(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052896
(43) 공개일자 2020년05월15일

(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 10-2020-7008482
(22) 출원일자(국제) 2018년09월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/051104
(87) 국제공개번호 WO 2019/055799
국제공개일자 2019년03월21일
(30) 우선권주장
62/558,655 2017년09월14일 미국(US)
(뒷면에 계속)

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

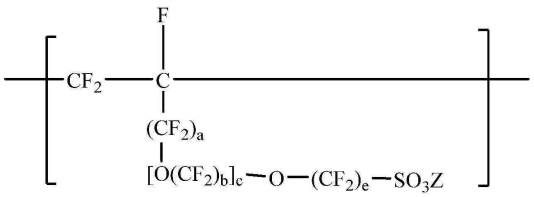
전체 청구항 수 : 총 15 항

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

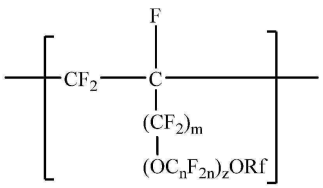
(57) 요 약

공중합체는 화학식 -[CF^2-CF^2]-로 나타내어지는 2가 단위들, 화학식 I로 나타내어지는 2가 단위들, 및 화학식 II로 독립적으로 나타내어지는 하나 이상의 2가 단위를 포함한다. Z가 수소일 때, 공중합체는 알파 전이 온도가 100℃ 이하이다. 공중합체는 $-SO_3Z$ 당량이 300 내지 1400의 범위이고, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형(variation)은 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 용융 유동 지수(melt flow index)가 10분당 80 그램 이하이다. 공중합체를 포함하는 촉매 잉크 또는 중합체 전해질 막이 또한 제공된다.

화학식 I :



화학식 II :



(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
두체스네 데니스
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
햄록 스티븐 제이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
힌져 클라우스
독일 41453 노이스 칼-슈어츠-스트라쎄 1
히르슈베르크 마르쿠스 에
독일 41453 노이스 칼-슈어츠-스트라쎄 1
탈러 아르네
독일 41453 노이스 칼-슈어츠-스트라쎄 1
지플리에즈 틸만 씨
독일 41453 노이스 칼-슈어츠-스트라쎄 1

(30) 우선권주장
62/558,671 2017년09월14일 미국(US)
62/730,648 2018년09월13일 미국(US)

명 세 서

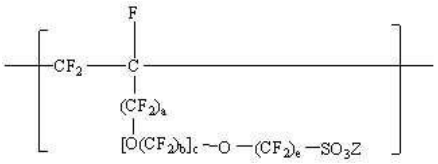
청구범위

청구항 1

공중합체로서,

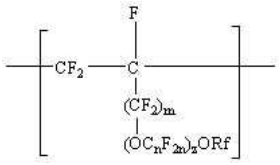
화학식 -[CF_2-CF_2]-로 나타내어지는 2가 단위들;

화학식:



(여기서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, Z는 독립적으로 수소, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리-금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온임)으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들; 및

화학식:



(여기서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 2, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1임)으로 독립적으로 나타내어지는 하나 이상의 2가 단위

를 포함하며;

공중합체는 Z가 수소일 때 알파 전이 온도가 100℃ 이하이고, 공중합체는 $-SO_3Z$ 당량이 300 내지 1400의 범위이고, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형(variation)은 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 용융 유동 지수(melt flow index)가 80 그램/10분 이하인, 공중합체.

청구항 2

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

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, z는 1 또는 2이고, n은 1, 2, 또는 3인, 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, a 및 c가 0일 때, e는 3 내지 8인, 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형은 유리 전이 온도가 20℃ 이하인, 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 클로로트라이플루오로에틸렌으로부터 유도된 2가 단위들 또는 헥사

플루오로프로필렌으로부터 유도된 2가 단위들 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Z가 수소일 때, T(α)가 60℃ 이상인, 공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, Z가 수소일 때, T(α)가 95℃ 이상인, 공중합체.

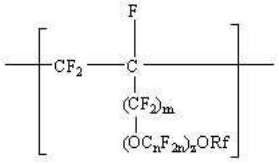
청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, $-SO_3Z$ 당량이 300 내지 1200의 범위인, 공중합체.

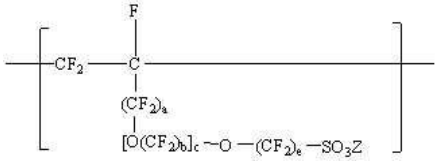
청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형은 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 용융 유동 지수가 40 그램/10분 이하인, 공중합체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식  으로 나타내어지는 2가 단위들은 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 3 내지 20 몰%의 범위로 존재하는, 공중합체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식  으로 나타내어지는 2가 단위들은 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 10 내지 30 몰%의 범위로 존재하는, 공중합체.

청구항 13

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

청구항 14

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

청구항 15

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

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2018년 9월 13일자로 출원된 미국 가출원 제62/730,648호, 및 2017년 9월 14일자로 출원된 미국 가출원 제62/558,655호 및 제62/558,671호에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 설포닐 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 참고한다. 플루오르화 올레핀과 폴리플루오로알릴옥시 설포닐 플루오라이드의 공중합체가 제조되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제4,273,729호(크레스판(Krespan)) 및 제8,227,139호(와타카베(Watakabe)), 그리고 국제특허 공개 WO 00/24709호(파른햄(Farnham) 등)를 참고한다. 이들 공중합체의 설포닐 플루오라이드를 가수분해하여 산 또는 산 염을 형성하는 것은 이온성 공중합체를 제공하며, 이는 또한 이오노머로 불린다.

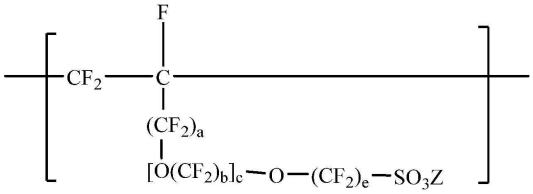
[0004] 소정의 최근에 개시된 이오노머는 높은 산소 투과도를 갖는 것으로 언급된다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2017/0183435호(이노(Ino)), 제2013/0253157호(타카미(Takami)), 제2013/0245219호(페리(Perry)), 및 제2013/0252134호(타카미), 그리고 미국 특허 제8,470,943호(와타카베)를 참고한다.

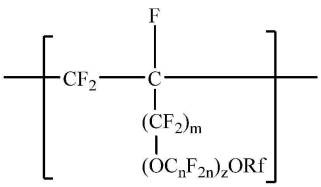
발명의 내용

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

[0006] 본 발명의 공중합체는 테트라플루오로에틸렌 및 설포닐 기-함유 단량체 단위에 더하여 비닐 에테르 또는 알릴 에테르 단량체 단위를 포함한다. 그러한 비닐 및 알릴 에테르의 포함은 전형적으로 전극 응용을 위한 높은 산소 투과 이오노머를 제공할 수 있다. 공중합체의 용융 유동 지수(melt flow index) 및 당량은 전형적으로 또한 유리한 기계적 특성 및 전도성을 제공한다. 비닐 에테르 및 알릴 에테르 단량체의 포함은 또한 분산물에서의 용해도를 개선함으로써 일반적인 용매 중에서의 개선된 가공성 프로파일을 초래할 수 있다.

[0007] 일 태양에서, 본 발명은, 화학식 $-[CF_2-CF_2]-$로 나타내어지는 2가 단위들,

[0008] 화학식:  으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들, 및

[0009] 화학식:  으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들을 포함하는 공중합체를 제공한다.

[0010] 이들 화학식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8의 수이고, c는 0 내지 2의 수이고, e는 1 내지 8의 수이고, Z는 독립적으로 수소, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리-금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이고, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 2, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1이다. Z가 수소일 때, 공중합체는 알파 전이 온도가 100℃ 이하이다. 본 공중합체는 $-SO_3Z$ 당량이 300 내지 1400의 범위이고, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형(variation)은 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 용융 유동 지수가 80 그램/10분 이하이다.

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

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

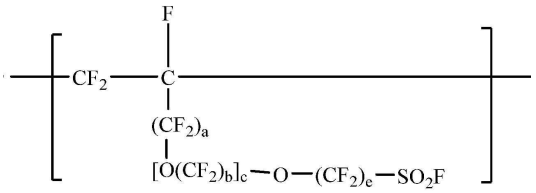
[0013] 다른 태양에서, 본 발명은 그러한 중합체 전해질 막 또는 촉매 잉크 중 적어도 하나를 포함하는 막 전극 접합체

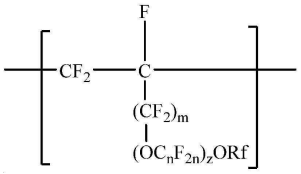
를 제공한다.

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

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

[0016] 다른 태양에서, 본 발명은, 화학식 -[CF_2-CF_2]-로 나타내어지는 2가 단위들;

[0017] 화학식:  으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들; 및

[0018] 화학식:  으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들을 포함하는 공중합체를 제공한다.

[0019] 이들 화학식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 2, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1이다. 본 공중합체는 -SO_2Z 당량이 300 내지 1400의 범위이고, 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 용융 유동 지수가 80 그램/10분 이하이다. 공중합체가 가수분해되어 -SO_2F가 -SO_3H로 대체된 경우, 공중합체는 알파 전이 온도가 100℃ 이하이다.

[0020] 그러한 공중합체는 상기에 기재된 공중합체를 제조하는 데 유용하다.

[0021] 본 출원에서,

[0022] 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 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 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 알킬 기는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 환형 기는 단환식 또는 다환식일 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 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기(예를 들어, 메틸 또는 에틸), 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 할로(즉, 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도), 하이드록시, 또는 니트로 기를 포함하는 5개 이하의 치환체에 의해 선택적으로 치환된 고리 내에 적어도 하나의 헤테로원자(예를 들어, O, S, 또는 N)를 선택적으로 함유하는, 탄소환식 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 상기에 정의된 "알킬" 기의 다가(예를 들어, 2가 또는 3가) 형태이다. "아릴렌"은 상기에 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 양측에 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알킬렌의 일부를 가짐을 지칭한다. 예를 들어, $-CF_2CF_2-O-CF_2-$ CF_2-는 -O-가 개재된 퍼플루오로알킬렌 기이다.

[0030] 모든 수치 범위는 달리 언급되지 않는 한 그것의 종점들 및 종점들 사이의 비-정수 값을 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함).

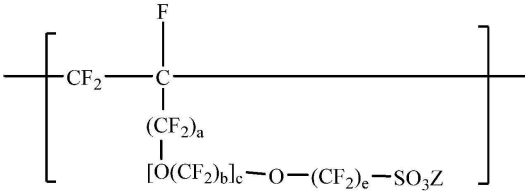
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 공중합체는 화학식 $-[CF_2-CF_2]-$로 나타내어지는 2가 단위들을 포함한다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 공중합체는 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 60 몰% 이상의 화학식 $-[CF_2-CF_2]-$로 나타내어지는 2가 단위들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 65, 70, 75, 80, 또는 90 몰% 이상의 화학식 $-[CF_2-CF_2]-$로 나타내어지는 2가 단위들을 포함한다.

[0033] 화학식 $-[CF_2-CF_2]-$로 나타내어지는 2가 단위들은 테트라플루오로에틸렌(TFE)을 포함하는 성분들을 공중합함으로써 공중합체 내로 혼입된다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 중합될 성분들에는 중합될 성분들의 총 몰을 기준으로 60, 65, 70, 75, 80, 또는 90 몰% 이상의 TFE가 포함된다.

[0035] 본 발명의 공중합체는 화학식:  로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들을 포함한다.

[0036] 이 화학식에서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8의 수이고, c는 0 내지 2의 수이고, e는 1 내지 8의 수이다. 일부 실시 형태에서, a는 0이고, 일부 실시 형태에서, a는 1이다. 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 내지 4, 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, a 및 c가 0일 때, e는 3 내지 8, 3 내지 6, 3 내지 4, 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, b는 3이고, c는 1이고, e는 2이다. 일부 실시 형태에서, a, b, c, 및 e는 2개 초과, 3개 이상, 또는 4개 이상의 탄소 원자를 제공하도록 선택될 수 있다. c가 2일 때, 2개의 $(CF_2)_b$ 기 내의 b는 독립적으로 선택될 수 있다. 또한 이 화학식에서, 각각의 Z는 독립적으로 수소, 최대 4, 3, 2, 또는 1개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 4차 암모늄 양이온은 수소와 알킬 기들, 일부 실시 형태에서, 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기들의 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 나타내어지는 2가 단위들을 갖는 공중합체는 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2X"$(여기서, a, b, c, 및 e는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같고, 각각의 X"는 독립적으로 -F, -NZH, 또는 -OZ임)로 나타내어지는 적어도 하나의 폴리플루오로알릴옥시 또는 폴리플루오로비닐옥시 화합물을 포함하는 성분들을 공중합함으로써 제조될 수 있다.

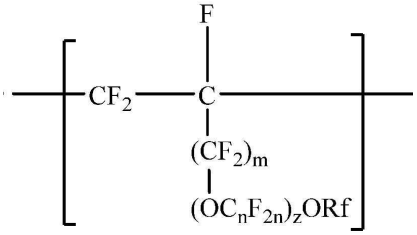
[0037] 이 화학식의 적합한 폴리플루오로알릴옥시 및 폴리플루오로비닐옥시 화합물에는 $CF_2=CFCF_2-O-CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CF-O-CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$, 및 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$가 포함된다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2X"$로 나타내어지는 화합물은 $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$, 또는 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2X"$로 나타내어지는 화합물은 $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2-SO_2X"$, $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$, 또는 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2X"$로 나타내어지는 화합물은 $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2-SO_2X"$ 또는 $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X"$이다.

[0039] 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2X"$로 나타내어지는 화합물은 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 화학식 $FSO_2(CF_2)_{e-1}-C(O)F$ 또는 화학식 $FSO_2(CF_2)_e-[O(CF_2)_b]_{c-1}-C(O)F$로 나타내어지는 산 플루오라이드는, 미국 특허 제4,273,729호(크레스판)에 기재된 바와 같이 플루오르화칼륨의 존재 하에 퍼플루오로알릴 클로라이드, 퍼플루오로알릴 브로마이드, 또는 퍼플루오로알릴 플루오로설페이트와 반응하여 화학식 $CF_2=CFCF_2-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$의 화합물을 제조할 수 있다.

[0040] 화학식 $CF_2=CFCF_2-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$의 화합물은 염기(예를 들어, 알칼리 금속 하이드록사이드 또는 수산화암모늄)에 의해 가수분해되어 화학식 $CF_2=CFCF_2-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z$로 나타내어지는 화합물을 제공할 수 있다.

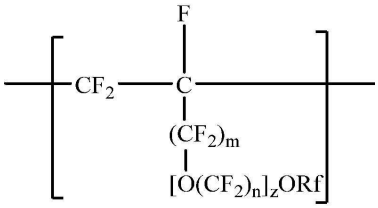
[0041] 본 발명의 공중합체의 일부 실시 형태에서, 플루오르화 2가 단위들 중 적어도 일부는 적어도 하나의 단쇄 $SO_2X"$-함유 비닐 에테르 단량체로부터 유도된다. 마찬가지로, 단쇄 $SO_2X"$-함유 비닐 에테르 단량체는 본 발명에 따른 방법에서 중합되는 데 유용한 성분일 수 있다. 화학식 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_2X"$로 나타내어지는 단쇄 $SO_2X"$-함유 비닐 에테르 단량체(예를 들어, 화학식 $[CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_3]M$(여기서, M은 알칼리 금속임) 및 화학식 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_2NZH$로 나타내어지는 것들)는 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다. 편리하게는, 화학식 $[CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_3]M$의 화합물은 화학식 $FC(O)-CF(CF_3)-O-(CF_2)_2-SO_2F$로 나타내어지는 공지된 화합물로부터 3단계로 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 플루오라이드는 수산화나트륨의 메탄올 용액과 조합되어 다이소듐 염을 형성할 수 있으며, 이를 건조 다이글라임 중에서 건조 및 가열하여 카르복실화를 달성할 수 있다. $FC(O)-CF(CF_3)-O-(CF_2)_2-SO_2F$는 미국 특허 제4,962,292호(마라시니(Marraccini) 등)에 기재된 바와 같이 테트라플루오로에탄-β-설톤의 개환 및 유도체화에 의해 제조될 수 있다. 화학식 $CF_2=CF-O-(CF_2)_a-SO_2X"$로 나타내어지는 화합물은 또한 미국 특허 제6,388,139호(레스닉(Resnick))에 기재된 화학식 $CF_2Cl-CFCl-O-(CF_2)_2-SO_2F$의 화합물로부터 할로겐의 제거에 의한 생성물을 가수분해함으로써 및/또는 미국 특허 제6,624,328호(구에라(Guerra))에 기재된 $FSO_2-(CF_2)_{3-4}-O-CF(CF_3)-COO^-)_pM^{+p}$의 탈카르복실화의 생성물을 가수분해함으로써 제조될 수 있다. 화학식 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_2NH_2$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 설폰과 1 당량의 LHMDS의 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0042] 본 발명의 공중합체의 일부 실시 형태에서, 공중합체는 화학식:  로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들을 포함한다.

