



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 33 511 T2 2009.06.10**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 167 400 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 214/18 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 33 511.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 114 606.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.06.2009**

(30) Unionspriorität:

**MI001416 23.06.2000 IT**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(73) Patentinhaber:

**Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT**

(72) Erfinder:

**Arcella, Vincenzo, 20014 Nerviano, Milano, IT;  
Ghielmi, Alessandro, 20149 Milano, IT; Apostolo,  
Marco, 28043 Bellinzago, Novara, IT; Abusleme,  
Julio, 21047 Saronno, Varese, IT**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **Fluorierte Ionomere**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft sulfogruppenhaltige fluorierte Ionomere, die zur Herstellung von bei Raumtemperatur bis hohen Temperaturen der Größenordnung von 120°C–180°C bei Elektrolytanwendungen, beispielsweise in Brennstoffzellen, arbeitenden Membranen geeignet sind.

**[0002]** Im einzelnen betrifft die Erfindung sulfogruppenhaltige fluorierte Ionomere, die ohne Beteiligung der  $-\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppen vernetzt sind und sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hoher Temperatur (bis 120–180°C) einen hohen Hydratisierungsgrad behalten können, ohne die physikalische Integrität der Membran wesentlich zu kompromittieren.

**[0003]** Insbesondere im Fall von vernetzten sulfogruppenhaltigen fluorierten Ionomeren mit niedrigem Äquivalentgewicht von weniger als etwa 750 zeigen die erhaltenen Membranen ein hohes Wasserabsorptionsvermögen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hoher Temperatur (bis 120–180°C), ohne die physikalische Integrität der Membran wesentlich zu kompromittieren.

**[0004]** Im Fall von sulfogruppenhaltigen fluorierten Ionomeren mit einem Äquivalentgewicht von mehr als etwa 750 und bis zu etwa 1300 sind durch die erfindungsgemäße Vernetzung Membranen mit extrem geringer Dicke, beispielsweise im Bereich von 10–80 µm, erhältlich, die auch bei hohen Temperaturen in der Größenordnung von 120°C–180°C eine gute Hydratisierung behalten, wobei immer noch die physikalische Integrität erhalten bleibt.

**[0005]** Die Verwendung der als „Ionomere“ bezeichneten Polymerklasse bei elektrochemischen Anwendungen, wie beispielsweise in Brennstoffzellen, in Chloralkalizellen, in Lithiumbatterien, bei der Elektrodialyse und in Reaktoren, in denen das Ionomer als fester Katalysator fungiert, ist in der Technik bekannt. Bei diesen Anwendungen kommt das Ionomer mit einer wässrigen oder polaren Flüssigkeit mit Affinität zu den ionischen funktionellen Gruppen des Ionomers in Berührung.

**[0006]** Je größer die Menge an Sulfogruppen (Ionomere mit niedrigem Äquivalentgewicht), desto besser ist im allgemeinen die Effizienz des Ionomers bei der Anwendung sowohl hinsichtlich Ionenaustauschvermögen bei elektrochemischen Anwendungen als auch hinsichtlich der Katalysatoraktivität bei Katalyseanwendungen. Ein wichtiger Parameter ist von diesem Standpunkt aus das Äquivalentgewicht des Ionomers. Je niedriger das Äquivalentgewicht, desto höher der Prozentsatz an ionischen Gruppen. Daher sind Ionomere mit niedrigem Äquivalentgewicht wünschenswert, da sie eine höhere Effizienz bei der Anwendung ergeben.

**[0007]** Bei elektrochemischen Anwendungen, beispielsweise in Brennstoffzellen, gibt es eine direkte Korrelation zwischen der Leitfähigkeit des Ionomers und der Wasserretention des Ionomers. Die Ionenleitfähigkeit des Polymers wird nicht nur durch das Vorliegen von mehr ionischen Gruppen in dem Polymer, sondern innerhalb bestimmter Grenzen auch durch die größere Menge an Wasser, die das Polymer zu halten vermag (Quellgrad), erhöht. Die übermäßige Wasseraffinität des Ionomers hat jedoch den Nachteil einer übermäßigen Quellung des Ionomers, welches in einen gelartigen Zustand übergeht und somit seine physikalische Integrität verliert. Das Ionomer wird daher bei allen Anwendungen, in denen es in fester Form vorliegen muß, vollkommen unbrauchbar.

**[0008]** Auch bei den Anwendungen, bei denen das Ionomer mit einem zur Gewährleistung der Form und der physikalischen Integrität der fertigen Membran geeigneten Trägermaterial vermischt oder darauf abgedichtet wird, muß das Ionomer jedoch eine zur Verhinderung der Ablösung von dem Träger ausreichende physikalische Konsistenz aufweisen und in Wasser, mit dem es während der Verwendung in Kontakt kommt, ziemlich unlöslich sein. Außerdem muß das Ionomer/die Membran vor der Verwendung aktiviert werden, wofür die chemische Umwandlung der Vorläufergruppen  $-\text{SO}_2\text{F}$  in die entsprechenden ionischen Gruppen  $-\text{SO}_3\text{H}$  notwendig ist. Zur Aktivierung wird die Membran zunächst mit einer alkalischen wässrigen Lösung und dann mit einer sauren Lösung behandelt. Wenn das Ionomer einen hohen Quellgrad aufweist, kann es sich während dieser Umwandlungsphase teilweise oder ganz in dem Reaktionsmedium lösen. An diesem Punkt ist die Rückgewinnung und Abtrennung des Monomers von den Nebenprodukten der Umwandlungsreaktion extrem schwierig.

