(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C08F 214/18 (2006.01)
C08F 214/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0118518
(43) 공개일자 2006년11월23일

(21) 출원번호 10-2006-7010421
(22) 출원일자 2006년05월29일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년05월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/033300
국제출원일자 2004년10월08일
(87) 국제공개번호 WO 2005/044878
국제공개일자 2005년05월19일

(30) 우선권주장 10/697,768 2003년10월30일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 탈러, 아른
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
힌트저, 클라우스
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
로카스, 카이, 에이치.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
메르즈, 프랜즈
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
햄록, 스티븐, 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 관능화 플루오로단량체의 수성 유화중합

(57) 요약

본 발명은 1) 첨가되는 유화제 없이, 0.001-0.9 몰 당량의 염기와 화학식 I에 따른 플루오로단량체를 혼합하여 수성 예비-유탁액을 형성하는 단계

<화학식 I>

$F_2C = CF-R^1-SO_2X$

(여기서, R^1은 1-15개의 탄소 원자 및 0-4개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로에테르 기이고, X는 F, Cl 또는 Br임); 및 2) 첨가되는 유화제 없이 예비-유탁액을 1종 이상의 퍼플루오르화 공단량체와 반응시켜 단량체 단위의 1 몰% 이상이 화학식 I에 따른 플루오로단량체로부터 유도되는 플루오로중합체를 포함하는 플루오로중합체 라텍스를 형성하는 단계를 포함하는, 2종 이상의 플루오로단량체의 수성 유화중합 방법을 제공한다. 다른 면에서, 본 발명은 첨가되는 유화제가 없는 본 발명의 발명에 따라 제조된 플루오로중합체 라텍스로부터 유도되는 플루오로중합체를 제공한다. 다른 면에서, 본 발명은 첨가되는 유화제가 없는 본 발명의 방법에 따라 제조된 플루오로중합체를 포함하는 중합체 전해질 막을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

1) 첨가되는 유화제 없이, 0.001-0.9 몰 당량의 염기와 화학식 I에 따른 플루오로단량체를 혼합하여 예비-유탁액을 형성하는 단계

<화학식 I>

$F_2C=CF-R^1-SO_2X$

(여기서, R^1은 1-15개의 탄소 원자 및 0-4개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로에테르 기이고, X는 F, Cl 또는 Br임); 및

2) 첨가되는 유화제 없이 상기 예비-유탁액을 1종 이상의 퍼플루오르화 공단량체와 반응시켜 단량체 단위의 1 몰% 이상이 화학식 I에 따른 플루오로단량체로부터 유도되는 플루오로중합체를 포함하는 플루오로중합체 라텍스를 형성하는 단계

를 포함하는 2종 이상의 플루오로단량체의 수성 유화중합 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 염기가 수산화물인 것인 방법.

청구항 3.

제 1항 또는 2항에 있어서, R^1이 $-O-R^2-$ (여기서, R^2는 1-15개의 탄소 원자 및 0-4개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로에테르 기이고, X는 F임)인 것인 방법.

청구항 4.

제 1항 또는 2항에 있어서, R^1이 $-O-R^3-$ (여기서, R^3은 1-15개의 탄소 원자를 포함하는 퍼플루오로알킬 기이고, X는 F임)인 것인 방법.

청구항 5.

제 1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 예비유탁액이 화학식 III에 따른 1종 이상의 플루오르화 비닐 에테르 공단량체를 추가로 포함하는 것인 방법.

<화학식 III>

$F_2=CFO(R_fO)_n(R'_fO)_mR''_f$

(여기서, R_f 및 R'_f는 탄소수 2-6의 선형 및 분지형 퍼플루오로알킬렌 기로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, m은 1-10, n은 0-10이고, n과 m의 합은 1 이상이고, R''_f는 탄소수 1-6의 퍼플루오로알킬 기임)

청구항 6.

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는, 첨가되는 유화제가 없는 플루오로중합체 라텍스.

청구항 7.

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는, 첨가되는 유화제가 없는 플루오로중합체 라텍스로부터 유도되는 플루오로중합체.

청구항 8.

가수분해된 제 7항에 따른 플루오로중합체를 포함하는 중합체 전해질 막.

명세서

기술분야

본 발명은 연료 전지 또는 전해 전지와 같은 다른 전지의 중합체 막을 제조하는데 유용한 술폰산 관능성 중합체를 형성하기 위한 특정 관능화 플루오로단량체의 수성 유화중합에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 플루오르화 올레핀, 예를 들어 테트라플루오로에틸렌 및 관능화 플루오로단량체의 공중합체인 플루오로중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

술폰산 관능기를 함유하는 특정 플루오로중합체는 전해질 전지, 예를 들어 연료 전지를 위한 중합체 전해질 막의 제조에 유용하다. 예는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 및 술폰산 형태로 판매되며, 즉 SO_3H로 가수분해되는 SO_2F 말단 기를 갖는 화학식 $FSO_2-CF_2-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$에 따른 공-단량체의 공중합체인 나피온(NAFION®) (듀폰 케미칼 컴파니, 윌밍톤, 델라웨어(DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware))을 포함한다. 유화제로서 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 (APFO)의 존재하에서 수성 유화중합에 의한 상기 플루오로중합체의 제조는 공지이다.