[0043] 이 화학식에서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1 내지 4이고, m은 0 또는

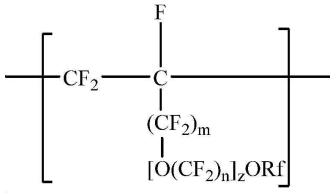
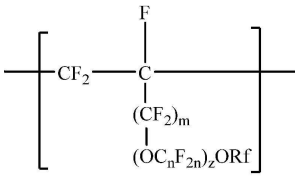
1이다. 일부 실시 형태에서, n은 1, 3, 또는 4, 또는 1 내지 3, 또는 2 내지 3, 또는 2 내지 4이다. 일부 실시 형태에서, z가 2일 때, 하나의 n은 2이고, 다른 하나는 1, 3, 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, 상기에 기재된 임의의 화학식에서 a가 1일 때, 예를 들어, n은 1 내지 4, 1 내지 3, 2 내지 3, 또는 2 내지 4이다. 일부 실시 형태에서, n은 1 또는 3이다. 일부 실시 형태에서, n은 1이다. 일부 실시 형태에서, n은 3이 아니다. z가 2일 때, 2개의 C_nF_{2n} 기 내의 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 분지형이며, 예를 들어 $-CF_2-CF(CF_3)-$이다.

[0044] 일부 실시 형태에서, C_nF_{2n}은 선형 퍼플루오로알킬렌 기로 지칭되는 $(CF_2)_n$으로 나타낼 수 있다. 이들 경우에,



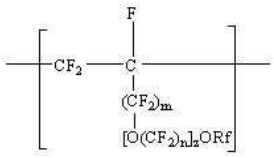
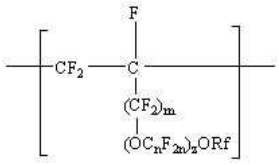
이 화학식의 2가 단위들은 화학식 으로 나타내어진다. 일부 실시 형태에서, C_nF_{2n}은 $-CF_2-CF_2-CF_2-$이다.

[0045] 일부 실시 형태에서, $(OC_nF_{2n})_z$는 $-O-(CF_2)_{1-4}-[O(CF_2)_{1-4}]_{0-1}$로 나타내어진다. 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 1개의 -O- 기가 개재된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, z는 0이고, m은 0이고, Rf는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, z는 0이고, m은 0이고, Rf는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, m은 1이고, Rf는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, Rf는 3 내지 6개 또는 3 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. m 및 z가 0인 이러한 2가 단위들이 유도되는 유용한 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE)의 예는, 아이소-PPVE로도 불리는 퍼플루오로아이소프로필 비닐 에테르($CF_2=CFOCF(CF_3)_2$)이다. 다른 유용한 PAVE에는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 및 퍼플루오로프로필 비닐 에테르가 포함된다.

[0046] 화학식  및 화학식  (여기서, m은 0임)으로 나타내어지는 2가 단위들은 전형적으로 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르로부터 기인한다.

[0047] 적합한 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르(PAOVE)에는 화학식 $CF_2=CF[O(CF_2)_n]_zORf$ 및 화학식 $CF_2=CF(OC_nF_{2n})_zORf$로 나타내어지는 것들이 포함되며, 여기서, n, z, 및 Rf는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같다. 적합한 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르의 예에는 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2(OCF_2)_3OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2(OCF_2)_4OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_3$ $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)-O-C_3F_7$ (PPVE-2), $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_2-O-C_3F_7$ (PPVE-3), 및 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_3-O-C_3F_7$ (PPVE-4)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르는 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$,

$CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2(OCF_2)_3OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2(OCF_2)_4OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 이러한 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르 중 많은 것들은 미국 특허 제6,255,536호(웜(Worm) 등) 및 제6,294,627호(웜 등)에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, PAOVE는 퍼플루오로-3-메톡시-n-프로필 비닐 에테르이다. 일부 실시 형태에서, PAOVE는 퍼플루오로-3-메톡시-n-프로필 비닐 에테르 이외의 것이다.

[0048] 화학식  및 화학식  (여기서, m은 1임)으로 나타내어지는 2가 단위들은 전형적으로 적어도 하나의 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르로부터 유도된다.

[0049] 적합한 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르에는 화학식 $CF_2=CFCF_2(OC_nF_{2n})_zORf$(여기서, n, z, 및 Rf는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)로 나타내어지는 것들이 포함된다. 적합한 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르의 예에는 $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2(OCF_2)_3OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2(OCF_2)_4OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF(CF_3)-O-C_3F_7$, 및 $CF_2=CFCF_2(OCF_2CF(CF_3))_2-O-C_3F_7$이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르는 $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2(OCF_2)_3OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2(OCF_2)_4OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_3$, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0050] 이러한 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르 중 많은 것들은 예를 들어, 미국 특허 제4,349,650호(크레스판)에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르는 또한 플루오라이드 이온, 및 적어도 하나의 케톤 또는 카르복실산 할라이드 또는 이들의 조합을 포함하는 폴리플루오르화 화합물, $CF_2=CF-CF_2-OSO_2Cl$ 또는 $CF_2=CF-CF_2-OSO_2CF_3$ 중 적어도 하나를 포함하는 성분들을 먼저 조합함으로써 제조될 수 있다.

[0051] 플루오라이드 이온 및 적어도 하나의 케톤 또는 카르복실산 할라이드 또는 이들의 조합을 포함하는 폴리플루오르화 화합물은, 예를 들어 미국 특허 제4,349,650호(크레스판)에 기재된 것들 중 임의의 것일 수 있다.

[0052] $CF_2=CF-CF_2-OSO_2Cl$는 삼염화붕소(BCl_3)와 $ClSO_3H$를 반응시켜 $B(OSO_2Cl)_3$을 제공하고, 후속하여 $B(OSO_2Cl)_3$과 헥사플루오로프로필렌(HFP)을 반응시킴으로써 편리하게 제조될 수 있다. BCl_3과 $ClSO_3H$의 반응은, 예를 들어, 순수(neat) $ClSO_3H$를 기체 BCl_3에 50℃ 미만에서, 또는 응축된 BCl_3의 경우에 주위 온도 미만의 온도에서 적가함으로써 수행될 수 있다. 반응은 -20℃, -10℃, 0℃, 10℃, 또는 20℃ 이상 30℃, 40℃, 또는 50℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. $ClSO_3H$를 BCl_3에 첨가하는 것은, 예를 들어, 혼합물의 온도를 10℃ 이하로 유지하는 속도로 수행될 수 있다. 휘발성 시재료를 진공 하에서 제거한 후에 $B(OSO_2Cl)_3$을 백색 분말로서 단리할 수 있다. 이어서, $B(OSO_2Cl)_3$을 용매 중에 현탁시키거나 용해시킬 수 있으며, HFP를 50℃ 미만, 일부 실시 형태에서, 주위 온도 미만의 온도에서 첨가할 수 있다. 예를 들어, 반응은 -20℃, -10℃, 0℃, 10℃, 또는 20℃ 이상 30℃, 40℃, 또는 50℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 적합한 용매에는 할로겐화 용매(예를 들어, 메틸렌 클로라이드 또는 프레온(Freon)-113)가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 용매는 비-방향족 용매이다. $CF_2=CF-CF_2-OSO_2Cl$

은 통상적인 방법을 사용하여 단리될 수 있고 선택적으로 정제될 수 있다.

[0053] $M(OSO_2CF_3)_3$ 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)을 포함하는 성분들을 조합하여 $CF_2=CF-CF_2-OSO_2CF_3$(여기서, M은 Al 또는 B임)을 제공한다. $Al(OSO_2CF_3)_3$은, 예를 들어, 아베체에르 게엠베하(abcr GmbH)(독일 카를스루에 소재) 및 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)(미국 미주리주 세인트루이스 소재)와 같은 화학물질 공급처로부터 구매가능하다. BCl_3과 CF_3SO_3H의 반응이 $B(OSO_2CF_3)_3$을 제공하기에 유용할 수 있다. BCl_3과 CF_3SO_3H의 반응은, 예를 들어, 순수 CF_3SO_3H를 기체 BCl_3에 50℃ 미만에서, 또는 응축된 BCl_3의 경우에 주위 온도 미만의 온도에서 적가함으로써 수행될 수 있다. 반응은 -20℃, -10℃, 0℃, 10℃, 또는 20℃ 이상 30℃, 40℃, 또는 50℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. CF_3SO_3H를 BCl_3에 첨가하는 것은, 예를 들어, 혼합물의 온도를 10℃ 이하로 유지하는 속도로 수행될 수 있다. 휘발성 시재료를 진공 하에서 제거한 후에 $B(OSO_2CF_3)_3$을 백색 분말로서 단리할 수 있다.

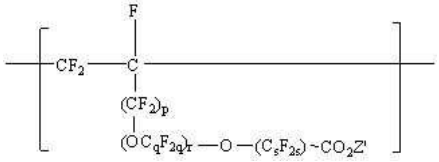
[0054] $B(OSO_2CF_3)_3$을 0℃ 초과의 온도에서 HFP와 조합할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 반응은 50℃, 40℃, 30℃, 20℃, 또는 10℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 반응은 0℃ 초과 내지 10℃의 범위, 일부 실시 형태에서 2℃ 내지 10℃의 범위, 그리고 일부 실시 형태에서 4℃ 내지 8℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 반응 혼합물을 28℃ 미만, 일부 실시 형태에서, 25℃ 초과 내지 27℃의 범위의 온도에서 물과 조합한다. 이어서, 통상적인 방법(예를 들어, 유기 분획물의 분리, 건조제를 사용한 건조, 여과 및 증류)을 사용하여 반응 생성물을 단리할 수 있고 선택적으로 정제할 수 있다. 생성물 $CF_2=CF-CF_2-OSO_2CF_3$은 75% 수율로 단리될 수 있는데, 이는 문헌[Petrov, V. A., *J. Fluorine Chem.* 1995, 73, 17-19]에 보고된 수율에 비해 개선된 것이다.

[0055] 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 기재된 비닐 에테르 및 알릴 에테르는, 중합될 성분들에 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서 중합성 성분들의 총량을 기준으로, 20, 15, 10, 7.5, 또는 5 몰% 이하, 3, 4, 4.5, 5, 또는 7.5 몰% 이상, 또는 3 내지 20 몰%, 4 내지 20 몰%, 4.5 내지 20 몰%, 5 내지 20 몰%, 7.5 내지 20 몰%, 또는 5 내지 15 몰%의 범위의 양으로 존재할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 공중합체는 이들 비닐 에테르 및 알릴 에테르로부터 유도된 2가 단위들을 임의의 적합한 양으로, 일부 실시 형태에서 2가 단위들의 총 몰을 기준으로, 20, 15, 10, 7.5, 또는 5 몰% 이하, 3, 4, 4.5, 5, 또는 7.5 몰% 이상, 또는 3 내지 20 몰%, 4 내지 20 몰%, 4.5 내지 20 몰%, 5 내지 20 몰%, 7.5 내지 20 몰%, 또는 5 내지 15 몰%의 범위의 양으로 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 공중합체의 일부 실시 형태에서, 공중합체는 화학식 $C(R)_2=CF-Rf_2$로 독립적으로 나타내어지는 적어도 하나의 플루오르화 올레핀으로부터 유도된 2가 단위들을 포함한다. 이러한 플루오르화 2가 단위들은 화학식 $-[CR_2-CFRf_2]-$로 나타내어진다. 화학식 $C(R)_2=CF-Rf_2$ 및 화학식 $-[CR_2-CFRf_2]-$에서, Rf_2는 불소 또는 1 내지 8개, 일부 실시 형태에서 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬이고, 각각의 R은 독립적으로 수소, 불소, 또는 염소이다. 중합 성분으로서 유용한 플루오르화 올레핀의 일부 예에는 헥사플루오로프로필렌(HFP), 트라이플루오로클로로에틸렌(CTFE), 및 부분 플루오르화 올레핀(예를 들어, 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 테트라플루오로프로필렌(R1234yf), 펜타플루오로프로필렌, 및 트라이플루오로에틸렌)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 클로로트라이플루오로에틸렌으로부터 유도된 2가 단위들 또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 2가 단위들 중 적어도 하나를 포함한다. 화학식 $-[CR_2-CFRf_2]-$로 나타내어지는 2가 단위들은 공중합체에 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서, 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 10, 7.5, 또는 5 몰% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

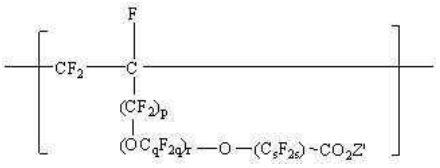
[0057] 본 발명의 공중합체의 일부 실시 형태에서, 공중합체에는 VDF 단위가 본질적으로 없으며, 공중합될 성분들에는 VDF가 본질적으로 없다. 예를 들어, 8 초과의 pH에서, VDF는 탈플루오르화수소화(dehydrofluorination)를 겪을 수 있으며, 중합될 성분들로부터 VDF를 배제하는 것이 유용할 수 있다. "VDF가 본질적으로 없는"은 중합될 성분들에 VDF가 1 몰% 미만(일부 실시 형태에서, 0.5, 0.1, 0.05, 또는 0.01 몰% 미만)으로 존재함을 의미할 수 있다. "VDF가 본질적으로 없는"은 VDF가 없는 것을 포함한다.

[0058] 본 발명의 공중합체는 화학식:



[0059] (여기서, p는 0 또는 1이고, q는 2 내지 8이고, r은 0 내지 2이고, s는 1 내지 8이고, Z'는 수소, 알칼리-금속 양이온 또는 4차 암모늄 양이온임)

[0060] 으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, q는 2 내지 6 또는 2 내지 4의 수이다 일부 실시 형태에서, q는 2이다. 일부 실시 형태에서, s는 1 내지 6 또는 2 내지 4의 수이다. 일부 실시 형태에서, s는 2이다. 일부 실시 형태에서, s는 4이다. 일부 실시 형태에서, r은 0 또는 1이다. 일부 실시 형태에서, r은 0이다. 일부 실시 형태에서, r은 0이고, s는 2 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, q는 3이고, r은 1이고, s는 2이다. C_sF_{2s}는 선형 또는 분지형일 수 있다. 일부 실시 형태에서, C_sF_{2s}는 선형 퍼플루오로알킬렌 기로 지칭되는 $(CF_2)_s$로 나타낼 수 있다. r이 2일 때, 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'는 독립적으로 수소, 알칼리 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 4차 암모늄 양이온은 수소와 알킬 기들, 일부 실시 형태에서, 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기들의 임의의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, Z'는 알칼리-금속 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z'는 나트륨 또는 리튬 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z'는 나트륨 양이온이다. 화학식



으로 나타내어지는 2가 단위들은 공중합체에 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서, 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 10, 7.5, 또는 5 몰% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0061] 본 발명의 공중합체는 화학식 $X_2C=CY-(CW_2)_m-(O)_n-R_F-(O)_o-(CW_2)_p-CY=CX_2$로 나타내어지는 비스올레핀으로부터 유도된 단위들을 또한 포함할 수 있다. 이 화학식에서, X, Y, 및 W의 각각은 독립적으로 플루오로, 수소, 알킬, 알콕시, 폴리옥시알킬, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬이고, m 및 p는 독립적으로 0 내지 15의 정수이고, n, o는 독립적으로 0 또는 1이다. 일부 실시 형태에서, X, Y, 및 W는 각각 독립적으로 플루오로, CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_4F_9, 수소, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9이다. 일부 실시 형태에서, X, Y, 및 W는 각각 (예를 들어, $CF_2=CF-O-R_F-O-CF=CF_2$ 및 $CF_2=CF-CF_2-O-R_F-O-CF_2-CF=CF_2$에서와 같이) 플루오로이다. 일부 실시 형태에서, n 및 o는 1이고, 비스올레핀은 다이비닐 에테르, 다이알릴 에테르, 또는 비닐-알릴 에테르이다. R_F는 비-플루오르화 또는 플루오르화될 수 있는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 또는 아릴렌을 나타낸다. 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, 비치환될 수 있거나 플루오로 이외의 하나 이상의 할로겐, 퍼플루오로알킬(예를 들어 $-CF_3$ 및 $-CF_2CF_3$), 퍼플루오로알콕시(예를 들어 $-O-CF_3$, $-OCF_2CF_3$), 퍼플루오로폴리옥시알킬(예를 들어, $-OCF_2OCF_3$; $-CF_2OCF_2OCF_3$), 플루오르화, 퍼플루오르화, 또는 비-플루오르화 페닐 또는 페녹시로 치환될 수 있으며, 이는 하나 이상의 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 퍼플루오로폴리옥시알킬 기, 플루오로 이외의 하나 이상의 할로겐, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, R_F는 페닐렌 또는 모노-, 다이-, 트라이- 또는 테트라플루오로-페닐렌이며, 이때 에테르 기는 오르토, 파라 또는 메타 위치에서 연결된다. 일부 실시 형태에서, R_F는 CF_2; $(CF_2)_q$(여기서, q는 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 임); CF_2-O-CF_2; $CF_2-O-CF_2-CF_2$; $CF(CF_3)CF_2$; $(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2$; $CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2$; 또는 $(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF_2$이다. 비스올레핀은 미국 특허 출원 공개 제2010/0311906호 (라발리(Lavallée) 등)에 기재된 바와 같이 장쇄 분지를 도입할 수 있다. 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 기재된 비스올레핀은, 중합될 성분들에 임의의 유용한 양으로, 일부 실시 형태에서 중합성 성분들의 총량을 기준으로, 2, 1, 또는 0.5 몰% 이하의 양으로, 그리고 0.1 몰% 이상의 양으로 존재할 수 있다.

