (2013.01)
H01M 8/1039 (2013.01)

(72) 발명자

뒤센 데니스

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

햄락 스티븐 제이

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

힌처 클라우스

독일 데-41453 노이쾰른 카를-슈르츠-슈트라쎈 1

히르슈베르크 마르쿠스 예

독일 데-41453 노이쾰른 카를-슈르츠-슈트라쎈 1

탈러 아르

독일 데-41453 노이쾰른 카를-슈르츠-슈트라쎈 1

치플리스 티만 체

독일 데-41453 노이쾰른 카를-슈르츠-슈트라쎈 1

(30) 우선권주장

62/558,671 2017년09월14일 미국(US)

62/730,648 2018년09월13일 미국(US)

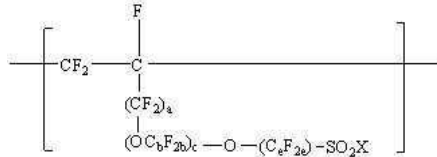
명세서

청구범위

청구항 1

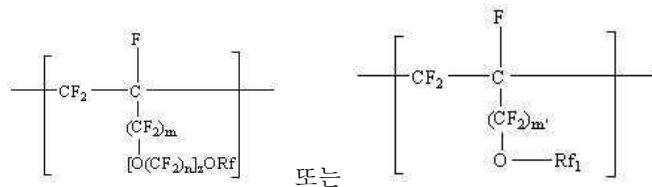
화학식 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}-$ 로 나타낸 2가 단위;

독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위:



(상기 식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, 각각의 X는 독립적으로 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 $-\text{OZ}$ 이며, 여기서 Z는 독립적으로 수소, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, X'은 독립적으로 $-\text{NZH}$ 또는 $-\text{OZ}$ 이고, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6임); 및

독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 하나 이상의 2가 단위를 포함하며:



(상기 식에서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 $-\text{O}-$ 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 1 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1이고, m'은 0 또는 1이고, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이되, 단, z가 2인 경우, 하나의 n은 또한 2일 수 있고; 단, a가 1인 경우, n은 또한 2일 수 있고; 추가로 단, m'이 1인 경우, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기임),

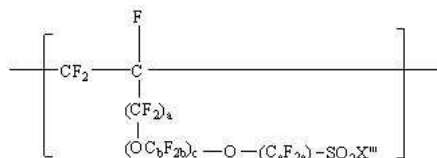
$-\text{SO}_2\text{X}$ 당량이 300 내지 2000 범위이고,

유리 전이 온도가 최대 20℃인, 공중합체.

청구항 2

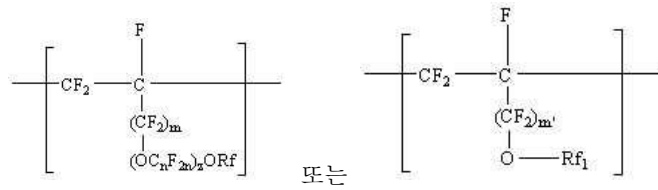
화학식 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}-$ 로 나타낸 2가 단위;

독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위:



(상기 식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, 각각의 X''은 독립적으로 $-\text{NZH}$, $-\text{NZSO}_2(\text{CF}_2)_{1-6}\text{SO}_2\text{X}'$, 또는 $-\text{NZ}[\text{SO}_2(\text{CF}_2)_d\text{SO}_2\text{NZ}]_{1-10}\text{SO}_2(\text{CF}_2)_d\text{SO}_2\text{X}'$ 이며, 여기서 Z는 수소, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, X'은 독립적으로 $-\text{NZH}$ 또는 $-\text{OZ}$ 이고, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6임); 및

독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 하나 이상의 다른 플루오르화 2가 단위를 포함하며:



(상기 식에서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 1 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1 내지 4이고, m은 0 또는 1이고, m'은 0 또는 1이고, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이되, 단, m'이 1인 경우, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기임),

-SO₂X 당량이 300 내지 2000 범위인, 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, b는 2 또는 3이고, c는 0 또는 1이고, e는 2 또는 4인, 공중합체.

청구항 4

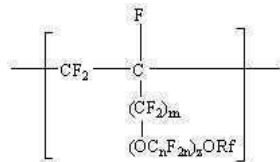
제1항 또는 제2항에 있어서, 추가로, 하기 중 적어도 하나의 조건을 갖는, 공중합체:

a가 0인 경우, n은 3이 아님, 또는

a 및 c가 0인 경우, e는 2가 아님.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 포함하고, 적어도 하나의 a는 1이거나 m은 1인, 공중합체:



청구항 6

제1항 또는 제2항의 공중합체를 포함하는, 촉매 잉크.

청구항 7

제1항 또는 제2항의 공중합체를 포함하는, 중합체 전해질 막.

청구항 8

제7항에 있어서, 세륨 양이온, 망간 양이온, 루테튬 양이온, 또는 산화세륨 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 중합체 전해질 막.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 9월 14일자로 출원된 미국 가출원 제62/558,655호 및 제62/558,671호, 및 2018년 9월 13일자로 출원된 미국 가출원 제62/730,648호에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원의 개시내용은 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(Connolly)), 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] 테트라플루오로에틸렌 단량체와 폴리플루오로비닐옥시 또는 폴리플루오로알릴옥시 설폰일 플루오라이드 단량체로부터 제조되는 이오노머가 알려져 있지만, 소정의 이들 재료는 고도로 결정질이고 높은 고형물 백분율(예를 들어, 적어도 20% 고형물)로 공통 용매(예를 들어, 물 및 알코올 혼합물) 중에 분산되기가 어렵다. 높은 % 고형물의 달성은 높은 당량의 이오노머가 요구될 때 특히 어려울 수 있다. 높은 고형물 백분율은 막 전극 조립체를 위한 더 두꺼운 막을 제조하는 데 유용하다. 일부 응용의 경우, 얇은 막이 바람직하지만(예를 들어, 자동차 막은 약 12 마이크로미터 두께일 수 있음), 다른 응용은 더 두꺼운 막(예를 들어, 30 마이크로미터 초과 또는 50 마이크로미터 초과)을 필요로 한다. 더 높은 % 고형물을 사용함으로써 두께를 증가시키는 것은 두께를 구축하기 위한 다회-통과 공정에 비해 유리하다. 더욱이, 공통 용매 중의 용해도의 증가는 고비점 용매, 예컨대 DMF 또는 DMSO의 사용에 대한 필요성을 없애주고 이오노머 막의 제조 공정 동안 더 낮은 제조 온도의 사용을 가능하게 할 수 있다. 막 또는 전극 촉매 입자에 대해 더 낮은 코팅 온도에서의 작업은 전체 제조 물품을 보호하는 것을 돕는다.

[0006] 연료 전지에서의 막 응용을 위한 낮은 수소 투과를 갖는 가공 용이성 이오노머 또는 전극 응용을 위한 높은 산

소 투과 이오노머가 또한 달성하기가 어렵다. 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.

[0007] 본 발명의 공중합체는 테트라플루오로에틸렌 단량체 단위 및 설폰닐 기-함유 단량체 단위에 더하여, 장쇄 또는 분지형 비닐 에테르 또는 알릴 에테르 단량체 단위를 포함한다. 그러한 비닐 및 알릴 에테르의 포함은 용해도를 개선함으로써 공통 용매 중에서의 개선된 가공성 프로파일로 이어질 수 있다. 그러한 단량체 단위의 포함은 또한 전형적으로 연료 전지에서의 막 응용을 위한 낮은 수소 투과 또는 전극 응용을 위한 높은 산소 투과를 제공한다.

[0008] 일 태양에서, 본 발명은 공중합체를 제공하며, 본 공중합체는 화학식 $-(CF_2-CF_2)-$ 로 나타낸 2가 단위, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위:

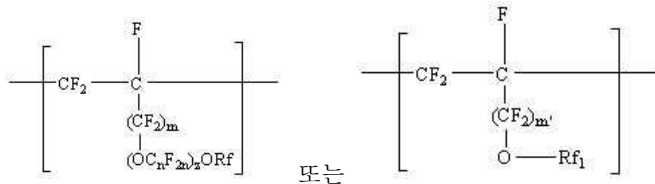
[0009]
$$\left[\begin{array}{c} F \\ | \\ -CF_2-C- \\ | \\ (CF_2)_4 \\ | \\ (OC_6F_{20})_c-O-(C_6F_{20})-SO_2X \end{array} \right]$$
, 및 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 하나 이상의 2가 단위를 포함한다:

[0010]
$$\left[\begin{array}{c} F \\ | \\ -CF_2-C- \\ | \\ (CF_2)_m \\ | \\ [O(CF_2)_nORf] \end{array} \right] \quad \text{또는} \quad \left[\begin{array}{c} F \\ | \\ -CF_2-C- \\ | \\ (CF_2)_{m'} \\ | \\ O-Rf_1 \end{array} \right]$$
.

[0011] 이들 식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8의 수이고, c는 0 내지 2의 수이고, e는 1 내지 8의 수이다. 각각의 $-SO_2X$ 에서, X는 독립적으로 F, $-NZH$, $-NZSO_2(CF_2)_{1-6}SO_2X'$, $-NZ[SO_2(CF_2)_4SO_2NZ]_{1-10}SO_2(CF_2)_4SO_2X'$, 또는 $-OZ$ 이며, 여기서 각각의 Z는 독립적으로 수소, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, X'은 독립적으로 $-NZH$ 또는 $-OZ$ 이고, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6이고, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 1 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 3, 또는 4이고, m 및 m'은 각각 독립적으로 0 또는 1이고, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이되, 단, z가 2인 경우, 하나의 n은 또한 2일 수 있고; 추가로 단, a가 1인 경우, n은 또한 2일 수 있고; 추가로 단, m'이 1인 경우, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기이다. 본 공중합체는 $-SO_2X$ 당량이 300 내지 2000의 범위이다. 일부 실시 형태에서, X는 독립적으로 F, $-NZH$, 또는 $-OZ$ 이며, 여기서 각각의 Z는 독립적으로 수소, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다.

[0012] 다른 태양에서, 본 발명은 공중합체를 제공하며, 본 공중합체는 화학식 $-(CF_2-CF_2)-$ 로 나타낸 2가 단위; 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위:

[0013]
$$\left[\begin{array}{c} F \\ | \\ -CF_2-C- \\ | \\ (CF_2)_4 \\ | \\ (OC_6F_{20})_c-O-(C_6F_{20})-SO_2X''' \end{array} \right]$$
 및 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 하나 이상의 다른 플루오르화 2가 단위를 포함한다:



[0014]

[0015]

이들 식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, 각각의 X''은 독립적으로 -NZH, -NZSO₂(CF₂)₁₋₆SO₂X', 또는 -NZ[SO₂(CF₂)₄SO₂NZ]₁₋₁₀SO₂(CF₂)₄SO₂X'이며, 여기서 Z는 수소, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, X'은 독립적으로 -NZH 또는 -OZ이고, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6이고, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 1 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1 내지 4이고, m은 0 또는 1이고, m'은 0 또는 1이고, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이되, 단, m'이 1인 경우, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기이다. 본 공중합체는 -SO₂X''' 당량이 300 내지 2000의 범위이다.

[0016]

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

[0017]

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

[0018]

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

[0019]

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

[0020]

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

[0021]

본 출원에서,

[0022]

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.

[0023]

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.

[0024]

"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.

[0025]

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, 트라이아졸릴, 피롤릴, 테트라졸릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 옥사졸릴 및 티아졸릴이 포함된다.

[0026]

"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.

[0027]

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

[0028]

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

[0029]

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, -CF₂CF₂-O-CF₂-CF₂-

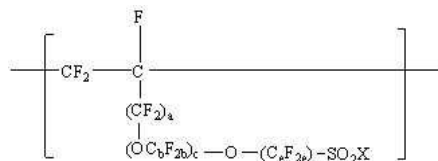
는 -O-가 개재된 퍼플루오로알킬렌 기이다.

[0030] 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

[0031] 본 발명에 따른 공중합체는 화학식 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}-$ 로 나타낸 2가 단위를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는 화학식 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}-$ 로 나타낸 2가 단위를 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 적어도 60 몰% 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 공중합체는 화학식 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}-$ 로 나타낸 2가 단위를 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 적어도 65, 70, 75, 80, 또는 90 몰% 포함한다. 화학식 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}-$ 로 나타낸 2가 단위는 테트라플루오로에틸렌(TFE)을 포함하는 성분들을 공중합함으로써 본 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.