미국 특허 제 3,635,926호는 수-용해성 개시제, 유화제 및 기체 사슬 전달제의 존재하에서 반응이 수행되는 것을 요구하는 방법에 의한 단량체의 수성 중합에 의해 제조될 수 있는 테트라플루오로에틸렌 단량체 및 플루오로비닐 에테르 단량체의 질기고 안정한 공중합체를 개시한다.

국제 특허 출원 공개번호 제 W094/03503호는 전기화학 장치에서 이온-교환 막으로서 사용하기 위한 이온-교환 기 함유 펜던트 기를 갖는 중합체 사슬을 포함하는 플루오로유기 중합체 물질을 개시한다. 이 출원은 바람직하게는 퍼플루오로알카노에이트인 유화제를 사용한 수성 유화중합에 의한 플루오로유기 중합체 물질의 제조를 개시한다 ('503 13 쪽).

일본 특허 출원 공개 제 62-288617호는 술폰산 유형 관능기를 갖는 퍼플루오로카본의 제조 방법을 개시한다. 이 방법은 불소-함유 유화제의 존재하에서 수성 매체 중에서 액상 단량체를 유화시킨 후에 유화 공중합이 수행되는 것을 특징으로 한다. 상기 참고 문헌은 6쪽에서 퍼플루오로카르복실산 유형 유화제의 사용을 교시한다.

미국 특허 제 5,608,022호는 관능기를 함유하는 퍼플루오로카본 단량체를 예비-유화하는 단계, 1종 이상의 수용성 유기 사슬 전달제를 첨가하는 단계, 및 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 함께 중합하는 단계를 포함하는 관능기 함유 퍼플루오로카본 공중합체의 제조 방법을 개시한다. 상기 참고 문헌은 예를 들어 칼럼 6, 10-30 행에서 분산제의 사용을 교시한다.

미국 특허 제 5,804,650호는 VdF 단량체를 반응성 유화제와 함께 유화중합시켜 비닐리덴 플로라이드 (VdF) 공중합체를 제조하는 것을 개시한다. 생성된 중합체 라텍스는 예를 들어 페인트에 적합하게 사용된다. 상기 참고 문헌은 반응성 유화제가 단량체의 조합물 중 0.001 내지 0.1 몰%의 양으로 존재함을 교시한다 ('650 칼럼 8, 58-60 행, 및 칼럼 17, 54-56 행). 상기 참고 문헌은 또한 반응성 유화제가 유탁액 중에서 물의 중량에 대해 0.0001-10 중량%의 양으로 존재함을 교시하고 ('650, 칼럼 4, 52 행 및 칼럼 13, 10-17 행), 유탁액 중에서 물의 중량에 대해 10 중량% 이상의 임의의 양으로 반응성 유화제가 첨가됨을 상반되게 교시한다('650, 칼럼 22, 12-15 행). 비교 실시예 6에서, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 공중합이 개시된다.

<발명의 요약>

간략하면, 본 발명은 1) 첨가되는 유화제 없이, 0.001-0.9 몰 당량의 염기와 화학식 I에 따른 플루오로단량체를 혼합하여 수성 예비-유탁액을 형성하는 단계

화학식 I

$$F_2C=CF-R^1-SO_2X$$

(여기서, R^1은 1-15개의 탄소 원자 및 0-4개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로에테르 기이고, X는 F, Cl 또는 Br임); 및 2) 첨가되는 유화제 없이 예비-유탁액을 1종 이상의 퍼플루오르화 공단량체와 반응시켜 단량체 단위의 1 몰% 이상이 화학식 I에 따른 플루오로단량체로부터 유도되는 플루오로중합체를 포함하는 플루오로중합체 라텍스를 형성하는 단계를 포함하는, 2종 이상의 플루오로단량체의 수성 유화중합 방법을 제공한다. 전형적으로 염기는 수산화물이다. 전형적으로 플루오로중합체 라텍스는 단량체 단위의 5 몰% 이상, 더 전형적으로는 10 몰% 이상이 화학식 I에 따른 플루오로단량체로부터 유도되는 플루오로중합체를 포함한다.

다른 면에서, 본 발명은 첨가되는 유화제가 없는 본 발명의 방법에 따라 제조된 플루오로중합체 라텍스를 제공한다.

다른 면에서, 본 발명은 첨가되는 유화제가 없는 본 발명의 방법에 따라 제조된 플루오로중합체 라텍스로부터 유도된 플루오로중합체를 제공한다.

다른 면에서, 본 발명은 첨가되는 유화제가 없는 본 발명의 방법에 따라 제조된 플루오로중합체를 포함하는 중합체 전해질막을 제공한다.