[0062] 본 발명의 공중합체는 또한 비-플루오르화 단량체로부터 유도된 단위들을 포함할 수 있다. 적합한 비-플루오르화 단량체의 예에는 에틸렌, 프로필렌, 아이소부틸렌, 에틸 비닐 에테르, 비닐 벤조에이트, 에틸 알릴 에테르, 사이클로헥실 알릴 에테르, 노르보르나디엔, 크로톤산, 알킬 크로토네이트, 아크릴산, 알킬 아크릴레이트, 메타크릴산, 알킬 메타크릴레이트, 및 하이드록시부틸 비닐 에테르가 포함된다. 이들 비-플루오르화 단량체의 임의

의 조합이 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합될 성분들은 아크릴산 또는 메타크릴산을 추가로 포함하며, 본 발명의 공중합체는 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 유도된 단위들을 포함한다.

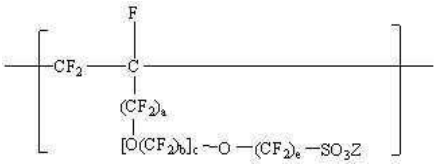
[0063] 전형적으로, 본 발명의 공중합체는 주쇄 내에 플루오르화 탄소 원자 및 산소 원자를 포함하는 환형 구조(즉, 그러한 환형 구조를 포함하는 2가 단위)를 포함하지 않는다.

[0064] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는, 예를 들어 하기에 기재되는 방법에 따라, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2X"$로 나타내어지는 임의의 전술한 화합물에서 X"가 F인, 설포닐 플루오라이드 화합물로부터 제조될 수 있다. $-SO_2F$ 기를 갖는 공중합체를 알칼리 하이드록사이드(예를 들어, LiOH, NaOH, 또는 KOH) 용액으로 가수분해하여 $-SO_3Z$ 기를 제공하며, 이는 후속하여 SO_3H 기로 산성화될 수 있다. $-SO_2F$ 기를 갖는 공중합체를 물 및 스팀으로 처리하여 SO_3H 기를 형성할 수 있다. 따라서, $-SO_2F$ 기를 갖는 공중합체(즉, X"가 F임)는 본 발명의 공중합체를 제조하기 위한 유용한 중간체이다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z$(여기서, Z, b, c, 및 e는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)로 나타내어지는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분들을 공중합하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, Z는 알칼리-금속 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z는 나트륨 또는 리튬 양이온이다. 일부 실시 형태에서, Z는 나트륨 양이온이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z$로 나타내어지는 화합물은 $CF_2=CFCF_2-O-CF_2CF_2-SO_3Na$이다.

[0066] 본 발명의 공중합체는 $-SO_3Z$ 당량이 1400, 1300, 1200, 1100, 또는 1000 이하일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 $-SO_3Z$ 당량이 300, 400, 또는 500 이상일 수 있다. 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 $-SO_3Z$ 당량은 1 몰의 $-SO_3Z$ 기(여기서, Z는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)를 함유하는 공중합체의 중량을 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 $-SO_3Z$ 당량은 1 당량의 염기를 중화시킬 공중합체의 중량을 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 $-SO_3Z$ 당량은 1 몰의 설포네이트 기(즉, $-SO_3^-$)를 함유하는 공중합체의 중량을 지칭한다. 공중합체의 $-SO_3Z$ 당량을 감소시키는 것은 공중합체에서 양성자 전도성을 증가시키는 경향이 있지만 그의 결정성을 감소시키는 경향이 있으며, 이는 공중합체의 기계적 특성(예를 들어, 인장 강도)을 손상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 공중합체의 $-SO_3Z$ 당량은 전형적으로 그리고 유리하게는 공중합체의 전기적 및 기계적 특성에 대한 요건들의 균형을 제공한다. 당량은, 예를 들어 하기 실시예에 나타낸 식을 사용하여 공중합체 내의 단량체 단위들의 몰 비로부터 계산될 수 있다.

[0067] 본 발명의 공중합체는 2가 단위들의 총량을 기준으로 30 몰% 이하의 화학식



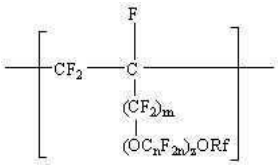
[0068] 으로 나타내어지는 2가 단위들을 가질 수 있다.

[0069] 일부 실시 형태에서, 공중합체는 이러한 2가 단위들의 총량을 기준으로 25 또는 20 몰% 이하의 이러한 2가 단위들을 포함한다. 본 명세서에 기재된 방법에서 공중합되는 성분들은, 상기에 기재된 임의의 그의 실시 형태에서, 공중합되는 성분들의 총량을 기준으로 30 몰% 이하의 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2X"$로 나타내어지는 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 성분들은 공중합되는 성분들의 총량을 기준으로 25 내지 20 몰% 이하의 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X"$로 나타내어지는 화합물을 포함한다.

[0070] 본 발명의 공중합체의 분자량은 $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형의 용융 점도 또는 용융 유동 지수(MFI, 예를 들어, 265℃/5 kg)에 의해 특징지어질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 MFI가 80 그램/10분, 70 그램/10분, 60 그램/10분, 50 그램/10분, 40 그램/10분, 30 그램/10분, 또는 20 그램/10분 이하이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 MFI가 15 그램/10분 이하 또는 12 그램/10분 이하이다. MFI가

80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15, 또는 12 그램/10분 이하일 때, 양호한 기계적 특성이 달성된다. 공중합체는 중합 동안 사용되는 개시제 및/또는 사슬 전달제 - 이들 둘 모두는 공중합체의 분자량 및 분자량 분포에 영향을 줌 - 의 양을 조정함으로써 80 그램/10분 이하의 MFI를 갖도록 조정될 수 있다. MFI는 또한 중합에 대한 개시제의 첨가 속도에 의해 제어될 수 있다. 단량체 조성의 변화가 또한 MFI에 영향을 줄 수 있다. 본 발명의 목적상, MFI는 하기 실시예에 기재된 시험 방법에 따라 측정된다. 270℃/2.16 kg에서 측정된 약 20 그램/10분의 MFI는 265℃/5 kg에서 측정된 43 그램/10분의 MFI를 제공할 것임에 유의하여야 한다. 일반적으로, MFI가 265℃/5 kg에서 측정되는 경우, 270℃/2.16 kg에서 측정된 MFI보다 2배를 초과하는 값이 얻어진다.

[0071] 본 발명의 공중합체는 일반적으로 이오노머로 간주된다. 이오노머는 전형적으로 이온 클러스터들이 밀접하게 회합된 상태와 이러한 클러스터들 사이의 상호작용이 약화된 상태 사이에서 열적 전이를 나타낸다. 이러한 전이는 알파 전이로서 기재되며, 전이 온도는 T(α)이다. 더 높은 T(α)를 갖는 이오노머는 전형적으로 더 낮은 T(α)를 갖는 상응하는 재료보다 승온에서의 기계적 완전성이 더 크다. 그러나, 본 발명자들은 T(α)의 감소가 산소 투과도를 증가시킬 수 있으며, 기계적 완전성과 산소 투과도의 균형을 얻도록 T(α)를 선택하는 것이 유용할 수 있음을 밝혀내었다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α-분산 온도[T(α)]는 110℃, 105℃, 또는 100℃ 이하, 또는 100℃ 미만, 일부 실시 형태에서, 99.5℃ 또는 99℃ 이하이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α-분산 온도[T(α)]는 실온(예를 들어, 25℃) 이상, 일부 실시 형태에서, 60℃, 65℃, 70℃, 75℃, 80℃, 85℃, 90℃, 또는 95℃ 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α-분산 온도[T(α)]는 60℃ 내지 100℃, 70℃ 내지 100℃, 80℃ 내지 100℃, 90℃ 내지 100℃, 또는 95℃ 내지 100℃의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α-분산 온도[T(α)]는 60℃ 내지 99.5℃, 70℃ 내지 99.5℃, 80℃ 내지 99.5℃, 90℃ 내지 99.5℃, 또는 95℃ 내지 99.5℃의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체의 α-분산 온도[T(α)]는 60℃ 내지 99℃, 70℃ 내지 99℃, 80℃ 내지 99℃, 90℃ 내지 99℃, 또는 95℃ 내지 99℃의 범위이다. 본 발명의 공중합체에서, 다양한 요인이 [T(α)]에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 설포닐-치환된 2가 단위들의 측쇄 내에 2개 초과, 3개 이상, 또는 4개 이상의 탄소 원자를 제공하도록 a, b, c, 및 e가 선택되는 경우, 100℃ 이하(예를 들어, 80℃ 내지 100℃, 90℃ 내지 100℃, 또는 95℃ 내지 100℃의 범위)의 T(α)가 달성될 수 있다. 또한, 화학식



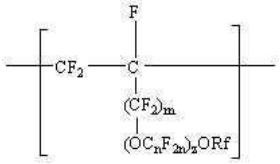
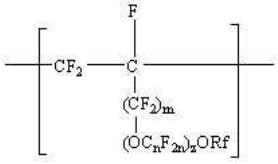
으로 나타내어지는 2가 단위들의 측쇄 내에 2개 초과, 3개 이상, 또는 4개 이상의 탄소 원자 및 1개 또는 2개 이상의 산소 원자를 제공하도록 m, n, z, 및 Rf가 선택되는 경우, 100℃ 이하(예를 들어, 80℃ 내지 100℃, 90℃ 내지 100℃, 또는 95℃ 내지 100℃의 범위)의 T(α)가 달성될 수 있다.

[0072] 3, 4, 4.5, 5, 또는 7.5 몰% 초과의 이러한 2가 단위들을 포함하는 것이 이러한 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.

[0073] 중합체의 물리적 특성 변화가 이러한 전이를 수반하기 때문에, 동적 기계적 분석(DMA)이 T(α)를 측정하는 데 유용한 도구이다. DMA 샘플 셀은 비틀림(torsion), 압축, 또는 인장으로 설정될 수 있다. 본 발명의 목적상, T(α)는 하기 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다. 상이한 양이온들에 따라 T(α)가 변화하기 때문에, 본 발명의 목적상, T(α)는 Z가 수소일 때의 T(α)인 것으로 이해된다.

[0074] 유리 전이 온도(Tg)는 전형적으로 비정질 중합체 또는 중합체 내의 비정질 영역이 유리질 재료(Tg 미만)로부터 고무질 재료(Tg 초과)로 전이되는 온도로서 정의된다. 기체 확산 속도는 중합체 내의 자유 부피와 상관관계가 있다[예를 들어, 문헌[Diffusion in Polymers, Marcel Dekker (New York), 1996, edited by P. Neogi] 참고]. 자유 부피는 온도에 따라 증가하며, 특히 중합체의 Tg 초과에서 증가한다. 작동 온도가 중합체의 Tg를 더 많이 초과할수록 기체의 분자 수송이 향상된다. 그 결과, 기체 확산이 요구되는 응용을 위해서는 비교적 낮은 Tg를 갖는 중합체가 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체에서, a, b, c, 및 e는 설포닐-치환된 2가 단위들의 측쇄에서 2개 초과, 3개 이상, 또는 4개 이상의 탄소 원자를 제공하여 더 낮은 Tg를 달성하도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형은 Tg가 30℃ 미만, 실온 미만, 또는 25℃, 20℃, 15℃, 또는 10℃ 이하이다. 중합체의 다수의 벌크 물리적 특성이 고무질 상태에 비해 유리질 상태에서 상이하기 때문에, 다양한 방법이 Tg를 측정하는 데 사용될 수 있다. 시차 주사 열량법(DSC) 및 팽창계법(dilatometry)은 2가지 상태에서 중합체의 열용량 및 열팽창의 변화를 검출하는 반면, 열적

기계적 분석(TMA) 및 동적 기계적 분석(DMA)과 같은 방법은 2가지 상태에서의 물리적 특성의 차이를 검출한다. 본 발명의 목적상, Tg는 하기 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

[0075] 본 명세서에 개시된 공중합체에서의 높은 산소 투과도는, 예를 들어 연료 전지의 효율을 개선하는 데 유용할 수 있다. 본 발명의 공중합체는 전형적으로 연료 전지 응용에 유용한 산소 투과도를 갖는다. 산소 투과도는 하기 실시예에 기재된 시간 지연(time lag) 방법을 포함하는 당업계에 공지된 방법에 의해 측정될 수 있다. 하기 실시예 1 및 비교예 A의 비교에서 나타난 바와 같이, 화학식  으로 나타내어지는 2가 단위들의 부가는 이러한 단위들을 포함하지 않는 비견되는 공중합체와 비교하여 공중합체의 산소 투과도를 4배로 만들 수 있다. '비견되는'은 본 발명의 공중합체와 당량이 유사함을 의미할 수 있다. z가 1 또는 2일 때, 화학식  으로 나타내어지는 2가 단위들의 부가는, 예상외로, 이러한 단위들을 포함하지 않는 비견되는 공중합체와 비교하여 공중합체의 산소 투과도를 10배만큼 증가시킬 수 있다.

[0076] 공중합체의 제조 방법은 자유 라디칼 중합에 의해 수행될 수 있다. 편리하게는, 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 공중합체의 제조 방법은 라디칼 수성 에멀젼 중합을 포함한다.

[0077] 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 적용될 수 있거나 또는 환원제, 예를 들어, 바이설파이트 또는 설피네이트(예를 들어, 둘 모두 그루태르트(Grootaert)의 미국 특허 제5,285,002호 및 제5,378,782호에 개시된 플루오르화 설피네이트) 또는 하이드록시메탄 설핀산의 나트륨 염(미국 뉴저지주 소재의 바스프 케미칼 컴퍼니(BASF Chemical Company)로부터 상표명 "론갈리트"(RONGALIT)로 판매됨)의 존재 하에 적용될 수 있다. 존재하는 경우, 개시제 및 환원제의 선택은 공중합체의 말단 기에 영향을 줄 것이다. 개시제 및 환원제에 대한 농도 범위는 수성 중합 매질을 기준으로 0.001 중량% 내지 5 중량%로 다양할 수 있다.

[0078] 공중합체의 제조 방법의 일부 실시 형태에서, 중합 공정 동안 SO_3^- 라디칼을 생성함으로써, $-SO_2X$" 말단 기가 본 발명에 따른 공중합체 내에 도입된다. 퍼옥시 황산의 염이 설파이트 또는 바이설파이트 염(예를 들어, 아황산나트륨 또는 아황산칼륨)의 존재 하에 사용되는 경우, 중합 공정 동안 SO_3^- 라디칼이 생성되어, $-SO_3^-$말단 기를 생성한다. 금속 이온을 첨가하여 $-SO_3^-$ 라디칼의 형성을 촉매하거나 촉진하는 것이 유용할 수 있다. 설파이트 또는 바이설파이트 염 대 퍼옥시 황산 염의 화학량론을 변경함으로써, $-SO_2X$ 말단 기의 양을 변화시킬 수 있다.

[0079] 상기에 기재된 개시제 및 중합에 사용될 수 있는 임의의 유화제의 대부분은 이들이 최대 효율을 나타내는 최적의 pH-범위를 갖는다. 또한, pH는, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z'$(여기서, Z'는 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온임)의 화합물의 염 형태로 중합이 수행되도록, 그리고 공중합체의 염 형태를 유지하도록, 본 발명에 따른 방법에 대해 선택될 수 있다. 이러한 이유로, 완충제가 유용할 수 있다. 완충제에는 포스페이트, 아세테이트 또는 카르보네이트(예를 들어 $(NH_4)_2CO_3$ 또는 $NaHCO_3$) 완충제 또는 임의의 다른 산 또는 염기, 예를 들어 암모니아 또는 알칼리 금속 하이드록사이드가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 공중합은 8 이상, 8 초과, 8.5 이상, 또는 9 이상의 pH에서 수행된다. 개시제 및 완충제에 대한 농도 범위는 수성 중합 매질을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%로 다양할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 암모니아는 pH를 8 이상, 8 초과, 8.5 이상, 또는 9 이상으로 조정하는 양으로 반응 혼합물에 첨가된다.

[0080] 전형적인 사슬 전달제, 예를 들어 H_2, 저급 알칸, 알코올, 에테르, 에스테르 및 CH_2Cl_2가 본 발명에 따른 공중합체 및 이오노머의 제조에 유용할 수 있다. 주로 사슬 전달을 통한 종결은 약 2.5 이하의 다분산도를 초래한다. 본 발명에 따른 방법의 일부 실시 형태에서, 중합은 어떠한 사슬 전달제도 없이 수행된다. 더 낮은 다분산도는

때때로 사슬 전달제의 부재 하에 달성될 수 있다. 재조합은 작은 전환에 대해 전형적으로 약 1.5의 다분산도를 초래한다.