[0032] 본 발명에 따른 공중합체는, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 포함한다:

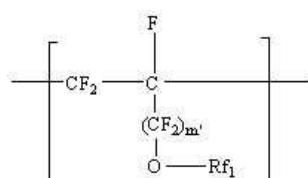


[0033]

[0034] 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 $(\text{CF}_2)_e$ 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 $-\text{SO}_2\text{X}$ 말단 기에서, X는 독립적으로 -F, -NZH, $-\text{NZSO}_2(\text{CF}_2)_{1-6}\text{SO}_2\text{X}'$, $-\text{NZ}[\text{SO}_2(\text{CF}_2)_d\text{SO}_2\text{NZ}]_{1-10}\text{SO}_2(\text{CF}_2)_d\text{SO}_2\text{X}'$ (여기서, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6, 1 내지 4, 또는 2 내지 4임), 또는 -OZ이다. 일부 실시 형태에서, X는 독립적으로 -F, -NZH, 또는 -OZ이다. 일부 실시 형태에서, X는 -NZH 또는 -OZ이다. 일부 실시 형태에서, X는 -OZ이다. 일부 실시 형태에서, X는 독립적으로 -NZH, $-\text{NZSO}_2(\text{CF}_2)_{1-6}\text{SO}_2\text{X}'$, 또는 $-\text{NZ}[\text{SO}_2(\text{CF}_2)_d\text{SO}_2\text{NZ}]_{1-10}\text{SO}_2(\text{CF}_2)_d\text{SO}_2\text{X}'$ 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 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 적어도 하나의 폴리플루오로알릴옥시 또는 폴리플루오로비닐옥시 화합물을 포함하는 성분들을 공중합함으로써 제조될 수 있으며, 여기서 a, b, c, 및 e는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같으며, 각각의 X''은 독립적으로 -F, -NZH, 또는 -OZ이다. 이 화학식의 적합한 폴리플루오로알릴옥시 및 폴리플루오로비닐옥시 화합물은

[0035] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}''$,

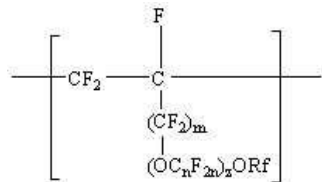
- [0036] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-O-(CF}_2)_e\text{-SO}_2\text{X}''$,
- [0037] $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$, $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$, $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$,
- [0038] $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$, 및 $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-(CF}_2)_e\text{-SO}_2\text{X}''$ 을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a\text{-(OC}_b\text{F}_{2b})_c\text{-O-(C}_e\text{F}_{2e})\text{-SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$, $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$, 또는 $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$ 이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a\text{-(OC}_b\text{F}_{2b})_c\text{-O-(C}_e\text{F}_{2e})\text{-SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$,
- [0039] $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$, 또는 $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$ 이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a\text{-(OC}_b\text{F}_{2b})_c\text{-O-(C}_e\text{F}_{2e})\text{-SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$ 또는 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{X}''$ 이다.
- [0040] 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a\text{-(OC}_b\text{F}_{2b})_c\text{-O-(C}_e\text{F}_{2e})\text{-SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 화학식 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_{e-1}\text{-C(O)F}$ 또는 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_e\text{-(OC}_b\text{F}_{2b})_{c-1}\text{-C(O)F}$ 로 나타낸 산 불화물을 미국 특허 제4,273,729호(크레스켄)에 기재된 바와 같이 불화칼륨의 존재 하에서 퍼플루오로알릴 클로라이드, 퍼플루오로알릴 브로마이드, 또는 퍼플루오로알릴 플루오로설페이트와 반응시켜 화학식 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-(OC}_b\text{F}_{2b})_c\text{-O-(C}_e\text{F}_{2e})\text{-SO}_2\text{F}$ 의 화합물을 제조할 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-(OC}_b\text{F}_{2b})_c\text{-O-(C}_e\text{F}_{2e})\text{-SO}_2\text{F}$ 의 화합물을 염기(예를 들어, 알칼리 금속 수산화물 또는 수산화암모늄)로 가수분해하여 화학식 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-(OC}_b\text{F}_{2b})_c\text{-O-(C}_e\text{F}_{2e})\text{-SO}_2\text{X}'$ 으로 나타낸 화합물을 제공할 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 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 $\text{CF}_2=\text{CF-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 단쇄 $\text{SO}_2\text{X}''$ -함유 비닐 에테르 단량체(예를 들어, 화학식 $[\text{CF}_2=\text{CF-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_3]\text{M}$ (여기서 M은 알칼리 금속임), 및 $\text{CF}_2=\text{CF-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_2\text{NZH}$ 로 나타낸 것들)는 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 편리하게는, 화학식 $[\text{CF}_2=\text{CF-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_3]\text{M}$ 의 화합물은 화학식 $\text{FC(O)-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_2\text{F}$ 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 불화물을 수산화나트륨의 메탄올 용액과 배합하여 이나트륨 염을 형성할 수 있으며, 이것을 건조시키고 건성 다이글라임 중에서 가열하여 카르복실화를 달성할 수 있다. $\text{FC(O)-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_2\text{F}$ 는 미국 특허 제4,962,292호(마라시니(Marraccini) 등)에 기재된 바와 같이 테트라플루오로에탄- β -설통의 개환 및 유도체화에 의해 제조될 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF-O-(CF}_2)_a\text{-SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 화합물은 또한 미국 특허 제6,388,139호(레스닉(Resnick))에 기재된 화학식 $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_2\text{F}$ 의 화합물로부터의 할로젠의 제거로부터의 생성물을 가수분해하고/하거나 미국 특허 제6,624,328호(게라(Guerra))에 기재된 $\text{FSO}_2\text{-(CF}_2)_{3-4}\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 의 탈카르복실화의 생성물을 가수분해함으로써 제조될 수 있다. 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_2\text{NH}_2$ 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 설포늄을 1 당량의 LHMDs와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 공중합체의 일부 실시 형태에서, 본 공중합체는, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 포함한다:



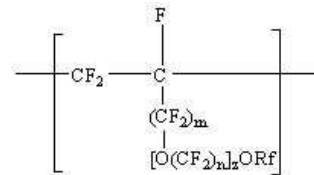
- [0043] 이 식에서, m'은 0 또는 1이고, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플

루오로알킬 기이다. 그러나, m'이 1인 경우, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기일 수 있다. 일부 실시 형태에서, Rf₁은 3 내지 6 개 또는 3개 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. 이들 2가 단위를 유도하는 유용한 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE)의 예는 퍼플루오로아이소프로필 비닐 에테르(CF₂=CFOCF(CF₃)₂)이며, 이는 아이소-PPVE로도 불린다.

본 발명에 따른 공중합체의 일부 실시 형태에서, 본 공중합체는, 독립적으로 하기 화학식으로 나타난 2가 단위를 포함한다:

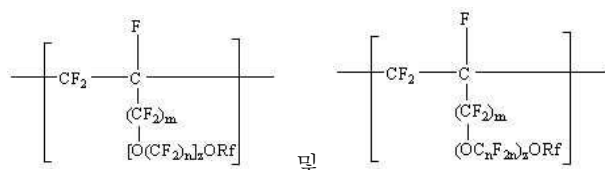


[(OC_nF_{2n})₂ORf] . 이 식에서, Rf는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O-기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 1 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1 내지 4이고, m은 0 또는 1이다. 일부 실시 형태에서, n은 1, 3, 또는 4, 또는 1 내지 3, 또는 2 또는 3, 또는 2 내지 4이다. 하나의 n은, 예를 들어 z가 2인 경우, 2일 수 있다. 이들 경우에, 하나의 n은 2이고, 다른 하나는 1, 3, 또는 4이다. 예를 들어, 전술된 임의의 식에서 a가 1인 경우, n은 또한 2일 수 있다. 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 -CF₂-CF(CF₃)-이다. 일부 실시 형태에서, C_nF_{2n}은 (CF₂)_n으로 표기될 수 있으며, 이는 선형 퍼플루오



로알킬렌 기로 지칭된다. 이들 경우에, 이 화학식의 2가 단위는 화학식 $\text{[O(CF}_2\text{)}_n\text{OR}^f\text{]}$ 로 나타낸다. 일부 실시 형태에서, C_nF_{2n} 은 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 이다. 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.

화학식

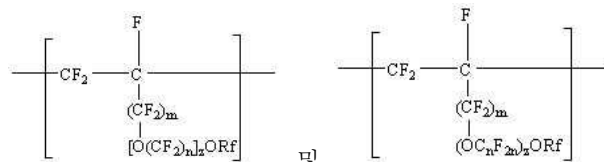


$\left[\begin{array}{c} \text{[O(CF}_2\text{)}_n\text{]}_2\text{ORf} \end{array} \right]$ 및 $\left[\begin{array}{c} \text{(OC}_n\text{F}_{2n}\text{)}_2\text{ORf} \end{array} \right]$ 로 나타낸 2가 단위(여기서, m은 0임)는 전형적으로 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르로부터 생성된다. 적합한 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르(PAOVE)는 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{O}(\text{CF}_2)_n]_2\text{ORf}$ 및 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OC}_n\text{F}_{2n})_2\text{ORf}$ 로 나타낸 것들을 포함하며, 여기서 n, z, 및 Rf는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같다. 적합한 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르의 예에는 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_3\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_4\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ (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

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$,
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$,
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_3\text{OCF}_3$,
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_4\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 이들 퍼플루오로알킬시
 알킬 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 에테르 이외의
 것이다.

[0048]

화학식



[0049]

[illegible]

[0050]

이들 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르 중 다수는, 예를 들어 미국 특허 제4,349,650호(크레스팬)에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르는 또한 적어도 하나의 케톤 또는 카르복실산 할라이드 또는 이들의 조합 및 플루오라이드 이온을 포함하는 폴리플루오르화 화합물, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{Cl}$ 또는 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 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, 예를 들어 미국 특허 제4,349,650호(크레스팬)에 기재된 것들 중 임의의 것일 수 있다.

[0051]

CF₂=CF-CF₂-OSO₂Cl은 편리하게는 삼염화붕소(BCl₃)와 ClSO₃H를 반응시켜 B(OSO₂Cl)₃를 제공하고, 후속으로 B(OSO₂Cl)₃와 핵사플루오로프로필렌(HFP)을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. BCl₃와 ClSO₃H의 반응은, 예를 들어, 원상(neat)의 ClSO₃H를 50℃ 미만에서 가스상 BCl₃에 적가함으로써 수행되거나, 또는 응축된 BCl₃의 경우에는 주위 온도보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 반응은 적어도 -20℃, -10℃, 0℃, 10℃, 또는 20℃ 및 최대 30℃, 40℃, 또는 50℃의 온도에서 수행될 수 있다. ClSO₃H를 BCl₃에 첨가하는 것은, 예를 들어 혼합물의 온도를 10℃ 이하로 유지하는 속도로 수행될 수 있다. B(OSO₂Cl)₃는 휘발성 출발 물질이 진공 하에서 제거된 후에 백색 분말로서 단리될 수 있다. 이어서, B(OSO₂Cl)₃를 용매 중에 현탁시키거나 용해시킬 수 있고, HFP를 50℃ 미만에서, 일부 실시 형태에서는 주위 온도보다 낮은 온도에서 첨가할 수 있다. 예를 들어, 반응은 적어도

-20℃, -10℃, 0℃, 10℃, 또는 20℃ 및 최대 30℃, 40℃, 또는 50℃의 온도에서 수행될 수 있다. 적합한 용매는 할로겐화 용매(예를 들어, 메틸렌 클로라이드 또는 프레온(Freon)-113)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 용매는 비방향족 용매이다. $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{Cl}$ 은 통상적인 방법을 사용하여 분리되고, 선택적으로 정제될 수 있다.

[0052] $\text{M}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)을 포함하는 성분들을 배합하여 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 를 제공하며, 여기서 M은 Al 또는 B이다. $\text{Al}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ 는, 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. BCl_3 와 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 의 반응은, 예를 들어, 원상태의 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 를 50℃ 미만에서 가스상 BCl_3 에 적가함으로써 수행되거나, 또는 응축된 BCl_3 의 경우에는 주위 온도보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 반응은 적어도 -20℃, -10℃, 0℃, 10℃, 또는 20℃ 및 최대 30℃, 40℃, 또는 50℃의 온도에서 수행될 수 있다. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 를 BCl_3 에 첨가하는 것은, 예를 들어 혼합물의 온도를 10℃ 이하로 유지하는 속도로 수행될 수 있다. $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ 는 휘발성 출발 물질이 진공 하에서 제거된 후에 백색 분말로서 분리될 수 있다.