**[0009]** Im Stand der Technik werden zum Erhalt einer begrenzten Hydratisierung des Ionomers und einer ausreichenden physikalischen Integrität Polymere mit hohem Äquivalentgewicht in der Größenordnung von 1000–1200, d. h. mit einer niedrigen Konzentration an Sulfogruppen, verwendet. Ionomere mit hohem Äquivalentgewicht absorbieren eine begrenzte Menge Wasser, was die Unlöslichkeit des Polymers gewährleistet. Da sie aber nur weniger ionische Gruppen aufweisen, sind sie andererseits mit dem Nachteil behaftet, daß sie Membranen mit niedriger Ionenleitfähigkeit während der Anwendung ergeben. Ein Beispiel für die Membranen ist das Handelsprodukt NAFION<sup>®</sup>, das in Brennstoffzellen verwendet wird. Damit diese Membranen eine gute physikalische Integrität aufweisen, müssen sie jedoch eine hohe Dicke, im allgemeinen mehr als 100 µm, aufweisen. Außerdem neigt das in der Membran enthaltene Wasser bei Verwendung dieser Membranen bei Temperaturen von mehr als 100°C zur Abnahme, wo-

durch die Membran zur Dehydratisierung neigt und die Membranleitfähigkeit drastisch reduziert wird. Daher sind die NAFION<sup>®</sup>-Membranen bei Temperaturen von mehr als 100°C nicht effektiv verwendbar.

**[0010]** Die US-PS 4,940,525 beschreibt sulfogruppenhaltige Ionomere mit niedrigem Äquivalentgewicht von weniger als 725, die zum Erhalt ungetragener dicker Membranen für Brennstoffzellen verwendet werden, nur wenn das Hydratisierungsprodukt des Polymers unter 22000 ist. Gemäß dieser Patentschrift sind so niedrige Hydratisierungswerte in der Tat zur Aufrechterhaltung der physikalischen Integrität des Polymers bei Äquivalentgewichten von weniger als 725 notwendig, mit der Maßgabe, daß das Äquivalentgewicht nicht unter 500 liegt (Spalte 6, 8–16). In dieser Patentschrift wird weder das Verhalten dieser Membranen bei hohen Temperaturen bis etwa 120°C–180°C noch die brauchbare Mindestdicke unter Beibehaltung der physikalischen Integrität erwähnt.

**[0011]** Die US-5 595 676 offenbart eine Ionenaustauschmembran aus einem unvernetzten fluororganischen polymeren Material mit einer Polymerkette und mindestens einer seitenständigen Gruppe, wobei die seitenständige Gruppe mindestens eine Ionenaustauschgruppe oder darin umwandelbare Gruppe enthält und über einen acyclischen sekundären Kohlenstoff an die Polymerkette gebunden sein kann.

**[0012]** Die EP-0219065 offenbart ein Fluorelastomer mit verbesserter Festigkeit und verbessertem Druckverformungsrest, das 12–50 Gew.-% Wiederholungseinheiten, die sich von einem peroxidisch vernetzbaren Perfluorvinylether ableiten, enthält.

**[0013]** Es bestand daher Bedarf, sulfogruppenhaltige fluorierte Ionomere zur Verfügung zu haben, die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hoher Temperatur (bis 120–180°C) verwendbare Membranen ergeben, ohne die physikalische Integrität der Ionomermembran für sulfonierte fluorierte Ionomere mit niedrigem Äquivalentgewicht von weniger als 750 wesentlich zu kompromittieren; und im Fall von sulfonierten Ionomeren mit einem Äquivalentgewicht von mehr als etwa 750 und bis etwa 1300 Membranen mit extrem geringer Dicke, beispielsweise im Bereich von 10–80 µm, zu haben.

**[0014]** Im Zuge eigener Arbeiten wurden überraschenderweise und unerwarteterweise sulfogruppenhaltige fluorierte Ionomere gefunden, mit denen die oben erwähnte technische Aufgabe gelöst werden kann.

**[0015]** Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vernetzte sulfogruppenhaltige fluorierte Ionomere, wobei die -SO<sub>2</sub>F-Gruppen nicht an der Vernetzung beteiligt sind, mit einem Äquivalentgewicht von

380–1.300 g/eq, enthaltend:

- (A) Monomereinheiten, die sich von einem oder mehreren fluorierten Monomeren mit mindestens einer Ethylen-Ungesättigtheit ableiten;
- (B) fluorierte Monomereinheiten, die Sulfonylgruppen -SO<sub>2</sub>F in einer solchen Menge enthalten, daß sich das oben angegebene Äquivalentgewicht ergibt.

**[0016]** Die fluorierten Monomere vom Typ (A) sind ausgewählt aus:

- Vinylidenfluorid (VDF);
- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Perfluorolefinen, vorzugsweise Tetrafluorethylen (TFE);
- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Chlor- und/oder -Brom- und/oder -Iodfluorolefinen, wie Chlortrifluorethylen (CTFE) und Bromtrifluorethylen;
- (Per)fluoralkylvinylethern (PAVE) CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub>, worin R<sub>f</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-(Per)fluoralkyl, beispielsweise Trifluormethyl, Bromdifluormethyl, Pentafluorpropyl, steht;
- Perfluoroxyalkylvinylethern CF<sub>2</sub>=CFOX, worin X für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Perfluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, vorzugsweise Perfluor-2-propoxypropyl, steht.

**[0017]** Die fluorierten Monomere vom Typ (B) sind aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen ausgewählt:

- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F;
- F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F; worin X = Cl, F, oder CF<sub>3</sub>; n = 1–10;
- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F;
- F<sub>2</sub>C=CF-Ar-SO<sub>2</sub>F, worin Ar für einen Arylring steht.

**[0018]** Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen sulfogruppenhaltigen fluorierten Ionomere 0,01 bis 5 mol-% Monomereinheiten, die sich von einem Bisolefin der Formel:



worin:

m = 2–10, vorzugsweise 4–8;  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> gleich oder voneinander verschieden sind und für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppen stehen; ableiten, enthalten.

**[0019]** Die Einführung des Bisolefins der Formel (I) mit einer größeren Zahl von Ungesättigtheiten als die Einheit ist vorteilhaft, da das Comonomer die Funktion hat, das Ionomer im Polymerisationsschritt vorzuvernetzen. Die Einführung des Bisolefins hat den Vorteil der Verlängerung der Primärketten, die das am Ende vorliegende Netzwerk bilden werden.