[0081] 유용한 중합 온도는 20℃ 내지 150℃의 범위일 수 있다. 전형적으로, 중합은 30℃ 내지 120℃, 40℃ 내지 100℃, 또는 50℃ 내지 90℃의 온도 범위에서 수행된다. 중합 압력은 보통 0.4 MPa 내지 2.5 MPa, 0.6 내지 1.8 MPa, 0.8 MPa 내지 1.5 MPa의 범위이고, 일부 실시 형태에서 1.0 MPa 내지 2.0 MPa의 범위이다. HFP와 같은 플루오르화 단량체는, 예를 들어, 문헌[*Modern Fluoropolymers*, ed. John Scheirs, Wiley & Sons, 1997, p. 241]에 기재된 바와 같이 반응기 내에 사전충전 및 공급될 수 있다. 화학식 $CF_2=CF(OC_nF_{2n})_zORf$로 나타내어지는 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 에테르 및 화학식 $CF_2=CFCF_2(OC_nF_{2n})_zORf$로 나타내어지는 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르(여기서, n, z, 및 Rf는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같음)는 전형적으로 액체이며 반응기 내로 분무될 수 있거나, 또는 직접 첨가될 수 있거나, 증발될 수 있거나, 또는 무화될 수 있다.

[0082] 편리하게는, 공중합체의 제조 방법의 일부 실시 형태에서, 중합 공정은 유화제를 사용하지 않고(예를 들어, 플루오르화 유화제를 사용하지 않고) 수행될 수 있다. 놀랍게도, 본 발명자들은 액체 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 또는 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르 또는 비스올레핀을 다량으로 포함시키는 경우에도, 이들 단량체의 적절한 혼입을 보장하기 위해 플루오르화 유화제가 필요하지 않음을 밝혀내었다. 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2X"$로 나타내어지는 화합물 및 비-작용성 공단량체(예를 들어, 퍼플루오로알콕시알킬 비닐 또는 퍼플루오로알콕시알킬 알릴 에테르 또는 비스올레핀)를 균질한 혼합물로서 중합에 공급하는 것이 유용할 수 있다.

[0083] 일부 실시 형태에서, $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$의 일부(예를 들어, 5 ppm 이하)를 가수분해하여 "원위치(in situ)"-유화제를 얻는 것이 가능하다.

[0084] 유리하게는, 이 방법은 임의의 다른 플루오르화 유화제의 부재 하에 수행될 수 있다.

[0085] 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 기술에 의해 결정할 때 전형적으로 평균 직경이 약 10 나노미터(nm) 내지 약 500 nm의 범위이며, 일부 실시 형태에서 약 50 nm 내지 약 300 nm의 범위이다. 적합한 유화제의 예에는 화학식 $[R_f-O-L-COO^-]_iX^{i+}$(여기서, L은 선형의 부분 또는 완전 플루오르화 알킬렌 기 또는 지방족 탄화수소 기를 나타내고, R_f는 선형의 부분 또는 완전 플루오르화 지방족 기 또는 하나 이상의 산소 원자가 개재된 선형의 부분 또는 완전 플루오르화 지방족 기를 나타내고, X^{i+}는 원자가 i를 갖는 양이온을 나타내고, i는 1, 2 또는 3임)를 갖는 퍼플루오르화 및 부분 플루오르화 유화제가 포함된다.

[0086] (예를 들어, 힌트처(Hintzer) 등의 미국 특허 제7,671,112호 참고). 적합한 유화제의 추가적인 예에는 화학식 $CF_3-(OCF_2)_x-O-CF_2-X'$(여기서, x는 1 내지 6의 값을 갖고, X'는 카르복실산 기 또는 이의 염을 나타냄), 및 화학식 $CF_3-O-(CF_2)_3-(OCF(CF_3)-CF_2)_y-O-L-Y'$(여기서, y는 0, 1, 2 또는 3의 값을 갖고, L은 $-CF(CF_3)-$, $-CF_2-$ 및 $-CF_2CF_2-$로부터 선택되는 2가 연결기를 나타내고, Y'는 카르복실산 기 또는 이의 염을 나타냄)를 갖는 퍼플루오르화 폴리에테르 유화제가 또한 포함된다. (예를 들어, 힌트처 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0015865호 참고). 다른 적합한 유화제에는 화학식 $R_f-O(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$(여기서, R_f는 $C_bF_{(2b+1)}$이고; b는 1 내지 4이고, A는 수소 원자, 알칼리 금속 또는 NH_4이고, x는 1 내지 3의 정수임)를 갖는 퍼플루오르화 폴리에테르 유화제가 포함된다.

[0087] (예를 들어, 후나키(Funaki) 등의 미국 특허 출원 공개 제2006/0199898호 참고). 적합한 유화제에는 화학식 $F(CF_2)_bO(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$(여기서, A는 수소 원자, 알칼리 금속 또는 NH_4이고, b는 3 내지 10의 정수이고, x는 0 또는 1 내지 3의 정수임)를 갖는 퍼플루오르화 유화제가 또한 포함된다. (예를 들어, 후나키 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0117915호 참고). 추가로 적합한 유화제에는 모건(Morgan) 등의 미국 특허 제6,429,258호에 기재된 바와 같은 플루오르화 폴리에테르 유화제 및 퍼플루오르화 또는 부분 플루오르화 알콕시산 및 이의 염이 포함되며, 여기서 퍼플루오로알콕시의 퍼플루오로알킬 성분은 4 내지 12개의 탄소 원자, 또는 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. (예를 들어, 모건의 미국 특허 제4,621,116호 참고). 적합한 유화제에는 화학식 $[R_f-(O)_t-CHF-(CF_2)_x-COO-]_iX^{i+}$(여기서, R_f는 선택적으로 하나 이상의 산소 원자가 개재된 부분 또는 완전 플루오르화 지방

족 기를 나타내고, t는 0 또는 1이고 x는 0 또는 1이고, X^{i+}는 원자가 i를 갖는 양이온을 나타내고, i는 1, 2 또는 3임)를 갖는 부분 플루오르화 폴리에테르 유화제가 또한 포함된다. (예를 들어, 힌트처 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0142541호 참고). 추가의 적합한 유화제에는, 각각 츠다(Tsuda) 등의 미국 특허 출원 공개 제2006/0223924호, 제2007/0060699호, 및 제2007/0142513호 그리고 모리타(Morita) 등의 제2006/0281946호에 기재된 바와 같은 퍼플루오르화 또는 부분 플루오르화 에테르-함유 유화제가 포함된다.

[0088] 플루오로알킬, 예를 들어, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 카르복실산 및 이의 염, 예를 들어 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트(APFO) 및 암모늄 퍼플루오로노나노에이트(예를 들어, 베리(Berry)의 미국 특허 제2,559,752호 참고)가 또한 유용할 수 있다. 편리하게는, 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체의 제조 방법은 임의의 이러한 유화제 또는 이들의 임의의 조합의 부재 하에 수행될 수 있다.

[0089] 플루오르화 유화제가 사용되는 경우, 유화제는, 원한다면, 미국 특허 제5,442,097호(오베르마이어(Obermeier) 등), 제6,613,941호(펠릭스(Felix) 등), 제6,794,550호(힌트처 등), 제6,706,193호(부르카르드(Burkard) 등), 및 제7,018,541호(힌트처 등)에 기재된 바와 같이 플루오로중합체 라텍스로부터 제거되거나 재생될 수 있다.

[0090] 일부 실시 형태에서, 얻어진 공중합체 라텍스는 응고 또는 분무 건조(하기에 기재됨) 전에 작용성 공단량체, 음이온, 및/또는 양이온을 제거하기 위해 음이온 교환 공정 또는 양이온 교환 공정 중 적어도 하나에 의해 정제될 수 있다.

[0091] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "정제"는, 제거가 완벽한지와는 관계없이, 불순물을 적어도 부분적으로 제거하는 것을 지칭한다. 불순물을 구성할 수 있는 음이온성 화학종에는, 예를 들어, 플루오라이드, 계면활성제 및 유화제로부터의 음이온성 잔류물(예를 들어, 퍼플루오로옥타노에이트), 및 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z$로 나타내어지는 잔류 화합물이 포함된다. 그러나, 이온성 플루오로중합체를 분산물로부터 제거하지 않는 것이 바람직할 수 있음에 유의하여야 한다. 유용한 음이온 교환 수지는 전형적으로 다양한 음이온(예를 들어, 할라이드 또는 하이드록사이드)과 쌍을 이루는 복수의 양이온성 기(예를 들어, 4차 알킬 암모늄 기)를 갖는 중합체(전형적으로 가교결합됨)를 포함한다. 플루오로중합체 분산물과의 접촉 시에, 분산물 중의 음이온성 불순물이 음이온 교환 수지와 회합된다. 음이온 교환 단계 후에, 생성된 음이온-교환된 분산물은, 예를 들어 여과에 의해 음이온 교환 수지로부터 분리된다. 음이온성 가수분해된 플루오로중합체는 음이온 교환 수지 상에 눈에 띄게 고정화되지는 않으며, 이는 응고 및/또는 재료 손실로 이어질 것으로 미국 특허 제7,304,101호(힌트처 등)에서 보고되었다. 음이온성 교환 수지는 다양한 공급처로부터 구매가능하다. 음이온 교환 수지가 하이드록사이드 형태가 아닌 경우, 이는 사용 전에 하이드록사이드 염 형태로 적어도 부분적으로 또는 완전히 전환될 수 있다. 이는 전형적으로 음이온 교환 수지를 수성 암모니아 또는 수산화나트륨 용액으로 처리함으로써 행해진다. 전형적으로, 거대다공성 음이온 교환 수지에서보다 겔-유형 음이온-교환 수지를 사용하여 더 우수한 수율이 얻어진다.

[0092] 전술한 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 수지에는, 예를 들어, 폴리설포네이트 또는 폴리설폰산, 폴리카르복실레이트 또는 폴리카르복실산과 같은 복수의 펜던트 음이온성 또는 산성 기를 갖는 중합체(전형적으로 가교결합됨)가 포함된다. 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, 예를 들어 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, 이는 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 적절하게 강한 산으로 처리함으로써 달성될 수 있다.

[0093] 음이온 교환 공정 및 양이온 교환 공정 둘 모두를 사용하여 공중합체 라텍스의 정제가 수행되는 경우, 음이온 교환 수지 및 양이온 교환 수지는 개별적으로 사용될 수 있거나, 또는 예를 들어, 음이온 교환 수지와 양이온 교환 수지 둘 모두를 갖는 혼합 수지 층의 경우와 같이 조합하여 사용될 수 있다.

[0094] 얻어진 공중합체 라텍스를 응고시키기 위하여, 플루오로중합체 라텍스의 응고를 위해 일반적으로 사용되는 임의

의 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. 첨가될 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, 예를 들어 미국 특허 제5,463,021호(베이어(Beyer) 등)에 기재된 바와 같이 균질화기를 사용하여, 응고를 위해 동결되거나 기계적으로 응고될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 라텍스는 다가양이온을 첨가함으로써 응고될 수 있다. 또한 금속 오염물을 피하기 위해 응고제로서의 산, 알칼리 토류 금속염을 피하는 것이 유용할 수 있다. 응고를 전적으로 피하고 응고제로부터의 임의의 오염물을 피하기 위해, 중합 후 라텍스의 분무 건조 및 선택적인 이온 교환 정제가 고체 공중합체를 제공하는 데 유용할 수 있다.

[0095] 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.

[0096] 생성된 공중합체는 50 ppm 미만의 금속 이온 함량, 일부 실시 형태에서, 25 ppm 미만, 10 ppm 미만, 5 ppm 미만, 또는 1 ppm 미만의 금속 이온 함량을 가질 수 있다. 구체적으로, 금속 이온, 예를 들어 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 ppm미만의 금속 이온 함량을 성취하기 위하여, 중합은 첨가되는 금속 이온의 부재 하에 수행될 수 있다. 예를 들어, 과황산암모늄과의 일반적인 대안적인 개시제 또는 공-개시제인 과황산칼륨이 사용되지 않으며, 상기에 기재된 기계적 및 동결 응고가 금속 염에 의한 응고 대신에 사용될 수 있다. 미국 특허 제5,182,342호(페이링(Feiring) 등)에 개시된 바와 같은 유기 개시제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 그러한 낮은 이온 함량을 달성하기 위하여, 상기에 기재된 바와 같이 이온 교환이 사용될 수 있으며, 중합 및 세척을 위한 물은 탈이온수일 수 있다.

[0097] 공중합체의 금속 이온 함량은, 공중합체를 연소시키고 산성 수용액에 잔류물을 용해시킨 후에 불꽃 원자 흡수 분광법에 의해 측정될 수 있다. 분석물로서의 칼륨의 경우, 검출 하한은 1 ppm 미만이다.

[0098] 공중합체의 제조 방법의 일부 실시 형태에서, 라디칼 중합이 또한 현탁 중합에 의해 수행될 수 있다. 현탁 중합은 전형적으로 최대 수 밀리미터의 입자 크기를 산출할 것이다.

[0099] 본 명세서에 개시된 공중합체의 제조 방법은 SO_2F-함유 비닐 및 알릴 에테르(예를 들어, $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$)를 포함하는 성분들을 공중합하는 단계, 중합체 분산물로부터 고체를 단리하는 단계, 중합체를 가수분해하는 단계, 선택적으로 중합체를 이온 교환 정제에 의해 정제하는 단계, 및 생성된 중합체를 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 제조 방법은 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z$로 나타내어지는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 성분들을 공중합하는 단계, 선택적으로 공중합체를 이온 교환 정제에 의해 정제하는 단계, 및 생성된 분산물을 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 이 방법은 편리하게도 고체 중합체를 단리하는 단계 및 가수분해하는 단계를 없앨 수 있어서, 더욱 효율적이고 비용-효과적인 공정을 야기한다.

[0100] 본 발명에 따른 방법에서 중합될 성분들에는 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z$로 나타내어지는 하나 초과의 화합물이 포함될 수 있다. 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z$로 나타내어지는 하나 초과의 화합물이 존재하는 경우, a, b, c, e, 및 Z의 각각은 독립적으로 선택된다. 이들 실시 형태 중 일부에서, 각각의 Z는 독립적으로 알칼리 금속 양이온 또는 4차 암모늄 양이온이다.

[0101] 일부 경우에, 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_3Z$로 나타내어지는 화합물은 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$로 나타내어지는 화합물로부터 원위치에서 제조되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 방법에서 중합될 성분들에는 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$로 나타내어지는 화합물이 실질적으로 없다. 이와 관련하여, "화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$로 나타내어지는 화합물이 실질적으로 없는"은 본 명세서에 개시된 방법에서 중합될 성분들에 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$로 나타내어지는 화합물이 없거나, 그러한 화합물이 성분들의 총량을 기준으로 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.05, 또는 0.01 몰% 이하의 양으로 존재함을 의미할 수 있다.

[0102] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$로 나타내어지는 화합물 및 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같은 다른 플루오르화 단량체를 공중합함으로써 제조될 수 있다.

[0103] 이들 실시 형태에서, $CF_2=CF(CF_2)_a-[O(CF_2)_b]_c-O-(CF_2)_e-SO_2F$의 일부(예를 들어, 5 ppm 이하)를 가수분해하여 상기에 기재된 바와 같은 "원위치"-유화제를 얻는 것이 가능하다.

[0104] 무기 개시제(예를 들어, 퍼설페이트, $KMnO_4$ 등)를 사용한 수성 에멀젼 중합에 의해 얻어지는 플루오로중합체는 전형적으로 다수의 불안정한 탄소계 말단 기(예를 들어, 10^6개의 탄소 원자당 200개 초과의 -COOM 또는 -COF 말단 기(여기서, M은 수소, 금속 양이온, 또는 NH_2임))를 갖는다. 예를 들어 전기화학 전지에서 유용한 플루오르화 이오노머의 경우, 설포네이트 당량이 감소함에 따라 효과가 자연히 증가한다. 이들 카르보닐 말단 기는 퍼옥사이드 라디칼의 공격을 받기 쉬운데, 이는 플루오르화 이오노머의 산화 안정성을 감소시킨다. 연료 전지, 전해 전지, 또는 기타 전기화학 전지의 작동 동안 퍼옥사이드가 형성될 수 있다. 이는 플루오르화 이오노머를 분해시키며, 그에 따라 주어진 전해질 막의 작동 수명을 감소시킨다.

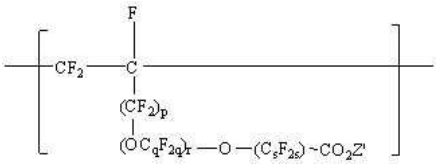
[0105] 중합됨에 따라, 본 발명의 공중합체는 10^6개의 탄소 원자당 400개 이하의 -COOM 및 -COF 말단 기(여기서, M은 독립적으로 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온임)를 가질 수 있다. 유리하게는, 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는 10^6개의 탄소 원자당 200개 이하의 불안정한 말단 기를 갖는다. 불안정한 말단 기는 -COOM 또는 -COF 기이며, 여기서 M은 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 10^6개의 탄소 원자당 150, 100, 75, 50, 40, 30, 25, 20, 15, 또는 10개 이하의 불안정한 말단 기를 갖는다. 불안정안 말단 기의 수는 하기에 기재된 방법을 사용하여 푸리에-변환 적외선 분광법에 의해 결정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 공중합체는, 중합됨에 따라, 10^6개의 탄소 원자당 50개 이하(일부 실시 형태에서, 40, 30, 25, 20, 15, 또는 10개 이하)의 불안정안 말단 기를 갖는다.