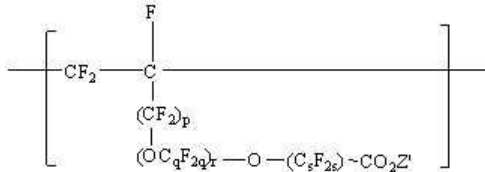
[0053] $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ 는 0℃ 초과 온도에서 HFP와 배합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 반응은 최대 50℃, 40℃, 30℃, 20℃, 또는 10℃의 온도에서 수행될 수 있다. 반응은 0℃ 초과 내지 10℃ 범위, 일부 실시 형태에서는 2℃ 내지 10℃ 범위, 그리고 일부 실시 형태에서는 4℃ 내지 8℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 반응 혼합물을 28℃ 미만, 일부 실시 형태에서는 25℃ 초과 내지 27℃ 범위의 온도에서 물과 배합한다. 이어서, 통상적인 방법(예를 들어, 유기 분획의 분리, 건조제에 의한 건조, 여과, 및 증류)을 사용하여 반응 생성물을 분리하고, 선택적으로 정제할 수 있다. 생성물 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 는 75% 수율로 분리될 수 있으며, 이는 문헌[Petrov, V. A., *J. Fluorine Chem.* 1995, 73, 17-19]에 보고된 수율에 비하여 개선된 값이다.

[0054] 임의의 비닐 에테르 및 알릴 에테르의 실시 형태에서 전술된 비닐 에테르 및 알릴 에테르는 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서는 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, 4 내지 20, 4.5 내지 20, 5 내지 20, 7.5 내지 20, 또는 5 내지 15 몰% 범위의 양으로, 중합되는 성분들에 존재할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 공중합체는 이들 비닐 에테르 및 알릴 에테르로부터 유도되는 2가 단위를 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서는 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 최대 20, 15, 10, 7.5, 또는 5 몰%, 적어도 3, 4, 4.5, 5, 또는 7.5 몰%, 또는 3 내지 20, 4 내지 20, 4.5 내지 20, 5 내지 20, 7.5 내지 20, 또는 5 내지 15 몰% 범위의 양으로 포함할 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 공중합체의 일부 실시 형태에서, 본 공중합체는, 독립적으로 화학식 $\text{C}(\text{R})_2=\text{CF}-\text{Rf}_2$ 로 나타낸 적어도 하나의 플루오르화 올레핀으로부터 유도되는 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 유도되는 2가 단위 또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도되는 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.

[0056] 본 발명에 따른 공중합체 및 방법의 일부 실시 형태에서, 공중합체에는 VDF 단위가 본질적으로 없으며, 공중합되는 성분들에는 VDF가 본질적으로 없다. 예를 들어, 8 초과 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.

[0057] 본 발명의 공중합체는, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 포함할 수 있다:

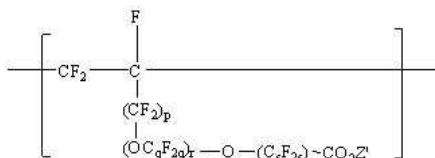


[0058]

[0059] 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, e는 2이다. C_sF_{2s}는 선형 또는 분지형일 수 있다. 일부 실시 형태에서, C_sF_{2s}는 (CF₂)_s로 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.

[0060]

화학식



[0061]

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.

[0062]

본 발명의 공중합체는 또한 화학식 X₂C=CY-(CW₂)_m-(O)_n-R_F-(O)_o-(CW₂)_p-CY=CX₂로 나타낸 비스올레핀으로부터 유도되는 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, CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, 수소, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉이다. 일부 실시 형태에서, X, Y 및 W는 각각 (예를 들어, CF₂=CF-O-R_F-O-CF=CF₂ 및 CF₂=CF-CF₂-O-R_F-O-CF₂-CF=CF₂에서와 같이) 플루오로이다. 일부 실시 형태에서, n 및 o는 1이고, 비스올레핀은 다이비닐 에테르, 다이알릴 에테르, 또는 비닐-알릴 에테르이다. R_F는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 또는 아릴렌을 나타내며, 이것은 비-플루오르화 또는 플루오르화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, R_F는 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, -CF₃ 및 -CF₂CF₃), 퍼플루오로알콕시(예를 들어, -OCF₃, -OCF₂CF₃), 퍼플루오로폴리옥시알킬(예를 들어, -OCF₂OCF₃; -CF₂OCF₂OCF₃), 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_F는 페닐렌 또는 모노-, 다이-, 트라이- 또는 테트라플루오로-페닐렌이며, 이때 에테르 기는 오르토, 파라 또는 메타 위치에 연결되어 있다. 일부 실시 형태에서, R_F는 CF₂; (CF₂)_q(여기서, q는 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8임); CF₂-O-CF₂; CF₂-O-CF₂-CF₂; CF(CF₃)CF₂; (CF₂)₂-O-CF(CF₃)-CF₂; CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)CF₂; 또는 (CF₂)₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF₂이다. 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 성분들

의 총량을 기준으로 최대 2, 1, 또는 0.5 몰%의 양으로 그리고 적어도 0.1 몰%의 양으로, 중합되는 성분들에 존재할 수 있다.

[0063] 본 발명의 공중합체는 또한 비-플루오르화 단량체로부터 유도되는 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 포함하며, 본 발명의 공중합체는 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 유도되는 단위를 포함한다.

[0064] 전형적으로, 본 발명의 공중합체는 주쇄 내에 플루오르화 탄소 원자 및 산소 원자를 포함하는 환형 구조(즉, 그러한 환형 구조를 포함하는 2가 단위)를 포함하지 않는다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는, 예를 들어 하기에 기재된 방법에 따른, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_6F_{2b})_c-O-(C_6F_{2e})-SO_2X''$ 으로 나타낸 임의의 상기 언급된 화합물에서의 X'' 은 F인 설포닐 플루오라이드 화합물로부터 제조될 수 있다. 이들 실시 형태에서, $-SO_2F$ 기는 통상적인 방법을 사용하여 가수분해되거나 암모니아로 처리되어 $-SO_2Z$ 또는 $-SO_2NZH$ 기를 제공할 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 본 발명의 공중합체(즉, X 가 F인 경우)는 본 발명의 다른 공중합체를 제조하는 데 유용한 중간체이다.

[0066] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 방법은 하기 화학식으로 나타낸 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분들을 공중합하는 단계를 포함한다:

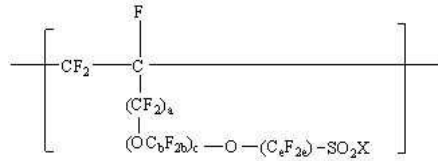
[0067] $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_6F_{2b})_c-O-(C_6F_{2e})-SO_2X'$ (여기서, b , c , 및 e 는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음). 이 식에서, X' 은 $-NZ'H$ 또는 $-OZ'$ 이며, 여기서 각각의 Z' 은 독립적으로 수소, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 4차 암모늄 양이온은 수소 및 알킬 기, 일부 실시 형태에서는, 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기의 임의의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, Z' 은 알칼리 금속 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z' 은 나트륨 또는 리튬 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z' 은 나트륨 양이온이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_6F_{2b})_c-O-(C_6F_{2e})-SO_2X'$ 으로 나타낸 화합물은 $CF_2=CF(CF_2)_a-O-CF_2CF_2-SO_3Na$ 이다.

[0068] 본 발명에 따른 공중합체는 $-SO_2X$ 당량이 최대 2000, 1900, 1800, 1750, 1500, 1400, 1300, 1200, 1100, 1000, 900, 800, 750, 700, 또는 600일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 $-SO_2X$ 당량이 적어도 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 950, 또는 1000이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체 또는 이오노머는 $-SO_2X$ 당량이 800 내지 2000, 950 내지 2000, 또는 1000 내지 2000의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 $-SO_3Z$ 당량이 300 내지 1400, 300 내지 1300, 300 내지 1200, 400 내지 1200, 또는 400 내지 1000의 범위이다. 일반적으로, 공중합체의 $-SO_2X$ 당량은 1 몰의 $-SO_2X$ 기를 함유하는 공중합체의 중량을 지칭하며, 여기서 X 는 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. 공중합체 또는 이오노머의 $-SO_2X$ 당량의 감소는 공중합체 또는 이오노머에서 양성자 전도도를 증가시키는 경향이 있지만, 그의 결정성을 감소시키는 경향이 있으며, 이는 공중합체의 기계적 특성을 손상시킬 수 있다. 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. 설포아미드 기(예를 들어, X 가 $-NZSO_2(CF_2)_{1-6}SO_2X'$ 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.

[0069]

본 발명에 따른 공중합체는, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 2가 단위들의 총량을 기준으로 최대 30 몰% 가질 수 있다:



[0070]

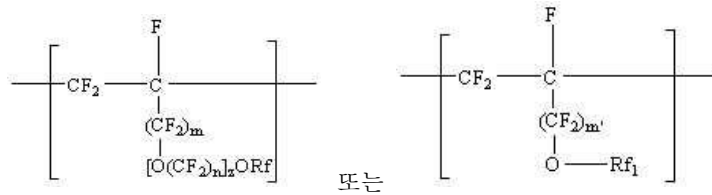
일부 실시 형태에서, 공중합체는 이들 2가 단위들의 총량을 기준으로 최대 25 또는 20 몰%의 이들 2가 단위들을 포함한다. 본 명세서에 기재된 방법에서 공중합되는 성분들은 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}''$ 또는 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}'$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

[0071]

본 발명에 따른 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, 40 g/10분, 30 g/10분, 또는 20 g/10분이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 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. 공중합체의 MFI는 중합 동안 사용되는 개시제 및/또는 사슬 전달제의 양을 조정함으로써 영향을 받을 수 있는데, 이들 둘 모두는 공중합체의 분자량 및 분자량 분포에 영향을 준다. 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 측정될 때의 약 20 g/10분의 MFI는 265°C/5 kg에서 측정될 때 43 g/10분의 MFI를 제공할 것임에 유의하여야 한다. 일반적으로, MFI가 265°C/5 kg에서 측정될 때, 270°C/2.16 kg에서 측정될 MFI보다 2배 더 높은 값이 얻어진다.

[0072]

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 형태에서는 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 인자가 $T(\alpha)$ 에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, a, b, c, 및 e가 설폰닐-치환된 2가 단위들의 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 하기 화학식으로 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:



[0073]

[0074]

최대 100℃(예를 들어, 80℃ 내지 100℃, 90℃ 내지 100℃, 또는 95℃ 내지 100℃ 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.

[0075]

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.

[0076]

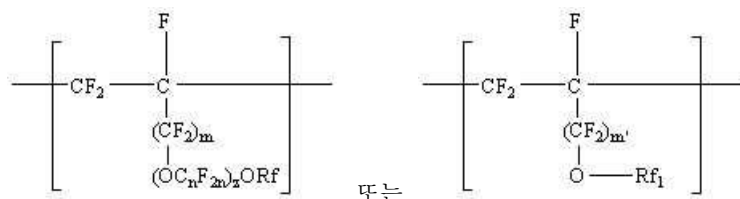
유리 전이 온도(Tg)는 전형적으로 중합체 내의 비정질 중합체 또는 비정질 영역이 유리질 물질(Tg 미만에서)에서 고무질 물질(Tg 초과에서)로 전이되는 온도로서 정의된다. 가스 확산 속도는 중합체 내의 자유 부피와 상관된다(예를 들어, 문헌[Diffusion in Polymers, Marcel Dekker (New York), 1996, edited by P. Neogi] 참조). 자유 부피는 온도에 따라 증가하는데, 이는 특히 중합체의 Tg보다 높은 온도에서 그러하다. 작업 온도가 중합체의 Tg를 더 많이 초과할수록 가스의 분자 투과율은 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 설폰닐-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.

[0077]

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.