당업계에서 개시된 적이 없고 본 발명에 의해서 제공되는 것은 중합체 전해질로서 유용한 플루오로중합체를 형성하기 위해, 첨가되는 유화제 없이 2종 이상의 퍼플루오르화 단량체의 수성 유화중합 방법이다.

본 발명에서:

"첨가되는 유화제"는 화학식 $F_2C=CF-R-SO_2X$ (여기서, R 은 1-15개의 탄소 원자 및 0-4개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로에테르 기이고, X는 F, Cl 또는 Br임)에 따른 플루오로단량체와 염기의 반응에 의해서 형성된 것 이외의 유효량의 불소-함유 비-말단성(non-telogenic) 유화제를 의미하고, 전형적으로는 화학식 $F_2C=CF-R-SO_2X$에 따른 플루오로단량체와 염기의 반응에 의해서 형성된 것 이외의 유효량의 임의의 유화제를 의미하고, 유화제와 관련하여 "유효량"은 화학식 $F_2C=CF-R-SO_2X$ (여기서, R은 1-15 개의 탄소 원자 및 0-4 개의 산소원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로에테르 기이고, X는 F, Cl 또는 Br임)에 따른 플루오로단량체와 염기의 반응에 의해서 형성된 유화제 없이 수성 유화중합을 위해 적절한 유화를 제공하기에 충분한 양을 의미하고, 더 전형적으로는 임의의 실질적인 양을 의미할 수 있다.

연료 전지 또는 전해 전지에 사용하기 위해 첨가되는 유화제 없는 플루오로중합체 이오노머를 제공하는 것이 본 발명의 장점이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 1) 첨가되는 유화제 없이, 0.001-0.9 몰 당량의 염기와 화학식 I에 따른 플루오로단량체를 혼합하여 수성 예비-유탁액을 형성하는 단계

<화학식 I>

$F_2C=CF-R^1-SO_2X$

(여기서, R^1은 1-15개의 탄소 원자 및 0-4개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로에테르 기이고, X는 F, Cl 또는 Br임); 및 2) 첨가되는 유화제 없이 예비-유탁액을 1종 이상의 퍼플루오르화 공단량체와 반응시켜 단량체 단위의 1 몰% 이상이 화학식 I에 따른 플루오로단량체로부터 유도되는, 플루오로중합체를 포함하는 플루오로중합체 라텍스를 형성하는 단계를 포함하는, 2종 이상의 플루오로단량체의 수성 유화중합 방법을 제공한다.

화학식 I에 따른 플루오로단량체에서, X는 F, Cl 또는 Br이다. X는 전형적으로는 F 또는 Cl이고 가장 전형적으로는 F이다.

화학식 I에 따른 플루오로단량체에서, R^1은 1-15개의 탄소 원자 및 0-4개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로에테르 기이다. R^1은 전형적으로는 R^2가 1-15개의 탄소 원자 및 0-4개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로에테르 기인, $-O-R^2-$이다. R^1은 더 전형적으로는 R^3가 1-15개의 탄소 원자를 포함하는 퍼플루오로알킬 기인, $-O-R^3-$이다. R^1의 예는

$-(CF_2)_n-$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 또는 15임)

$(-CF_2CF(CF_3)-)_n$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4, 또는 5임)

$(-CF(CF_3)CF_2-)_n$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4, 또는 5임)

$(-CF_2CF(CF_3)-)_n-CF_2-$ (여기서, n은 1, 2, 3 또는 4임)

$(-O-CF_2CF_2-)_n$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7임)

$(-O-CF_2CF_2CF_2-)_n$ (여기서, n은 1, 2, 3,4, 또는 5임)

$(-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-)_n$ (여기서, n은 1, 2 또는 3임)

$(-O-CF_2CF(CF_3)-)_n$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4, 또는 5임)

$(-O-CF_2CF(CF_2CF_3)-)_n$ (여기서, n은 1, 2 또는 3임)

$(-O-CF(CF_3)CF_2-)_n$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4 또는 5임)

$(-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-)_n$ (여기서, n은 1, 2 또는 3임)

$(-O-CF_2CF(CF_3)-)_n-O-CF_2CF_2-$ (여기서, n은 1, 2, 3 또는 4임)

$(-O-CF_2CF(CF_2CF_3)-)_n-O-CF_2CF_2-$ (여기서, n은 1, 2 또는 3임)

$(-O-CF(CF_3)CF_2-)_n-O-CF_2CF_2-$ (여기서, n은 1, 2, 3 또는 4임)

$(-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-)_n-O-CF_2CF_2-$ (여기서, n은 1, 2 또는 3임)

$-O-(CF)_n-$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 또는 14임)

을 포함한다.

R^1은 전형적으로는 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 또는 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-$ 이고, 가장 전형적으로는 $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$이다.

화학식 I에 따른 플루오로단량체는 2002년 12월 17일에 출원된, 미국 특허 출원 번호 제 10/322,226호에 개시된 방법을 비롯한, 임의의 적합한 방법에 의해서 합성될 수 있다.