[0106] 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 공중합체는 $-SO_2X$" 말단 기를 갖는다. 상기에 기재된 바와 같이, 중합 공정 동안 SO_3^- 라디칼을 생성함으로써, $-SO_2X$" 말단 기가 본 발명에 따른 공중합체 내에 도입될 수 있다.

[0107] 일부 실시 형태에서, 불안정한 말단 기의 수를 감소시키는 것은 미국 특허 제7,214,740호(로샤스(Lochhaas) 등)에 기재된 바와 같이 염 또는 유사할로겐의 존재 하에 상기에 개시된 방법으로 중합을 수행함으로써 달성될 수 있다. 적합한 염에는 클로라이드 음이온, 브로마이드 음이온, 요오다이드 음이온, 또는 시아나이드 음이온 및 나트륨, 칼륨, 또는 암모늄 양이온이 포함될 수 있다. 자유 라디칼 중합에 사용되는 염은 균질한 염 또는 상이한 염들의 블렌드일 수 있다. 유용한 유사할로겐의 예는 니트릴 말단 기를 제공하는 니트릴-함유 화합물이다. 유사할로겐 니트릴-함유 화합물은 하나 이상의 니트릴 기를 가지며, 니트릴 기가 할로겐으로 대체된 화합물과 동일한 방식으로 기능한다. 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^1은 클로로, 브로모, 요오도, 또는 니트릴이다. 예를 들어, 자유 라디칼 중합이 KCl 염의 존재 하에 수행되는 경우, 제공되는 말단 기 중 적어도 하나는 $-CF_2Cl$ 말단 기일 것이다. 대안적으로, 자유 라디칼 중합이 NC-CN 유사할로겐의 존재 하에 수행되는 경우, 제공되는 말단 기 중 적어도 하나는 $-CF_2CN$ 말단 기일 것이다.

[0108] 불소 기체를 이용하는 후-플루오르화(post-fluorination)가 또한 불안정한 말단 기 및 임의의 수반되는 열화에 대처하기 위해 사용될 수 있다. 플루오로중합체의 후-플루오르화는 -COOH, 아미드, 하이드라이드, -COF, $-CF_2Y^1$ 및 다른 비-퍼플루오르화 말단 기 또는 $-CF=CF_2$를 -CF3 말단 기로 전환시킬 수 있다. 후-플루오르화는 임의의 편리한 방식으로 수행될 수 있다. 후-플루오르화는 20℃ 내지 250℃, 일부 실시 형태에서 150℃ 내지 250℃ 또는 70℃ 내지 120℃의 범위의 온도, 및 10 KPa 내지 1000 KPa의 압력에서 75 내지 90:25 내지 10의 비의 질소/불소 기체 혼합물을 사용하여 편리하게 수행될 수 있다. 반응 시간은 약 4시간 내지 약 16시간의 범위일 수 있

다. 이러한 조건 하에서, 대부분의 불안정한 탄소계 말단 기가 제거되는 반면, $-SO_2X$ 기는 대부분 존속하며 $-SO_2F$ 기로 전환된다. 일부 실시 형태에서, 상기에 기재된 비-플루오르화 단량체가 중합에서 단량체로서 사용되는 경우 또는 본 발명에 따른 공중합체가, 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같은, 화학식:



으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들을 포함하는 경우, 후-플루오르화는 수행되지 않는다.

[0109] 상기에 기재된 말단 기 $-CF_2Y^1$에서의 기 Y^1은 불소 기체에 반응성이며, 이는 이들 실시 형태에서 공중합체를 후-플루오르화하는 데 필요한 시간 및 에너지를 감소시킨다. 본 발명자들은 또한, 공중합체 내의 알칼리-금속 양이온의 존재가 불안정한 카르복실산 말단 기의 분해 속도를 증가시키며, 따라서 필요하다면, 후속하는 후-플루오르화 단계를 더 용이하고, 더 빠르고, 더 저렴하게 만든다는 것을 밝혀내었다.

[0110] 일부 통상적인 플루오로중합체는 분산되기 어려울 수 있다. 원하는 매질 중에 플루오로중합체를 분산시키는 데 유용할 수 있는 기술은 플루오로중합체의 묽은 분산물의 상향-농축(up-concentration)이다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2017/0183435호(이노)는, 5시간 동안 교반하면서 160℃에서 오토클레이브 내에서 물 중 에탄올의 50 중량%의 용액 중에서 고체 플루오로중합체 전해질을 가열하여 고형물 농도가 5 중량%인 플루오로중합체 전해질 용액을 달성함으로써 플루오로중합체 전해질 용액을 제조하는 것을 보고한다. 감압 하의 농축은, 고형물 농도가 20 중량%인 플루오로중합체 전해질 용액을 제공하였다.

[0111] 대조적으로, 본 명세서에 개시된 공중합체는 전형적으로 상향-농축이 필요 없이 물과 유기 용매의 용액 중에 10, 15, 20, 또는 25 중량% 이상의 농도로 직접 분산될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 공중합체는 상향-농축이 필요 없이 물과 유기 용매의 용액 중에 30, 40, 또는 50 중량% 이하의 농도로 직접 분산될 수 있다. 유용한 방법은 성분들 - 성분들은 물, 유기 용매, 및 성분들의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 본 발명의 공중합체를 포함함 - 을 조합하는 단계, 그리고 성분들을 주위 온도 및 압력에서 혼합하여 플루오로중합체 분산물을 제조하는 단계를 포함한다. 이 방법에서, 성분들의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 공중합체를 포함하는 성분들을 조합한다는 것은, 조합될 성분들의 임의의 교반 전에, 성분들이 초기에 조합될 때(예를 들어, 유기 용매가 플루오로중합체의 수성 분산물에 처음 첨가될 때)의 공중합체의 농도를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 이 방법의 일부 실시 형태에서, X는 OZ이고, Z는 수소이다. 본 발명의 공중합체의 플루오로중합체 분산물을 제조하는 데 유용한 적합한 유기 용매의 예에는 저급 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올), 폴리올(예를 들어, 에틸렌 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-메틸피롤리디논(NMP), 다이메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트라이아미드(HMPT), 아이소부틸 메틸 케톤, 설포란, 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 공중합체, 물, 및 유기 용매는 0.2 MPa 또는 0.15 MPa 이하의 압력에서 100℃, 90℃, 80℃, 70℃, 60℃, 50℃, 또는 40℃ 이하의 온도에서 가열될 수 있다. 유리하게는, 플루오로중합체 분산물은 또한 주위 온도 및 압력에서 제조될 수 있다.

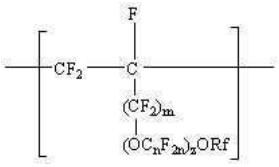
[0112] 본 발명의 공중합체는, 예를 들어, 연료 전지 또는 다른 전해 전지에 사용하기 위한 촉매 잉크 및 중합체 전해질 막의 제조에 유용할 수 있다. 막 전극 접합체(MEA)는 수소 연료 전지와 같은 양성자 교환 막 연료 전지의 중추적인 요소이다. 연료 전지는 수소 등의 연료와 산소 등의 산화제의 촉매화 조합(catalyzed combination)에 의해 사용 가능한 전기를 생성하는 전기화학 전지이다. 전형적인 MEA는 고체 전해질로서 기능하는 중합체 전해질 막(PEM)(이온 전도성 막(ICM)으로도 알려짐)을 포함한다. PEM의 일 면은 애노드 전극 층과 접촉하며, 반대편 면은 캐소드 전극 층과 접촉한다. 각 전극 층은 전형적으로 백금 금속을 포함하는 전기화학 촉매를 포함한다. 가스 확산 층(GDL)은 애노드 전극 재료 및 캐소드 전극 재료로의 그리고 그로부터의 가스 수송을 촉진하며 전류를 전도시킨다. GDL은 또한 유체 수송 층 (FTL) 또는 확산체/집전체 (DCC)라 불릴 수 있다. 애노드 전극 층 및 캐소드 전극 층을 촉매 잉크의 형태로 GDL에 적용하고, 생성되는 코팅된 GDL을 PEM과 샌드위치하여 5층 MEA를 형성할 수 있다. 대안적으로, 애노드 전극 층 및 캐소드 전극 층을 촉매 잉크의 형태로 PEM의 양면에 적용하고, 생성되는 촉매-코팅된 막(CCM)을 2개의 GDL과 샌드위치하여 5층 MEA를 형성할 수 있다. 촉매 잉크의

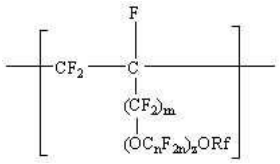
제조 및 막 접합체에서의 그의 용도에 관한 상세 사항은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2004/0107869호(벨라마카니(Velamakanni) 등)에서 찾아볼 수 있다. 전형적인 PEM 연료 전지에서, 수소 산화를 통해 애노드에서 양성자가 형성되고 PEM을 가로질러 캐소드로 수송되어 산소와 반응하여, 전극들을 연결하는 외부 회로로 전류가 흐르게 한다. PEM은 반응물 가스들 사이에 내구성, 비다공성, 전기 비-전도성 기계적 장벽을 형성하지만, H^+ 이온을 또한 용이하게 통과시킨다.

[0113] 본 발명의 공중합체는 촉매 잉크 조성물로서 유용하고/하거나 그를 제조하는 데 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, (예를 들어, 상기에 기재된 플루오로중합체 분산물의 성분으로서의) 공중합체는 촉매 입자(예를 들어, 금속 입자 또는 탄소-지지된 금속 입자)와 조합될 수 있다. 다양한 촉매가 유용할 수 있다. 전형적으로, 탄소-지지된 촉매 입자가 사용된다. 전형적인 탄소-지지된 촉매 입자는 중량 기준으로 50% 내지 90%의 탄소 및 10% 내지 50%의 촉매 금속인데, 촉매 금속은 전형적으로 캐소드의 경우 백금을 포함하고 애노드의 경우 2:1의 중량비의 백금과 루테늄을 포함한다. 그러나, 다른 금속, 예를 들어 금, 은, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 철, 코발트, 니켈, 크롬, 텅스텐, 망간, 바나듐, 및 이들의 합금이 유용할 수 있다. MEA 또는 CCM을 제조하기 위하여, 수동 브러싱(hand brushing), 노치바(notch bar) 코팅, 유체 베어링 다이 코팅, 권선 로드(wire-wound rod) 코팅, 유체 베어링 코팅, 슬롯 공급식(slot-fed) 나이프 코팅, 3롤 코팅, 또는 데칼 전사(decal transfer)를 비롯한, 수동식 및 기계식 방법 둘 모두를 포함하는 임의의 적합한 수단에 의해 촉매가 PEM에 적용될 수 있다. 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 기재(substrate)에 적용되고, 건조되고, 그 후에 PEM 또는 FTL에 데칼로서 적용될 수 있다.

[0114] 일부 실시 형태에서, 촉매 잉크는, 촉매 잉크의 총 중량을 기준으로, 10, 15, 또는 20 중량% 이상 30 중량% 이하의 농도로 본 명세서에 개시된 공중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 촉매 잉크는 촉매 잉크의 총 중량을 기준으로 10, 15, 또는 20 중량% 이상 50, 40, 또는 30 중량% 이하의 양으로 촉매 입자를 포함한다. 촉매 입자는 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같이 제조된 플루오로중합체 분산물에 첨가될 수 있다. 생성되는 촉매 잉크는, 예를 들어 가열하면서 혼합될 수 있다. 촉매 잉크 내의% 고형물은, 예를 들어 바람직한 유동학적 특성을 얻도록 선택될 수 있다. 촉매 잉크에 포함시키기에 유용한 적합한 유기 용매의 예에는 저급 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올), 폴리올(예를 들어, 에틸렌 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-메틸피롤리디논(NMP), 다이메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트라이아미드(HMPT), 아이소부틸 메틸 케톤, 설포란, 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 촉매 잉크는 0 중량% 내지 50 중량%의 저급 알코올 및 0 중량% 내지 20 중량%의 폴리올을 함유한다. 또한, 잉크는 0% 내지 2%의 적합한 분산제를 함유할 수 있다.

[0115] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는 중합체 전해질 막을 제조하는 데 유용할 수 있다. 공중합체는 캐스팅, 성형, 및 압출을 포함하는 임의의 적합한 방법에 의해 중합체 전해질 막으로 형성될 수 있다. 전형적으로, 막은 플루오로중합체 분산물(예를 들어, 임의의 그의 실시 형태에서 상기에 기재된 것들)로부터 캐스팅되고, 이어서 건조되거나, 어닐링되거나, 또는 둘 모두가 수행된다. 공중합체는 현탁액으로부터 캐스팅될 수 있다. 바(bar) 코팅, 분무 코팅, 슬릿 코팅, 및 브러시 코팅을 포함하는 임의의 적합한 캐스팅 방법이 사용될 수 있다. 형성 후에, 막은 전형적으로 120℃ 이상, 더 전형적으로 130℃ 이상, 가장 전형적으로 150℃ 이상의 온도에서 어닐링될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 일부 실시 형태에서, 중합체 전해질 막은 플루오로중합체 분산물 상태로 공중합체를 얻고, 선택적으로 이온 교환 정제에 의해 분산물을 정제하고, 분산물을 농축하여 막을 제조함으로써 얻어질 수 있다. 전형적으로, 플루오로중합체 분산물이 막을 형성하는 데 사용될 경우, 공중합체의 농도는 유리하게는 높다(예를 들어, 20, 30, 또는 40 중량% 이상). 종종 수혼화성 유기 용매가 필름 형성을 촉진하기 위해 첨가된다. 수혼화성 용매의 예에는 저급 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올), 폴리올(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤), 에테르(예를 들어, 테트라하이드로푸란 및 다이옥산), 에테르 아세테이트, 아세토니트릴, 아세톤, 다이메틸설폭사이드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아미드(DMA), 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸카르보네이트, 다이에틸카르보네이트, N,N-다이메틸포름아미드(DMF), N-메틸피롤리디논(NMP), 다이메틸이미다졸리디논, 부티로락톤, 헥사메틸인산 트라이아미드(HMPT), 아이소부틸 메틸 케톤, 설포란, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0116] 본 발명은 본 발명의 공중합체를 포함하는 촉매 잉크 또는 본 발명의 공중합체를 포함하는 중합체 전해질 막 중 적어도 하나를 포함하는 막 전극 접합체를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 중합체 전해질 막 및 촉매 잉크는 본 명세서에 개시된 공중합체의 실시 형태들을 사용한다. 촉매 잉크 및 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, 화학식:  으로 독립적으로 나타내어지는 하나 이상의 2가 단위를 포함하지 않는 것)를 포함한다.

[0117] 일부 실시 형태에서, 중합체 전해질 막은 본 발명의 공중합체로부터 제조되며, 촉매 잉크는 통상적인 공중합체(예를 들어, 화학식:  으로 독립적으로 나타내어지는 하나 이상의 2가 단위를 포함하지 않는 것)를 포함한다.

[0118] 본 발명의 중합체 전해질 막의 일부 실시 형태에서, 세륨, 망간 또는 루테늄 중 적어도 하나의 염 또는 하나 이상의 산화세륨 또는 산화지르코늄 화합물이 막 형성 전에 산 형태의 공중합체에 첨가된다. 전형적으로, 세륨, 망간, 또는 루테늄의 염 및/또는 산화세륨 또는 산화지르코늄 화합물은 공중합체와 잘 혼합되거나 또는 그 내에 용해되어 실질적으로 균일한 분포를 달성한다.

[0119] 세륨, 망간, 또는 루테늄의 염은 클로라이드, 브로마이드, 하이드록사이드, 니트레이트, 설포네이트, 아세테이트, 포스페이트, 및 카르보네이트를 포함하는 임의의 적합한 음이온을 포함할 수 있다. 하나 초과의 음이온이 존재할 수 있다. 다른 금속 양이온 또는 암모늄 양이온을 포함하는 염을 포함하는 다른 염이 존재할 수 있다. 일단 전이 금속 염과 산 형태의 이오노머 사이에서 양이온 교환이 일어나면, 본래의 염 음이온과 유리된 양성자의 조합에 의해 형성된 산은 제거되는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 휘발성 또는 용해성 산을 생성하는 음이온, 예를 들어 클로라이드 또는 니트레이트를 사용하는 것이 유용할 수 있다. 망간 양이온은 Mn^{2+}, Mn^{3+}, 및 Mn^{4+}를 포함하는 임의의 적합한 산화 상태일 수 있지만, 가장 전형적으로는 Mn^{2+}이다. 루테늄 양이온은 Ru^{3+} 및 Ru^{4+}를 포함하는 임의의 적합한 산화 상태일 수 있지만, 가장 전형적으로는 Ru^{3+}이다. 세륨 양이온은 Ce^{3+} 및 Ce^{4+}를 포함하는 임의의 적합한 산화 상태일 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 세륨, 망간, 또는 루테늄 양이온은 중합체 전해질의 음이온 기로부터의 H^{+} 이온과 교환되고 이들 음이온 기와 회합되기 때문에 중합체 전해질에 존속하는 것으로 여겨진다. 또한, 다가 세륨, 망간, 또는 루테늄 양이온은 중합체 전해질의 음이온 기들 사이에서 가교결합을 형성하여 중합체의 안정성을 추가로 증가시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 일부 실시 형태에서, 염은 고체 형태로 존재할 수 있다. 양이온은 용매화된 양이온, 중합체 전해질 막의 결합 음이온 기와 회합된 양이온, 및 염 침전물 내에 결합된 양이온을 포함하는 둘 이상의 형태의 조합으로 존재할 수 있다. 첨가되는 염의 양은 중합체 전해질 내에 존재하는 산 작용기의 몰 양을 기준으로 전형적으로 0.001 내지 0.5, 더 전형적으로 0.005 내지 0.2, 더 전형적으로 0.01 내지 0.1, 더 전형적으로 0.02 내지 0.05 전하 당량이다. 음이온성 공중합체를 세륨, 망간, 또는 루테늄 양이온과 조합하기 위한 추가의 상세 사항은, 각각 프레이(Frey) 등의 미국 특허 제7,575,534호 및 제8,628,871호에서 찾아볼 수 있다.