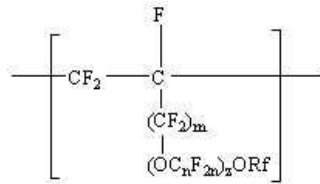
[0078]

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. 하기 실시예에서 실시예 1과 비교예 A의 비교에서 보여준 바와 같이, 화학식



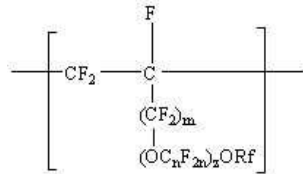
[0079]

으로 나타낸 2가 단위의 첨가는 이들 단위를 포함하지 않는 비견되는 공중합체와 대비하여 공중합체의 산소 투과율을 4배로 높일 수 있다. '비견되는'이란, 당량에 있어서 본 발명의 공중합체와 유사하다는 것을 의미할 수 있다. 화학식



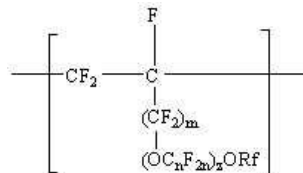
[0080]

으로 나타낸 2가 단위(여기서, m, n, z, 및 Rf는 상기에 정의된 바와 같음)의 첨가는 예기치 않게도 이들 단위를 포함하지 않는 비견되는 공중합체와 대비하여 공중합체의 산소 투과율을 10배 크기로 증가시킬 수 있다. 더욱이, 실시예 1과 설명적 실시예 3의 비교에서 보여준 바와 같이, 화학식



[0081]

로 나타낸 2가 단위(여기서, m, n, z, 및 Rf는 상기에 정의된 바와 같음)의 첨가는 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위 대신에 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_3$ 로부터 유도되는 2가 단위를 포함하는 비견되는 공중합체와 대비하여 공중합체의 산소 투과율을 예기치 않게도 더 큰 양으로 증가시킬 수 있다:



[0082]

[0083]

더 낮은 당량이 요구되는 실시 형태를 포함한 일부 실시 형태에서, 공중합체는, 예를 들어 그의 내구성을 개선하기 위해 가교결합될 수 있다. 한 가지 유용한 가교결합 방법은 미국 특허 제7,265,162호(얀드라시츠(Yandrasits) 등)에 기재된 바와 같이 클로로, 브로모, 또는 요오도 기를 포함하는 공중합체를 e-빔 가교결합시키는 것이다. 클로로, 브로모, 또는 요오도 기, 일부 실시 형태에서는 브로모 또는 요오도 기를 본 명세서에 개시된 방법에 의해 제조되는 공중합체 내로 도입시키는 것은 중합되는 성분들 내에 화학식 $\text{CX}_2=\text{CX}(\text{Q})$ 를 갖는 화합물을 포함시킴으로써 수행될 수 있다. 화학식 $\text{CX}_2=\text{CX}(\text{Q})$ 에서, 각각의 X는 독립적으로 H 또는 F이고, W는 I, Br, 또는 $\text{Rf}-\text{Q}$ 이며, 여기서 Q는 I 또는 Br이고, Rf는, 선택적으로 O 원자를 함유하는, 퍼플루오르화 또는 부분 퍼플루오르화 알킬렌 기이다. 화학식 $\text{CX}_2=\text{CX}(\text{Q})$ 의 유용한 단량체의 예에는 $\text{CF}_2=\text{CHI}$, $\text{CF}_2=\text{CFI}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{I}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{I}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$, $\text{CF}_2=\text{CHBr}$, $\text{CF}_2=\text{CFBr}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2=\text{CFCI}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CI}$, 또는 이들의 혼합물이 포함된다. E-빔 가교결합은, 예를 들어 하기에 기재된 바와 같이 공중합체가 막으로 형성된 후에, 공중합체 상에서 수행될 수 있다.

[0084]

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.

[0085]

본 발명에 따른 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 설파이네이트(예를 들어, 둘 모두 그루테르트(Grootaert)의 미국 특허 제5,285,002호 및 제5,378,782호에 개시된 플루오르화 설파이네이트) 또는 하이드록시 메탄 설파산의 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.

[0086]

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 설파이트 또는 바이설파이트 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. 설파이

트 또는 바이설파이트 염 vs. 퍼옥시 황산 염의 화학양론을 변경시킴으로써, $-SO_2X$ 말단 기의 양을 변동시킬 수 있다.

[0087] 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 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OCF_2)_{2b}-O-(C_6F_5)_c-SO_2X'$ 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, $(NH_4)_2CO_3$ 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.

[0088] 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.

[0089] 유용한 중합 온도는 $20^\circ C$ 내지 $150^\circ C$ 의 범위일 수 있다. 전형적으로, 중합은 $30^\circ C$ 내지 $120^\circ C$, $40^\circ C$ 내지 $100^\circ C$, 또는 $50^\circ C$ 내지 $90^\circ C$ 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 MPa의 범위이고, 일부 실시 형태에서는 1.0 MPa 내지 2.0 MPa의 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 $CF_2=CF(OCF_2)_{2n}OR_f$ 로 나타낸 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르 및 화학식 $CF_2=CFCF_2(OCF_2)_{2n}OR_f$ 로 나타낸 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르(여기서, n , z , 및 R_f 는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)는 전형적으로 액체이며, 반응기 내로 분무되거나, 또는 직접 첨가되거나, 기화되거나, 또는 무화될 수 있다.

[0090] 편리하게는, 본 발명에 따른 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 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OCF_2)_{2b}-O-(C_6F_5)_c-SO_2X''$ 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, $CF_2=CF(CF_2)_a-(OCF_2)_{2b}-O-(C_6F_5)_c-SO_2F$ 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.

[0091] 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 유화제의 예에는 화학식 $[R_f-O-L-COO^-]_iX^{i+}$ 를 갖는 퍼플루오르화 및 부분 플루오르화 유화제가 포함되며, 여기서 L 은 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 i 를 갖는 양이온을 나타내고, i 는 1, 2 또는 3이다. (예를 들어, 힌트저(Hintzer) 등의 미국 특허 제7,671,112호 참조). 적합한 유화제의 추가적인 예에는 또한 화학식 $CF_3-(OCF_2)_x-O-CF_2X'$ (여기서, x 는 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, y 는 0, 1, 2 또는 3의 값을 갖고, L 은 $-CF(CF_3)-$, $-CF_2-$, 및 $-CF_2CF_2-$ 로부터 선

택되는 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), 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.

[0092] 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.

[0093] 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. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "정제"는 제거가 완벽한지의 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 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X'$ 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.

[0094] 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 폴리설폰산, 폴리카르복실레이트 또는

폴리카르복실산을 포함한다. 유용한 설폰산 양이온 교환 수지의 예에는 설폰화 스티렌-다이비닐벤젠 공중합체, 설폰화 가교결합된 스티렌 중합체, 페놀-포름알데하이드-설폰산 수지, 및 벤젠-포름알데하이드-설폰산 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.

[0095] 음이온 교환 공정 및 양이온 교환 공정 둘 모두를 사용하여 플루오로중합체 분산물의 정제가 수행되는 경우, 음이온 교환 수지 및 양이온 교환 수지는 개별적으로 사용되거나, 또는, 예를 들어 음이온 교환 수지 및 양이온 교환 수지 둘 모두를 갖는 혼합 수지층(resin bed)의 경우에서와 같이 조합하여 사용될 수 있다.

[0096] 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.

[0097] 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.

[0098] 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 이와의 공개시제인 과황산칼륨이 사용되지 않고, 전술된 기계적 및 동결 응고가 금속 염에 의한 응고 대신에 사용될 수 있다. 미국 특허 제 5,182,342호(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.

[0099] 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.

[0100] 본 발명에 따른 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.

[0101] 공중합체의 제조 방법은 SO_2F -함유 비닐 및 알릴 에테르(예를 들어, $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_6\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_6\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$)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 포함한다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 제조 방법은 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_6\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_6\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}'$ 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.

[0102] 본 발명에 따른 방법에서 중합되는 성분들은 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_6\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_6\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{X}''$ 으로 나타낸 하나 초과

의 화합물을 포함할 수 있다. 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X''$ 으로 나타낸 하나 초과와 화합물이 존재하는 경우, 각각의 a, b, c, e, 및 X'' 은 독립적으로 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 성분들은 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_3Z$ 및 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2NZH$ 로 나타낸 화합물을 포함하며, 여기서 각각의 a, b, c, 및 e는 독립적으로 선택된다. SO_3Z -함유 성분과 SO_2NZH -함유 성분 사이의 비는 99:1 내지 1:99의 범위일 수 있다. 이들 실시 형태 중 일부에서, 각각의 Z는 독립적으로 알칼리 금속 양이온 또는 4차 암모늄 양이온이다.

[0103] 본 발명에 따른 방법의 일부 실시 형태에서, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X'$ 으로 나타낸 화합물은 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2F$ 로 나타낸 화합물로부터 동일계내에서 제조되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 방법에서 중합되는 성분들에는 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$ 로 나타낸 화합물이 실질적으로 없다. 이와 관련하여, "화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2F$ 로 나타낸 화합물이 실질적으로 없다"란, 본 명세서에 개시된 방법에서 중합되는 성분들에 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2F$ 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.

[0104] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2F$ 로 나타낸 화합물과 임의의 플루오르화 단량체의 실시 형태에서 전술된 바와 같은 플루오르화 단량체를 공중합함으로써 제조될 수 있다. 이들 실시 형태에서, 전술된 바와 같이 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2F$ 의 일부(예를 들어, 최대 5 ppm)를 가수분해하여 "동일계내"-유화제를 얻는 것이 가능하다.

[0105] 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 초과와 $-COOM$ 또는 $-COF$ 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 피옥사이드 라디칼의 공격에 취약하며, 이는 플루오르화 이오노머의 산화 안정성을 감소시킨다. 연료 전지, 전해 전지, 또는 다른 전기화학 전지의 작동 동안, 피옥사이드가 형성될 수 있다. 이는 플루오르화 이오노머를 분해시키며, 그에 따라 주어진 전해질 막의 작동 수명을 감소시킨다.

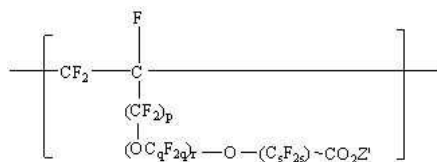
[0106] 중합된 그대로일 때, 본 발명에 따른 공중합체는 10^6 개의 탄소 원자당 최대 400개의 $-COOM$ 및 $-COF$ 말단 기를 가질 수 있으며, 여기서 M은 독립적으로 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 유리하게는, 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는 10^6 개의 탄소 원자당 최대 200개의 불안정한 말단 기를 갖는다. 불안정한 말단 기는 $-COOM$ 또는 $-COF$ 기이며, 여기서 M은 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 일부 실시 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.

[0107] 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 공중합체는 $-SO_2X$ 말단 기를 갖는다. 전술된 바와 같이, 중합 공정 동안 SO_3^- 라디칼을 생성함으로써, $-SO_2X$ 말단 기가 본 발명에 따른 공중합체 내에 도입될 수 있다.

[0108] 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 본 명세서에 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 할로젠으로 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.

[0109] 불소 가스에 의한 후플루오르화(post-fluorination)가 또한 불안정한 말단 기 및 임의의 수반되는 분해에 대처하는 데 일반적으로 사용된다. 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°C 내지 250°C , 일부 실시 형태에서는 150°C 내지 250°C 또는 70°C 내지 120°C 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:



[0110] 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.