화학식 I의 안정한 수중 예비-유탁액의 제조를 위해서, SO_2F-공단량체가 물 및 염기와 함께 철저히 혼합된다. SO_2F-공단량체에 대한 물의 중량비는 0.1:1 내지 1:0.01이고 전형적으로는 0.2:1 내지 1:0.1이다. 알칼리 수산화물, 예를 들어 NaOH, KOH 및 LiOH, 알칼리 토금속 수산화물, 3족 금속 수산화물, 또는 NH_4OH를 비롯한, 임의의 적합한 염기가 사용될 수 있다. 탄산염과 같은 추가 무기 염기성 염이 사용될 수 있다. 4차 알킬 암모늄 수산화물, 특히 더 장쇄 알킬 화합물 (R_4N^+OH)이 사용될 수 있지만 이의 사슬 전달 활성으로 인하여 활용이 제한될 수 있다. 전형적으로는, 1족 금속 수산화물 또는 NH_4OH가 사용되고, 가장 전형적으로는 LiOH 또는 NH_4OH가 사용된다. 염기는 화학식 I에 따른 플루오로단량체에 대해 0.001-0.9 몰 당량, 전형적으로는 0.01-0.5 몰 당량 및 더 전형적으로는 0.02-0.3 몰 당량과 동등한 양으로 예비-유탁액에 첨가된다. 예비-유탁액은 안정적이고 용융 가공성 등과 같은 바람직한 특성을 갖는 중합체를 형성하여야 한다.

균질화기 (예를 들어 마이크로플루이즈(Microfluids)의 마이크로플루이다이저(Microfluidizer^{TM}), 고속 교반기, 콜로이드 밀 혼합기, 또는 초음파 장치의 사용을 비롯한, 임의의 적합한 방법이 수성 예비-유탁액을 혼합하는데 사용될 수 있다. 혼합 시간은 전형적으로는 1-60분, 더 전형적으로는 1-20분이다. 액상 플루오르화 SO_2F-함유 공단량체의 예비-유화는 전형적으로는 20 ㎛ 미만, 더 전형적으로는 10 ㎛ 미만의 평균 소적 크기를 갖는 예비-유탁액을 생성한다. 고속 교반기의 사용은 0.5-10 ㎛의 평균 소적 크기을 갖는 예비-유탁액을 생성할 수 있다. 마이크로플루이다이저와 같은 다른 장치는 1 ㎛ 미만의 입자 크기를 갖는 예비-유탁액을 전달할 수 있다.

수성 예비-유탁액은 전형적으로는 1시간 이상, 더 전형적으로는 3시간 이상의 가사 시간(pot life) (침강시간)을 갖는다. 가사 시간은 단량체 소적의 10 중량%가 유탁액에서 침전되거나 분리되는데 필요한 시간으로서 정의된다. 액상 공단량체의 수성 유탁액의 가사시간은 pH를 증가시켜서 증가될 수 있고, 전형적으로는 약 5-7이다.

액상 공단량체의 예비-유화는 중합 용기와는 별도의 용기, 중합을 개시하기 전 중합 반응기 자체, 또는 중합 용기로의 단량체 공급기 라인에서 수행될 수 있다. 중합 동안 물에 대한 유화된 액상 SO_2F-단량체의 중량비는 전형적으로는 1:1 내지 1:100, 더 전형적으로는 1:2 내지 1:50, 및 가장 전형적으로는 1:2 내지 1:20이다.

예를 들어 액상 공단량체 및 다른 단량체, 물, 완충제 및 촉매의 수성 유탁액은 최적의 압력 및 온도 조건 하에서 교반되는 반응기로 연속적으로 공급되고 생성된 유탁액이 연속적으로 제거되는 수성 유화중합이 연속적으로 수행될 수 있다. 다른 기술은 교반되는 반응기 내로 성분을 공급하고 이를 특정 시간 동안 설정 온도에서 반응시키거나 반응기 내로 성분을 충전하고 목적하는 양의 중합체가 형성될 때까지 일정한 압력을 유지하도록 반응기 내로 단량체 및 유화된 액상 플루오르화 단량체를 공급하는 배치 또는 반-배치 중합이다. 중합은 기체 플루오르화 단량체의 유화중합에 사용되는 표준 또는 통상의 용기에서 수행될 수 있다.

한 실시양태에서, 기체 공단량체가 사용될 경우, 예비-유탁액의 일부가 반응 용기에 미리-충전되고, 개시 후에 기체 단량체 및 나머지 예비-유탁액이 연속적으로 공급된다. 기체 공 단량체가 사용되는 다른 실시양태에서, 예비-유화된 SO_2F-공단량체의 전체 양이 용기 중에 도입되고 기체 단량체만 연속적으로 공급된다.