**[0020]** Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen sulfogruppenhaltigen fluorierten Ionomere peroxidisch vernetzt, wofür sie in der Kette und/oder in der

Endposition der Makromoleküle Radikalangriffstellen enthalten müssen, beispielsweise Iod- und/oder Bromatome.

**[0021]** Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen vernetzten fluorierten sulfogruppenhaltigen Ionomere:

- Monomereinheiten, die sich von TFE ableiten;
- Monomereinheiten, die sich von  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  ableiten;
- Monomereinheiten, die sich von dem Bisolefin der Formel (I) ableiten;
- Iodatome in Endposition.

**[0022]** Zur Einführung der Iod- und/oder Bromatome in die Kette kann man der Reaktionsmischung bromierte und/oder iodierte „Härtungsstellen“-Comonomere, wie Brom- und/oder Iodolefine mit 2–10 Kohlenstoffatomen (wie beispielsweise in US-PS 4,035,565 und US-PS 4,694,045 beschrieben) oder Iod- und/oder Bromfluoralkylvinylether (wie in US-PS 4,745,165, US-PS 4,564,662 und EP 199,138 beschrieben) in solchen Mengen zugeben, daß der Gehalt an „Härtungsstellen“-Comonomeren im Endprodukt im allgemeinen im Bereich von 0,05–2 Mol pro 100 Mol der anderen Basismonomereinheiten liegt.

**[0023]** Alternativ oder auch in Kombination mit den „Härtungsstellen“-Comonomeren ist es möglich, durch Zugabe von iodierten und/oder bromierten Kettenübertragungsmitteln, wie beispielsweise der Verbindungen der Formel  $\text{R}_f(\text{I})_x(\text{Br})_y$ , worin  $\text{R}_f$  ein (Per)fluoralkyl oder ein (Per)fluorchloralkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, während  $x$  und  $y$  ganze Zahlen im Bereich von 0–2 sind, wobei  $1 \leq x + y \leq 2$  (siehe beispielsweise US-PS 4,243,770 und US-PS 4,943,622) zur Reaktionsmischung Iod- und/oder Bromatome in die Endgruppen einzuführen. Gemäß US-PS 5,173,553 ist es auch möglich, als Kettenübertragungsmittel Iodide und/oder Bromide von Alkali- oder Erdalkalimetallen zu verwenden.

**[0024]** Vorzugsweise verwendet man bei der radikalischen Vernetzung Ionomere, die Einheiten des Bisolefins der Formel (I) und Iod in Endposition enthalten.

**[0025]** Die Vernetzung des erfindungsgemäßen sulfogruppenhaltigen Ionomers erfolgt radikalisch bei einer Temperatur im Bereich von 100°C–200°C, je nach der Art des verwendeten Peroxids, durch Zugabe eines geeigneten Peroxids, das durch Erhitzen Radikale erzeugen kann. Die Peroxidmenge liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Darunter seien genannt: Dialkylperoxide, wie beispielsweise Di-tert-butylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan; Dicumylperoxid; Dibenzoylperoxid; Di-tert-butylperbenzoat; Di-1,3-dimethyl-3-(tert-butylperoxy)butylcarbonat. Andere peroxidische Systeme werden beispielsweise

in den Patentanmeldungen EP 136,596 und EP 410,351 beschrieben.

**[0026]** Daneben können vor der Vernetzung zugegeben werden:

- (a) ein Vernetzer-Coagens in einer Menge im Bereich von 0,5–10 Gew.-% vorzugsweise 1–7 Gew.-%, bezogen auf das Polymer; hierunter seien erwähnt: Triallylcyanurat; Triallylisocyanurat (TAIC); Tris(diallylamin)-s-triazin; Triallylphosphit; N,N-Diallylacrylamid; N,N,N',N'-Tetraallylmalonamid; Trivinylisocyanurat; 2,4,6-Trivinylmethyltrisiloxan; N,N'-Bisallylbicyclooct-7-endisuccinimid (BOSA); Bisolefin der Formel (I), Triazin;
- (b) eine Metallverbindung in Mengen im Bereich von 1–15 Gew.-%, vorzugsweise 2–10 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, ausgewählt aus Oxiden oder Hydroxiden von zweiwertigen Metallen, wie beispielsweise Mg, Zn, Ca oder Pb, gegebenenfalls in Kombination mit einem Salz einer schwachen Säure, vorzugsweise Stearaten, Benzoaten, Carbonaten, Oxalaten oder Phosphiten von Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) andere herkömmliche Additive, wie Verdicker, Pigmente, Antioxidantien oder Stabilisatoren;
- (d) anorganische oder polymere verstärkende Füllstoffe, vorzugsweise gegebenenfalls fibrillierbares PTFE; Füllstoffe haben vorzugsweise eine Größe von 10 bis 100 nm, noch weiter bevorzugt 10–60 nm.

**[0027]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, daß das sulfogruppenhaltige Ionomer mit einem Fluorelastomer, vorzugsweise Perfluorelastomer, das mit dem erfindungsgemäßen sulfogruppenhaltigen Ionomer zusammen gehärtet werden kann, vermischt werden kann. Vorzugsweise enthält das Fluorelastomer für die gemeinsame Härtung Iod- und/oder Bromatome. Erwähnt sei beispielsweise ein TFE/Perfluormethylvinylether-Copolymer mit einem Molverhältnis im Bereich von 80:20–60:40 des in der EP 661,304 beschriebenen Typs in einer Menge zwischen 0–50 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

**[0028]** Bei der Mischung von Ionomer und Fluorelastomer kann es sich beispielsweise um eine physikalische Mischung fester Polymere oder Polymerisationslatizes handeln. In diesem Fall sind die Prozentanteile von Peroxiden auf die Mischung aus Ionomer und Fluorelastomer zu beziehen. Auch für die fakultativen Agentien sind die Prozentsätze auf die Mischung zu beziehen.

**[0029]** Die Vernetzungsmischung wird unter Verwendung mechanischer Mischer hergestellt.

**[0030]** Die erfindungsgemäßen sulfogruppenhaltigen fluorierten Ionomere können zur Herstellung von sowohl selbsttragenden Membranen als auch auf ei-

nem geeigneten Träger geträgerten Membranen verwendet werden.