[0112] $-\text{SO}_2\text{X}$ 기가 $-\text{SO}_2\text{F}$ 기인 공중합체의 경우, 이러한 공중합체는 아민(예를 들어, 암모니아)으로 처리되어 설포나마이드(예를 들어, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 기를 가짐)를 제공할 수 있다. 이러한 방식으로 제조되거나 또는 전술된 바와 같이 중합되는 성분들 중에 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2-(\text{OC}_6\text{F}_{13})_c-\text{O}-(\text{CF}_2)_e-\text{SO}_2\text{NH}_2)$ 를 사용함으로써 제조된 설포나마이드는 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 이온성기를 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) 내구성을 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, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 기를 갖는 공중합체가 화학식 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_{1-6}\text{SO}_3\text{H}$ 로 나타낸 화합물로 처리될 수 있으며, 이때 상기 화합물은 2011년 2월 24일자로 공개된 일본 특허 출원 공개 제 2011-40363호에 기재된 바와 같이 염기(예를 들어, N,N-다이아이소프로필에틸아민(DIPEA))의 존재 하에서 1 당량의 물을 사용하여 전술된 임의의 다작용성 설포닐 플루오

라이드 또는 설폰일 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 폴리설폰이미드로 처리될 수 있으며, 여기서 각각의 a 는 독립적으로 1 내지 6, 1 내지 4, 또는 2 내지 4이다. 폴리설폰이미드를 제조하기 위하여, 설폰일 할라이드 단량체(예를 들어, 전술된 것들 중 임의의 것)와 화학식 $H_2NSO_2(CF_2)_aSO_2NH_2$ 로 나타낸 설폰아미드 단량체를 $(k+1)/k$ 의 몰비로 반응시키며, 여기서 k 는 설폰아미드 단량체의 몰수를 나타내고, $k+1$ 은 설폰일 할라이드 단량체의 몰수를 나타낸다. 반응은, 예를 들어, 염기의 존재 하에서 $0^\circ C$ 에서 적합한 용매(예를 들어, 아세토니트릴) 중에서 수행될 수 있다. 설폰일 할라이드 단량체와 설폰아미드 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.

[0113] 다른 실시 형태에서, $-SO_2X$ 기가 $-SO_2F$ 기인 공중합체가 소분자 설폰아미드, 예컨대 화학식 $NH_2SO_2(CF_2)_{1-6}SO_3Z$ (여기서, Z 는 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 퍼플루오로다이설폰산 무수물을 아민과 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 이는 또한 매우 낮은 당량을 갖는 공중합체를 제공할 수 있다.

[0114] 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 $160^\circ C$ 에서 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.

[0115] 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, X 는 OZ 이고, Z 는 수소이다. 본 발명의 공중합체의 플루오로중합체 분산물을 제조하는 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, 테트라하이드로푸란 및 다이옥산), 다이글라이머, 폴리글리콜 에테르, 에테르 아세테이트, 아세토니트릴, 아세톤, 다이메틸설폭사이드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아미드(DMA), 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸카르보네이트, 다이에틸카르보네이트, N,N-다이메틸포름아미드(DMF), N-메틸피롤리디논(NMP), 다이메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트리아미드(HMPT), 아이소부틸 메틸 케톤, 설포란, 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 공중합체, 물, 및 유기 용매는 최대 $100^\circ C$, $90^\circ C$, $80^\circ C$, $70^\circ C$, $60^\circ C$, $50^\circ C$, 또는 $40^\circ C$ 의 온도에서 최대 0.2 MPa 또는 0.15 MPa의 압력에서 가열될 수 있다. 유리하게는, 플루오로중합체 분산물은 또한 주위 온도 및 압력에서 제조될 수 있다.

[0116] 본 발명의 공중합체는, 예를 들어 연료 전지 또는 다른 전해질 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.

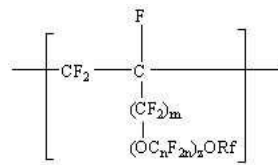
[0117] 본 발명의 공중합체는 촉매 잉크 조성물을 제조하는 데 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체(예를 들어, 전술된 플루오로중합체 분산물의 성분으로서)는 촉매 입자(예를 들어, 금속 입자 또는 탄소-지지된 금속 입자)와 배합될 수 있다. 다양한 촉매가 유용할 수 있다. 전형적으로, 탄소-지지된 촉매 입자가 사용된다. 전형적인 탄소-지지된 촉매 입자는 50 중량% 내지 90 중량%의 탄소 및 10 중량% 내지 50 중량%의 촉매 금속이며, 이때 촉매 금속은 전형적으로 캐소드의 경우 백금을, 그리고 애노드의 경우 2:1 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, 촉매 잉크는 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 베어링 다이 코팅, 권선 로드 코팅, 유체 베어링 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.

[0118] 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 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-메틸피롤리돈(NMP), 다이메틸이미다졸리돈, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트리아미드(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.

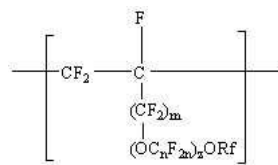
[0119] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 중합체 전해질 막으로서 유용할 수 있다. 공중합체는 캐스팅, 성형, 및 압출을 포함한 임의의 적합한 방법에 의해 중합체 전해질 막으로 형성될 수 있다. 전형적으로, 막은 플루오로중합체 분산물(예를 들어, 임의의 그들의 실시 형태에서 전술된 것들)로부터 캐스팅되고, 이어서 건조되거나, 어닐링되거나, 또는 둘 모두가 행해진다. 공중합체는 현탁액으로부터 캐스팅될 수 있다. 바(bar) 코팅, 분무 코팅, 슬릿 코팅, 및 브러시 코팅을 포함하는 임의의 적합한 캐스팅 방법이 사용될 수 있다. 형성 후에, 막은, 전형적으로 120°C 이상, 더 전형적으로는 130°C 이상, 가장 전형적으로는 150°C 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 수산화성 유기 용매가 첨가되어 필름 형성을 촉진한다. 수산화성 용매의 예에는 저급 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올), 폴리에틸렌 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-메틸피롤리디논(NMP), 다이메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트라이아미드(HMPT), 아이소부틸 메틸 케톤, 셀룰란, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0120] 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 잉크 둘 모두는 본 명세서에 개시된 공중합체의 실시 형태를 포함한다. 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:



[0121])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:



[0122])를 포함한다.

[0123] 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.

[0124] 세륨, 망간, 또는 루테튬의 염은 클로라이드, 브로마이드, 하이드록사이드, 니트레이트, 설포네이트, 아세테이트, 포스페이트, 및 카르보네이트를 포함한 임의의 적합한 음이온을 포함할 수 있다. 하나 초과와 음이온이 존재할 수 있다. 다른 염이 존재할 수 있으며, 이에 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 작용기의 물량을 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.

[0125] 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 반

응 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 구해되고자 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.

[0126] 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.

[0127] 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. 지지 매트릭스의 기공 내로 중합체를 흡수시키는 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있으며, 이러한 방법에는 과압, 진공, 위킹(wicking), 및 침지가 포함된다. 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.

[0128] 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 직조 및 부직 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.

[0129] 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.

[0130] 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.

[0131] 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 결합제 내에 분말형 활성 성분을 함유한다. 음극을 제조하는 데 유용한 활성 재료에는 흑연과 같은 전도성 분말 및 주축 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 희석제 및 접착 촉진제를 포함할 수 있다.

[0132] 결합제로서 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 서플)를 포함할 수 있다.

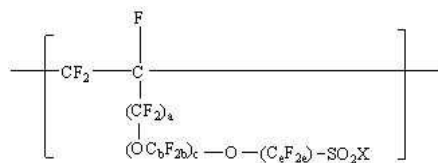
[0133] 전기화학 전지는 재충전가능 배터리로서 유용할 수 있으며, 휴대용 컴퓨터, 태블릿 디스플레이, 개인용 정보 단말기, 휴대폰, 전동 장치(motorized device)(예를 들어, 개인용 또는 가정용 전기 기구 및 차량), 기기, 조명 장치(예를 들어, 회중 전등), 및 가열 장치를 비롯한 다양한 장치에 사용될 수 있다. 하나 이상의 전기화학 전지가 조합되어 배터리 팩(battery pack)을 제공할 수 있다.

[0134] 본 발명의 일부 실시 형태

[0135] 제1 실시 형태에서, 본 발명은 공중합체를 제공하며, 본 공중합체는

[0136] 화학식 $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ 로 나타낸 2가 단위;

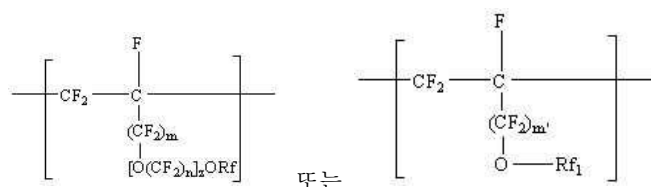
[0137] 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위:



[0138]

[0139] (상기 식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, 각각의 X는 독립적으로 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 $-\text{OZ}$ 이며, 여기서 Z는 독립적으로 수소, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, X'은 독립적으로 $-\text{NZH}$ 또는 $-\text{OZ}$ 이고, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6임); 및

[0140] 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 하나 이상의 2가 단위를 포함한다:



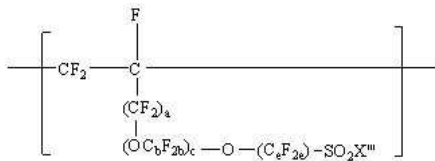
[0141]

[0142] (상기 식에서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 1 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1이고, m'은 0 또는 1이고, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이되, 단, z가 2인 경우, 하나의 n은 또한 2일 수 있고; 단, a가 1인 경우, n은 또한 2일 수 있고; 추가로 단, m'이 1인 경우, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기임).

[0143] 제2 실시 형태에서, 본 발명은 공중합체를 제공하며, 본 공중합체는

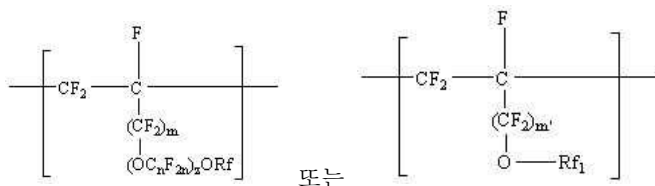
[0144] 화학식 -[CF₂-CF₂]-로 나타낸 2가 단위;

[0145] 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위:



[0146] (상기 식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, 각각의 X'"은 독립적으로 -NZH, -NZSO₂(CF₂)₁₋₆SO₂X', 또는 -NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]₁₋₁₀SO₂(CF₂)_dSO₂X'이며, 여기서 Z는 수소, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, X'은 독립적으로 -NZH 또는 -OZ이고, 각각의 d는 독립적으로 1 내지 6임); 및

[0148] 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 하나 이상의 다른 플루오르화 2가 단위를 포함한다:



[0149] (상기 식에서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 1 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1 내지 4이고, m은 0 또는 1이고, m'은 0 또는 1이고, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이되, 단, m'이 1인 경우, Rf₁은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기임).

[0151] 제3 실시 형태에서, 본 발명은, b가 2 또는 3이고, c가 0 또는 1이고, e가 2 또는 4인, 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

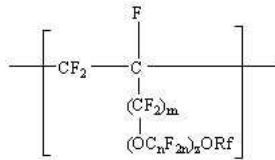
[0152] 제4 실시 형태에서, 본 발명은, a가 0인 경우, n이 3이 아닌, 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0153] 제5 실시 형태에서, 본 발명은, a 및 c가 0인 경우, e가 2가 아닌, 제1 실시 형태 내지 제4 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0154] 제6 실시 형태에서, 본 발명은, 적어도 하나의 n이 1인, 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0155] 제7 실시 형태에서, 본 발명은, 클로로트라이플루오로에틸렌으로부터 유도되는 2가 단위 또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도되는 2가 단위 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0156] 제8 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다:



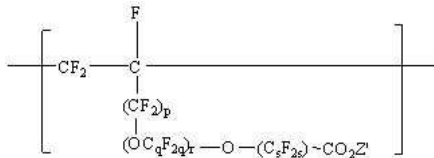
[0157]

[0158]

(상기 식에서, 적어도 하나의 a는 1이거나 m은 1 임).

[0159]

제9 실시 형태에서, 본 발명은, 독립적으로 하기 화학식으로 나타낸 2가 단위를 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다:



[0160]

[0161]

(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).