예를 들어 암모늄 퍼술페이트 (APS) 또는 산화환원계, 예를 들어 APS/디술피트 및 과망간산칼륨을 비롯한, 자유-라디칼 중합에 적합한 임의의 개시제 또는 개시계가 사용될 수 있다. 물에서 불용성 또는 불충분한 가용성을 갖는 오일-용해도를 갖는 오일-가용성 개시제가 사용될 경우, 이는 전형적으로 액상 플루오르화 단량체의 수성 유탁액과 혼합된다. 오일-가용성 개시제의 예는 비스퍼플루오로프로피오닐 퍼옥시드를 비롯한, 치환된 디벤조일 퍼옥시드 및 쿠멘 히드로퍼옥시드를 포함한다. 개시제의 농도는 전형적으로는 0.01 중량% 내지 3 중량%, 더 전형적으로는 0.05 중량% 내지 2 중량%이다.

중합계는 보조 물질, 예를 들어 완충제, 착물-형성제 또는 사슬-전달제를 임의로 포함할 수 있다. 중합은 임의의 적합한 pH에서 수행될 수 있다. pH는 전형적으로는 중요하지 않지만 사용되는 개시제 계에 의존한다. 중합 동안 SO_2F-단위의 염으로의 전환을 막기 위해서, pH는 전형적으로는 pH ≤ 7, 더 전형적으로는 pH ≤ 6이다.

임의의 적합한 온도 및 압력 조건이 사용될 수 있다. 중합 온도는 전형적으로는 10 내지 100 ℃이다. 중합 압력은 전형적으로는 3 내지 30 bar이다. 반응 용기는 전형적으로는 무-산소 상태이다.

생성된 중합체 라텍스의 고체 함량은 전형적으로는 10 내지 50%이고 큰 응집은 없다.

임의의 적합한 퍼플루오르화 공단량체가 사용될 수 있다. 공단량체는 전형적으로는 에틸렌계 불포화 단량체이다. 공단량체는 전형적으로는 추가의 관능기를 함유하지 않는다. 공단량체는 전형적으로는 화학식 II 따른 종으로부터 선택된다:

화학식 II

$$F_2C=CF-R^4$$

여기서, R^4는 F 또는 1-5개의 탄소 원자 및 0-2개의 산소 원자를 포함하는 분지형 또는 비분지형 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 또는 퍼플루오로에테르 기이다. 공단량체는 더 전형적으로는 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 헥사플루오로프로필렌 (HFP) 및 퍼플루오로 (메틸 비닐 에테르)(PMVE)로부터 선택된다. 공단량체는 가장 전형적으로는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)이다.

추가 공중합체는 비-퍼플루오르화 또는 H-함유 C_2-C_4 플루오로 올레핀, 예를 들어 비닐리덴 플루오라이드 (VDF), 트리플루오로 에틸렌, 에틸렌 및 프로필렌을 포함할 수 있다. 최종 공중합체 중 상기 공단량체의 양은 전형적으로는 40 몰% 미만, 더 전형적으로는 20 몰% 미만이다.

상기-언급된 기체 단량체에 추가로, 추가의 액상 플루오르화 공단량체가 중합에 첨가될 수 있다. 추가 액상 플루오르화 공단량체는 염기의 존재 하에서 SO_2-F-함유 단량체와 함께 예비-유화되거나 별도로 예비-유화될 수 있다.

한 실시양태에서, 사용되는 액상 플루오르화 단량체는 플루오르화 비닐 에테르, 전형적으로는 퍼플루오로 비닐 에테르이다. 플루오르화 비닐 에테르는 화학식 III에 상응하는 퍼플루오르화 비닐 에테르일 수 있다:

화학식 III

$$CF_2=CFO(R_fO)_n(R'_fO)_mR''_f$$

여기서,R_f 및 R'_f는 탄소수 2-6의 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고, m 및 n은 독립적으로 0-10이고 n과 m의 합은 1 이상이고, R''_f는 탄소수 1-6의 퍼플루오로알킬 기이다.

화학식 III의 플루오로 비닐 에테르의 예는 화학식 IV의 화합물을 포함한다.

화학식 IV

$$CF_2=CFO(CF_2CF_2CFZO)_nR''_f$$

여기서, $R"_f$는 탄소수 1-6의 퍼플루오로알킬 기, n = 1-5, 및 Z = F 또는 CF_3이다. 화학식 IV의 화합물의 예는 $R"_f$가 C_3F_7, n = 1, Z = F 또는 CF_3인 화합물 및 $CF_3-O-CF(CF_3)-CF_2-CF_2-O-C_F=CF_2$ (비점 85 ℃)을 포함한다. 화학식 III에 포함되는 추가의 유용한 플루오르화 비닐 에테르는 화학식 V에 상응한다:

화학식 V

$$CF_2=CF-O-(CF_2CFXO)_m-R_f$$

여기서, m은 1 내지 5의 정수를 나타내고, X는 F 또는 CF_3이고, R_f는 C_l-C_5 퍼플루오로알킬 기이다. 화학식 V의 단량체의 예는 X는 CF_3이고 R_f는 퍼플루오로 n-프로필이고 m은 1 (비점 103 ℃) 또는 2 (비점 160 ℃)인 것을 포함한다.