**[0031]** Die selbsttragenden Membranen werden erhalten, indem man die Mischung einem Formgebungs-, Extrusion- oder Kalandrierverfahren zum Erhalt eines Films der gewünschten Dicke bei einer Temperatur, die höchstens gleich der Temperatur ist, bei der die Vernetzung stattfindet, unterwirft. Wenn der Film bei einer unter der Vernetzungstemperatur liegenden Temperatur erhalten wird, ist eine thermische Behandlung zur Vervollständigung der Vernetzung erforderlich.

**[0032]** Wenn die Membranen geträgert sind, kann als Träger ein fluoriertes, vorzugsweise perfluoriertes poröses Material mit der gewünschten Größe und Dicke verwendet werden. In diesem Fall wird das sulfogruppenhaltige Ionomer in Form von Latex oder Lösung nach Abscheidung auf dem Träger wie oben angegeben vernetzt.

**[0033]** Die erfindungsgemäßen vernetzten Membranen werden der Aktivierungsbehandlung zur Umwandlung der Sulfonylgruppen  $-\text{SO}_2\text{F}$  in Sulfogruppen  $-\text{SO}_3\text{H}$  unterworfen. Die Aktivierung kann beispielsweise in zwei Schritten durchgeführt werden:

- Versalzung zur Umwandlung der  $-\text{SO}_2\text{F}$ -Form in die  $-\text{SO}_3\text{K}$ -Form;
- Ansäuern zur Umwandlung der  $-\text{SO}_3\text{K}$ -Form in die  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Form.

**[0034]** Die Versalzung wird beispielsweise durchgeführt, indem man die nach der Vernetzungsreaktion erhaltene Membran bei einer Temperatur im Bereich von  $60^\circ\text{C}$ – $80^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden in eine wässrige Lösung mit 10 Gew.-% KOH eintaucht. Nach beendeter Versalzung wird die Membran zum Auswaschen des restlichen KOH bei Raumtemperatur in ein Bad von destilliertem Wasser getaucht. Das Ansäuern erfolgt beispielsweise, indem man die versalzten Membran bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mindestens 2 Stunden in eine wässrige Lösung mit 20 Gew.-% HCl eintaucht.

**[0035]** Die resultierende Membran in der  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Form eignet sich zur Verwendung bei Brennstoffzellenanwendungen.

**[0036]** Die mit Ionomeren mit niedrigem Molekulargewicht (unter 750 g/eq) erhaltenen Membranen zeigen eine hohe prozentuale Hydratisierung. Diese hohe prozentuale Hydratisierung kompromittiert jedoch die wesentliche physikalische Integrität der Membran nicht. Beim Eintauchen der erfindungsgemäßen vernetzten Membran bei  $100^\circ\text{C}$  in Wasser behält die Membran in der Tat ihre Integrität. Im Gegensatz dazu zersetzen sich die der gleichen Behandlung unterworfenen unvernetzten Membranen oder lösen sich auf und verlieren dadurch jegliche physika-

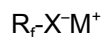
lische Integrität (siehe die Beispiele).

**[0037]** Neben der Herstellung von Membranen für Brennstoffzellen können die erfindungsgemäßen sulfogruppenhaltigen Ionomere mit Erfolg bei der Herstellung von Membranen, die bei elektrochemischen Anwendungen, wie beispielsweise Chloralkaliezellen, Lithiumbatterien und Elektrodialyse, und in Reaktoren, in denen die ionomere Membran als supersaurer Katalysator fungiert, verwendet werden.

**[0038]** Mit dem erfindungsgemäßen Vernetzungssystem sind die Sulfonylgruppen  $-\text{SO}_2\text{F}$  der verschiedenen Polymerketten nicht an der Vernetzung beteiligt. Auf diese Art und Weise gibt es keine Verringerung der Sulfonylgruppen  $-\text{SO}_2\text{F}$ , die zur Umwandlung in die Sulfogruppen  $-\text{SO}_3\text{H}$  zur Verfügung stehen. Demzufolge ist die erfindungsgemäße Vernetzung nicht mit dem Nachteil einer Verringerung der Sulfogruppen mit folglich Erhöhung des Äquivalentgewichts und folglich Erniedrigung der Ionenleitfähigkeit behaftet.

**[0039]** Nach dem Vernetzungsschritt kann das Iod, sofern vorhanden, gegebenenfalls durch eine thermische Nachbehandlung eliminiert werden. Die Nachbehandlung wird bei einer Temperatur durchgeführt, die vorzugsweise im Bereich von  $200^\circ\text{C}$ – $250^\circ\text{C}$  liegt, bei der der Bruch der C-I-Bindungen stattfindet und folglich Iod eliminiert wird.

**[0040]** Die Polymerisation der Monomere kann in wässriger Emulsion nach gut bekannten Methoden des Standes der Technik in Gegenwart von Radikalinhibitoren (beispielsweise Alkali- oder Ammoniumpersulfaten, -perphosphaten, -perboraten oder -percarbonaten), gegebenenfalls in Kombination mit Eisen(II)-, Kupfer(I)- oder Silbersalzen oder anderen leicht oxidierbaren Metallen, durchgeführt werden. Im Reaktionsmedium liegen in der Regel auch Tenside verschiedener Art vor, unter denen die fluorierten Tenside der Formel:



**[0041]** Besonders bevorzugt sind, worin  $\text{R}_f$  eine  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{16}$ -(Per)fluoralkylkette oder eine (Per)fluorpolyoxyalkylenkette darstellt,  $\text{X}^-$  für  $-\text{COO}^-$  oder  $-\text{SO}_3^-$  steht,  $\text{M}^+$  aus  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Alkalimetallion ausgewählt ist. Zu den gängigsten gehören: Ammoniumperfluorooctanoat, (Per)fluorpolyoxyalkylene mit einer oder mehreren Carboxylendgruppen.

**[0042]** Nach beendeter Polymerisation wird das Ionomer nach herkömmlichen Methoden, wie Coagulation durch Zugabe von Elektrolyten oder durch Abkühlen, isoliert.