[0120] 산화세륨 화합물은 (IV) 산화 상태, (III) 산화 상태, 또는 둘 모두의 세륨을 함유할 수 있으며, 결정질 또는 무정형일 수 있다. 산화세륨은 예를 들어 CeO_2 또는 Ce_2O_3일 수 있다. 산화세륨은 금속 세륨이 실질적으로 없을 수 있거나 금속 세륨을 함유할 수 있다. 산화세륨은, 예를 들어 금속 세륨 입자 상의 얇은 산화 반응 생성물일 수 있다. 산화세륨 화합물은 다른 금속 원소를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있다. 산화세륨을 포함하는 혼합 금속 산화물 화합물의 예에는 고용체, 예를 들어 지르코니아-세리아 및 다성분 산화물 화합물, 예를 들어, 바륨 세레이트가 포함된다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 산화세륨은 결합 음이온성 기들 사이의 가교결합 형성 및 킬레이팅에 의해 중합체를 강화할 수 있는 것으로 여겨진다. 첨가되는 산화세륨 화합물의 양은 공중합체의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.01 내지 5 중량%, 더 전형적으로 0.1 내지 2 중량%, 그리고

더 전형적으로 0.2 내지 0.3 중량% 이다. 산화세륨 화합물은 중합체 전해질 막의 총 부피에 대해 전형적으로 1 부피% 미만, 더 전형적으로 0.8 부피% 미만, 그리고 더 전형적으로 0.5 부피% 미만의 양으로 존재한다. 산화세륨은 임의의 적합한 크기, 일부 실시 형태에서, 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 상세 사항은 미국 특허 제8,367,267호(프레이 등)에서 찾아볼 수 있다.

[0121] 일부 실시 형태에서, 중합체 전해질 막은 두께가 90 마이크로미터 이하, 60 마이크로미터 이하, 또는 30 마이크로미터 이하일 수 있다. 더 얇은 막이 이온의 통과에 대해 더 적은 저항성을 제공할 수 있다. 연료 전지 용도에서, 이는 더 차가운 작동 및 사용가능한 에너지의 더 큰 출력을 야기한다. 더 얇은 막은 사용 시에 그의 구조적 완전성을 유지하는 재료로 제조되어야 한다.

[0122] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 공중합체는, 전형적으로 두께가 90 마이크로미터 이하, 60 마이크로미터 이하, 또는 30 마이크로미터 이하인 얇은 막의 형태로, 다공성 지지 매트릭스 내로 침윤될 수 있다. 과압, 진공, 위킹(wicking), 및 침지를 포함하는, 지지 매트릭스의 기공 내로 공중합체를 침윤시키는 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 가교결합 시에 매트릭스 내에 매립된다. 임의의 적합한 지지 매트릭스가 사용될 수 있다. 전형적으로 지지 매트릭스는 전기적으로 비-전도성이다. 전형적으로, 지지 매트릭스는 플루오로중합체로 구성되며, 이는 더욱 전형적으로 퍼플루오르화된다. 전형적인 매트릭스는 이축 연신 PTFE 웨브와 같은 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 막을 보강하기 위해 충전제(예를 들어 섬유)가 중합체에 첨가될 수 있다.

[0123] MEA를 제조하기 위해, 임의의 적합한 수단에 의해 GDL이 CCM의 양면에 적용될 수 있다. 임의의 적합한 GDL이 본 발명의 실시에서 사용될 수 있다. 전형적으로, GDL은 탄소 섬유를 포함하는 시트 재료로 구성된다. 전형적으로, GDL은 직포 및 부직포 탄소 섬유 구조물로부터 선택되는 탄소 섬유 구조물이다. 본 발명의 실시에 유용할 수 있는 탄소 섬유 구조물에는 토레이(Toray)™ 카본지, 스펙트라카브(SpectraCarb)™ 탄소지, AFN™ 부직포 카본 클로쓰(carbon cloth), 및 졸텍(Zoltek)™ 카본 클로쓰가 포함될 수 있다. GDL은 탄소 입자 코팅, 친수화 처리, 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)에 의한 코팅과 같은 소수화 처리를 비롯하여, 다양한 재료로 코팅될 수 있거나 함침될 수 있다.

[0124] 사용시, 본 발명에 따른 MEA는 전형적으로 분배판으로 알려지고 쌍극판(BPP) 또는 단극판으로도 알려진 2개의 강성 판들 사이에 개재된다. GDL과 같이, 분배판은 전형적으로 전기 전도성이다. 분배판은 전형적으로 탄소 복합재, 금속, 또는 도금된 금속 재료로 제조된다. 분배판은, 전형적으로는 MEA(들)을 대면하는 표면(들)에 새겨지거나 밀링되거나 성형되거나 스탬프 가공된 하나 이상의 유체-전도 채널을 통하여, MEA 전극 표면들로 그리고 이로부터 반응물이나 생성물 유체를 분배한다. 이들 채널은 때때로 유동장(flow field)이라 불린다. 분배판은, 하나의 면이 연료를 제1 MEA의 애노드로 안내하고 다른 면이 산화제를 다음 MEA의 캐소드로 안내하는 (그리고 생성된 물을 제거하는) 상태로, 한 스택 내 2개의 연속적인 MEA들로 그리고 이로부터 유체를 분배할 수 있으며, 따라서 "쌍극판"이란 용어를 사용한다. 대안적으로, 분배판은 일면에만 채널을 가져 단지 상기 면 상의 MEA로 그리고 이로부터 유체를 분배할 수 있으며, 따라서 "단극판"이라 불릴 수 있다. 전형적인 연료 전지 스택은 쌍극판과 교대로 적층된 다수의 MEA를 포함한다.

[0125] 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 기체는 캐소드 부분에서 방출되며, 염소 기체는 애노드의 염화나트륨-풍부 애노드액 부분으로부터 방출된다. 본 발명의 공중합체는, 예를 들어, 염소-알칼리 막 전지 또는 다른 전해 전지에 사용하기 위한 촉매 잉크 및 전해질 막의 제조에 유용할 수 있다.

[0126] 본 발명에 따른 공중합체는 또한 다른 전기화학 전지(예를 들어, 리튬 이온 배터리) 내의 전극에 유용할 수 있다. 전극을 제조하기 위해, 분말형 활성 성분들이 공중합체와 함께 용매 중에 분산될 수 있고 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 주족 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 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$, LiV_3O_8, LiV_2O_5, $LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O_2$, $LiNiO_2$, $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiMn_2O_4$, 및 $LiCoO_2$가 포함된다. 전극은 또한 전기 전도성 희석제 및 접착 촉진제를 포함할 수 있다.

[0127] 본 명세서에 개시된 공중합체를 결합제로서 포함하는 전기화학 전지는 양극 및 음극 중 적어도 하나의 각각을 전해질 내에 배치함으로써 제조될 수 있다. 전형적으로, 음극이 양극과 직접 접촉하는 것을 방지하기 위해 미세다공성 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 일단 전극이 외부에 연결되면, 전극에서 리튬화 및 탈리튬화가 일어나서 전류를 발생시킬 수 있다. 다양한 전해질이 리튬-이온 전지에 이용될 수 있다. 대표적인 전해질은 하나 이상의 리튬 염과, 고체, 액체 또는 겔 형태의 전하-운반 매질을 포함한다. 리튬 염의 예에는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, 리튬 비스(옥살라토)보레이트, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiAsF_6$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, 및 이들의 조합이 포함된다. 고체 전하 운반 매질의 예에는 중합체성 매질, 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 불소-함유 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 이들의 조합 및 당업자에게 친숙한 기타 고체 매질이 포함된다. 액체 전하 운반 매질의 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 기타 매질이 포함된다. 예시적인 전하 운반 매질 겔에는 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 화학적 셔틀)를 포함할 수 있다.

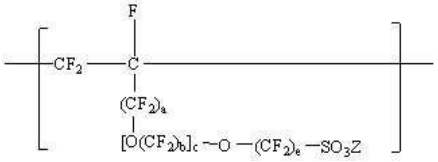
[0128] 전기화학 전지는 재충전가능 배터리로서 유용할 수 있으며, 휴대용 컴퓨터, 태블릿 디스플레이, 개인 휴대 정보 단말기(personal digital assistant), 이동 전화, 전동 장치(motorized device)(예를 들어, 개인용 또는 가정용 가전 및 차량), 기구(instrument), 조명 장치(예를 들어, 손전등) 및 가열 장치를 포함하는 다양한 장치에서 사용될 수 있다. 하나 이상의 전기화학 전지가 조합되어 배터리 팩을 제공할 수 있다.

[0129] 본 발명의 일부 실시 형태

[0130] 제1 실시 형태에서, 본 발명은,

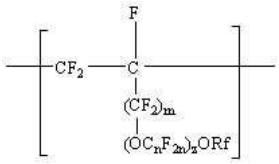
[0131] 화학식 $-[CF_2-CF_2]-$로 나타내어지는 2가 단위들;

[0132] 화학식:

[0133] 

[0134] (여기서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8이고, Z는 독립적으로 수소, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리-금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온임)으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들; 및

[0135] 화학식:

[0136] 

[0137] (여기서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 2, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1임)으로 독립적으로 나타내어지는 하나 이상의 2가 단위

[0138] 를 포함하는 공중합체를 제공하며;

[0139] 공중합체는 Z가 수소일 때 알파 전이 온도가 100℃ 이하 또는 100℃ 미만이고, 공중합체는 $-SO_3Z$ 당량이 300 내

지 1400의 범위이고, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형은 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 용융 유동 지수가 80 그램/10분 이하이다.

[0140] 제2 실시 형태에서, 본 발명은, b가 2 또는 3이고, c가 0 또는 1이고, e가 4인, 제1 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0141] 제3 실시 형태에서, 본 발명은, b가 2 또는 3이고, c가 1이고, e가 2 또는 4인, 제1 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0142] 제4 실시 형태에서, 본 발명은, a 가 0일 때, n이 3이 아닌, 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0143] 제5 실시 형태에서, 본 발명은, z가 1 또는 2이고, n이 1, 2, 또는 3인, 제1 실시 형태 내지 제4 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0144] 제6 실시 형태에서, 본 발명은, 적어도 하나의 n이 1인, 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0145] 제7 실시 형태에서, 본 발명은, c 중 적어도 하나가 1 또는 2 이거나 e가 3 내지 8인, 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

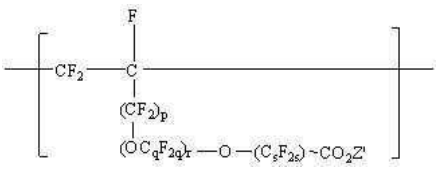
[0146] 제8 실시 형태에서, 본 발명은, a가 1인, 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0147] 제9 실시 형태에서, 본 발명은, a가 0인, 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0148] 제10 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 클로로트라이플오로에틸렌으로부터 유도된 2가 단위들 또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 2가 단위들 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제9 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0149] 제11 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 T(α)가 60℃ 이상인, 제1 실시 형태 내지 제10 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0150] 제12 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 화학식:

[0151] 

[0152] (여기서, p는 0 또는 1이고, q는 2 내지 8이고, r은 0 내지 2이고, s는 1 내지 8이고, Z'는 수소, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리-금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온임)으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들을 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제11 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0153] 제13 실시 형태에서, 본 발명은, 2가 단위들이, 공중합체 내의 2가 단위들의 총량을 기준으로, 60 몰% 이상의 $-[CF_2-CF_2]-$를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제12 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0154] 제14 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 화학식 $X_2C=CY-(CW_2)_m-(O)_n-R_F-(O)_o-(CW_2)_p-CY=CX_2$(여기서, X, Y, 및 W의 각각은 독립적으로 플루오로, 수소, 알킬, 알콕시, 폴리옥시알킬, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬이고, m 및 p는 독립적으로 0 내지 15의 정수이고, n, o는 독립적으로 0 또는 1임)로 나타내어지는 비스올레핀으로부터 유도된 2가 단위들을 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0155] 제15 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_9인, 제14 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0156] 제16 실시 형태에서, 본 발명은, Z가 수소인, 제1 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중

합체를 제공한다.

[0157] 제17 실시 형태에서, 본 발명은, Z가 나트륨인, 제1 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0158] 제18 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 $-SO_2X$ 당량이 400 내지 1200의 범위인, 제1 실시 형태 내지 제17 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0159] 제19 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 에틸렌, 프로필렌, 아이소부틸렌, 에틸 비닐 에테르, 비닐 벤조에이트, 에틸 알릴 에테르, 사이클로헥실 알릴 에테르, 노르보르나디엔, 크로톤산, 알킬 크로토네이트, 아크릴산, 알킬 아크릴레이트, 메타크릴산, 알킬 메타크릴레이트, 또는 하이드록시부틸 비닐 에테르 중 적어도 하나로부터 유도된 2가 단위들을 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

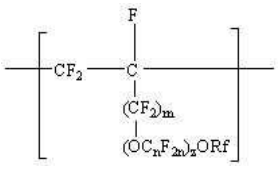
[0160] 제20 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 10^6개의 탄소 원자당 100개 이하의 -COOM 및 -COF 말단 기(여기서, M은 독립적으로 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온임)를 갖는, 제1 실시 형태 내지 제19 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

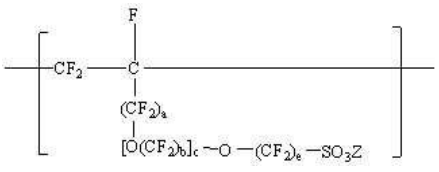
[0161] 제21 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 25 ppm 미만의 금속 이온을 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제20 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0162] 제22 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 $-SO_2X$ 말단 기를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0163] 제23 실시 형태에서, 본 발명은, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형의, 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 용융 유동 지수가 40 그램/10분 이하인, 제1 실시 형태 내지 제22 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0164] 제24 실시 형태에서, 본 발명은, $-SO_3Z$가 $-SO_2F$로 대체된 공중합체의 변형의 유리 전이 온도가 20℃ 이하인, 제1 실시 형태 내지 제23 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0165] 제25 실시 형태에서, 본 발명은, 화학식  으로 나타내어지는 2가 단위들이 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 20 몰% 이하 또는 15 몰% 이하, 또는 3 내지 20 몰% 또는 4 내지 15 몰%의 범위로 존재하는, 제1 실시 형태 내지 제24 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0166] 제26 실시 형태에서, 본 발명은, 화학식  으로 나타내어지는 2가 단위들이 공중합체 내의 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 30 몰% 이하 또는 25 몰% 이하, 또는 10 내지 30 또는 15 내지 25 몰%의 범위로 존재하는, 제1 실시 형태 내지 제25 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0167] 제27 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 포함하는 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0168] 제28 실시 형태에서, 본 발명은, 중합체 전해질 막이 세륨 양이온, 망간 양이온, 루테늄 양이온, 또는 세륨 산화물 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 제27 실시 형태의 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0169] 제29 실시 형태에서, 본 발명은, 세륨 양이온, 망간 양이온, 또는 루테늄 양이온 중 적어도 하나가 공중합체 내의 설포네이트 기의 양에 대해 0.2 내지 20%의 범위로 존재하는, 제28 실시 형태의 중합체 전해질 막을 제공한다.

[0170] 제30 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 포함하는 촉매 잉크를 제공한다.

[0171] 제31 실시 형태에서, 본 발명은, 제27 실시 형태 내지 제29 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 중합체 전해질 막 또는 제30 실시 형태의 촉매 잉크 중 적어도 하나를 포함하는 막 전극 접합체를 제공한다.

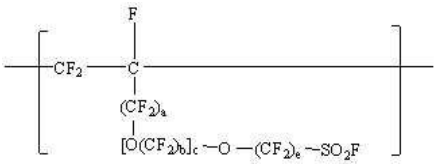
[0172] 제32 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 포함하는 전극용 결합제를 제공한다.

[0173] 제33 실시 형태에서, 본 발명은 제32 실시 형태의 결합제를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.

[0174] 제34 실시 형태에서, 본 발명은,

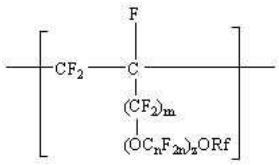
[0175] 화학식 -[CF_2-CF_2]-로 나타내어지는 2가 단위들;

[0176] 화학식:

[0177] 

[0178] (여기서, a는 0 또는 1이고, b는 2 내지 8이고, c는 0 내지 2이고, e는 1 내지 8임)으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들; 및

[0179] 화학식:

[0180] 

[0181] (여기서, Rf는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, z는 0, 1, 또는 2이고, 각각의 n은 독립적으로 1, 2, 3, 또는 4이고, m은 0 또는 1임)으로 독립적으로 나타내어지는 하나 이상의 2가 단위

[0182] 를 포함하는 공중합체를 제공하며;

[0183] 공중합체는 -SO_2F 당량이 300 내지 1400의 범위이고, 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 용융 유동 지수가 80 그램/10분 이하이고, 공중합체가 가수분해되어 -SO_2F가 -SO_3H로 대체된 경우, 공중합체는 알파 전이 온도가 100℃ 이하이다.

[0184] 제35 실시 형태에서, 본 발명은, b가 2 또는 3이고, c가 0 또는 1이고, e가 4인, 제34 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0185] 제36 실시 형태에서, 본 발명은, b가 2 또는 3이고, c가 1이고, e가 2 또는 4인, 제34 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0186] 제37 실시 형태에서, 본 발명은, a 가 0일 때, n이 3이 아닌, 제34 실시 형태 내지 제36 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0187] 제38 실시 형태에서, 본 발명은, z가 1 또는 2이고, n이 1, 2, 또는 3인, 제34 실시 형태 내지 제37 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

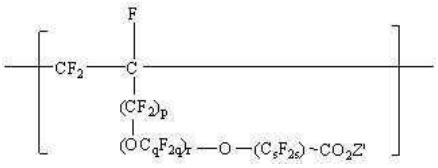
[0188] 제39 실시 형태에서, 본 발명은, 적어도 하나의 n이 1인, 제34 실시 형태 내지 제38 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0189] 제40 실시 형태에서, 본 발명은, c 중 적어도 하나가 1 또는 2 이거나 e가 3 내지 8인, 제34 실시 형태 내지 제39 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0190] 제41 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 클로로트라이플오로에틸렌으로부터 유도된 2가 단위들 또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 2가 단위들 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제40 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0191] 제42 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 T(α)가 60℃ 이상인, 제34 실시 형태 내지 제41 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0192] 제43 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 화학식:

[0193] 

[0194] (여기서, p는 0 또는 1이고, q는 2 내지 8이고, r은 0 내지 2이고, s는 1 내지 8이고, Z'는 수소, 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알칼리-금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온임)으로 독립적으로 나타내어지는 2가 단위들을 추가로 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제42 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0195] 제44 실시 형태에서, 본 발명은, 2가 단위들이, 공중합체 내의 2가 단위들의 총량을 기준으로, 60 몰% 이상의 $-[CF_2-CF_2]-$를 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제43 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0196] 제45 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 화학식 $X_2C=CY-(CW_2)_m-(O)_n-R_F-(O)_o-(CW_2)_p-CY=CX_2$(여기서, X, Y, 및 W의 각각은 독립적으로 플루오로, 수소, 알킬, 알콕시, 폴리옥시알킬, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬이고, m 및 p는 독립적으로 0 내지 15의 정수이고, n, o는 독립적으로 0 또는 1이거나, 또는 X, Y, 및 W는 각각 독립적으로 플루오로, CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_4F_9, 수소, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9임)로 나타내어지는 비스올레핀으로부터 유도된 2가 단위들을 추가로 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제44 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0197] 제46 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 $-SO_2X$ 당량이 400 내지 1200의 범위인, 제34 실시 형태 내지 제45 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0198] 제47 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 에틸렌, 프로필렌, 아이소부틸렌, 에틸 비닐 에테르, 비닐 벤조에이트, 에틸 알릴 에테르, 사이클로헥실 알릴 에테르, 노르보르나디엔, 크로톤산, 알킬 크로토네이트, 아크릴산, 알킬 아크릴레이트, 메타크릴산, 알킬 메타크릴레이트, 또는 하이드록시부틸 비닐 에테르 중 적어도 하나로부터 유도된 2가 단위들을 추가로 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제46 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

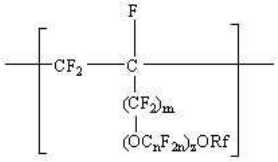
[0199] 제48 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체가 10^6개의 탄소 원자당 100개 이하의 -COOM 및 -COF 말단 기(여기서, M은 독립적으로 알킬 기, 수소 원자, 금속 양이온, 또는 4차 암모늄 양이온임)를 갖고/갖거나,

[0200] 공중합체가 25 ppm 미만의 금속 이온을 포함하고/하거나,

[0201] 공중합체가 $-SO_2X$ 말단 기를 포함하는, 제34 실시 형태 내지 제47 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0202] 제49 실시 형태에서, 본 발명은, 265℃의 온도 및 5 kg의 지지 중량에서 측정된 공중합체의 용융 유동 지수가 40 그램/10분 이하인, 제34 실시 형태 내지 제48 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0203] 제50 실시 형태에서, 본 발명은, 공중합체의 유리 전이 온도가 20℃ 이하인, 제34 실시 형태 내지 제49 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0204] 제51 실시 형태에서, 본 발명은, 화학식  으로 나타내어지는 2가 단위들이 공중합체 내

의 2가 단위들의 총 몰을 기준으로 20 몰% 이하 또는 15 몰% 이하, 또는 3 내지 20 몰% 또는 4 내지 15 몰%의 범위로 존재하는, 제34 실시 형태 내지 제50 실시 형태 중 어느 한 실시 형태의 공중합체를 제공한다.

[0205] 본 발명을 더욱 완전히 이해할 수 있도록 하기 위해, 하기 실시예를 기재한다. 이들 실시예는 단지 예시적 목적을 위한 것이며, 어떠한 방식으로도 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다는 것을 이해하여야 한다.

[0206] 실시예

[0207] 모든 재료는, 달리 언급되거나 명백하지 않은 한, 예를 들어 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 구매가능하거나, 또는 당업자에게 공지되어 있다. 하기 약어가 본 섹션에서 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, ℃=섭씨 온도, kPa=킬로파스칼, mW=밀리와트, kcps= 초당 천 카운트(thousand counts per second).

[0208] 결과는 달리 언급되지 않는 한, 하기 시험 방법을 사용하여 얻었다.

[0209] 고형물 함량

[0210] 분산물의 샘플을 가열된 저울 상에 놓고, 용매의 증발 전 및 증발 후에 질량을 기록함으로써 중량 측정식으로 고형물 함량을 결정하였다. 고형물 함량은 샘플의 초기 질량과 계속된 가열에 의해 질량이 추가로 감소하지 않을 때의 샘플의 질량의 비였다.

[0211] 당량(EW)

[0212] TFE, 설포닐 플루오라이드 단량체(M2), 및 비닐 에테르 또는 알릴 에테르 단량체(M3)의 공중합체의 EW를 하기 식에 의해 계산할 수 있다:

[0213] $$EW = \left(\frac{\left(\text{몰 \% } TFE + \left(\frac{\text{몰 질량 } M3}{\text{몰 질량 } TFE} \right) x \text{ 몰 \% } M3 \right)}{\text{몰 \% } M2} \right) x\, 100 + \text{몰 질량 } M2$$

[0214] 공중합체 조성

[0215] ^{19}F-NMR 스펙트럼을 사용하여, 정제된 중합체의 조성을 결정하였다. 5 mm 광대역 탐침이 구비된, 미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 브루커(Bruker)로부터 상표명 아반스(AVANCE) II 300으로 입수가능한 NMR 분광계를 사용하였다. 약 13 중량% 중합체 분산물의 샘플을 60℃에서 측정하였다.

[0216] 카르복실 말단 기의 결정

[0217] 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 측정을 사용하여 공중합체 내의 10^6개의 C-원자당 카르복실 말단 기의 수를 결정할 수 있다. 측정은 투과 기술에서 FT-IR에 의해 수행한다. 측정되는 샘플은 필름 두께가 100 μm이다. 관심 COOH 피크의 파수는 1776 cm^{-1} 및 1807 cm^{-1}이다. C(O)F 피크의 파수는 1885 cm^{-1}이다. (C(O)F는 카르복실 기로 전환될 것이다). 중합체의 카르복실(C(O)F) 말단 기의 양을 정량화하기 위하여 2개의 IR 스펙트럼을 취한다. 하나는 카르복실 함유 샘플로부터의 것이고 하나는 (카르복실기가 없는) 기준 샘플로부터의 것이다.

[0218] F_1, F_2 및 F_3에 대한 식 1, 식 2 및 식 3을 통해 10^6개의 탄소 원자당 말단 기의 수를 계산할 수 있다:

[0219] [식 1]

[0220] (피크 최고치 × F_1) / 필름 두께 [mm]

[0221] [식 2]

[0222] (피크 최고치 × F_2) / 필름 두께 [mm]

[0223] [식 3]

[0224] (피크 최고치 × F_3) / 필름 두께 [mm]

[0225] 상기 식에서,

[0226] F_1: 기준 스펙트럼 및 υ = 1776 cm^{-1}과 관련하여 계산된 인자

[0227] F_2: 기준 스펙트럼 및 υ = 1807 cm^{-1}과 관련하여 계산된 인자

[0228] F_3: 기준 스펙트럼 및 υ = 1885 cm^{-1}과 관련하여 계산된 인자

[0229] 식 1 내지 식 3으로부터의 결과의 합계는 10^6 개의 탄소 원자당 카르복실 말단 기의 수를 산출한다.

[0230] 동적 광 산란에 의한 입자 크기

[0231] ISO 13321 (1996)에 따른 동적 광 산란에 의해 입자 크기 결정을 수행하였다. 532 nm에서 작동하는 50 mW 레이저가 구비된, 영국 워스터셔 맬번 소재의 맬번 인스트루먼츠 리미티드(Malvern Instruments Ltd)로부터 입수가능한 제타 사이저 나노(Zeta Sizer Nano) ZS를 분석에 사용하였다. 둥근 개구 및 캡을 갖는 12 mm 정사각형 유리 큐벳(맬번 인스트루먼츠 리미티드로부터 입수가능한 PCS 8501)을 사용하여 1 mL의 샘플 부피를 장착하였다. 계면활성제의 광 산란은 더 큰 입자, 예를 들어 먼지 입자의 존재에 매우 민감하기 때문에, 측정 전에 큐벳을 철저히 세정함으로써 오염물의 존재를 최소화하였다. 큐벳 세척 장치에서 큐벳을 새로 증류된 아세톤으로 8시간 동안 세척하였다. 또한, 측정 전에 10분 동안 14,500 G(142,196 N/kg)로 실험실 원심분리기에서 계면활성제 용액을 원심분리함으로써 먼지 통제(dust discipline)를 또한 샘플에 적용하였다. 측정 장치를 25℃에서 173° 후방산란 모드로 작동시켰다. 연구 도구에 의해 $t < 1^{-6}$ 초의 낮은 상관 시간이 가능해졌다(연구 도구는 공급처에 의해 제공되는 표준 기기의 소프트웨어 업그레이드이다). 샘플 부피의 완벽한 산란 능력을 활용하기 위하여, 모든 경우에 하기의 설정을 적용하였다: "감쇠기" 11; "측정 위치" 4.65 mm(셀의 중심). 이들 조건 하에서, 순수(기준)의 기준선 산란은 약 250 kcps이다. 10회의 하위 실행(sub-run)으로 이루어진 각각의 측정을 5회 반복하였다. 입자 크기는 D_{50} 값으로 표시된다.

[0232] 용융 유동 지수

[0233] 5.0 kg의 지지 중량 및 265℃의 온도에서 DIN EN ISO 1133-1에 기재된 것과 유사한 절차에 따라 고에트페르트(Goettfert) MPD, MI-Robo, MI4 용융 지수 측정기(독일 부헨 소재)를 사용하여, g/10 min으로 보고되는 용융 유동 지수(MFI)를 측정하였다. 직경이 2.1 mm이고 길이가 8.0 mm인 표준화된 압출 다이를 사용하여 MFI를 얻었다.

[0234] T(α) 측정

[0235] 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments) AR2000 EX 유량계를 사용하여 중합체 샘플의 T(α)를 측정하였다. 샘플을 분당 2℃로 -100℃로부터 약 125℃까지의 온도 램프(ramp)로 가열하였다. 1 헤르츠의 주파수에서 측정을 행하였다.

[0236] 유리 전이 온도

[0237] 티에이 인스트루먼츠 Q2000 DSC를 사용하여 중합체 샘플의 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였다. 샘플을 분당 10℃로 -50℃로부터 약 200℃까지의 온도 램프로 가열하였다. 두 번째 가열에서 전이 온도를 분석하였다.

[0238] 산소 투과도

[0239] 시간 지연 방법을 사용하여 각각의 막에 대해 온도의 함수로서의 산소 투과도를 결정하였다. 1 ㎠의 활성 영역을 갖는 막을 투과도 셀 내에 배치하였다. 이어서, 셀의 챔버 둘 모두를 후속하여 6시간 동안 배기시켰다. 시험에 대한 시간 0은 챌린징 가스(산소)에 의한 상부 챔버의 760 cm Hg로의 가압과 일치하였다. 배기된 하부 챔버 내의 시간의 함수로서의 압력의 변화를, 10^{-3} cm Hg의 감도를 갖는 압력 센서(바라트론(Baratron)(등록상표), 미국 매사추세츠주 소재의 엠케이에스(MKS))를 사용하여 측정하였다.

[0240] 하기 식을 사용하여, 배러(barrer) 단위의 산소 투과도 P(cm^3_{stp} cm / sec cm^2 cm Hg)를 계산하였다:

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

[0241]

[0242] 여기서, V_b는 cm^3 단위의 하부 챔버의 부피이고, l은 cm 단위의 막 두께이고, A는 cm^2 단위의 막의 노출된 표면적이고, T는 ° K 단위의 온도이고, p_a는 cm Hg 단위의 상부 챔버의 압력이고, R은 기체 상수(6236.367 cm Hg cm^3/mol ° K)이고, dp_b / dt는 압력-시간 곡선의 선형 부분에서 측정된 시간의 함수로서의 하부 챔버 내의 압력 변화 속도(cm Hg/ sec)이다.

[0243] 실시예 1(EX-1)

[0244] 테트라플루오로에틸렌(TFE), $F_2C=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2SO_2F$(MV4S), 및 $CF_2=CF-O-(CF_2)_3-OCF_3$(MV31)의 중합체를 제조하였다:

[0245] MV4S는 미국 특허 제6,624,328호(구에라)에 기재된 방법에 따라 제조하였다. MV31은 미국 특허 제6,255,536호(윔)에 기재된 방법에 따라 제조하였다.

[0246] 임펠러 교반기 시스템이 구비된 4 L 중합 케틀에, 미국 특허 제7,671,112호에서 "화합물 11의 제조"에 기재된 바와 같이 제조된, $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$의 30 중량% 수용액(40 g) 및 H_2O(2000 g) 중 옥살산 2수화물(1 g) 및 옥살산암모늄 1수화물(5 g)로 충전하였다. 케틀을 탈기시키고, 후속하여 질소로 수회 충전하여 모든 산소가 제거되도록 보장하였다. 그 후, 케틀을 TFE로 퍼징하였다. 이어서, 케틀을 50℃로 가열하고, 교반 시스템을 320 rpm으로 설정하였다. MV4S(260 g), MV31(50 g), 및 30 중량% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 용액(8.6 g) 및 탈이온수(165 g)의 혼합물을 24000 rpm으로 2 min 동안 작동되는, 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재의 아이케이에이 웍스(IKA Works)로부터 상표명 "울트라-투랙스(ULTRA-TURRAX) T 50"으로 입수가능한 교반기에 의해 고전단 하에서 유화시켰다. MV4S 및 MV31 에멀젼을 반응 케틀에 충전하였다. 케틀에 TFE(127 g)를 6 바(600 kPa)의 압력으로 추가로 충전하였다. 탈이온수 중 $KMnO_4$의 0.045% 용액(33 g)에 의해 중합을 개시하였다. 반응이 시작됨에 따라, TFE를 기체상 내에 공급함으로써 50℃의 반응 온도뿐만 아니라 6 바(600 kPa)의 반응 압력을 유지하였다. 첫 번째 압력 강하 후에, MV4S 및 MV31 에멀젼(총 1037 g: 353 g의 탈이온수 중 557 g의 MV4S 및 106 g의 MV31 및 21 g의 30% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 용액), TFE(458 g), 및 탈이온수 중 $KMnO_4$의 0.045% 용액(350 g)의 연속 공급을 계속하였다. 연속 공급물의 몰 비는 72 몰%의 TFE, 23 몰%의 MV4S 및 5 몰%의 MV31이었다. 고형물 함량이 23.2%인 중합체 분산물을 얻도록, 0.045% $KMnO_4$ 용액의 연속 첨가의 평균 계량 속도는 92 g/h이었다. 중합 시간은 228분이었다. 동적 광 산란에 따른 라텍스 입자 직경은 126 nm이었다.

[0247] 중합체 분산물을 실험실 교반기(펜드라울릭(PENDRAULIK))가 구비된 100 L 유리 용기 내에 충전하였다. 유리 용기의 실험실 교반기를 2500 rpm으로 회전시키면서, 65 중량% 질산(170 g)을 유리 용기에 연속적으로 공급하여 중합체를 침전시켰다. 이어서, 동일한 교반 조건 하에서 혼합물을 1시간 동안 회전시켰고, 중합 매질(수상)에서 최종 고형물 함량은 1.4%였다.