본 발명에 유용한 추가 퍼플루오로 비닐 에테르 단량체는 화학식 VI의 화합물을 포함한다.

화학식 VI

$$CF_2=CFO[(CF_2CFCF_30)_n(CF_2CF_2CF_2O)_m(CF_2)_p]C_xF_{2x+1}$$

여기서, m 및 n = 1-10, p = 0-3, 및 x = 1-5이다. 상기 부류의 바람직한 화합물은 n = 1, m = 1, p = 0, 및 x = 1인 화합물을 포함한다.

퍼플루오로 비닐 에테르의 추가 예는 화학식 VII에 상응하는 에테르를 포함한다:

화학식 VII

$$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)-O-(CF_20)_mC_nF_{2n+1}$$

여기서, n = 1, m = 0-3이고, 바람직하게는 m = 0이다. 최종 공중합체 중 상기 액상 공단량체의 양은 전형적으로는 40 몰% 미만, 더 전형적으로는 20 몰% 미만, 가장 전형적으로는 15 몰% 미만이다.

중합에 첨가될 수 있는 추가 액상 플루오르화 공단량체는 화학식 VIII을 갖는 것을 포함한다.

화학식 VIII

$$CF_2=CF-[O-CF_2-CF(CF_3)]_n-O-(CF_2)_m-COOCH_3$$

여기서, n = 0-3 및 m = 0-6이다.

액상 에스테르는 $S0_2F$-공단량체와 함께 예비-유화될 수 있다. 화학식 VIII의 화합물의 양은 전형적으로는 0-10 몰%, 더 전형적으로는 0-5 몰%이다.

단량체는 생성된 플루오로중합체가 화학식 I에 따른 플루오로단량체로부터 유도된 단량체 단위 1% 이상, 전형적으로는 5% 이상, 더 전형적으로는 10% 이상, 및 가장 전형적으로는 13% 이상을 포함하도록 하는 비율로 반응 혼합물 중에 존재한다.

생성된 중합체는 비정질 또는 반결정성 물질이고, 전형적으로는 300 ℃ 미만의 융점을 갖는 반결정성 물질이다.

생성된 중합체의 분자량을 조절하기 위해서 임의의 사슬-전달제, 전형적으로는 기체 탄화수소 사슬-전달제가 사용될 수 있다.

중합은 전형적으로는 본 발명에 따른 플루오로중합체를 포함하는 플루오로중합체 라텍스를 생성한다. 플루오로중합체 라텍스 및 플루오로중합체는 첨가되는 유화제가 없다.

본 발명에 따른 플루오로중합체는 주조, 성형, 압출 등을 비롯한, 임의의 적합한 방법에 의해서 중합체 전해질 막으로 형성될 수 있다. 전형적으로, 중합체는 형성 전에 SO_2F 기를 SO_3^- 기로 전환하도록 전형적으로는 물과의 접촉에 의해서, 전형적으로는 LiOH와 같은 염기의 첨가로 가수분해된다. 막은 전형적으로는 플루오로중합체의 라텍스 또는 현탁액으로부터 또는 둘 다로부터 주조되고 이어서 건조되고 어닐링된다. 라텍스 또는 현탁액은 전형적으로는 수성이고 추가적으로 알콜, 예를 들어 프로판올 또는 다른 공-용매를 포함할 수 있다. 막은 전형적으로는 90 마이크론 미만, 더 전형적으로는 60 마이크론 미만, 및 가장 전형적으로는 60 마이크론 미만의 두께를 갖는다.

일반적으로, SO_3^- 기 보다 SO_2F를 주로 함유하는 공중합체가 예를 들어 압출 또는 고온 압축에 의해 필름 또는 막과 같은 다양한 형상으로 더 쉽게 용융 가공된다. 상기 물품은 이온 교환 막을 생성하기 위해 추가로 가수분해될 수 있다. 증가된 SO_3^- 기 함량을 갖는 공중합체의 경우, 용액 가공, 예를 들어 필름 또는 막 주조가 더 적절할 수 있다.

본 발명은 연료 전지 또는 다른 전해 전지에서 사용되는 중합체 전해질 막의 제조에 유용하다.

본 발명의 목적 및 장점은 하기 실시예로 추가로 설명되지만, 이 실시예에서 언급된 특정 물질 및 양과 다른 조건 및 세부사항은 본 발명을 과도하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

다른 언급이 없으면, 모든 시약은 밀워키, 위스콘신주(Milwaukee, WI) 소재 알드리치 케미칼 컴파니(Aldrich Chemical Co.)로부터 입수 또는 구입 가능하거나 공지 방법으로 합성할 수 있다.

시험 방법

용융 유동 지수 (MFI)는 265 ℃/5 kg 하중에서 직경 2.1 mm 및 길이 8 mm의 표준 사출 다이를 사용하여, ISO 12086에 따라 측정하였다.