**[0043]** Alternativ dazu kann die Polymerisationsreaktion in Substanz oder in Suspension in einer orga-

nischen Flüssigkeit, in der ein geeigneter Radikalinitiator vorliegt, gemäß gut bekannten Techniken durchgeführt werden.

**[0044]** Die Polymerisationsreaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 25–120°C unter einem Druck von bis zu 3 mPa durchgeführt.

**[0045]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen sulfogruppenhaltigen Ionomere wird vorzugsweise durch Verwendung einer Dispersion oder Mikroemulsion von Perfluorpolyoxyalkylenen gemäß US-PS 4,789,717 und US-PS 4,864,006 durchgeführt.

**[0046]** Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele besser erläutert.

## BEISPIELE

### CHARAKTERISIERUNG

#### Prozentuale Hydratisierung

**[0047]** Nach Trocknen wird die Membran gewogen und dann in destilliertem Wasser 30 Minuten bei 100°C hydratisiert; danach wird sie aus dem Wasser genommen, auf der Oberfläche getrocknet und erneut gewogen.

**[0048]** Die prozentuale Hydratisierung H% der Membran wird gemäß der folgenden Formel ermittelt:

$$H\% = 100 \times (\text{Gewicht hydratisiert} - \text{Gewicht getrocknet}) / \text{Gewicht getrocknet}$$

#### Prozentualer Gehalt an extrahierbaren Substanzen

**[0049]** Die Membran wird zunächst gewogen und dann 22 Stunden bei 50°C in eine Lösung von Ethanol/Wasser im Gewichtsverhältnis 40/60 gegeben. Danach wird die Lösung über ein Whatman-541-Filter filtriert. Das filtrierte Produkt wird bei 80°C getrocknet, wonach der trockene Rückstand gewogen wird.

**[0050]** Der prozentuale Gehalt E% an extrahierbarer Substanz wird gemäß der folgenden Formel bestimmt:

$$E\% = 100 \times (\text{Gewicht des trockenen Rückstands} / \text{Membrananfangsgewicht})$$

#### Abgabtemperatur von gebundenem Wasser

**[0051]** Die Abgabtemperatur  $T_r$  des an die  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen gebundenen Wassers wird mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt.

**[0052]** Eine Menge von etwa 10 mg der 30 Minuten bei 100°C in destilliertem Wasser hydratisierten

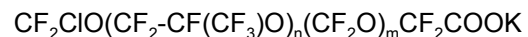
Membran wird in einem Gerät zur thermogravimetrischen Analyse Modell TGA7 von Perkin Elmer analysiert. Nach Halten in  $\text{N}_2$ -Strom bei Raumtemperatur wird die Probe mit einem Temperaturgradienten von 10°C/Minute auf 80°C erhitzt und dann 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird die Probe mit der gleichen Rate auf Raumtemperatur abgekühlt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann beginnt die thermogravimetrische Analyse durch Erhitzen der Probe mit einer Rate von 10°C/Minute.

**[0053]** Die TGA-Kurve erlaubt es, dem ersten Minimum der Ableitung der TGA-Kurve entsprechend auf den Wert der Abgabtemperatur  $T_r$  zurückzugehen. Je höher die Temperatur  $T_r$ , desto größer das Vermögen der Membran, Wasser zu halten und demzufolge auch zu hohen Temperaturen zu führen.

### BEISPIEL 1

**[0054]** In einen 2-Liter-Autoklaven werden die folgenden Reaktanten eingetragen:

- 700 ml entmineralisiertes Wasser;
- 45 ml des Monomers der Formel  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 29 g einer vorher durch Mischen von:
  - 11,6 g eines Perfluorpolyoxyalkylens mit einer mit Kalium versalzten Säureendgruppe der Formel:



worin  $n/m = 10$ , mit einem mittleren Molekulargewicht von 527;

- 5,8 g eines Perfluorpolyetheröls Galden® D02 mit der Formel  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  worin  $n/m = 20$ , mit einem mittleren Molekulargewicht von 450;
- 11,6 g Wasser;
- erhaltenen Perfluorpolyoxyalkylen-Mikroemulsion;
- 5,7 ml einer 33 Vol.-%igen Lösung eines iodierten Übertragungsmittels der Formel  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  in einem Perfluorpolyether-Lösungsmittel Galden® D02;
- 1,5 ml einer 1,5 Vol.-%igen Lösung des Bisolefins der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in einem Lösungsmittel Galden® D02.

**[0055]** Der mit 700 U/min unter Rühren gehaltene Autoklav wird auf 50°C erhitzt. Dann werden 400 ml einer wäßrigen Lösung mit einer Konzentration von 20 g/l Kaliumpersulfat (KPS) in den Autoklaven eingetragen. Der Druck wird durch Eintragen von TFE auf 3 bar absolut gebracht. Die Reaktion beginnt nach 3 Minuten. Der Druck wird durch Eintragen von TFE bei 3 bar absolut gehalten. Während der Polymerisation werden alle 6,5 g eingespeistes TFE 7,5 ml des Sulfonylmonomers der Formel

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  und 1,5 ml einer 1,5 Vol.-%igen Lösung des Bisolefins der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in einem Lösungsmittel Galden® D02 zugegeben. Die in den Reaktor eingespeiste TFE-Gesamtmasse beträgt 88 g. Die Reaktion wird nach 280 Minuten ab dem Beginn durch Verlangsamung des Rührens, Abkühlen des Reaktors und Ablassen des TFE gestoppt. Der produzierte Latex weist einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-% auf. Der Latex wird durch Gefrieren coaguliert, wonach das Polymer von den Mutterlaugen getrennt und bei Raumdruck 8 Stunden bei 100°C getrocknet wird. Die durch NMR-Ergebnisse bestimmte Copolymerzusammensetzung beträgt 69 Mol-% TFE und 31 Mol-% Sulfonylmonomer, was einem Äquivalentgewicht von 500 g/eq entspricht. Der durch Röntgenfluoreszenz (XRF) gemessene Iodgehalt des Monomers beträgt 0,25 Gew.-%.