[0248] 남아 있는 수성 중합 매질을 제거하고, 교반기를 930 rpm으로 회전시키면서 젖은 중합 크럼(crumb)을 4 L 탈이온수로 7회 세척하였다. 7번째 세척 매질의 pH 값은 거의 4였다. 젖은 중합물을 두 부분으로 나누어 공기 순환 건조기 내로 옮겼다. 각각의 부분을, 80℃에서 17시간 동안 건조시켰고, 열저울에 의해 결정된 최종 수분 함량은 0.1% 이하였다.

[0249] 응고되고, 세척되고, 건조된 중합체는 MFI(265℃/5 kg)가 41 g/10분이었다. 이 중합체는 ^{19}F-NMR-분광법에 의해 결정할 때 70.3 몰%의 TFE, 24.4 몰%의 MV4S 및 5.3 몰%의 MV31의 조성을 가졌다. 이는 740의 당량(EW)에 상응하였다. 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였고 3℃인 것으로 나타났다.

[0250] 파르(Parr) 4848 반응기 제어기(Reactor Controller), 2700W 가열기, 파르 자석 구동 혼합기(Magnetic Drive Mixer), 및 냉각을 위한 네스랩 써모플렉스(Neslab Thermoflex) 2500 칠러가 구비된 파르 4554 2-갤런 플로어

스탠드 반응기(Floor Stand Reactor)에서 중합체의 가수분해를 행하였다. 반응기에 1.5 L의 탈이온수, 24 g의 LiOH* H_2O, 14.1 g의 Li_2CO_3, 및 141 g의 중합체를 충전하였다. 용기를 밀봉하고, 혼합기를 300 rpm으로 설정하였다. 이어서, 반응기를 111분의 기간에 걸쳐 255℃로 가열하였다. 이 온도를 60분 동안 유지하였다. 이어서, 이것을 23분에 걸쳐 25℃로 냉각하고, 이 온도에 도달하면 혼합기를 중지시켰다. 분산물을 반응기로부터 4 L HDPE 병으로 배출시키고 하룻밤 정치시켰다.

[0251] 분산물을 300 mL의 앰버라이트(Amberlite) IR-120(플러스(Plus)) 수소 형태 이온 교환 수지로 충전된 38 × 500 mm 치수를 갖는 킴블 크로마플렉스 컬럼(Kimble Chromaflex Column)으로 이루어진 이온 교환 층에 통과시켰다. 스톱 콕(stop cock)이 완전히 개방된 상태로 컬럼을 3 L의 탈이온수로 먼저 플러싱(flushing)함으로써 수지를 준비하였다. 컬럼에 900 mL의 5% HCl 용액을 30분에 걸쳐 통과시킨 후에, 600 mL의 탈이온수를 20분에 걸쳐 통과시켰다. 다음으로, 스톱 콕이 완전히 개방된 상태로 3 L의 탈이온수를 통과시켰다. 이어서, 분산물을 1시간당 1200 mL의 속도로 이온 교환시켰다. 가수분해 후에 형성된 임의의 침전물은 이온 교환 컬럼에 공급되지 않았다. 상기에 약술된 동일한 공정을 사용하여 매 400 mL의 분산물 후에 수지를 재생시켰다.

[0252] 이오노머를 건조시키고 용매계 및 수계 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, 수분 함량이 10% 미만으로 떨어질 때까지 20 내지 24시간 동안 유지하였으며, 이오노머는 부서지기 쉬운 고체였다. 일단 분산물이 건조되었으면, 최종 수분 함량을 결정하고, 18.2 MOhm-cm 저항률을 갖는 n-프로판올 및 DI H_2O를 첨가하였다. 이 실시예에서는, 1.96 g의 이오노머를 4.32 g의 n-프로판올 및 2.72 g의 H_2O와 조합하여 20%의 이오노머, 48%의 n-프로판올, 및 32%의 물로 이루어진 분산물을 달성하였다. 이어서, 병을 45 내지 65 rpm으로 설정된 롤러 상에 24시간의 기간 동안 배치하였다. 가시적인 분산되지 않은 재료가 없는 투명한 분산물이 형성되었다.

[0253] 막을 제조하기 위하여, 분산물을 회전 증발에 의해 거의 고형물로 농축하고, 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(50.8 마이크로미터) 두께 "캡톤"(KAPTON) 폴리이미드 라이너 상에 코팅하였다. 필름을 120℃에서 30분 동안 건조시키고, 이어서 유리 기재로부터 알루미늄 팬으로 옮겼다. 140℃에서 15분 동안 건조를 계속하고, 10분 동안 160℃까지 램핑하고, 이어서 실온으로 냉각하였다.

[0254] 상기 시험 방법에 따라 T(α)를 측정하였고 98℃인 것으로 결정되었다.

[0255] 상기에 기재된 산소 투과도 평가 방법을 사용하여 30℃에서 막을 평가하였다. 161(배러 × 10^{10})의 값이 측정되었다. 50℃ 및 70℃에서의 산소 투과도는 검출 한계보다 높은 것으로 나타났다.

[0256] 실시예 2(EX-2)

[0257] 테트라플루오로에틸렌(TFE), F_2C=CF-O-$CF_2CF_2CF_2SO_2F$(MV4S), 및 CF_2=CF-O-$(CF_2)_3$-OCF_3(MV31)의 중합체를 제조하였다:

[0258] 실시예 1에 기재된 바와 같이 MV4S 및 MV31을 제조하였다.

[0259] 임펠러 교반기 시스템이 구비된 4 L 중합 케틀에, CF_3-O-$(CF_2)_3$-O-CFH-CF_2-$COONH_4$의 30 중량% 수용액(40 g) 및 H_2O(2000 g) 중 옥살산 2수화물(1 g) 및 옥살산암모늄 1수화물(5 g)로 충전하였다. 케틀을 탈기시키고, 후속하여 질소로 수회 충전하여 모든 산소가 제거되도록 보장하였다.

[0260] 그 후, 케틀을 TFE로 퍼징하였다. 이어서, 케틀을 50℃로 가열하고, 교반 시스템을 320 rpm으로 설정하였다. MV4S(237 g), MV31(78 g), 및 30 중량% CF_3-O-$(CF_2)_3$-O-CFH-CF_2-$COONH_4$ 용액(9.6 g) 및 탈이온수(147 g)의 혼합물을 24000 rpm으로 2 min 동안 작동되는, 아이케이에이 웍스로부터 상표명 "울트라-투랙스 T 50"으로 입수가능한 교반기에 의해 고전단 하에서 유화시켰다. MV4S 및 MV31 에멀젼을 반응 케틀에 충전하였다. 케틀에 TFE(126 g)를 6 바(600 kPa)의 압력으로 추가로 충전하였다. 탈이온수 중 $KMnO_4$의 0.045% 용액(20 g)에 의해 중합을 개시하였다. 반응이 시작됨에 따라, TFE를 기체상 내에 공급함으로써 50℃의 반응 온도뿐만 아니라 6 바(600 kPa)의 반응 압력을 유지하였다. 첫 번째 압력 강하 후에, MV4S 및 MV31 에멀젼(총 1128 g: 351 g의 탈이온수 중 567 g의 MV4S 및 187 g의 MV31 및 23 g의 30% CF_3-O-$(CF_2)_3$-O-CFH-CF_2-$COONH_4$ 용액), TFE(351 g), 및 탈이온수 중 $KMnO_4$의 0.045% 용액(120 g)의 연속 공급을 계속하였다.

[0261] 고형물 함량이 19.7%인 중합체 분산물을 얻도록, 0.045% $KMnO_4$ 용액의 연속 첨가의 평균 계량 속도는 37 g/h이었다. 중합 시간은 194분이었다. 동적 광 산란에 따른 라텍스 입자 직경은 114 nm이었다.

[0262] 실시예 1과 유사하게 공중합체를 응고시키고, 세척하고, 건조시켰다. 응고되고, 세척되고, 건조된 중합체는 MFI(265℃/5 kg)가 57 g/10분이었다. 계산된 당량(EW)은 742이었다.

[0263] 실시예 3(EX-3)

[0264] 테트라플루오로에틸렌(TFE), $F_2C=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2SO_2F$(MV4S), 및 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-CF_3$(PPVE-1)의 중합체를 제조하였다:

[0265] 임펠러 교반기 시스템이 구비된 4 L 중합 케틀에, $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$의 30 중량% 수용액(40 g) 및 H_2O(2000 g) 중 옥살산 2수화물(1 g) 및 옥살산암모늄 1수화물(5 g)로 충전하였다. 케틀을 탈기시키고, 후속하여 질소로 수회 충전하여 모든 산소가 제거되도록 보장하였다. 그 후, 케틀을 TFE로 퍼징하였다. 이어서, 케틀을 50℃로 가열하고, 교반 시스템을 320 rpm으로 설정하였다. 80 g의 MV4S, 2.7 g의 30 중량% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 용액 및 51 g의 탈이온수의 혼합물을 24000 rpm으로 2 min 동안 작동되는, 아이케이에이 웍스로부터의 "울트라-투랙스 T 50" 교반기에 의해 고전단 하에서 유화시켰다. MV4S-에멀젼을 반응 케틀에 충전하였다. 케틀에 114 g의 TFE 및 40 g의 PPVE-1을 6 바 압력(600 kPa)으로 추가로 충전하였다. 탈이온수 중 과망간산칼륨($KMnO_4$)의 0.09% 용액 16 g에 의해 중합을 개시하였다. 반응이 시작됨에 따라, TFE 및 PPVE-1을 기체상 내에 공급함으로써 50℃의 반응 온도뿐만 아니라 6 바(600 kPa)의 반응 압력을 유지하였다. 첫 번째 압력 강하 후에, 190 g의 MV4S-에멀젼(72 g의 탈이온수 중 114 g의 MV4S 및 4 g의 30% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 용액), 193 g의 TFE, 121 g의 PPVE-1, 및 235 g의, 탈이온수 중 $KMnO_4$의 0.09% 용액의 연속 공급을 계속하였다. 고형물 함량이 14.1%인 중합체 분산물을 얻도록, 0.09% $KMnO_4$ 용액의 연속 첨가의 평균 계량 속도는 123 g/h이었다. 중합 시간은 115분이었고, 동적 광 산란에 따른 라텍스 입자 직경은 150 nm이었다.

[0266] 실시예 1과 유사하게 공중합체를 응고시키고, 세척하고, 건조시켰다. 응고되고, 세척되고, 건조된 중합체는 MFI(265℃/5 kg)가 66 g/10분이었다. 이 중합체는 ^{19}F-NMR-분광법에 의해 결정할 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. 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였고 10℃인 것으로 나타났다.

[0267] 16.2 g의 $LiOH*H_2O$, 9.5 g의 Li_2CO_3 및 129 g의 중합체를 반응기 내에 충전한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사하게 중합체를 가수분해하였다. 이어서, 반응기를 114분의 기간에 걸쳐 255℃로 가열하였다. 분산물을 이온 교환시키고, 건조시키고, 실시예 1과 유사하게 n-프로판올계 분산물을 제조하였다. 실시예 2에서는, 2.14 g의 이오노머를 4.70 g의 n-프로판올 및 2.96 g의 DI H_2O와 조합하였다. 가시적인 분산되지 않은 재료가 없는 투명한 분산물이 형성되었다.

[0268] 실시예 1과 유사하게 막을 제조하였다. 상기 시험 방법에 따라 T(α)를 측정하였고 93℃인 것으로 결정되었다. 상기에 기재된 산소 투과도 평가 방법을 사용하여 30℃에서 막을 평가하였다. 2.6(배러 × 10^{10})의 값이 측정되었다. 50℃ 및 70℃에서의 산소 투과도는 각각 5.8 및 10.1(배러 × 10^{10})인 것으로 나타났다.

[0269] 비교예 A

[0270] 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 $F_2C=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2SO_2F$(MV4S)의 중합체를 제조하였다:

[0271] 상기에 기재된 바와 같이 MV4S를 제조하였다.

[0272] 임펠러 교반기 시스템이 구비된 4 L 중합 케틀에, $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$의 30 중량% 수용액(40 g) 및 H_2O(2000 g) 중 옥살산 2수화물(1 g) 및 옥살산암모늄 1수화물(5 g)로 충전하였다. 케틀을 탈기시키고, 후속하여 질소로 수회 충전하여 모든 산소가 제거되도록 보장하였다. 그 후, 케틀을 TFE로 퍼징하였다. 이어서, 케틀을 50℃로 가열하고, 교반 시스템을 320 rpm으로 설정하였다. MV4S(200 g), 30 중량% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 용액(15 g) 및 탈이온수(360 g)의 혼합물을 24000 rpm으로 2 min 동안 작동되는, 아이케이에이 웍스

로부터 상표명 "울트라-투랙스 T 50"으로 입수가능한 교반기에 의해 고전단 하에서 유화시켰다.

[0273] MV4S 에멀젼을 반응 케틀에 충전하였다. 케틀에 TFE(115 g)를 6 바(600 kPa)의 압력으로 추가로 충전하였다. 탈이온수 중 $KMnO_4$의 0.06% 용액(13 g)에 의해 중합을 개시하였다. 반응이 시작됨에 따라, TFE를 기체상 내에 공급함으로써 50℃의 반응 온도뿐만 아니라 6 바(600 kPa)의 반응 압력을 유지하였다. 첫 번째 압력 강하 후에, MV4S 에멀젼(총 1234 g: 580 g의 탈이온수 중 630 g의 MV4S 및 24 g의 30% CF_3-O-$(CF_2)_3$-O-CFH-CF_2-$COONH_4$ 용액), TFE(450 g), 및 탈이온수 중 $KMnO_4$의 0.045% 용액(297 g)의 연속 공급을 계속하였다. 고형물 함량이 22%인 중합체 분산물을 얻도록, 0.06% $KMnO_4$ 용액의 연속 첨가의 평균 계량 속도는 80 g/h이었다. 중합 시간은 232분이었다. 동적 광 산란에 따른 라텍스 입자 직경은 75 nm이었다.

[0274] 고형물 함량이 22%인 4.1 kg의 중합체 분산물을 실험실 교반기(펜드라울릭)가 구비된 10 L 유리 용기 내에 충전하였다. 유리 용기의 실험실 교반기를 2500 rpm으로 회전시키면서, 65 중량% 질산(170 g)을 유리 용기에 연속적으로 공급하여 중합체를 침전시켰다. 이어서, 동일한 교반 조건 하에서 혼합물을 1시간 동안 회전시켰고, 중합 매질(수상)에서 최종 고형물 함량은 1.4%였다. 남아 있는 수성 중합 매질을 제거하고, 교반기를 930 rpm으로 회전시키면서 젖은 중합 크럼을 4 리터의 탈이온수로 7회 세척하였다. 7번째 세척 매질의 pH 값은 거의 4였다.

[0275] 젖은 중합물을 두 부분으로 나누어 공기 순환 건조기 내로 옮겼다. 각각의 부분을, 80℃에서 17시간 동안 건조시켰고, 열저울에 의해 결정된 최종 수분 함량은 0.1% 이하였다. 건조된 중합체의 수득량은 840 g이었다.

[0276] 실시예 1과 유사하게 공중합체를 응고시키고, 세척하고, 건조시켰다. 응고되고, 세척되고, 건조된 중합체는 MFI(265℃/5 kg)가 38 g/10분이었다. 그렇게 얻어진 중합체는 ^{19}F-NMR-분광법에 의해 결정할 때 78 몰%의 TFE, 22 몰%의 MV4S의 화학 조성을 나타내었다. 이는 734의 당량에 상응한다.

[0277] 반응기에 4 L의 탈이온수, 200 g의 LiOH* H_2O, 100 g의 Li_2CO_3 및 1000 g의 중합체를 충전한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사하게 중합체를 가수분해하였다. 실시예 1과 유사하게 분산물을 이온 교환시키고 건조시켰다. 실시예 1과 유사하게 분산물을 제조하였다. 분산물은 가시적인 분산되지 않은 재료가 없이 투명하였지만, 분산물은 매우 점성이었다. 막을 제조하기 위하여, 55:45의 비의 에탄올:물 중에 분산된 20 중량% 고형물로 이루어진 다른 분산물을 제조하였다. 가시적인 분산되지 않은 재료가 없는 투명한 분산물이 형성되었다. 필름을 80℃에서 10분 동안, 이어서 200℃에서 15분 동안 건조시킨 점을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 분산물을 코팅하였다. 상기 시험 방법에 따라 T(α)를 측정하였고 104℃인 것으로 결정되었다.

[0278] 15 중량%의 이오노머, 46.75%의 n-프로판올, 및 38.25%의 물로 이루어진 분산물을 실시예 1과 유사하게 제조하였다. 필름을 90℃에서 10분 동안, 이어서 100℃에서 15분 동안 건조시키고, 이어서 12분 동안 190℃까지 램핑하고, 이어서 실온으로 냉각한 점을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 막을 제조하였다. 상기에 기재된 산소 투과도 평가 방법을 사용하여 30℃에서 막을 평가하였다. 0.64(배러 × 10^{10})의 값이 측정되었다. 50℃ 및 70℃에서의 산소 투과도는 각각 1.4 및 2.8(배러 × 10^{10})인 것으로 나타났다.

[0279] 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.