입자 크기는 ISO/DIS 13321에 따라 맬버른 제타사이저(Malvern Zetasizer) 1000 HAS를 사용한 동적 광산란으로 측정하였다. 측정 전에 라텍스를 0.001 몰/L KCl로 희석하였다. 측정 온도는 20 ℃이었다. Z-평균값을 기록하였다.

SO_2F-공단량체의 혼입은 FTIR (니콜렛 옴닉(Nicolet Omnic) 5.1을 사용함)로 측정하였다. 투과법을 사용하여 고온-압축 필름 (두께 100-200 ㎛)에 대해 측정하였다. MV4S-함량 R (몰%)은 1004 cm^{-1}에서 피크 높이를 측정하여 2365 cm^{-1}에서의 피크 높이로 나누고 0.0632를 곱하여 (R = 1004 cm^{-1}에서 피크 높이/2365 cm^{-1}에서 피크 높이 X 0.0632) 결정하였다. 이 방법은 3.2 mm MAS 프로브를 갖는 베리안 이노바 (Varian™ INOVA) 400 WB를 사용한 고체 상태 ^{19}F-NMR로 보정하였다.

실시예 1

울트라-투락스 모델(ULTRA-TURRAX® Model) T 25 분산기 S25KV-25F (이카-베르케 게엠베하 운트 컴파니 카게, 스타우펜, 독일(IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany))를 사용하여, 고전단 (24,000 rpm)하에서 $LiOH·H_2O$ (M.W. 41.97) 13.5 g (0.322 몰)을 첨가하여 $CF_2=CF-O-(CF_2)_4-SO_2F$ (MV4S, M.W. 378.11) 390 g (1.03 몰)을 물 270 g 중에 2분 동안 예비 유화시켰다. 유백색의 분산액은 1.5 ㎛의 평균 입자 크기 및 3시간 이상의 저장 수명을 갖는다. 임펠러 교반기가 장치된 53 리터의 중합 용기에 탈이온수 23 kg을 충전하였다. 용기를 60 ℃ 이하로 가열하고 이어서 예비 유탁액을 무-산소 용기에 충전하였다. 60 ℃에서 용기에 기체 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 60 g을 6 bar의 절대 반응 압력으로 충전하였다. 60 ℃ 및 240 rpm 교반기 속도에서 소듐 디술파이트 15 g 및 암모늄 퍼옥소디술페이트 40 g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 반응이 진행되는 동안, 반응 온도를 60 ℃로 유지하였다. 반응 압력은 기체상 중에 추가 TFE를 공급하여 6.0 bar 절대 압력으로 유지하였다. MV4S 4,600 g (12.17 몰), $LiOH-H_2O$ 160 g (3. 81 몰) 및 물 3,200 g를 사용하여 MV4S-예비유탁액의 제 2 분획을 앞서 기재된 유사한 방식 및 비율로 제조하였다. 반응이 연속적으로 진행되는 동안 액상 중에 제 2 예비유탁액 분획을 공급하였다.

252 분 중합 시간 내에 TFE 6150 g을 공급한 후, 단량체 밸브를 닫고 단량체 공급을 중단하였다. 연속 중합은 40분 이내에 단량체 기체상의 압력을 2 bar로 감소시켰다. 이어서, 반응기를 통기시키고 질소 가스를 플러싱하였다.

이로써 수득된 중합체 분산액 38.4 kg은 29.2%의 고체 함량 및 pH 3을 가졌다. 동적 광산란을 사용하여 측정된 라텍스의 평균 입자 크기는 139 nm이었다. 동결 응집 중합체를 300 ℃에서 100-200 ㎛ 두께의 필름으로 압축하였다. 필름에 대한 IR-측정은 MV4S의 14.1 몰% 혼입을 나타낸다. MFI(265 ℃, 5 kg) = 0.3 g/10 분.

실시예 2

울트라-투락스 모델(ULTRA-TURRAX® Model) T 25 분산기 (이카-베르케 게엠베하 운트 컴파니 카게, 스타우펜, 독일)를 사용하여, 고전단 (24,000 rpm)하에서 $LiOH{\cdot}H_2O$ (M.W. 41.97) 4 g (0.095 몰)을 첨가하여 CF_2=CF-O-$(CF_2)_4$-SO_2F (MV4S, M.W. 378.11) 152 g (0.402 몰)을 물 170 g 중에 5분 동안 예비 유화시켰다. 임펠러 교반 시스템 (320 rpm)이 장치된 7 리터의 중합 용기에 탈이온수 3 kg을 충전하였다. 용기를 60 ℃ 이하로 가열하고 이어서 예비-유탁액을 무-산소 용기에 충전하고 기체 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 170 g을 8 bar의 절대 반응 압력으로 추가로 충전하였다. 소듐 디술파이트 1.5 g 및 암모늄 퍼옥소디술페이트 4 g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 반응이 진행되는 동안, 반응 온도를 60 ℃로 유지하였다. 반응 압력은 기체상 중에 추가 TFE를 공급하여 8.0 bar 절대 압력으로 유지하였다. MV4S 430 g (1.14 몰), $LiOH{\cdot}H_2O$ 8 g (0.191 몰) 및 물 830 g를 사용하여 제 2 MV4S-예비유탁액 분획을 앞서 기재된 유사한 방식으로 제조하여 연속적 공급하였다.

331 분 중합 시간 내에 TFE 800 g을 공급한 후, 단량체 밸브를 닫고 단량체 공급을 중단하였다. 연속 중합은 단량체 기체상의 압력을 3 bar로 감소시켰다. 이어서, 반응기를 통기시키고 질소 가스를 플러싱하였다.

이로써 수득된 중합체 분산액 4.3 kg은 33.9%의 고체 함량 및 pH 3을 가졌다. 분산액은 99 nm의 직경을 갖는 라텍스 입자로 구성된다. 중합체를 동결 응집 시키고, 탈염수로 중합체를 4번 세척하고 130 ℃에서 15시간 동안 건조하였다. IR-스펙트로스코피는 TFE 88.4 몰% 및 MV4S 11.6 몰%의 조성을 나타내었다. 1063 cm^{-1}에서의 SO_3^- 흡수 피크 높이를 1467 cm^{-1}의 흡수 피크 높이로 나눈 피크 높이 비율은 0.012이고, 이것은 최소량의 SO_3^--기 만이 중합체 중에 존재한다는 것을 나타낸다.

비교 실시예 3C

울트라-투락스 모델(ULTRA-TURRAX® Model) T 25 분산기 (이카-베르케 게엠베하 운트 컴파니 카게, 스타우펜, 독일)를 사용하여, 고전단 (24,000 rpm)하에서 30% 퍼플루오로옥타노에이트 암모늄염 용액 (쓰리엠 플루오라드(3M™ FLUORAD™) FX1006, 쓰리엠 컴파니, 세인트 폴, 미네소타(3M Company, St. Paul, Minnesota)) 16 g을 첨가하여 CF_2=CF-O-$(CF_2)_4$-SO_2F (MV4S, M.W. 378.11) 900 g (2.38 몰)을 물 560 g 중에 5분 동안 예비 유화시켰다. 임펠러 교반 시스템이 장치된 53 리터의 중합 용기에 탈이온수 22.9 kg 중 암모늄 옥살레이트-1-히드레이트 37 g 및 옥살산-2-히드레이트 7 g과 30% 퍼플루오로옥타노에이트 암모늄염 용액 (쓰리엠 플루오라드 FX1006, 쓰리엠 컴파니, 세인트 폴, 미네소타) 269 g을 충전하였다. 이어서 무-산소 용기를 50 ℃로 가열하고 교반 시스템을 240 rpm으로 설정하였다. 용기를 테트라플루오로에틸렌 (TFE)로 퍼징하고, 이어서 예비 유탁액을 반응 용기에 충전하였다. 용기에 기체 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 705 g을 6 bar의 절대 반응 압력으로 추가 충전하였다. 1% 과망간산칼륨 ($KMnO_4$) 용액 140 g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 반응이 진행되는 동안, 반응 온도를 50 ℃로 유지하였다. 반응 압력은 기체상 중에 추가 TFE를 공급하여 6.0 bar 절대 압력으로 유지하였다. MV4S 4,170 g (11.02), 30% 퍼플루오로옥타노에이트 암모늄염 용액 (쓰리엠 플루오라드 FX1006, 쓰리엠 컴파니, 세인트 폴, 미네소타) 73 g 및 물 2,500 g을 사용하여 제 2 MV4S-예비유탁액을 앞서 기재된 유사한 방식으로 제조하였다. 반응이 연속적으로 진행되는 동안 액상 중에 제 2 예비유탁액을 공급하였다.

330분 중합 시간 내에 TFE 5575 g을 공급한 후, 단량체 밸브를 닫고 단량체 공급을 중단하였다. 연속 중합은 40분 이내에 단량체 기체상의 압력을 3.4 bar로 감소시켰다. 이어서, 반응기를 통기시키고 질소 가스를 플러싱하였다.

이로써 수득된 중합체 분산액 37.1 kg은 27.5%의 고체 함량 및 pH 3을 가졌다. 분산액은 70 nm의 직경을 갖는 라텍스 입자로 구성된다. 중합체를 동결 응집 시키고, 탈염수로 중합체를 4번 세척하고 130 ℃에서 15시간 동안 건조하였다. 고체상 19F-NMR-스펙트로스코피는 TFE 85.3 몰% 및 MV4S 14.7 몰%을 포함하는 중합체를 나타내었다. SO_3^- 흡수 피크 대 SO_2F 흡수 피크 높이 비율은 0.007이었다. MFI(365 ℃, 2.16 kg) = 0.2 g/10 분.

본 발명의 범주 및 원리에서 벗어나지 않으면서 본 발명의 다양한 변형과 변경은 당업자에게는 자명하므로, 본 발명은 상기에 제시된 실시양태로 과도하게 제한되지 않음을 이해해야 한다.