**[0056]** Für den nachfolgenden Vernetzungsschritt werden 50 g des erhaltenen Monomers in einem offenen Mischer mit 0,5 g 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan (Luperox® 101 XL) und 0,5 g TAIC Drymix®, beide auf Siliziumdioxid geträgert, vermischt. Des Weiteren werden 2 Gew.-% einer Siliziumdioxid/Metalloxid-Mischung (Celite® 350) zugegeben.

**[0057]** Etwa 10 g Mischung werden durch Anlegen eines Drucks von 200 bar 20 Minuten bei 150°C formgepreßt.

**[0058]** Ein Teil des erhaltenen Films mit einem Gewicht von 4,90 g wird einer Versalzungsbehandlung über einen Zeitraum von 5 Stunden und 30 Minuten bei 60°C in einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von KOH unterworfen. Er wird dann in entmineralisiertem Wasser gewaschen und zwecks Ansäuerung 16 h bei Raumtemperatur in 20 Gew.-%iger wäßriger HCl-Lösung behandelt und erneut in entmineralisiertem Wasser gewaschen. Die obige Versalzungs- und Ansäuerungsbehandlung impliziert die innerhalb der Nachweisgrenzen der FTIR-Analyse vollständige Umwandlung der  $-\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppen in Sulfongruppen  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

**[0059]** Die so erhaltene ionomere Membran wird 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Danach hat die Membran ein Gewicht von 4,81 g, was einem Gewichtsverlust von 2%, bezogen auf den Anfangsfilm, entspricht. Die Membran weist auch nach Eintauchen im Wasser bei 100°C physikalische Integrität auf.

**[0060]** Der prozentuale Gehalt an extrahierbarer Substanz E% beträgt 22%. Diese Messung wird ein zweites Mal wiederholt, was den gleichen Wert bestätigt.

**[0061]** Die Abgabetemperatur  $T_r$  des an die  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen gebundenen Wassers beträgt

164°C.

## BEISPIEL 2

**[0062]** 50 g des wie in Beispiel 1 erhaltenen Ionomers werden in einem offenen Mischer mit 2,7 g eines TFE/Perfluormethylvinylether-Perfluorelastomercopolymers (MVE 32 Mol-%, Bisolefin aus Beispiel 1 0,08 Mol-%, Iod 0,32 Gew.-%) vermischt. Luperox® und TAIC, beide auf Siliziumdioxid geträgert, werden in einer Menge von 1,2 Gew.-% und 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Ionomer + Perfluorelastomer, in die Mischung eingearbeitet. Celite® 350 wird in einer Menge von 1,2 Gew.-% zugegeben. Etwa 10 g Mischung werden unter Anlegen eines Drucks von 200 bar 20 Minuten bei 150°C formgepreßt. Ein Rechteck des resultierenden Films mit Seitenlängen von 3,6 cm und 4,2 cm, einem Gewicht von 0,48 g und einer Dicke von 150 µm wird 2 Stunden 40 Minuten bei 65°C in 10 Gew.-%iger wäßriger KOH-Lösung versalzt und dann in entmineralisiertem Wasser gewaschen. Dann wird der Film 23 Stunden bei Raumtemperatur in 20 Gew.-%iger wäßriger HCl-Lösung angesäuert und schließlich in entmineralisiertem Wasser gewaschen. Die Aktivierungsbehandlung impliziert die vollständige Umwandlung der  $-\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppen in Sulfongruppen  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

**[0063]** Die erhaltene Membran wird 30 Minuten bei 100°C hydratisiert und dann 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Danach hat die Membran ein Gewicht von 0,43 g, was einem Gewichtsverlust von 10%, bezogen auf den Anfangsfilm, entspricht.

## BEISPIEL 3

**[0064]** 50 g des wie in Beispiel 1 erhaltenen Monomers wurden in einem offenen Mischer mit 8,8 g des Perfluorelastomers aus Beispiel 2 vermischt.

**[0065]** Luperox® und TAIC, beide auf Siliziumdioxid geträgert, werden in einer Menge von 1,2 Gew.-% und 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Ionomer + Perfluorelastomer, in die Mischung eingearbeitet, Celite® 350 wird in einer Menge von 1,2 Gew.-% zugegeben.

**[0066]** Etwa 10 g Mischung werden unter Anlegen eines Drucks von 200 bar 20 Minuten bei 150°C formgepreßt. Ein Rechteck des erhaltenen Films mit Seitenlängen von 3,8 cm und 4,4 cm, einem Gewicht von 0,49 g und einer Dicke von 140 µm wird 2 Stunden bei 65°C in 10 Gew.-%iger wäßriger KOH-Lösung versalzt und in entmineralisiertem Wasser gewaschen. Dann wird es 2 Stunden und 30 Minuten bei Raumtemperatur in 20 Gew.-%iger wäßriger HCl-Lösung angesäuert und schließlich in entmineralisiertem Wasser gewaschen. Die obige Aktivierungsbehandlung impliziert die vollständige Umwandlung der  $-\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppen in Sulfongruppen  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

**[0067]** Die erhaltene Membran wird 30 Minuten bei 100°C hydratisiert und dann 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Danach hat die Membran ein Gewicht von 0,46 g, was einem Gewichtsverlust von 6%, bezogen auf die Anfangsmembran, entspricht. Die Membran hat auch nach Eintauchen im Wasser bei 100°C physikalische Integrität.

**[0068]** Der prozentuale Gehalt an extrahierbarer Substanz E% beträgt 15%.

**[0069]** Die Abgabetemperatur  $T_r$  des an die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen gebundenen Wassers beträgt 169°C.

#### BEISPIEL 4

**[0070]** 50 g des wie in Beispiel 1 erhaltenen Monomers wurden in einem offenen Mischer mit 16,7 g des Perfluorelastomers aus Beispiel 2 vermischt.