[0162]

제10 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 제9 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0163]

제11 실시 형태에서, 본 발명은, 화학식 $\text{X}_2\text{C}=\text{CY}-(\text{CW}_2)_m-(\text{O})_n-\text{Rf}-(\text{O})_o-(\text{CW}_2)_p-\text{CY}=\text{CX}_2$ 로 나타낸 비스올레핀으로부터 유도되는 2가 단위를 추가로 포함하며, 상기 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 1인, 제1 실시 형태 내지 제10 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0164]

제12 실시 형태에서, 본 발명은, X, Y, 및 W가 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 인, 제11 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0165]

제13 실시 형태에서, 본 발명은, X 기의 적어도 일부분이 $-\text{OZ}$ 인, 제1 실시 형태 내지 제12 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0166]

제14 실시 형태에서, 본 발명은, Z가 알칼리 금속 양이온인, 제1 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0167]

제15 실시 형태에서, 본 발명은, Z가 수소인, 제1 실시 형태 내지 제12 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0168]

제16 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 $-\text{SO}_2\text{X}$ 당량이 300 내지 2000의 범위인, 제1 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0169]

제17 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 $-\text{SO}_2\text{X}$ 당량이 1000 초과인, 제16 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0170]

제18 실시 형태에서, 본 발명은, X 기의 적어도 일부분이 $-\text{NZH}$ 기인, 제1 실시 형태 내지 제17 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0171]

제19 실시 형태에서, 본 발명은, 에틸렌, 프로필렌, 아이소부틸렌, 에틸 비닐 에테르, 비닐 벤조에이트, 에틸 알릴 에테르, 사이클로헥실 알릴 에테르, 노르보르나다이엔, 크로톤산, 알킬 크로토네이트, 아크릴산, 알킬 아크릴레이트, 메타크릴산, 알킬 메타크릴레이트, 또는 하이드록시부틸 비닐 에테르로부터 유도되는 2가 단위를 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0172]

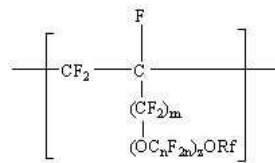
제20 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 10^6 개의 탄소 원자당 최대 100개의 $-\text{COOM}$ 및 $-\text{COF}$ 말단 기를 가질 수 있으며, 여기서 M은 독립적으로 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온인, 제1 실시 형태 내지 제19 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0173] 제21 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 유리 전이 온도가 최대 20℃인, 제1 실시 형태 내지 제20 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

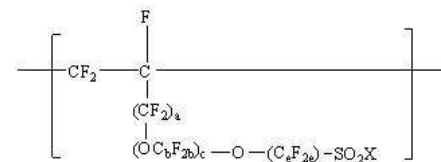
[0174] 제22 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 알파 전이 온도[T(α)]가 적어도 100℃인, 제1 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0175] 제23 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 T(α)가 최대 100℃ 또는 100℃ 미만인, 제1 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0176] 제24 실시 형태에서, 본 발명은, 적어도 하나의 c가 1 또는 2이거나 e가 3 내지 8인, 제1 실시 형태 내지 제23 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.



[0177] 제25 실시 형태에서, 본 발명은, 독립적으로 화학식 로 나타낸 2가 단위가 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 최대 20 또는 최대 15 몰%로, 또는 3 내지 20 몰% 또는 4 내지 15 몰%의 범위로 존재하는, 제1 실시 형태 내지 제24 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.



[0178] 제26 실시 형태에서, 본 발명은, 독립적으로 화학식 로 나타낸 2가 단위가 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰수를 기준으로 최대 30 또는 최대 25 몰%로, 또는 10 내지 30 몰% 또는 15 내지 25 몰%의 범위로 존재하는, 제1 실시 형태 내지 제25 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 제공한다.

[0179] 제27 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 포함하는 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0180] 제28 실시 형태에서, 본 발명은, 중합체 전해질 막이 세륨 양이온, 망간 양이온, 루테튬 양이온, 또는 산화세륨 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 제27 실시 형태의 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0181] 제29 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, 제28 실시 형태의 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0182] 제30 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 포함하는 촉매 잉크를 제공한다.

[0183] 제31 실시 형태에서, 본 발명은 제27 실시 형태 내지 제29 실시 형태 중 어느 하나의 중합체 전해질 막 또는 제30 실시 형태의 촉매 잉크 중 적어도 하나를 포함하는 막 전극 조립체를 제공한다.

[0184] 제32 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체를 포함하는 전극용 결합제를 제공한다.

[0185] 제33 실시 형태에서, 본 발명은, 제32 실시 형태의 결합제를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.

[0186] 제34 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 하나의 공중합체의 제조 방법을 제공하며, 본 방법은 테트라플루오로에틸렌, 독립적으로 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 화합물, 및 적어도 하나의 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르, 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르, 퍼플루오로알킬비닐 에테르, 또는 퍼플루오로알킬 알릴 에테르를 포함하는 성분들을 공중합하는 단계를 포함하며, 상기 식에서 b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, X"은 -F, -NZH 또는 -OZ이며, 여기서 Z는 수소, 메틸, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다.

[0187] 제35 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합하는 단계가 수성 유화 중합에 의해 수행되는, 제34 실시 형태의 방법을 제공한다.

- [0188] 제36 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합하는 단계가 8 초과의 pH에서 수행되는, 제34 실시 형태 또는 제35 실시 형태의 방법을 제공한다.
- [0189] 제37 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합하는 단계가 바이설파이트 또는 설파이트 염의 존재 하에서 수행되어 $-SO_2X$ 말단 기를 생성하며, 상기 식에서 X는 독립적으로 $-NZH$ 또는 $-OZ$ 이며, 여기서 각각의 Z는 독립적으로 수소, 메틸, 알칼리 금속 양이온 또는 4차 암모늄 양이온인, 제34 실시 형태 내지 제36 실시 형태 중 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0190] 제38 실시 형태에서, 본 발명은, 중합하는 단계가 플루오르화 유화제의 부재 하에서 수행되는, 제34 실시 형태 내지 제37 실시 형태 중 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0191] 제39 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가, 이오노머에 공유 결합되지 않은 음이온성 화학종을 포함하며, 본 방법은 공중합체의 분산물을 회합된 하이드록사이드 이온을 갖는 음이온 교환 수지와 접촉시키는 단계, 및 음이온성 화학종의 적어도 일부분을 하이드록사이드 이온으로 교환하여 음이온성 교환된 분산물을 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제38 실시 형태 중 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0192] 제40 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가, 공중합체에 공유 결합되지 않은 양이온성 화학종을 포함하며, 본 방법은 공중합체의 분산물을 산성 양성자를 갖는 양이온 교환 수지와 접촉시키는 단계, 및 양이온성 화학종의 적어도 일부분을 양성자로 교환하여 양이온-교환된 분산물을 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제39 실시 형태 중 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0193] 제41 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체를 분무 건조시키는 단계를 추가로 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제40 실시 형태 중 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0194] 제42 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체를 후플루오르화하는 단계를 추가로 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제41 실시 형태 중 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0195] 제43 실시 형태에서, 본 발명은, 후플루오르화된 공중합체를 암모니아로 처리하여 공중합체 상에 $-SO_2-NH_2$ 기를 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 제42 실시 형태의 방법을 제공한다.
- [0196] 제44 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체를 다이설폰닐 플루오라이드 또는 다이설폰닐 클로라이드로 처리하는 단계를 추가로 포함하는, 제43 실시 형태의 방법을 제공한다.
- [0197] 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.
- [0198] 실시예
- [0199] 모든 물질은, 달리 언급되거나 명백하지 않은 한, 예를 들어 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미컬 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 구매가능하거나, 또는 당업자에게 알려져 있다. 하기 약어가 본 섹션에 사용된다: L = 리터, mL = 밀리리터, g = 그램, min = 분, rpm = 분당 회전수, sec = 초, h = 시간, mol = 몰, 몰% = 몰 퍼센트, 중량% = 중량 퍼센트, nm = 나노미터, μm = 마이크로미터, mm = 밀리미터, cm = 센티미터, ppm = 백만분율, NMR = 핵 자기 공명, $^{\circ}C$ = 섭씨도, kPa = 킬로파스칼, mW = 밀리วัต, kcps = 초당 천 카운트(thousand counts per second).
- [0200] 결과는 달리 명시되지 않는 한, 하기 시험 방법을 사용하여 얻었다.
- [0201] 고형물 함량
- [0202] 고형물 함량은, 분산물의 샘플을 가열된 저울 위에 놓고, 용매의 증발 전과 후에 질량을 기록함으로써 중량 측정식으로 결정하였다. 고형물 함량은 샘플의 초기 질량과 질량이 계속된 가열에 의해 더 이상 감소하지 않았을 때의 샘플의 질량의 비였다.
- [0203] 당량(EW)
- [0204] TFE, 설폰닐 플루오라이드 단량체(M2), 및 비닐 에테르 또는 알릴 에테르 단량체(M3)의 공중합체의 EW는 하기 식에 의해 계산될 수 있다:

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

[0205]

[0206]

공중합체 조성

[0207]

¹⁹F-NMR 스펙트럼을 사용하여 정제된 중합체의 조성을 결정하였다. 5 mm 광대역 프로브를 구비한 미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 브루커(Bruker)로부터 상표명 어밴스(AVANCE) II 300으로 입수가 가능한 NMR 분광계를 사용하였다. 약 13 중량%의 중합체 분산물의 샘플을 60℃에서 측정하였다.

[0208]

카르복실 말단 기의 결정

[0209]

푸리에 변환 적외 분광법(FT-IR) 측정을 사용하여 공중합체 내의 10⁶개의 C-원자당 카르복실 말단 기의 수를 결정할 수 있다. 이러한 측정은 투과 기법에서 FT-IR에 의해 수행된다. 측정된 샘플은 필름 두께가 100 μm이다. 관심 COOH 피크의 파수(wave number)는 1776 cm⁻¹ 및 1807 cm⁻¹이다. C(O)F 피크의 파수는 1885 cm⁻¹이다. (C(O)F는 카르복실 기로 전환될 것이다). 중합체의 카르복실(C(O)F) 말단 기의 양을 정량하기 위하여 2개의 IR 스펙트럼을 취한다. 하나는 카르복실 함유 샘플로부터의 것이고 하나는 (카르복실 기가 없는) 참조 샘플로부터의 것이다.

[0210]

10⁶개의 탄소 원자당 말단 기의 수는 F₁, F₂ 및 F₃에 대한 식 1, 식 2 및 식 3을 통해 계산될 수 있다:

[0211]

(피크 높이 × F₁) / 필름 두께 [mm] (1)

[0212]

(피크 높이 × F₂) / 필름 두께 [mm] (2)

[0213]

(피크 높이 × F₃) / 필름 두께 [mm] (3)

[0214]

상기 식에서,

[0215]

F₁: 기준 스펙트럼 및 ν = 1776 cm⁻¹에 관하여 계산된 인자

[0216]

F₂: 기준 스펙트럼 및 ν = 1807 cm⁻¹에 관하여 계산된 인자

[0217]

F₃: 기준 스펙트럼 및 ν = 1885 cm⁻¹에 관하여 계산된 인자

[0218]

식 1 내지 식 3으로부터의 결과의 합계는 10⁶개의 탄소 원자당 카르복실 말단 기의 수를 산출한다.

[0219]

동적 광 산란에 의한 입자 크기

[0220]

입자 크기 결정은 ISO 13321(1996)에 따라 동적 광 산란에 의해 수행하였다. 532 nm에서 작동하는 50 mW 레이저가 구비된 영국 우스터셔 말번 소재의 말번 인스트루먼츠 리미티드(Malvern Instruments Ltd)로부터 입수가 가능한 제타 사이저 나노(Zeta Sizer Nano) ZS를 분석을 위해 사용하였다. 둥근 개구 및 캡을 갖는 12 mm 정사각형 유리 큐벳(PCS 8501, 말번 인스트루먼츠 리미티드로부터 입수가 가능함)을 사용하여 1 mL의 샘플 부피를 장착하였다. 계면활성제의 광 산란은 더 큰 입자, 예를 들어 먼지 입자의 존재에 매우 민감하기 때문에, 측정 전에 큐벳을 완전히 세정함으로써 오염물의 존재를 최소화하였다. 큐벳을 큐벳 세척 장치에서 새로 증류된 아세톤으로 8시간 동안 세척하였다. 또한, 측정 전에 10분 동안 14,500 G(142,196 N/kg)로 실험실용 원심분리기 내에서 계면활성제 용액을 원심분리함으로써 먼지 억제(dust discipline)를 샘플에 적용하였다. 측정 장치를 173° 후방 산란 모드에서 25℃에서 작동시켰다. t < 1⁻⁶초의 낮은 상관 시간을 연구 수단에 의해 가능하게 하였다(연구 수단은 공급자에 의해 제공되는 표준 기기의 소프트웨어 업그레이드이다). 샘플 부피의 완전한 산란 능력을 이용하기 위하여, 모든 경우에 하기의 설정을 적용하였다: "감쇠기" 11; "측정 위치" 4.65 mm(셀의 중심). 이들 조건 하에서, 순수(기준물)의 기저선 산란은 약 250 kcps이다. 10회의 하위실행(sub-run)으로 이루어진 각각의

측정을 5회 반복하였다. 입자 크기는 D_{50} 값으로 표현된다.