**[0071]** Luperox® und TAIC, beide auf Siliziumdioxid geträgert, werden in einer Menge von 1,2 Gew.-% und 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Ionomer + Perfluorelastomer, in die Mischung eingearbeitet, Celite® 350 wird in einer Menge von 1,2 Gew.-% zugegeben.

**[0072]** Etwa 10 g Mischung wurden unter Anlegen eines Drucks von 200 bar 20 Minuten bei 150°C formgepreßt. Ein Rechteck des erhaltenen Films mit Seitenlängen von 3,8 cm × 4,0 cm, einem Gewicht von 0,55 g und einer Dicke von 170 µm wird 2 Stunden bei 65°C in 10 Gew.-%iger wäßriger KOH-Lösung versalzt und in entmineralisiertem Wasser gewaschen. Dann wird der Film 1 Stunde 40 Minuten bei Raumtemperatur in 20 Gew.-%iger wäßriger HCl-Lösung angesäuert und schließlich in entmineralisiertem Wasser gewaschen.

**[0073]** Die obige Aktivierungsbehandlung impliziert die vollständige Umwandlung der  $-\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppen in Sulfonsäuregruppen.

**[0074]** Die erhaltene Membran wird 30 Minuten bei 100°C hydratisiert und dann 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Danach hat die Membran ein Gewicht von 0,52 g, was einem Gewichtsverlust von 5%, bezogen auf den Anfangsfilm, entspricht. Die Membran hat auch nach Eintauchen im Wasser bei 100°C physikalische Integrität.

**[0075]** Der prozentuale Gehalt an extrahierbarer Substanz E% beträgt 4%.

**[0076]** Die Abgabetemperatur  $T_r$  des an die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen gebundenen Wassers beträgt 140°C.

#### BEISPIEL 5

**[0077]** Etwa 10 g der das gleiche Monomer und die

gleichen Komponenten von Beispiel 4 enthaltenden Mischung wurden durch Anlegen eines Drucks von 200 bar 20 Minuten bei 150°C formgepreßt. Ein Rechteck des erhaltenen Films mit Seitenlängen von 6,1 cm × 9,3 cm, einem Gewicht von 2,18 g und einer Dicke von 180 µm wird 5 Stunden bei 65°C in 10 Gew.-%iger wäßriger KOH-Lösung versalzt und in entmineralisiertem Wasser gewaschen. Danach wird der Film 17 Stunden bei Raumtemperatur in 20 Gew.-%iger wäßriger HCl-Lösung angesäuert und schließlich in entmineralisiertem Wasser gewaschen.

**[0078]** Die erhaltene Membran wird 30 Minuten bei 80°C hydratisiert. Danach ergibt sich eine Dicke von etwa 320 µm. Die Membran wird in eine Testbrennstoffzelle eingebracht, die an der Anode mit Wasserstoff mit einem Druck von 2,5 bar und an der Kathode mit Luft mit einem Druck von 4 bar gespeist wird. Bei einer Temperatur von 70°C beträgt der einer Spannung von 0,7 V entsprechende Strom 500 mA/cm<sup>2</sup>. Die Steigung des geraden Teils der Stromspannungskurve (Widerstand) beträgt  $R = 0,425 \text{ Ohmcm}^2$ . Da die Dicke der hydratisierten Membran bekannt ist, erlaubt dieser Widerstandswert die Bestimmung eines Leitfähigkeitswerts für die Membran von  $7,5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ .

#### BEISPIEL 6

**[0079]** Etwa 10 g der das gleiche Monomer und die gleichen Komponenten von Beispiel 4 enthaltenden Mischung wurde unter Anlegen eines Drucks von 200 bar 20 Minuten bei 150°C formgepreßt. Der erhaltene Film wurde im Ofen 22 Stunden bei 230°C behandelt. Danach ist gemäß XRF-Analyse kein Iod mehr nachweisbar. Ein Rechteck des so behandelten Films mit Seitenlängen von 5,1 cm × 5,9 cm, einem Gewicht von 1,00 g und einer Dicke von 150 µm wird 3,5 Stunden bei 65°C in 10 Gew.-%iger wäßriger KOH-Lösung versalzt und in entmineralisiertem Wasser gewaschen. Danach wird der Film 10 Stunden bei Raumtemperatur in 20 Gew.-%iger wäßriger HCl-Lösung angesäuert und schließlich in entmineralisiertem Wasser gewaschen.

**[0080]** Die erhaltene Membran wird 30 Minuten bei 80°C hydratisiert. Danach ergibt sich eine Dicke von etwa 270 µm. Die Membran wird in eine Testbrennstoffzelle eingebracht, die an der Anode mit Wasserstoff mit einem Druck von 3,5 bar und an der Kathode mit Luft mit einem Druck von 4 bar gespeist wird. Bei einer Temperatur von 70°C beträgt der einer Spannung von 0,7 V entsprechende Strom 580 mA/cm<sup>2</sup>. Die Steigung des geraden Teils der Stromspannungskurve (Widerstand) beträgt  $R = 0,313 \text{ Ohmcm}^2$ . Da die Dicke der hydratisierten Membran bekannt ist, erlaubt dieser Widerstandswert die Bestimmung eines Leitfähigkeitswerts für die Membran von  $8,6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ .

## BEISPIEL 7 (zum Vergleich)

**[0081]** Etwa 10 g des Ionomers aus Beispiel 1 werden unter Anlegen eines Drucks von 200 bar 8 Minuten bei 80°C formgepreßt. Ein Rechteck des erhaltenen Films mit einem Gewicht von 2,2 g und einer Dicke von 220 µm wird 4 Stunden bei 65°C in 10 Gew.-%iger wäßriger KOH-Lösung versalzt und in entmineralisiertem Wasser gewaschen, dann 8 Stunden bei Raumtemperatur in 20 Gew.-%iger wäßriger HCl-Lösung angesäuert und schließlich in entmineralisiertem Wasser gewaschen.

**[0082]** Die erhaltene Membran löst sich bei Eintauchen in Wasser und Bringen auf 50°C vollständig auf.

**[0083]** Die Ergebnisse der Beispiele zeigen, daß die erfindungsgemäßen vernetzten Membranen in der -SO<sub>3</sub>H-Form auch nach Eintauchen in Wasser bei 100°C gemäß dem in den Beispielen angegebenen Test physikalische Integrität zeigen.