[0221] 용융 유동 지수

[0222] g/10분으로 기록된 용융 유동 지수(MFI)는 5.0 kg의 지지 중량 및 265℃의 온도에서 DIN EN ISO 1133-1에 기재된 것과 유사한 절차에 따라 괴트페르트(Goettfert) MPD, MI-로보(Robo), MI4 용융 지수 측정기(독일 부켄소재)로 측정하였다. MFI는 직경이 2.1 mm이고 길이가 8.0 mm 인 표준 압출 다이를 사용하여 얻었다.

[0223] $T(\alpha)$ 측정

[0224] 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) AR2000 EX 레오미터를 사용하여 중합체 샘플의 $T(\alpha)$ 를 측정하였다. 샘플을 분당 2℃로 -100℃로부터 약 125℃까지 온도 램프(ramp)로 가열하였다. 1 헤르츠의 주파수에서 측정을 실시하였다.

[0225] 유리 전이 온도

[0226] 티에이 인스트루먼트 Q2000 DSC를 사용하여 중합체 샘플의 유리 전이 온도(T_g)를 측정하였다. 샘플을 분당 10℃로 -50℃로부터 약 200℃까지 온도 램프로 가열하였다. 전이 온도를 제2 가열 시에 분석하였다.

[0227] 산소 투과율

[0228] 각각의 막에 대한 온도의 함수로서의 산소 투과율을 시간 지연 방법을 사용하여 결정하였다. 1 cm^2 의 활성 면적을 갖는 막을 투과성 셀 내에 넣었다. 후속으로, 전지의 양쪽 챔버를 6시간 동안 소기하였다. 이 시험에 대한 시간 0은 상부 챔버를 시험 가스(challenging gas)(산소)에 의해 760 cmHg로 가압한 것과 일치하였다. 소기된 하부 챔버 내에서의 시간의 함수로서의 압력의 변동을 10^{-3} cmHg의 감도로 압력 센서(바라트론(Baratron)®, 미국 매사추세츠주 소재의 엠케이에스(MKS))를 사용하여 측정하였다.

[0229] 배리 단위의 산소 투과율 $P(\text{cm}^3_{\text{stp}} \text{ cm} / \text{sec cm}^2 \text{ cmHg})$ 를 하기 식을 사용하여 계산하였다:

$$P = \left[V_b l / A T R p_a \right] dp_b / dt$$

[0230]

[0231] 상기 식에서, V_b 는 하위 챔버의 부피(단위: cm^3)이고, l 은 막 두께(단위: cm)이고, A 는 막의 노출된 표면적(단위: cm^2)이고, T 는 온도(단위: ° K)이고, p_a 는 상부 챔버의 압력(단위: cmHg)이고, R 은 기체 상수($6236.367 \text{ cmHg cm}^3 / \text{mol} \text{ }^\circ \text{K}$)이고, dp_b / dt 는 압력-시간 곡선의 선형 부분에서 측정된 시간의 함수로서의 하부 챔버 내에서의 압력 변화율(단위: cmHg/sec)이다.

[0232] 실시예 1(EX-1)

[0233] 테트라플루오로에틸렌(TFE), $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (MV4S), 및 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{OCF}_3$ (MV31)의 중합체를 제조하였다:

[0234] MV4S는 미국 특허 제6,624,328호(구에라(Guerra))에 기재된 방법에 따라 제조하였다. MV31은 미국 특허 제6,255,536호(웜 등)에 기재된 방법에 따라 제조하였다.

[0235] 임펠러 교반기 시스템을 구비한 4 L 중합 케틀에 H_2O (2000 g) 중 옥살산암모늄 1수화물(5 g) 및 옥살산 2수화물(1 g)과 미국 특허 제7,671,112호에서의 "Preparation of Compound 11"에 기재된 바와 같이 제조된 $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 의 30 중량% 수용액 40 g을 장입하였다. 케틀을 탈기하고, 후속으로 질소를 수 회 장입하여 산소를 전부 제거하였음을 보장하였다. 이후에, 케틀을 TFE로 퍼징하였다. 이어서, 케틀을 50℃로 가열하고, 교반 시스템을 320 rpm으로 설정하였다. MV4S(260 g), MV31(50 g), 및 8.6 g의 30 중량% $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 용액의 혼합물 및 탈이온수(165 g)를 24000 rpm으로 작동되는, 미국 노스 캐롤라이나주 윌밍턴 소재의 아이케이에이 워크스(IKA Works)로부터 상표명 "울트라-투락스(ULTRA-TURRAX) T 50"으로 입수가능한 교반기에 의해 고전단 하에서 2분 동안 유화하였다. MV4S 및 MV31 에멀전을 반응 케틀 내로 장입하였다. 케틀에 TFE(127 g)를 6 bar(600 kPa)의 압력이 되도록 추가로 장입하였다. 중합을 탈이온수 중 0.045% KMnO_4 용액(33 g)에 의해 개시하였다. 반응이 시작됨에 따라, TFE를 가스상 내로 공급함으로써 50℃의 반응 온도뿐만 아니라

6 bar(600 kPa)의 반응 압력을 유지하였다. 제1 압력 강하 후에, MV4S 및 MV31 에멀전(총 1037 g: 557 g의 MV4S와 106 g의 MV31과 353 g의 탈이온수 중 30% $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_3\text{-O-CFH-CF}_2\text{-COONH}_4$ 용액 21 g), TFE(458 g), 및 탈이온수 중 0.045% KMnO_4 용액(350 g)의 연속 공급을 계속하였다. 연속 공급물의 몰비는 72 몰% TFE, 23 몰% MV4S 및 5 몰% MV31이었다. 0.045% KMnO_4 용액의 연속 첨가의 평균 계량 속도는 23.2%의 고형물 함량을 갖는 중합체 분산물을 얻기 위하여 92 g/h였다. 중합 시간은 228분이었다. 라텍스 입자 직경은 동적 광 산란에 따라 126 nm였다.

[0236] 중합체 분산물을 실험실용 교반기(펜드라울릭(PENDRAULIK))를 구비한 100 L 유리 베셀 내로 장입하였다. 유리 베셀의 실험실용 교반기를 2500 rpm으로 회전시키면서, 65 중량% 질산(170 g)을 유리 베셀 내에 연속적으로 공급하여 중합체를 침전시켰다. 이어서, 중합 매체(수상) 내의 최종 고형물 함량이 1.4%가 되도록 동일한 교반 조건 하에서 혼합물을 1시간 동안 회전시켰다.

[0237] 남아 있는 수성 중합 매체를 제거하고, 교반기를 930 rpm으로 회전시키면서 습윤 중합 크럼(crumb)을 4 L의 탈이온수로 7회 세척하였다. 7번째의 세척 매체의 pH 값은 거의 4였다. 습윤 중합물(polymerizate)을 공기 순환식 건조기 내에 2회분으로 나누어서 옮겼다. 각각의 부분을 80℃에서 17시간 동안 건조시켰으며, 이때 열천칭에 의해 결정된 최종 수분 함량은 0.1% 이하였다.

[0238] 응고되고, 세척되고, 건조된 중합체는 MFI(265℃/5 kg)가 41 g/10분이었다. 이 중합체는 ^{19}F -NMR 분광법에 의해 결정될 때 70.3 몰%의 TFE, 24.4 몰%의 MV4S 및 5.3 몰%의 MV31의 조성을 가졌다. 이는 740의 당량 EW에 상응한다. 전술된 시험 방법을 사용하여 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였으며 이것은 3℃인 것으로 확인되었다.

[0239] 파르(Parr) 4848 반응기 제어기(Reactor Controller), 2700W 히터, 파르 마그네틱 드라이브 믹서(Parr Magnetic Drive Mixer), 및 냉각을 위한 네스랩 서모플렉스(Neslab Thermoflex) 2500 칠러(chiller)를 구비한 파르 4554 2-궤런 플로어 스탠드 반응기(Floor Stand Reactor) 내에서 중합체의 가수분해를 행하였다. 반응기에 1.5 L의 탈이온수(DI 수), 24 g의 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 14.1 g의 Li_2CO_3 , 및 141 g의 중합체를 장입하였다. 베셀을 밀봉하고, 혼합기를 300 rpm으로 설정하였다. 이어서, 반응기를 111분의 기간에 걸쳐 255℃로 가열하였다. 이 온도를 60분 동안 유지하였다. 이어서, 이것을 23분에 걸쳐 25℃로 냉각시키고, 이 온도에 도달하면 혼합기를 차단하였다. 분산물을 반응기로부터 4 L HDPE 병 내로 배출하고 하룻밤 정치되게 하였다.

[0240] 300 mL의 앰버라이트(Amberlite) IR-120(플러스) 수소 형태 이온 교환 수지로 충전된, 치수가 38×500 mm인 킴블 크로마플렉스 컬럼(Kimble Chromaflex Column)으로 이루어진 이온 교환층에 분산물을 통과시켰다. 스톱 코크를 완전히 개방한 상태로, 먼저 컬럼을 3 L의 탈이온수로 플러싱(flushing)함으로써 수지를 준비하였다. 900 mL의 5% HCl 용액을 30분에 걸쳐 컬럼에 통과시킨 후, 20분에 걸쳐 600 mL의 탈이온수를 통과시켰다. 다음으로, 스톱 코크를 완전히 개방한 상태로 3 L의 탈이온수를 통과시켰다. 이어서, 분산물을 시간당 1200 mL의 속도로 이온 교환하였다. 가수분해 후에 형성된 어떠한 침전물도 이온 교환 컬럼 내로 공급하지 않았다. 상기에 개략적으로 설명된 것과 동일한 공정을 사용하여 매 400 mL의 분산물마다 그 후에 수지를 재생시켰다.

[0241] 이오노머를 건조시키고 용매 및 물 기반 분산물을 제조하기 위하여, 20 내지 25 mL의 이온 교환된 분산물을 40 mL HDPE 병에 넣었다. 개방된 병을 70℃로 설정된 머플로(muffle furnace) 내에 넣고, 여기서 수분 함량이 10% 미만으로 떨어지고, 이오노머가 부서지기 쉬운 고체가 될 때까지 개방된 병을 20 내지 24시간 동안 유지하였다. 일단 분산물이 건조되었으면, 최종 수분 함량을 결정하였으며, 18.2 MOhm-cm 저항률을 갖는 탈이온수 및 n-프로판올을 첨가하였다. 이 실시예에서는, 1.96 g의 이오노머를 4.32 g의 n-프로판올 및 2.72 g의 H_2O 와 배합하여 20% 이오노머, 48% n-프로판올, 및 32% 물로 이루어진 분산물을 달성하였다. 이어서, 병을 45 내지 65 rpm으로 설정된 롤러 상에 24시간의 기간 동안 놓아두었다. 가시적인 비분산된 재료가 없는 투명한 분산물을 형성하였다.

[0242] 막을 제조하기 위하여, 분산물을 회전 증발에 의해 거의 고형물이 되도록 농축시키고, 이어서 질소 가스의 스트림에 노출시켰다. 건조된 이오노머를 실온에서 n-프로판올과 물의 60/40 블렌드 중에 28 내지 30 중량%로 분산시켰다. 용액을 유리 기재에 고정된 2 밀(mi)(50.8 마이크로미터) 두께 "캡톤(KAPTON)" 폴리이미드 라이너 상에 코팅하였다. 필름을 120℃에서 30분 동안 건조시키고, 이어서 유리 기재로부터 알루미늄 팬에 옮겼다. 140℃에서 15분 동안 건조를 계속하고, 10분 동안 160℃로 램핑하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다.

[0243] T(α)를 상기 시험 방법에 따라 측정하였으며, 이것은 98℃인 것으로 결정되었다.

- [0244] 전술된 산소 투과율 평가 방법을 사용하여 30℃에서 막을 평가하였다. 161(배러 × 10¹⁰)의 값이 측정되었다. 50℃ 및 70℃에서의 산소 투과율은 검출 한계치보다 높은 것으로 밝혀졌다.
- [0245] 실시예 2(EX-2)
- [0246] 테트라플루오로에틸렌(TFE), F₂C=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂SO₂F(MV4S), 및
- [0247] CF₂=CF-O-(CF₂)₃-OCF₃(MV31)의 중합체를 제조하였다:
- [0248] MV4S 및 MV31은 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다.
- [0249] 임펠러 교반기 시스템을 구비한 4 L 중합 케틀에 H₂O(2000 g) 중 옥살산암모늄 1수화물(5 g) 및 옥살산 2수화물(1 g)과 CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄의 30 중량% 수용액 40 g을 장입하였다. 케틀을 탈기하고, 후속으로 질소를 수 회 장입하여 산소를 전부 제거하였음을 보장하였다.
- [0250] 이후에, 케틀을 TFE로 퍼징하였다. 이어서, 케틀을 50℃로 가열하고, 교반 시스템을 320 rpm으로 설정하였다. MV4S(237 g), MV31(78 g), 및 9.6 g의 30 중량% CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 용액의 혼합물 및 탈이온수(147 g)를 24000 rpm으로 작동되는, 아이케이에이 워스로부터 상표명 "울트라-투락스 T 50"으로 입수가 가능한 교반기에 의해 고전단 하에서 2분 동안 유화하였다. MV4S 및 MV31 에멀전을 반응 케틀 내로 장입하였다. 케틀에 TFE(126 g)를 6 bar(600 kPa)의 압력이 되도록 추가로 장입하였다. 중합을 탈이온수 중 0.045% KMnO₄ 용액(20 g)에 의해 개시하였다. 반응이 시작됨에 따라, TFE를 가스상 내로 공급함으로써 50℃의 반응 온도뿐만 아니라 6 bar(600 kPa)의 반응 압력을 유지하였다. 제1 압력 강하 후에, MV4S 및 MV31 에멀전(총 1128 g: 567 g의 MV4S와 187 g의 MV31과 351 g의 탈이온수 중 30% CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 용액 23 g), TFE(351 g), 및 탈이온수 중 0.045% KMnO₄ 용액(120 g)의 연속 공급을 계속하였다. 0.045% KMnO₄ 용액의 연속 첨가의 평균 계량 속도는 19.7%의 고형물 함량을 갖는 중합체 분산물을 얻기 위하여 37 g/h였다. 중합 시간은 194분이었다. 라텍스 입자 직경은 동적 광 산란에 따라 114 nm였다.
- [0251] 실시예 1과 유사하게, 공중합체를 응고시키고, 세척하고, 건조시켰다. 응고되고, 세척되고, 건조된 중합체는 MFI(265℃/5 kg)가 57 g/10분이었다. 계산된 당량 EW는 742였다.
- [0252] 설명적 실시예 3(설명적 EX-3)
- [0253] 테트라플루오로에틸렌(TFE), F₂C=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂SO₂F(MV4S), 및
- [0254] CF₂=CF-O-(CF₂)₂-CF₃(PPVE-1)를 제조하였다:
- [0255] 임펠러 교반기 시스템을 구비한 4 L 중합 케틀에 2000 g의 H₂O 중 5 g의 옥살산암모늄 1수화물 및 1 g의 옥살산 2수화물과 CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄의 30 중량% 수용액 40 g을 장입하였다. 케틀을 탈기하고, 후속으로 질소를 수 회 장입하여 산소를 전부 제거하였음을 보장하였다. 이후에, 케틀을 TFE로 퍼징하였다. 이어서, 케틀을 50℃로 가열하고, 교반 시스템을 320 rpm으로 설정하였다. 80 g의 MV4S, 2.7 g의 30 중량% CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 용액의 혼합물 및 51 g의 탈이온수를 24000 rpm으로 작동되는, 아이케이에이 워스로부터의 "울트라-투락스 T 50" 교반기에 의해 고전단 하에서 2분 동안 유화하였다. MV4S 에멀전을 반응 케틀 내로 장입하였다. 케틀에 114 g의 TFE 및 40 g의 PPVE-1을 6 bar(600 kPa)의 압력이 되도록 추가로 장입하였다. 중합을 탈이온수 중 0.09% 과망간산칼륨(KMnO₄) 용액 16 g에 의해 개시하였다. 반응이 시작됨에 따라, TFE 및 PPVE-1을 가스상 내로 공급함으로써 50℃의 반응 온도뿐만 아니라 6 bar(600 kPa)의 반응 압력을 유지하였다. 제1 압력 강하 후에, 190 g의 MV4S 에멀전(114 g의 MV4S 및 72 g의 탈이온수 중 4 g의 30 중량% CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 용액), 193 g의 TFE, 121 g의 PPVE-1, 및 탈이온수 중 0.09% KMnO₄ 용액 235 g의 연속 공급을 계속하였다. 0.09% KMnO₄ 용액의 연속 첨가의 평균 계량 속도는 14.1%의 고형물 함량을 갖는 중합체 분산물을 얻기 위하여 123 g/h였다. 중합 시간은 115분이고, 라텍스 입자 직경은 동적 광 산란에 따라 150 nm였다.
- [0256] 실시예 1과 유사하게, 공중합체를 응고시키고, 세척하고, 건조시켰다. 응고되고, 세척되고, 건조된 중합체는 MFI(265℃/5 kg)가 66 g/10분이었다. 이 중합체는 ¹⁹F-NMR 분광법으로 결정될 때 74.2 몰%의 TFE, 16.1 몰%의

MV4S 및 9.7 몰%의 PPVE-1의 화학 조성을 나타내었다. 이는 1000의 당량에 상응한다. 전술된 시험 방법을 사용하여 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였으며 이것은 10℃인 것으로 확인되었다.

[0257] 16.2 g의 LiOH·H₂O, 9.5 g의 Li₂CO₃ 및 129 g의 중합체를 반응기 내로 장입한 것을 제외하고는, 이 중합체를 실시예 1과 유사하게 가수분해하였다. 이어서, 반응기를 114분의 기간에 걸쳐 225℃로 가열하였다. 실시예 1과 유사하게, 분산물을 이온 교환하고, 건조시키고, n-프로판올-기반 분산물을 제조하였다. 실시예 2에서는, 2.14 g의 이오노머를 4.70 g의 n-프로판올 및 2.96 g의 탈이온수와 배합하였다. 가시적인 비분산된 재료가 없는 투명한 분산물을 형성하였다.

[0258] 실시예 1과 유사하게 막을 제조하였다. T(α)를 상기 시험 방법에 따라 측정하였으며, 이것은 93℃인 것으로 결정되었다. 전술된 산소 투과율 평가 방법을 사용하여 30℃에서 막을 평가하였다. 2.6(배리 × 10¹⁰)의 값이 측정되었다. 50℃ 및 70℃에서의 산소 투과율은 각각 5.8 및 10.1(배리 × 10¹⁰)인 것으로 밝혀졌다.

[0259] 비교예 A

[0260] 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 F₂C=CF-O-CF₂CF₂CF₂SO₂F(MV4S)의 중합체를 제조하였다:

[0261] MV4S는 전술된 바와 같이 제조하였다.

[0262] 임펠러 교반기 시스템을 구비한 4 L 중합 케틀에 H₂O(2000 g) 중 옥살산암모늄 1수화물(5 g) 및 옥살산 2수화물(1 g)과 CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄의 30 중량% 수용액 40 g을 장입하였다. 케틀을 탈기하고, 후속으로 질소를 수 회 장입하여 산소를 전부 제거하였음을 보장하였다. 이후에, 케틀을 TFE로 퍼징하였다. 이어서, 케틀을 50℃로 가열하고, 교반 시스템을 320 rpm으로 설정하였다. MV4S(200 g), 15 g의 30 중량% CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 용액의 혼합물 및 탈이온수(360 g)를 24000 rpm으로 작동되는, 아이케이에이 워크로부터 상표명 "울트라-투락스 T 50"으로 입수가능한 교반기에 의해 고전단 하에서 2분 동안 유화하였다.

[0263] MV4S 에멀전을 반응 케틀 내로 장입하였다. 케틀에 TFE(115 g)를 6 bar(600 kPa)의 압력이 되도록 추가로 장입하였다. 중합을 탈이온수 중 0.06% KMnO₄ 용액(13 g)에 의해 개시하였다. 반응이 시작됨에 따라, TFE를 가스상 내로 공급함으로써 50℃의 반응 온도뿐만 아니라 6 bar(600 kPa)의 반응 압력을 유지하였다. 제1 압력 강화 후에, MV4S 및 MV31 에멀전(총 1234 g: 630 g의 MV4S와 24 g의 MV31과 580 g의 탈이온수 중 30% CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 용액 24 g), TFE(450 g), 및 탈이온수 중 0.045% KMnO₄ 용액(297 g)의 연속 공급을 계속하였다. 0.06% KMnO₄ 용액의 연속 첨가의 평균 계량 속도는 22%의 고형물 함량을 갖는 중합체 분산물을 얻기 위하여 80 g/h였다. 중합 시간은 232분이었다. 라텍스 입자 직경은 동적 광 산란에 따라 75 nm였다.

[0264] 고형물 함량이 22%인 4.1 kg의 중합체 분산물을 실험실용 교반기(펜드라울릭)를 구비한 10 L 유리 베셀 내로 장입하였다. 유리 베셀의 실험실용 교반기를 2500 rpm으로 회전시키면서, 65 중량% 질산(170 g)을 유리 베셀 내에 연속적으로 공급하여 중합체를 침전시켰다. 이어서, 중합 매체(수상) 내의 최종 고형물 함량이 1.4%가 되도록 동일한 교반 조건 하에서 혼합물을 1시간 동안 회전시켰다. 남아 있는 수성 중합 매체를 제거하고, 교반기를 930 rpm으로 회전시키면서 습윤 중합 크럼을 4 L의 탈이온수로 7회 세척하였다. 7번째의 세척 매체의 pH 값은 거의 4였다.

[0265] 습윤 중합물을 공기 순환식 건조기 내에 2회분으로 나누어서 옮겼다. 각각의 부분을 80℃에서 17시간 동안 건조시켰으며, 이때 열천칭에 의해 결정된 최종 수분 함량은 0.1% 이하였다. 건조된 중합체의 수득량은 840 g이었다.

[0266] 실시예 1과 유사하게, 공중합체를 응고시키고, 세척하고, 건조시켰다. 응고되고, 세척되고, 건조된 중합체는 MFI(265℃/5 kg)가 38 g/10분이었다. 그렇게 얻어진 중합체는 ¹⁹F-NMR 분광법으로 결정될 때 78 몰%의 TFE, 22 몰%의 MV4S의 화학 조성을 나타내었다. 이는 734의 당량에 상응한다.

[0267] 반응기에 4 L의 탈이온수, 200 g의 LiOH·H₂O, 100 g의 Li₂CO₃, 및 1000 g의 중합체를 장입한 것을 제외하고는, 이 중합체를 실시예 1과 유사하게 가수분해하였다. 실시예 1과 유사하게, 분산물을 이온 교환하고, 건조시켰다. 실시예 1과 유사하게 분산물을 제조하였다. 분산물은 가시적인 비분산된 재료가 부재하여 투명하였지만, 분산물은 매우 점성이었다. 막을 제조하기 위하여, 55:45 비의 에탄올:물 중에 분산된 20 중량% 고형

물로 이루어진 다른 분산물을 제조하였다. 가시적인 비분산된 재료가 없는 투명한 분산물을 형성하였다. 필름을 80℃에서 10분 동안, 그리고 이어서 200℃에서 15분 동안 건조시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 분산물을 코팅하였다. $T(\alpha)$ 를 상기 시험 방법에 따라 측정하였으며, 이것은 104℃인 것으로 결정되었다.

[0268] 15 중량%의 이오노머, 46.75%의 n-프로판올, 및 38.25%의 물로 이루어진 분산물을 실시예 1과 유사하게 제조하였다. 가시적인 비분산된 재료가 없는 투명한 분산물을 형성하였다. 필름을 90℃에서 10분 동안, 그리고 이어서 100℃에서 15분 동안 건조시키고, 이어서 12분 동안 190℃로 램핑하고, 이어서 실온으로 냉각시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 막을 제조하였다. 전술된 산소 투과율 평가 방법을 사용하여 30℃에서 막을 평가하였다. $0.64(\text{배러} \times 10^{10})$ 의 값이 측정되었다. 50℃ 및 70℃에서의 산소 투과율은 각각 1.4 및 $2.8(\text{배러} \times 10^{10})$ 인 것으로 밝혀졌다.

[0269] 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.