### Patentansprüche

1. Vernetzte sulfogruppenhaltige fluorierte Ionomere, wobei die -SO<sub>2</sub>F-Gruppen nicht an der Vernetzung beteiligt sind, mit einem Äquivalentgewicht von 380–1.300 g/eq, enthaltend:

- (A) Monomereinheiten, die sich von einem oder mehreren fluorierten Monomeren mit mindestens einer Ethylen-Ungesättigtheit ableiten;  
 (B) fluorierte Monomereinheiten, die Sulfonylgruppen -SO<sub>2</sub>F in einer solchen Menge enthalten, daß sich das oben angegebene Äquivalentgewicht ergibt.

2. Fluorierte Ionomere nach Anspruch 1, wobei die fluorierten Monomere vom Typ (A) ausgewählt sind aus:

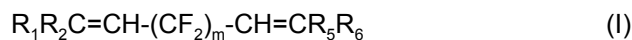
- Vinylidenfluorid (VDF);
- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Perfluorolefinen, vorzugsweise Tetrafluorethylen (TFE);
- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Chlor- und/oder -Brom- und/oder -Iodfluorolefinen, wie Chlortrifluorethylen (CTFE) und Bromtrifluorethylen;
- (Per)fluoralkylvinylethern (PAVE) CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub>, worin R<sub>f</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-(Per)fluoralkyl, beispielsweise Trifluormethyl, Bromdifluormethyl, Pentafluorpropyl, steht;
- Perfluoroxyalkylvinylethern CF<sub>2</sub>=CFOX, worin X für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Perfluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, vorzugsweise Perfluor-2-propoxypropyl, steht.

3. Fluorierte Ionomere nach den Ansprüchen 1–2, wobei die fluorierten Monomere vom Typ (B) ausgewählt sind aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen:

- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F;
  - F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F;
- worin X = Cl, F, oder CF<sub>3</sub>; n = 1–10;
- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F;

– F<sub>2</sub>C=CF-Ar-SO<sub>2</sub>F, worin Ar für einen Arylring steht.

4. Fluorierte Ionomere nach den Ansprüchen 1–3, gegebenenfalls enthaltend 0,01 bis 0,4 Mol-% Monomereinheiten, die sich von einem Bisolefin der Formel:



worin: m = 2–10, vorzugsweise 4–8;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> gleich oder voneinander verschieden sind und für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppen stehen; ableiten.

5. Fluorierte Ionomere nach den Ansprüchen 1–4, wobei das Ionomer vor der Vernetzung in der Kette und/oder in der Endposition Radikalangriffsstellen, vorzugsweise Iod- und/oder Bromatome, enthält.

6. Fluorierte Ionomere nach Anspruch 5, wobei das Ionomer vor der Vernetzung:

- Monomereinheiten, die sich von TFE ableiten;
- Monomereinheiten, die sich von CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F ableiten;
- Monomereinheiten, die sich von dem Bisolefin der Formel (I) ableiten;
- Iodatome in Endposition enthält.

7. Fluorierte Ionomere nach den Ansprüchen 1–6, wobei die Vernetzung auf radikalischem Wege erfolgt und bei einer Temperatur im Bereich von 100°C–200°C in Gegenwart von Peroxid in einer Menge im Bereich von 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, stattfindet.

8. Fluorierte Ionomere nach den Ansprüchen 1–7, wobei vor der Vernetzung die folgenden Verbindungen zugegeben werden:

- (a) ein Vernetzer-Coagens in einer Menge im Bereich von 0,5–10 Gew.-%, vorzugsweise 1–7 Gew.-%, bezogen auf das Polymer; vorzugsweise Triallylcyanurat; Triallylisocyanurat (TAIC); Tris(diallylamin)-s-triazin; Triallylphosphit; N,N-Diallylacrylamid; N,N,N',N'-Tetraallylmalonamid; Trivinylisocyanurat; 2,4,6-Trivinylmethyltrisiloxan; N,N'-Bisallylbicyclooct-7-endisuccinimid (BOSA); Bisolefin der Formel (I), Triazin;
- (b) eine Metallverbindung in Mengen im Bereich von 1–15 Gew.-%, vorzugsweise 2–10 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, ausgewählt aus Oxiden oder Hydroxiden von zweiwertigen Metallen, wie beispielsweise Mg, Zn, Ca oder Pb, gegebenenfalls in Kombination mit einem Salz einer schwachen Säure, vorzugsweise Stearaten, Benzoaten, Carbonaten, Oxalaten oder Phosphiten von Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) andere herkömmliche Additive, wie Verdicker, Pigmente, Antioxidantien, Stabilisatoren;
- (d) anorganische oder polymere verstärkende Füllstoffe, vorzugsweise gegebenenfalls fibrillierbares

PTFE; vorzugsweise Füllstoffe mit einer Größe von 10 bis 100 nm, noch weiter bevorzugt 10–60 nm.

9. Fluorierte Ionomere nach den Ansprüchen 1–8, wobei das Ionomer vor der Vernetzung mit einem Fluorelastomer, vorzugsweise Perfluorelastomer, das mit den fluorierten Ionomeren zusammen gehärtet werden kann, vermischt wird.

10. Fluorierte Ionomere nach Anspruch 9, wobei das Fluorelastomer Iod- und/oder Bromatome enthält.

11. Membranen, die aus den fluorierten Ionomeren gemäß den Ansprüchen 1–10 erhältlich sind.

12. Membranen nach Anspruch 11, die selbsttragend oder auf einem Träger geträgert sind.

13. Membranen nach den Ansprüchen 11–12, wobei die vernetzten Membranen der Aktivierungsbehandlung zur Umwandlung der Sulfonylgruppen  $-SO_2F$  in Sulfogruppen  $-SO_3H$  unterworfen werden.

14. Membranen nach Anspruch 13 für Brennstoffzellenanwendungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen