

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-534892

(P2004-534892A)

(43) 公表日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8L 27/14	CO8L 27/14	4J002
CO8F 2/24	CO8F 2/24	4J011
CO8F 214/22	CO8F 214/22	4J026
CO8F 259/08	CO8F 259/08	4J100
CO8K 3/30	CO8K 3/30	5G301
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 90 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-512283 (P2003-512283)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年7月9日 (2002.7.9)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月6日 (2004.1.6)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/021526		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/006515		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年1月23日 (2003.1.23)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ
(31) 優先権主張番号	60/305,069		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年7月13日 (2001.7.13)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	ベキアリアン, ポール・グレゴリー
			アメリカ合衆国デラウェア州19810ウ
			イルミントン・キンブロードライブ262
			1
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性フッ素含有ポリマーおよびそれらから誘導されたイオノマー

(57) 【要約】

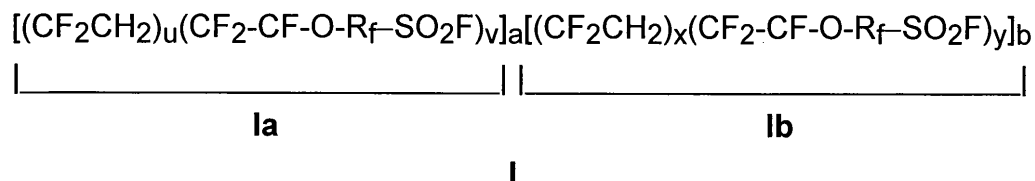
本発明は、機能性フッ素含有コポリマー組成物およびそれらから誘導されたイオノマーに関する。形成されたイオノマーは、バッテリー、燃料電池、交換膜、センサー等のような電気化学的用途において有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー I と、アルカリ金属スルホネート、アンモニウムスルホネート、スルホン酸およびスルホニルメチド、酸および塩の両方、それらの誘導体とを含むポリマー組成物であって、前記ポリマー I

【化 1】

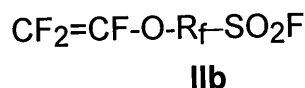
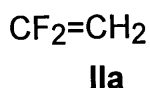


10

が非晶質セグメント I a と結晶性セグメント I b とを含み、式中、R_f は直鎖または分枝鎖ペルフルオロアルケニルまたはペルフルオロアルケニルエーテルジラジカルであり、比率 u : v が 85 : 15 から 50 : 50 の範囲内であり、比率 x : y が 100 : 0 から 87 : 13 の範囲内であり、前記ポリマーがモノマー I I a および I I b

【化 2】

20



のコポリマーであり、前記ポリマーが、その融点が、同一の全組成物のモノマー I I a および I I b の完全なランダムコポリマーの融点より高く、かつポリ(フッ化ビニリデン)の融点より少なくとも 5 低いことを特徴とするポリマー組成物。

【請求項 2】

比率 a : b が、前記ポリマーにおけるモノマー I I b から誘導されたモノマー単位の全濃度が 6 モル% から 12 モル% の範囲内であるという条件をさらに含む請求項 1 に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 3】

u : v 比が 83 : 17 から 64 : 36 の範囲内である請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

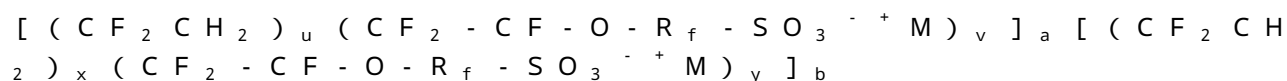
x : y 比が 100 : 0 から 93 : 7 の範囲内である請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

R_f が -CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂- である請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

ポリマーが、式：



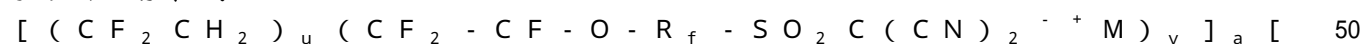
(式中、M はアルカリ金属、アンモニウムまたは水素である) で表されるイオノマーである請求項 1、2 または 5 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

M がリチウムである請求項 6 に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

ポリマーが、式：



50

$(CF_2CH_2)_x(CF_2-CF-O-R_f-SO_2C(CN)_2^+M)_y]_b$
 (式中、Mはアルカリ金属または水素である)で表されるイオノマーである請求項1、2
 または5のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項9】

Mがリチウムである請求項8に記載のポリマー組成物。

【請求項10】

極性液体をさらに含む請求項6に記載の組成物。

【請求項11】

Mが水素であり、かつ液体が水またはアルコールである請求項10に記載のポリマー組成物。

10

【請求項12】

Mがリチウムであり、かつ液体が有機カーボネートである請求項10に記載のポリマー組成物。

【請求項13】

極性液体をさらに含む請求項8に記載のポリマー組成物。

【請求項14】

Mが水素であり、かつ液体が水またはアルコールである請求項13に記載のポリマー組成物。

【請求項15】

Mがリチウムであり、かつ液体が有機カーボネートである請求項13に記載のポリマー組成物。

20

【請求項16】

アノード、カソードおよびセパレーターを含む電気化学的電池であって、前記アノード、カソードまたはセパレーターの少なくとも1つが請求項6に記載のイオノマーを含む電気化学的電池。

【請求項17】

アノード、カソードおよびセパレーターを含む電気化学的電池であって、前記アノード、カソードまたはセパレーターの少なくとも1つが請求項8に記載のイオノマーを含む電気化学的電池。

【請求項18】

0.2g/mlから0.6g/mlの濃度でモノマーIIbを水およびフルオロ界面活性剤と組み合わせ、前記組み合わせを攪拌して0.5マイクロメートル以下の液滴直径を有するエマルジョンを形成する工程と、

30

反応容器において、水中で、前記エマルジョンを、第1のモノマー濃度比でモノマーIIaおよびフリーラジカル開始剤と組み合わせる工程と、

前記モノマーを重合させて、非晶質であっても結晶性であってもよい第1のコポリマーを形成させる工程と、

同一であっても異なってもよい反応容器中で、水中で、前記第1のコポリマーを、第2のモノマー濃度比で追加量の前記モノマーIIbのエマルジョンおよび追加量のモノマーIIa、ならびに追加量のフリーラジカル開始剤と組み合わせ、前記さらなる量のモノマーを重合させて、前記第1のコポリマーが非晶質である場合は結晶性であり、そして前記第1のコポリマーが結晶性である場合は非晶質である第2のコポリマーを形成させる工程と、

40

を含む式Iのグラフトコポリマーを形成する方法であって、

前記第1および第2のモノマーIIa対モノマーIIbの濃度比が、所望のコポリマーが非晶質である場合、モル濃度基準で85:15から50:50の範囲内であり、そして所望のポリマーが結晶性である場合、100:0から87:13の範囲内である方法。

【請求項19】

モノマーIIbから誘導されたモノマー単位の全濃度が6モル%から12モル%の範囲内であるように、非晶質ポリマー濃度対結晶性ポリマー濃度の比率を制御する工程をさらに

50

含む請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記第 1 および第 2 のモノマー I I a 対モノマー I I b の濃度比が、所望のコポリマーが非晶質である場合、モル濃度基準で 83 : 17 から 64 : 36 の範囲内であり、そして所望のポリマーが結晶性である場合、100 : 0 から 93 : 7 の範囲内である請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

R_f が $-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-$ である請求項 18 に記載の方法。

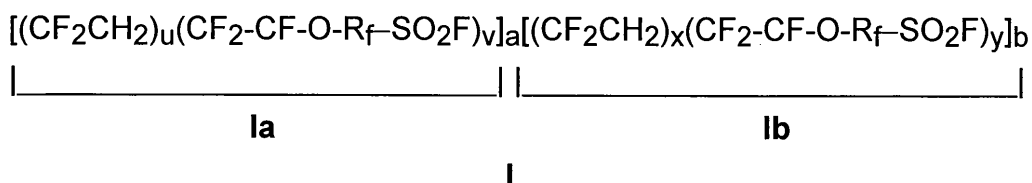
【請求項 22】

その生成物を加水分解してイオノマーを形成する工程をさらに含む請求項 18 に記載の方法。 10

【請求項 23】

ポリマー I と、アルカリ金属スルホネート、アンモニウムスルホネート、スルホン酸およびスルホニルメチド、酸および塩の両方、それらの誘導体とを含むポリマー組成物であって、前記ポリマー I

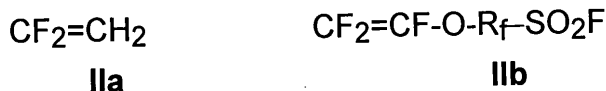
【化 3】



20

が非晶質セグメント I a と結晶性セグメント I b とを含み、式中、 R_f は直鎖または分枝鎖ペルフルオロアルケニルまたはペルフルオロアルケニルエーテルジラジカルであり、比率 $u : v$ が 85 : 15 から 50 : 50 の範囲内であり、比率 $x : y$ が 100 : 0 から 87 : 13 の範囲内であり、前記ポリマーがモノマー I I a および I I b

【化 4】



30

のコポリマーであり、前記ポリマーが、その融点が、同一の全組成物のモノマー I I a および I I b の完全なランダムコポリマーの融点より高く、かつポリ(フッ化ビニリデン)の融点より少なくとも 5 低いことを特徴とし、

前記ポリマー I、ならびにアルカリ金属スルホネート、アンモニウムスルホネート、スルホン酸およびスルホニルメチド、酸および塩の両方、それらの誘導体が、 40

0.2 g/ml から 0.6 g/ml の濃度でモノマー I I b を水およびフルオロ界面活性剤と組み合わせて、前記組み合わせを攪拌して 0.5 マイクロメートル以下の液滴直径を有するエマルジョンを形成する工程と、

反応容器において、水中で、前記エマルジョンを、第 1 のモノマー濃度比でモノマー I I a およびフリーラジカル開始剤と組み合わせる工程と、

前記モノマーを重合させて、非晶質であっても結晶性であってもよい第 1 のコポリマーを形成させる工程と、

同一であっても異なってもよい反応容器中で、水中で、前記第 1 のコポリマーを、第 2 のモノマー濃度比で追加量の前記モノマー I I b のエマルジョンおよび追加量のモノマー I I a、ならびに追加量のフリーラジカル開始剤と組み合わせて、前記さらなる量のモ 50

ノマーを重合させて、前記第1のコポリマーが非晶質である場合は結晶性であり、そして前記第1のコポリマーが結晶性である場合は非晶質である第2のコポリマーを形成させる工程と、

所望の生成物がイオノマーである場合、ポリマーIを加水分解する工程と、を含む方法により調製され、

前記第1および第2のモノマーII a対II bの濃度比が、所望のコポリマーが非晶質である場合、モル濃度基準で85：15から50：50の範囲内であり、そして所望のポリマーが結晶性である場合、100：0から87：13の範囲内であるポリマー組成物。

【請求項24】

比率a：bが、前記ポリマーにおけるモノマーII bから誘導されたモノマー単位の全濃度が6モル%から12モル%の範囲内であるという条件をさらに含む請求項23に記載のポリマー組成物。 10

【請求項25】

u：v比が83：17から64：36の範囲内である請求項23に記載のポリマー組成物。

【請求項26】

x：y比が100：0から93：7の範囲内である請求項23に記載のポリマー組成物。

【請求項27】

R_f が $-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-$ である請求項23に記載のポリマー組成物。 20

【請求項28】

ポリマーが、式：

$$[(CF_2CH_2)_u(CF_2-CF-O-R_f-SO_3^-M)_v]_a [(CF_2CH_2)_x(CF_2-CF-O-R_f-SO_3^-M)_y]_b$$

(式中、Mはアルカリ金属、アンモニウムまたは水素である)で表されるイオノマーである請求項23、24または27のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項29】

Mがリチウムである請求項28に記載のポリマー組成物。

【請求項30】

ポリマーが、式：

$$[(CF_2CH_2)_u(CF_2-CF-O-R_f-SO_2C(CN)_2^-M)_v]_a [(CF_2CH_2)_x(CF_2-CF-O-R_f-SO_2C(CN)_2^-M)_y]_b$$

(式中、Mはアルカリ金属または水素である)で表されるイオノマーである請求項23、24または27のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項31】

Mがリチウムである請求項30に記載のポリマー組成物。

【請求項32】

モノマーII bから誘導されたモノマー単位の全濃度が6モル%から12モル%の範囲内であるように、非晶質ポリマー濃度対結晶性ポリマー濃度の比率を制御する工程をさらに含む請求項23に記載の方法。 40

【請求項33】

前記第1および第2のモノマーII a対モノマーII bの濃度比が、所望のコポリマーが非晶質である場合、モル濃度基準で83：17から64：36の範囲内であり、そして所望のポリマーが結晶性である場合、100：0から93：7の範囲内である請求項23に記載の方法。

【請求項34】

R_f が $-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-$ である請求項23に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、機能性フッ素含有コポリマー組成物およびそれらから誘導されたイオノマーに関する。形成されたイオノマーは、バッテリー、燃料電池、交換膜、センサー等のような電気化学的用途において有用である。

【背景技術】

【0002】

特許文献1は、実質的にフッ素化されているが、ペルフルオロ化されていないイオノマー、ならびに関連する、フルオロスルホニルメチドまたはフルオロスルホニルイミド誘導体を含有するペンダント基を有するイオン性および非イオン性モノマー、およびそれらの一価金属塩を開示している。

【0003】

特許文献2は、水性エマルジョン中で、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、エチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、ペルフルオロメチルビニルエーテルおよびペルフルオロエチルビニルエーテルからなる群より選択される1以上のモノマーを、制限された水溶性を有するフッ素化コモノマーと共重合する工程を含むコポリマーを形成するための重合方法であって、前記コモノマーが10ミクロン以下の大きさの液滴の形態で分散され、フッ素化界面活性剤およびフリーラジカル開始剤の存在下で実行される重合方法を教示する。

【0004】

【特許文献1】

国際公開第99/45048号パンフレット

【特許文献2】

国際出願第PCT/US00/05526号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本願は、新規方法を使用して上記開示により製造されたポリマーを共重合し、そして新規特性を有するコポリマーを製造する。

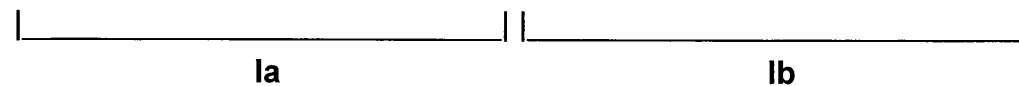
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ポリマーIと、アルカリ金属スルホネート、アンモニウムスルホネート、スルホン酸およびスルホニルメチド、酸および塩の両方、それらの誘導体とを含むポリマー組成物であって、前記ポリマーI

【0007】

【化1】



Ia

Ib

I

【0008】

が非晶質セグメントIaと結晶性セグメントIbとを含み、式中、 R_f は直鎖または分枝鎖ペルフルオロアルケニルまたはペルフルオロアルケニルエーテルジラジカルであり、比率 $u : v$ が85 : 15から50 : 50、好ましくは83 : 17から64 : 36の範囲内であり、比率 $x : y$ が100 : 0から87 : 13、好ましくは100 : 0から93 : 7の範囲内であり、前記ポリマーがモノマーIIaおよびIIb

【0009】

【化2】

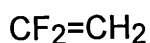
10

20

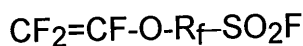
30

40

50



IIa



IIb

【0010】

のコポリマーであり、比率 a : b は、前記ポリマーにおけるモノマー II b から誘導されたモノマー単位の全濃度が 6 モル% から 12 モル% の範囲内であるようなものであり、前記ポリマーが、その融点が、同一の全組成物のモノマー II a および II b の完全なランダムコポリマーの融点より高く、かつポリ(フッ化ビニリデン)の融点より少なくとも 5 低いことを特徴とするポリマー組成物を提供する。

10

【0011】

本発明において、0.2 g/ml から 0.6 g/ml の濃度でモノマー II b を水およびフルオロ界面活性剤と組み合わせて、前記組み合わせを攪拌して 0.5 マイクロメートル以下の液滴直径を有するエマルジョンを形成する工程と、

反応容器において、水中で、前記エマルジョンを、第 1 のモノマー濃度比でモノマー II a およびフリーラジカル開始剤と組み合わせる工程と、

前記モノマーを重合させて、非晶質であっても結晶性であってもよい第 1 のコポリマーを形成させる工程と、

20

同一であっても異なってもよい反応容器中で、水中で、前記第 1 のコポリマーを、第 2 のモノマー濃度比で追加量の前記モノマー II b のエマルジョンおよび追加量のモノマー II a、ならびに追加量のフリーラジカル開始剤と組み合わせて、前記さらなる量のモノマーを重合させて、前記第 1 のコポリマーが非晶質である場合は結晶性であり、そして前記第 1 のコポリマーが結晶性である場合は非晶質である第 2 のコポリマーを形成させる工程と、

を含む式 I のグラフトコポリマーを形成する方法であって、

ここでは、前記第 1 および第 2 のモノマー II a 対モノマー II b の濃度比が、所望のコポリマーが非晶質である場合、モル濃度基準で 85 : 15 から 50 : 50 の範囲内であり、そして所望のポリマーが結晶性である場合、100 : 0 から 87 : 13 の範囲内であり

30

、そして、ここでは、モノマー II b から誘導されたモノマー単位の全濃度が 6 モル% から 12 モル% の範囲内であるように、非晶質ポリマー濃度対結晶性ポリマー濃度の比率が制御される方法をさらに提供する。

【0012】

本発明において、アノード、カソードおよびセパレーターを含む電気化学的電池であって、前記アノード、カソードまたはセパレーターの少なくとも 1 つが、ポリマー I のアルカリスルホネート、アンモニウムスルホネート、スルホン酸またはスルホニルメチド誘導體を含む電気化学的電池をさらに提供する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

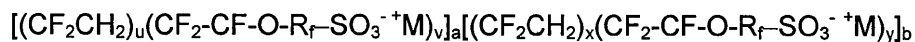
【0013】

骨格に沿って抽出可能な水素を有するポリマーは、フリーラジカルおよび不飽和を有するポリマーまたはモノマーの供給源に暴露された時に、一般的に、好ましくグラフト化を受けることは、当該分野において周知である。本発明において、非晶質ポリマー部分 I a と結晶性ポリマー部分 I b とを含むグラフトポリマー I を形成するための方法が提供される。また、本発明において、M がアルカリ金属、アンモニウムまたは水素である III または IV として示される I のスルホネート、スルホン酸およびメチド誘導體も熟慮される。特に好ましい実施形態は、リチウム、アンモニウムまたは水素としての M を有する。

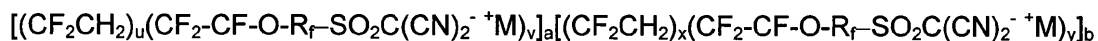
【0014】

50

【化3】



III,



IV,

【0015】

本発明のコポリマーIは、フッ化ビニリデンIIaとフルオロスルホニルフルオロビニルエーテルIIbとのコポリマーである。 10

【0016】

本発明のポリマーにおいて、 R_f は直鎖または分枝鎖ペルフルオロアルケニルまたはペルフルオロアルケニルエーテルジラジカルである。本発明の方法に従って、85:15から50:50、好ましくは83:17から64:36の範囲のIに関する相対的濃度比u:vでモノマーIIaとモノマーIIbとを組み合わせることにより非晶質コポリマーを形成する。さらに、本発明の方法に従って、100:0から87:13、好ましくは100:0から93:7の範囲のIに関する相対的濃度比x:yでモノマーIIaとモノマーIIbとを組み合わせることにより結晶性コポリマーを形成する。さらに、本発明の方法に従って、Iに関する「a」対「b」の非晶質ポリマーの濃度対結晶性ポリマーの濃度の比率は、94:6から88:12、好ましくは92:8から90:10の範囲内である。 20

【0017】

本発明の方法は、2段階の重合方法を提供する。1つの実施形態において、第1の段階において非晶質ポリマーが調製され、第2の段階において、以前調製された非晶質ポリマーの存在下で結晶性ポリマーが調製される。第2の実施形態において、第1の段階において結晶性ポリマーが調製され、第2の段階において、以前調製された結晶性ポリマーの存在下で非晶質ポリマーが調製される。本発明のグラフトコポリマーは、以前調製された結晶性ポリマーの存在下で非晶質ポリマーを調製するため、あるいは、以前調製された非晶質ポリマーの存在下で結晶性のポリマーを調製するため、フリーラジカル付加重合方法で形成される。 30

【0018】

発明のグラフトコポリマーIおよび誘導体III-VIは、驚くべきことに、本発明の方法に従って調製されなかった相当する組成物の他の組み合わせによって示されるもの以上の幾つかの性質を示す。例えば、本発明の方法に従って形成されるグラフトコポリマーは、同一の全組成物を有する完全なランダムコポリマーによって示されるものより高い融点を示す。関連する例において、本発明の方法に従って形成されるグラフトコポリマーは、正味のポリ(フッ化ビニリデン)のものよりも少なくとも5低い融点を示す。更なる例において、本発明の方法に従って形成されるグラフトコポリマーは、全ての点でグラフトコポリマーと同一組成であるが、別々に重合された結晶性および非晶質ポリマー成分から調製されたポリマー組成物によって示されるものより低い縦弾性係数およびより高い破壊伸長(すなわちより大きい延性および靱性)を示す。 40

【0019】

本発明の目的のために、用語「結晶性ポリマー」は、融解吸熱を示す固体ポリマーだけではなく、融解状態または溶解状態の同一ポリマーも指し、後者2つの場合、結晶性よりむしろ結晶化可能であるものとしてポリマーを指すために、より記述的であろう。本発明のポリマーの熱特性は、加熱速度が20/分であるという点で修正されたASTM D-3417-83に従う示差走査熱量測定によって決定される。融解吸熱のピークとして融点を取る。測定された転移の中心点としてガラス転移温度を取る。本発明の目的のために、本発明に従う結晶性ポリマーは、少なくとも35の融点と関連して少なくとも1J/g、好ましくは少なくとも5J/gの融解熱を示す。本発明のさらなる目的のために、本 50

発明に従う非晶質ポリマーは1 J / g以上の融解熱を示さず、好ましくは融解熱は、35以上、好ましくは100以上の融点で0.5 J / g未満である。また非晶質ポリマー部分または非晶質ポリマーは、35より高いガラス転移温度を有さず、好ましくは10より高くない。

【0020】

本発明の2段階重合方法は、典型的に、ペルフルオロオクタン酸アンモニウムまたはペルフルオロノナン酸アンモニウムのようなフルオロカーボン界面活性剤の存在下で、水性エマルジョンにおいて実行される。コポリマーへの重合の前のフッ素含有モノマーの望ましくない加水分解を防ぐために、反応混合物のpHを約7または7未満に保持するために、緩衝剤を利用してもよい。345 kPa (50 psig) から2.76 MPa (400 psig)、好ましくは2.07 MPa (300 psig)の圧力で、および35から100、好ましくは60の温度で、過硫酸カリウムのような無機熱開始剤または過硫酸アンモニウム/亜硫酸ナトリウムのような無機酸化還元開始剤対を使用して、本発明の2段階重合方法を実行してもよい。水および任意に界面活性剤および任意に緩衝剤を含有する反応容器にモノマーIIaおよびIIbの総量のフラクションを充填するセミバッチ方法として、本発明の2段階重合方法を実行してもよい。選択される重合温度次第で、重合を開始および維持するために開始剤を充填するか、または連続的に供給する。ポリマー分子量および粘度を制限および制御するために、段階1の間または段階2の間に導入されるか、あるいは全重合方法またはそれらのフラクションの間に連続的に添加される適切な連鎖移動剤の存在下で、本発明の2段階重合方法を実行してもよい。

10

20

【0021】

2段階重合方法が満足な様式で進行するように、最初に、水とフルオロ界面活性剤、好ましくはペルフルオロオクタン酸アンモニウムとの混合物中でモノマーIIbを乳化させて、0.02 g / mlから0.06 g / ml、好ましくは0.044 g / mlのペルフルオロオクタン酸アンモニウム界面活性剤と、0.2 g / mlから0.6 g / mlのIIb、好ましくは0.5 g / mlのIIbとを含有し、0.5マイクロメートル以下の液滴直径を有するエマルジョンを形成させる必要がある。

【0022】

本発明の好ましい実施形態において、フッ化ビニリデン(VF2)およびPSEPV Eを共重合させる。水およびペルフルオロオクタン酸アンモニウムを含有する重合容器は、VF2およびPSEPV Eの総量の一部の導入によって、約2.07 MPa (300 psig)に加圧される。フリーラジカル開始剤の存在下で重合が開始する。2段階重合方法の段階1のために、それらが消費されて15モル%から50モル%、好ましくは17モル%から36モル%のPSEPV Eを含む非晶質ポリマー部分を生じる程度の速度で、VF2と乳化PSEPV Eとの混合物を供給する。2段階重合方法の段階2のために、次いで、所望の結晶性ポリマーの組成に調和するように重合容器に供給されるVF2およびPSEPV Eの割合を変更し、そして、それらが消費される程度の速度でVF2と乳化PSEPV Eとを供給しながら重合を継続して、0モル%から13モル%のPSEPV E、好ましくは0モル%から7モル%のPSEPV Eを含有する結晶性ポリマー部分を生じる。本発明のこの実施形態における結晶性ポリマー形成の間、結晶性ポリマーの形成と同時に非晶質ポリマー骨格鎖上にグラフト化が起こる。段階1および段階2のポリマーの重量分率は、PSEPV Eの6モル%から12モル%、好ましくはPSEPV Eの8モル%から10モル%の全濃度が生じるように選択される。

30

40

【0023】

本発明の第2の好ましい実施形態において、以下のような新規2段階水性重合方法によって、コポリマー組成物Iを調製した。VF2およびPSEPV Eの総量のフラクションを、約60で水およびフルオロカーボン界面活性剤を含有する適切な重合容器中に約2.07 MPa (300 psig)の圧力まで充填し、そしてフリーラジカル開始剤の存在下で重合を開始する。2段階重合方法の段階1のために、それらが消費されて1モル%から13モル%のPSEPV E、好ましくは3モル%から7モル%のPSEPV Eを含む結晶

50

性ポリマーを生じる程度の速度で、VF2と乳化PSEPEVEとの混合物を供給する。2段階重合方法の段階2のために、所望の非晶質コポリマーの組成に調和するように重合に供給されるVF2およびPSEPEVEの割合を変更し、そして、それらが消費される程度の速度でVF2と乳化PSEPEVEとを供給しながら重合を継続して、15モル%から50モル%のPSEPEVE、好ましくは17モル%から36モル%のPSEPEVEを含有する非晶質ポリマーを生じ、これは、その形成の間に結晶性ポリマー部分と相互作用して組成物Iを生じる。段階1および段階2の重量分率を、6モル%から12モル%のPSEPEVE、好ましくは8モル%から10モル%のPSEPEVEを含有する組成物Iを生じるように選択する。本発明のこの実施形態における非晶質ポリマー形成の間、非晶質ポリマーの形成と同時に結晶性ポリマー骨格鎖上にグラフト化が起こる。

10

【0024】

本発明の方法の製品は、微粒子、乳白色水性ポリマーラテックスまたは分散物の形態である。当該分野で既知のポリマーラテックス凝結に関する多くの標準方法のいずれか1つにより、ラテックスからポリマーIを単離することができる。ポリマー組成物Iの単離に有用なポリマーラテックス凝結の例としては、制限されないが、ラテックスへの濃縮硫酸の添加、ラテックスへの二価および三価金属カチオン塩の添加、または水性媒体から分離し、次いで、容易に洗浄および濾過することができる、より大きなポリマー凝集体へ微細ラテックス粒子の凝集をもたらすためのポリマーラテックスの凍結が挙げられる。洗浄され単離されたポリマーの最終的な形態は、典型的に微細粉末から粗い粒状粉末であり、乾燥プロセスを補助するための部分的な真空および不活性ガスの流れの適用を伴って適度な熱の適用によって容易かつ都合よく乾燥することができる。ポリマー組成物Iは、室温未満、好ましくは10 未満のガラス転移温度、および100 から171 の範囲内の融点を示す。圧縮成形のような標準的な熱可塑性物質の加工技術により、組成物Iを高密度半透明スラブおよびフィルムへと成形することができる。

20

【0025】

化学的手段により、ポリマー組成物Iのフッ化スルホン部分を様々なイオノマー型に変形することができる。メタノール中で炭酸リチウムの化学量論的量によりIを処理することにより、好ましいスルホン酸リチウム型IIIを得ることができる。IからIIIを製造するための必須工程は、ドイル(Doyl)ら、米国特許第6,025,092号に記載されている。非プロトン性溶媒中で水素化リチウムおよび1,3-プロパンジニトリルによりIを処理することにより、好ましいリチウムジシアノメチド型IVを得ることができる。IからIVを製造するための必須工程は、フェイリング(Feyring)ら、国際公開第99/45048号に記載されている。イオノマー組成物IIIおよびIVは、乾燥塩形態では容易に溶融加工可能ではないが、IIIまたはIVと適切な極性溶媒または適切な極性溶媒の混合物との混合時に、イオノマーゲル組成物を形成することができる。これは、制限されないが、圧縮成形、押出およびカレンダー加工のような標準的な熱可塑性物質加工技術によって、スラブ、フィルムおよびコードのような物品へと熱成形可能である。適切な極性溶媒としては、制限されないが、水、アルコール、直鎖および環式カーボネート、ならびに当該分野で教示されるようなかかる他の溶媒が挙げられる。本発明のイオンポリマーIIIおよびIVは本質的にイオン導電性であるが、イオン導電性組成物を形成する極性溶媒とそれらを組み合わせる場合、イオン導電性は数桁の規模で増加する。イオン導電性の組成物と、当該分野で既知のある種の電解質塩とを組み合わせることによって、イオン導電性におけるさらなる改善を達成することができる。

30

40

【0026】

本発明のイオン導電性組成物は、制限されないが、リチウムイオンバッテリー電極のためのバインダーポリマー、またはリチウムイオンバッテリーセパレーター用途のためのポリマーゲル電解質のような用途において有用である。ドイル(Doyl)ら(前掲)およびフェイリング(Feyring)ら(前掲)に開示されるイオノマーの直接的な代用として、本発明のイオノマーおよびイオン導電性組成物を利用することができる。

【0027】

50

メタノールまたはメタノール/水混合物中で炭酸アンモニウムによりIを処理することにより、IIIのスルホン酸アンモニウム型を得ることができる。アルカリ金属またはスルホン酸アンモニウム型のいずれかを鉍酸で処理することにより、IIIのスルホン酸型を得ることができる。IIIのスルホン酸型のフィルムが水で膨張した場合、それらを、ポリマー電解質膜および膜触媒用バインダーポリマーのような燃料電池技術における用途のために有用にさせるプロトン導電性を示す。

【0028】

本明細書において、本発明は以下の具体的な実施形態によりさらに記載されるが、それらに制限されない。

【実施例】

【0029】

以下の実施例において、特記されない限り、全ての圧力はゲージ圧である。20 /分の加熱速度を使用することを除き、ASTM D-3417-83の方法に従って、示差走査熱量測定を利用した。T_mは、融解吸熱のピークで決定される融点を示す。H_fは融解熱を示す。T_gは、転移の中心点で決定されるガラス転移温度を示す。試料厚が約0.025インチであり、かつグリッパ分離速度が2.0インチ/分であったことを除いて、ASTM D-412-92に従って引張性質を測定した。

【0030】

略語

実施例において、以下の用語および略語を使用する。略語VF2は、モノマー1, 1-ジフルオロエテンを指す。略語PEPVEは、2-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ]-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルフルオリドを指す。用語PSVF2-メチドイオノマーは、PEPVEプロパンジニトリルのリチウムジシアノメチド誘導体、[(2-(1-(ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル)-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)スルホニル]-、イオン(-1)、リチウム塩を指す。用語PEPVE/VF2コポリマーは、ポリ-エタンスルホニルフルオリド、2-(1-(ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル)-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ- /エテン、1, 1-ジフルオロ-を指す。官能基変換プロセスは、-SO₂F部分から-SO₂C(CN)₂(-1)Li基への転換を記載する。用語PSVF2-メチドイオノマーは、ポリ-エタンスルホニルフルオリド、2-(1-(ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル)-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ- /エテン、1, 1-ジフルオロ-、プロパンジニトリルへ後処理されたもの、[(2-(1-(ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル)-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)スルホニル]-、イオン(-1)、リチウム塩を指す。

【0031】

【表1】

10

20

30

実施例索引

実施例	対象	
1	PSEPVE エマルジョン(0.5 g PSEPVE/ml)	
2	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 36m%;段階 2 = 0m%	
2a	実施例 2 のスルホン酸リチウム型	
2b	実施例 2 のスルホン酸型	
3	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 25m%;段階 2 = 0m%	10
4	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 20m%;段階 2 = 0m%	
5	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 17m%;段階 2 = 0m%	
比較 A	ランダム PSVF2: 8.9m%	
比較 B	プリチャージ PSVF2: 8.3m%	
比較 C	分離した段階 1 および段階 2 ポリマーのブレンド	
6	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 36m%;段階 2 = 3m%	
6a	実施例 6 のリチウムメチド型	
7	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 36m%;段階 2 = 5m%	20
8	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 36m%;段階 2 = 7m%	
9	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 20m%;段階 2 = 1m%	
9a	実施例 9 のリチウムメチド型	
10	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 20m%;段階 2 = 3m%	
10a	実施例 10 のリチウムメチド型	
11	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 20m%;段階 2 = 5m%	
11a	実施例 11 のリチウムメチド型	30
12	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 20m%;段階 2 = 7m%	
13	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 3m%;段階 2 = 20m%	
14	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 5m%;段階 2 = 20m%	
15	2 段階 PSVF2: 段階 1 = 7m%;段階 2 = 20m%	

【 0 0 3 2 】

実施例 1

PSEPVE エマルジョン (0 . 5 g PSEPVE / ml) の調製
 マイクロフルイディクス・インコーポレイテッド (Microfluidics , Inc .) から得た、マイクロフルイダイザー (Microfluidizer) (商標) モデル 110T のリザーバーに、260ml 脱塩水中 22g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムの溶液を充填した。ポンプを開始し、流体を再循環させて界面活性剤溶液を混合させた。PSEPVE (250g) をリザーバーにゆっくり添加し、そして系を 20 分間再循環させて、良好に分散した PSEPVE エマルジョンを生成させた。次いで、500ml メスフラスコに向けて流出させた。リザーバーをポンプダウンさせた後、脱塩水を添加し、そして系を通してポンプして、残りの PSEPVE エマルジョンをフラッシュしてメスフラスコの標線まで水平面を合わせた。マイクロフルイダイザー (Microfluidizer) (商標) から流出した時に、エマルジョンは半透明青色であった。エマルジョンの濃度は、0.5 g PSEPVE / ml であった。同様に、25 で、488nm 50

で90°散乱角を有する200mwアルゴン・イオンレーザーを使用して、PSEPV Eエマルジョンの粒度分析を準備した。PSEPV Eエマルジョン液滴の平均直径は0.5ミクロン未満であることが示された。

【0033】

実施例2

2段階PSEPV E/VF2コポリマーの調製：

段階1 = 36m% PSEPV E；段階2 = 0m% PSEPV E

4-ブレード攪拌機を備えた、4L水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2リットルの脱塩水、5gの過硫酸アンモニウム、5gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100℃まで加熱しながら15分間、200rpmで攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2リットルの脱塩水で3回リンスした。

10

【0034】

1.65リットルの脱塩水および6gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689kPa(100psig)まで加圧し、次いで0kPa(0psig)まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97kPa(-14psig)まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン(VF2)で0kPa(0psig)までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0kPa(0psig)のVF2で、20mlのPSEPV Eエマルジョン(実施例1で調製された通り、10gのPSEPV Eを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌し、そして60℃まで加熱した。VF2で反応器を2.07MPa(300psig)まで加圧し、この時点で、20mlの脱塩水中に溶解された0.9gの過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。0.07時間で重合が開始した。重合の段階1のために、反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比1:1のVF2およびPSEPV Eの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPV E/mlを含有するPSEPV Eエマルジョン)を反応器に供給した。約215gのPSEPV Eが反応器に供給されて重合の段階1が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、PSEPV Eの供給を停止し、重合の段階2を開始した。重合の段階2のために、全量334gのVF2が反応器に供給されるまで、反応器で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、VF2を反応器に供給した。組み合わせた段階1および段階2の全重合時間は約4.7時間であった。全反応速度は116g/時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0kPa(0psig)まで通気し、そして22重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50mlの濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100℃で乾燥させ、520gの白色粒状ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲において $T_g = -24$ ℃のガラス転移温度、および第2の加熱における $T_m = 166$ ℃($H_f = 22.2$ J/g)で良好に定義された結晶融点が生じた。元素分析に基づき：C, 30.41重量%。この結果より8.1モル% PSEPV Eおよび91.9モル% VF2の平均組成を算出することができた。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに200℃でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 176.4 MPa(25.6 Kpsi)、引張強さ = 22.7 MPa(3.3 Kpsi)、破断点伸び = 260%。

20

30

40

【0035】

実施例2a

PSEPV E/VF2コポリマーのスルホン酸リチウム型の調製およびリチウムイオン導電性の測定

50

実施例 2 で調製された 100 g の 2 段階 P S E P V E / V F 2 コポリマー粉末を、不活性雰囲気下で、メカニカルスターラー、添加漏斗および蒸留ヘッドを備えた 3 リットルの 3 つ口フラスコにおいて、750 ml のメタノールおよび 6.9 g の炭酸リチウムと組み合わせた。スラリーを 25 で 22 時間攪拌させ、この時点で 200 ml のトルエンを添加し、そして内容物を加熱して還流させた。トルエン/メタノールが反応物から留去されたら、純粋なトルエンをフラスコに添加し、体積損失を補充した。蒸留ヘッド温度が 105 に達した時、10 g の炭酸エチレンを添加した。追加の 300 ml の蒸留物を回収し、この時点で、蒸留物をフラクションで回収して分析した。蒸留物中のトルエンのフラクションが 99.5% を超えた時、蒸留を停止し、そして反応内容物を 25 まで冷却した。不活性雰囲気下でポリマーを濾過し、真空下で周囲温度で乾燥させて 105.7 g のオフホワイト色粒状ポリマーを得た。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液の $^1\text{H NMR}$ により、フッ化スルホンが完全に存在しないことが示された。

10

20

30

40

50

【0036】

窒素パージされた真空雰囲気グローブボックス中で、以下の操作および測定を実行した。100 で 1 部のスルホン酸リチウムイオノマーと 3 部の炭酸エチレン/炭酸プロピレン混合物（重量比 1 : 1）を混合することにより、イオノマーゲルを形成した。120 でイオノマーゲルを約 0.004 インチ厚の薄膜まで溶融プレスした。このフィルムは $1.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 部分を 4 点プローブ導電性セルに組み立てた。ドイル (Doyle) ら、国際公開第 98/20573 号の方法に従って、周囲条件でリチウムイオン導電性を測定し、 $6.19 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0037】

実施例 2 b

P S E P V E / V F 2 コポリマーのスルホン酸型の調製およびプロトンイオン導電性の測定

200 で溶融プレスすることにより、実施例 2 で調製された 2 段階 P S E P V E / V F 2 コポリマー粉末から、厚さ 0.005 インチから 0.007 インチのフィルムを調製した。フィルムをテフロン (Teflon) (商標) メッシュの間に支持させて、それがそれ自体の上に折り重なることを防ぎ、そして 50 で 1 : 1 メタノール/水中 0.4 モルの炭酸アンモニウムを含有する 1 リットル攪拌浴に 24 時間浸漬させた。この期間の終わりに、支持されたフィルム集合体を炭酸アンモニウム溶液から除去し、数部の脱塩水でリンスし、次いで、70 で 3 モルの硝酸を含有する第 2 の 1 リットル攪拌浴に 18 時間浸漬させた。この期間の終わりに、支持されたフィルム集合体を硝酸溶液から除去し、数部の脱塩水でリンスし、次いで、沸騰脱塩水に 2 時間浸漬させた。沸騰の間、水を何度か交換して残留硝酸を除去した。この期間の終わりに、支持されたフィルム集合体を沸騰脱塩水から除去し、直ちに周囲温度で新しい脱塩水に浸漬させた。フィルムは $1.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 部分を吸い取り乾燥させ、導電性セルに組み立てた。ソネ (Sone) ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (J. Electrochem. Soc.) 143, 1254 (1996) の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $8.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0038】

実施例 3

P S E P V E / V F 2 コポリマーの調製 :

段階 1 = 25 m% P S E P V E ; 段階 2 = 0 m% P S E P V E

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2 リットルの脱塩水、5 g の過硫酸アンモニウム、5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を 100 まで加熱しながら 15 分間、200 rpm で攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を 2 リットルの脱塩水で 3 回リンスした。

【0039】

1.65 リットルの脱塩水および 6 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に

充填した。反応器を密封し、窒素で689 kPa (100 psig)まで加圧し、次いで0 kPa (0 psig)まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97 kPa (-14 psig)まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン(VF2)で0 kPa (0 psig)までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0 kPa (0 psig)のVF2で、20 mlのPSEPV Eエマルジョン(実施例1で調製された通り、10 gのPSEPV Eを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200 rpmで攪拌し、そして60℃まで加熱した。VF2で反応器を2.07 MPa (300 psig)まで加圧し、この時点で、20 mlの脱塩水中に溶解された0.9 gの過硫酸カリウムを10 ml/分で注入した。0.06時間で重合が開始した。重合の段階1のために、反応器中で約2.07 MPa (300 psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比2:1のVF2およびPSEPV Eの混合物(実施例1で調製された通り、0.5 g PSEPV E/mlを含有するPSEPV Eエマルジョン)を反応器に供給した。約215 gのPSEPV Eが反応器に供給されて重合の段階1が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、PSEPV Eの供給を停止し、重合の段階2を開始した。重合の段階2のために、全量332 gのVF2が反応器に供給されるまで、反応器で約2.07 MPa (300 psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、VF2を反応器に供給した。組み合わせた段階1および段階2の全重合時間は約3.9時間であった。全反応速度は141 g/時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 kPa (0 psig)まで通気し、そして22重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50℃の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100℃で乾燥させ、524 gの白色粒状ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲において $T_g = -23$ ℃のガラス転移温度、および第2の加熱における $T_m = 165$ ℃ ($H_f = 20.0$ J/g)で良好に定義された結晶融点が見られた。元素分析に基づき：C, 30.33重量%。この結果より8.2モル% PSEPV Eおよび91.8モル% VF2の平均組成を算出することができた。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに200℃でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 122.6 MPa (17.8 Kpsi)、引張強さ = 19.3 MPa (2.8 Kpsi)、破断点伸び = 270%。

【0040】

実施例2aの手順に従って、6.5 gの炭酸リチウムを使用して、100 gのコポリマー粉末試料をスルホン酸リチウムイオノマー型に転換した。1部のスルホン酸リチウムイオノマーと3部の炭酸エチレン/炭酸プロピレン混合物(重量比1:1)を混合することにより、イオノマーゲルを形成し、薄フィルムまで溶融プレスした。ドイル(Doyl)ら、国際公開第98/20573号の方法に従って、周囲条件でイオン導電性を測定し、 7.1×10^{-4} S/cmに等しいことが決定された。実施例2bの手順に従って、200℃で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ0.005インチから0.007インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ(Sone)ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー(J. Electrochem. Soc.) 143, 1254 (1996)の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 95×10^{-3} S/cmに等しいことが決定された。

【0041】

実施例4

2段階PSEPV E/VF2コポリマーの調製：

段階1 = 20 m% PSEPV E；段階2 = 0 m% PSEPV E

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2リットルの脱塩水、5 gの過硫酸アンモニウム、5 gのペルフルオロオクタン酸ア

ンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100 まで加熱しながら15分間、200rpmで撹拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2リットルの脱塩水で3回リンスした。

【0042】

1.65リットルの脱塩水および6gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689kPa(100psig)まで加圧し、次いで0kPa(0psig)まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97kPa(-14psig)まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン(VF2)で0kPa(0psig)までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0kPa(0psig)のVF2で、20mlのPSEPV Eエマルジョン(実施例1で調製された通り、10gのPSEPV Eを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200rpmで撹拌し、そして60 まで加熱した。VF2で反応器を2.07MPa(300psig)まで加圧し、この時点で、20mlの脱塩水中に溶解された0.9gの過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。0.04時間で重合が開始した。重合の段階1のために、反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比3:1のVF2およびPSEPV Eの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPV E/mlを含有するPSEPV Eエマルジョン)を反応器に供給した。約215gのPSEPV Eが反応器に供給されて重合の段階1が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、PSEPV Eの供給を停止し、重合の段階2を開始した。重合の段階2のために、全量333gのVF2が反応器に供給されるまで、反応器で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、VF2を反応器に供給した。組み合わせた段階1および段階2の全重合時間は約2.6時間であった。全反応速度は212g/時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0kPa(0psig)まで通気し、そして23重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100 で乾燥させ、559gの白色粒状ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲において $T_g = -26$ のガラス転移温度、および第2の加熱における $T_m = 162$ ($H_f = 19.2$ J/g)で良好に定義された結晶融点が見られた。元素分析に基づき：C, 30.445重量%。この結果より8.0モル% PSEPV Eおよび92.0モル% VF2の平均組成を算出することができた。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに200 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。上記手順に従って同様に調製されたコポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 60.6MPa(8.8Kpsi)、引張強さ = 15.8MPa(2.3Kpsi)、破断点伸び = 290%。

10

20

30

【0043】

実施例2aの手順に従って、6.5gの炭酸リチウムを使用して、100gのコポリマー粉末試料をスルホン酸リチウムイオノマー型に転換した。1部のスルホン酸リチウムイオノマーと3部の炭酸エチレン/炭酸プロピレン混合物(重量比1:1)を混合することにより、イオノマーゲルを形成し、薄フィルムまで溶融プレスした。ドイル(Doyl)ら、国際公開第98/20573号の方法に従って、周囲条件でイオン導電性を測定し、 7.4×10^{-4} S/cmに等しいことが決定された。実施例2bの手順に従って、200 で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ0.005インチから0.007インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ(Sone)ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー(J. Electrochem. Soc) 143, 1254(1996)の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 8.2×10^{-3} S/cmに等しいことが決定された。

40

【0044】

50

実施例 5

2 段階 P S E P V E / V F 2 コポリマーの調製 :

段階 1 = 17 m % P S E P V E ; 段階 2 = 0 m % P S E P V E

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2 リットルの脱塩水、5 g の過硫酸アンモニウム、5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を 100 まで加熱しながら 15 分間、200 rpm で攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を 2 リットルの脱塩水で 3 回リンスした。

【0045】

1.65 リットルの脱塩水および 6 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で 689 kPa (100 psig) まで加圧し、次いで 0 kPa (0 psig) まで通気した。この加圧/通気サイクルを 2 回繰り返した。反応器を -97 kPa (-14 psig) まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン (VF2) で 0 kPa (0 psig) までパージした。この真空化/パージサイクルを 2 回繰り返した。反応器中 0 kPa (0 psig) の VF2 で、20 ml の P S E P V E エマルジョン (実施例 1 で調製された通り、10 g の P S E P V E を含有するもの) を反応器中に注入した。反応器内容物を 200 rpm で攪拌し、そして 60 まで加熱した。VF2 で反応器を 2.07 MPa (300 psig) まで加圧し、この時点で、20 ml の脱塩水中に溶解された 0.9 g の過硫酸カリウムを 10 ml / 分で注入した。0.05 時間で重合が開始した。重合の段階 1 のために、反応器中で約 2.07 MPa (300 psig) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 4 : 1 の VF2 および P S E P V E の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0.5 g P S P E V E / ml を含有する P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。約 215 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 1 が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、P S E P V E の供給を停止し、重合の段階 2 を開始した。重合の段階 2 のために、全量 334 g の VF2 が反応器に供給されるまで、反応器で約 2.07 MPa (300 psig) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、VF2 を反応器に供給した。組み合わせた段階 1 および段階 2 の全重合時間は約 2.6 時間であった。全反応速度は 210 g / 時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 kPa (0 psig) まで通気し、そして 22 重量 % のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約 50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に 4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により 100 で乾燥させ、551 g の白色粒状ポリマーを得た。D S C 分析により、屈曲において $T_g = -26$ のガラス転移温度、および第 2 の加熱における $T_m = 160$ ($H_f = 15.9$ J / g) で良好に定義された結晶融点が見られた。元素分析に基づき : C , 30.28 重量 % 。この結果より 8.3 モル % P S E P V E および 91.7 モル % V F 2 の平均組成を算出することができた。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに 200 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した : 初期モジュラス = 53.1 MPa (7.7 Kpsig) 、引張強さ = 11.7 MPa (1.7 Kpsig) 、破断点伸び = 240 % 。

【0046】

実施例 2 a の手順に従って、6.6 g の炭酸リチウムを使用して、100 g のコポリマー粉末試料をスルホン酸リチウムイオノマー型に転換した。1 部のスルホン酸リチウムイオノマーと 3 部の炭酸エチレン/炭酸プロピレン混合物 (重量比 1 : 1) を混合することにより、イオノマーゲルを形成し、薄フィルムまで溶融プレスした。ドイル (Doyle) ら、国際公開第 98 / 20573 号の方法に従って、周囲条件でイオン導電性を測定し、 7.0×10^{-4} S / cm に等しいことが決定された。実施例 2 b の手順に従って、200 で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ 0.005 インチから 0.

007インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ(Sone)ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー(J. Electrochem. Soc) 143, 1254 (1996)の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $79 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0047】

比較例 A

同様の平均組成のランダムPSEPVE/VF2コポリマーの調製

4-ブレード攪拌機を備えた、4L水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2リットルの脱塩水、5gの過硫酸アンモニウム、5gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100まで加熱しながら15分間、200rpmで攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2リットルの脱塩水で3回リンスした。

10

【0048】

1.75リットルの脱塩水および6gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689kPa(100psig)まで加圧し、次いで0kPa(0psig)まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97kPa(-14psig)まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン(VF2)で0kPa(0psig)までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0kPa(0psig)のVF2で、20mlのPSEPVEエマルジョン(実施例1で調製された通り、10gのPSEPVEを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌し、そして60まで加熱した。VF2で反応器を2.07MPa(300psig)まで加圧し、この時点で、20mlの脱塩水中に溶解された0.9gの過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。0.04時間で重合が開始した。反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比9:1のVF2およびPSEPVEの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョン)を反応器に供給した。約402gのVF2およびPSEPVEが反応器に供給されて重合が完了するまで、この様式で反応を継続した。全重合時間は約1.3時間であった。全反応速度は304g/時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0kPa(0psig)まで通気し、そして17.6重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100で乾燥させ、422gの白色粒状ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲において $T_g = -24$ のガラス転移温度、および第2の加熱における $T_m = 106$ ($H_f = 9.7 \text{ J/g}$)で広域結晶融点を示された。元素分析に基づき:C, 29.94重量%。この結果より8.9モル% PSEPVEおよび91.1モル% VF2の平均組成を算出することができた。

20

30

【0049】

実施例2aの手順に従って、6.8gの炭酸リチウムを使用して、100gのコポリマー粉末試料をスルホン酸リチウムイオノマー型に転換した。1部のスルホン酸リチウムイオノマーと3部の炭酸エチレン/炭酸プロピレン混合物(重量比1:1)を混合することにより、イオノマーゲルを形成し、薄フィルムまで溶融プレスした。ドイル(Doyl)ら、国際公開第98/20573号の方法に従って、周囲条件でイオン導電性を測定し、 $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。実施例2bの手順に従って、200で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ0.005インチから0.007インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ(Sone)ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー(J. Electrochem. Soc) 143, 1254 (1996)の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $120 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

40

50

【0050】

この例は、段階1の間に供給されたVF2対PSEPV Eのモル比が段階2の間に供給されたVF2対PSEPV Eのモル比と実質的に異なる2段階重合方法によって調製された本発明のコポリマーが、反応を通して単一の一定モル比でVF2およびPSEPV Eの混合物を(PSEPV Eエマルジョンとして)供給することにより調製された同様の平均組成のランダムコポリマーとは、本発明のコポリマーが実質的により高い融解吸熱を示すという点で異なることを論証する。

【0051】

比較例B

全PSEPV Eが重合開始時にプリチャージされる、同様の平均組成のPSEPV E / VF2コポリマーの調製 10

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2 リットルの脱塩水、5 g の過硫酸アンモニウム、5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100 まで加熱しながら15 分間、200 rpmで攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2 リットルの脱塩水で3 回リンスした。

【0052】

1 . 75 リットルの脱塩水および6 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689 kPa (100 psig) まで加圧し、次いで0 kPa (0 psig) まで通気した。この加圧/通気サイクルを2 回繰り返した。反応器を-97 kPa (-14 psig) まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン(VF2)で0 kPa (0 psig) までパージした。この真空化/パージサイクルを2 回繰り返した。反応器中0 kPa (0 psig) のVF2で、300 ml のPSEPV Eエマルジョン(実施例1で調製された通り、150 g のPSEPV Eを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200 rpmで攪拌し、そして60 まで加熱した。VF2で反応器を2 . 07 MPa (300 psig) まで加圧し、この時点で、20 ml の脱塩水中に溶解された0 . 9 g の過硫酸カリウムを10 ml / 分で注入した。0 . 03 時間で重合が開始した。反応器中で約2 . 07 MPa (300 psig) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、VF2モノマーを反応器に供給した。約1 . 1 時間の総時間をかけて約208 g のVF2が反応器に供給されるまで、この様式で反応を継続した 30

。全反応速度は189 g / 時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 kPa (0 psig) まで通気し、そして16 重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100 で乾燥させ、355 g の白色粒状ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲において $T_g = -21$ のガラス転移温度、および第2の加熱における $T_m = 163$ ($H_f = 25.0$ J / g) で良好に定義された結晶融点が見られた。元素分析に基づき：C, 30 . 295 重量%。この結果より8 . 3 モル% PSEPV Eおよび91 . 7 モル% VF2の平均組成を算出することができた。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに200 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 157 . 8 MPa (22 . 9 Kpsi)、引張強さ = 17 . 2 MPa (2 . 5 Kpsi)、破断点伸び = 172 %。

【0053】

この例は、VF2およびPSEPV Eの混合物が(PSEPV Eエマルジョンとして)重合間に供給され、かつ段階1の間に供給されたVF2対PSEPV Eのモル比が段階2の間に供給されたVF2対PSEPV Eのモル比と実質的に異なる2段階重合方法によって調製された本発明のコポリマーが、全PSEPV Eをプリチャージし、そしてVF2のみを重合間に供給することにより調製された同様の平均組成のコポリマーとは、本発明のコ 40

ポリマーが融解時により低い融解熱 ($H_f = 22.2 \text{ J/g}$) を示すという点で異なることを論証する。

【0054】

比較例 C

別々の段階 1 および段階 2 ポリマーのブレンドにより調製された組成物

モル比 1 : 1 の VF2 および PSEPV E の混合物 (実施例 1 で調製された通り、 0.5 g PSEPV E/ml を含有する PSEPV E エマルジョン) 254 g が反応器に 0.6 時間かけて供給された後、段階 1 の終わりに重合が終了する実施例 2 の方法に従って、 30 モル% の PSEPV E および 70 モル% の VF2 ($T_g = -22.5$) を含有する非晶質の段階 1 VF2 / PSEPV E コポリマー (A) を 8.8 重量% 含有する別のエマルジョンを調製した。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、 0 kPa (0 psig) まで通気し、そして透明ポリマーエマルジョンとして放出した。

10

【0055】

以下の通り、実施例 2 の方法に従って、結晶性の段階 2 VF2 ホモポリマーを 10.2 重量% 含有する別のエマルジョン (B) ($T_m = 170.5$ 、 $H_f = 46 \text{ J/g}$) を調製した。 4 -ブレード攪拌機を備えた、 4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、 2 リットルの脱塩水、 5 g の過硫酸アンモニウム、 5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を 100 まで加熱しながら 15 分間、 200 rpm で攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を 2 リットルの脱塩水で 3 回リンスした。 2.0 リットルの脱塩水および 19 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で 689 kPa (100 psig) まで加圧し、次いで 0 kPa (0 psig) まで通気した。この加圧/通気サイクルを 2 回繰り返した。反応器を -97 kPa (-14 psig) まで真空化し、次いでニフ化ビニリデン (VF2) で 0 kPa (0 psig) までパージした。この真空化/パージサイクルを 2 回繰り返した。反応器内容物を 200 rpm で攪拌し、そして 60 まで加熱し、そして VF2 で 2.07 MPa (300 psig) まで加圧し、この時点で、 20 ml の脱塩水中に溶解された 0.9 g の過硫酸カリウムを 10 ml/分 で注入した。 0.18 時間で重合が開始した。反応器中で約 2.07 MPa (300 psig) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、約 1.3 時間の総時間をかけて VF2 モノマー (221.7 g) を反応器に供給した。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、 0 kPa (0 psig) まで通気し、そして乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。

20

30

【0056】

非晶質の段階 1 VF2 / PSEPV E コポリマーを 72 g 含有するエマルジョン (A) を、結晶性の段階 2 VF2 ホモポリマーを 78 g 含有するエマルジョン (B) と混合した。得られたエマルジョン (A) および (B) のブレンドを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー粒子は単一スポンジ状集合体へと凝集し、これを次いで切断して、ポリマー集合体を粒状型に減少する。切断された凝集体を濾過し、そして約 50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に 4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により 100 で乾燥させ、 148 g の白色粒状ポリマーを得た。DSC 分析により、屈曲において $T_g = -21$ のガラス転移温度、および第 2 の加熱における $T_m = 169$ ($H_f = 28.5 \text{ J/g}$) で良好に定義された結晶融点を示された。元素分析に基づき： C , 30.66 重量%。この結果より 7.6 モル% PSEPV E および 92.4 モル% VF2 の平均組成を算出することができた。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに 200 でプレスすることができ、これは高密度であった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 266 MPa (38.6 Kpsi)、引張強さ = 16.5 MPa (2.4 Kpsi)、破断点伸び = 80% 。

40

【0057】

この例は、VF2 および PSEPV E の混合物が (PSEPV E エマルジョンとして) 重

50

合間に供給され、かつ段階 1 の間に供給された V F 2 対 P S E P V E のモル比が段階 2 の間に供給された V F 2 対 P S E P V E のモル比と実質的に異なる 2 段階重合方法によって調製された本発明のコポリマーが、別々の段階 1 および段階 2 の組成物をブレンドすることにより誘導された同様の平均組成の単なるブレンドとは、本発明のコポリマーが実質的により優れた破断点伸び性質を示すという点で異なることを論証する。

【 0 0 5 8 】

実施例 6

2 段階 P S E P V E / V F 2 コポリマーの調製：

段階 1 = 3 6 m % P S E P V E ; 段階 2 = 3 m % P S E P V E

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2 リットルの脱塩水、5 g の過硫酸アンモニウム、5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を 1 0 0 まで加熱しながら 1 5 分間、2 0 0 r p m で攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を 2 リットルの脱塩水で 3 回リンスした。

【 0 0 5 9 】

1 . 6 5 リットルの脱塩水を反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で 6 8 9 k P a (1 0 0 p s i g) まで加圧し、次いで 0 k P a (0 p s i g) まで通気した。この加圧 / 通気サイクルを 2 回繰り返した。反応器を - 9 7 k P a (- 1 4 p s i g) まで真空化し、次いでニフツ化ビニリデン (V F 2) で 0 k P a (0 p s i g) までパーズした。この真空化 / パーズサイクルを 2 回繰り返した。反応器中 0 k P a (0 p s i g) の V F 2 で、2 0 m l の P S E P V E エマルジョン (実施例 1 で調製された通り、1 0 g の P S E P V E を含有するもの) を反応器中に注入した。反応器内容物を 2 0 0 r p m で攪拌し、そして 6 0 まで加熱した。V F 2 で反応器を 2 . 0 7 M P a (3 0 0 p s i g) まで加圧し、この時点で、2 0 m l の脱塩水中に溶解された 0 . 9 g の過硫酸カリウムを 1 0 m l / 分で注入した。0 . 0 6 時間で重合が開始した。重合の段階 1 のために、反応器中で約 2 . 0 7 M P a (3 0 0 p s i g) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 1 : 1 の V F 2 および P S E P V E の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0 . 5 g P S P E V E / m l を含有する P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。約 1 6 0 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 1 が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給される V F 2 対 P S E P V E のモル比を変更して、重合の段階 2 を開始した。重合の段階 2 のために、反応器中で約 2 . 0 7 M P a (3 0 0 p s i g) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 9 7 : 3 の V F 2 および P S E P V E の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0 . 5 g P S P E V E / m l を含有する P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。追加の 5 5 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 2 が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約 2 4 8 g / 時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 k P a (0 p s i g) まで通気し、そして約 2 1 重量 % のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約 5 0 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に 4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により 1 0 0 で乾燥させ、5 0 5 g の白色粒状ポリマーを得た。D S C 分析により、屈曲において T g = - 2 3 . 5 のガラス転移温度、および第 2 の加熱における T m = 1 4 6 . 5 (H f = 1 6 . 0 J / g) で良好に定義された結晶融点が見られた。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液の F 1 9 n m r 分析は、9 . 7 モル % の P S E P V E および 9 0 . 3 モル % の V F 2 のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに 2 0 0 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 7 5 . 8 M P a (1 1 . 0 K p s i)、引張強さ = 1 5 . 8 M P a (2 . 3 K p s i)、破断点伸び = 3 0 2 % 。

【 0 0 6 0 】

実施例 2 b の手順に従って、200 で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ 0.005 インチから 0.007 インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ (Sone) ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (J. Electrochem. Soc) 143, 1254 (1996) の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $59 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0061】

実施例 6 a

2 段階 PSEPVF2/VF2 コポリマーの PSVF2 - メチドイオノマー型の調製：

段階 1 = 36 m% PSEPVF2 ; 段階 2 = 3 m% PSEPVF2

5 L、4 つ口フラスコに、追加の PTFE ウォールワイピングブレードを組み入れたメカニカルスターラー、窒素注入アダプター、添加漏斗および熱電対を適切に装着した。水素化リチウム (2.87 g、360 mequiv.)、および実施例 6 の手順に従って調製され、8.4 モル% の PSEPVF2 を含有する 2 段階 PSEPVF2/VF2 コポリマー粉末 200 g (175 mequiv.) をフラスコに充填した。無水の、予め冷却された (5) THF (1400 mL) をカニューレによって添加した。混合物を約 2 まで冷却し、50 分間かけて THF (100 mL) 中蒸留マロンニトリル (12.01 g、182 mequiv.) を滴下しながら、撹拌した。添加の間、温度を 2 ~ 5 に制御した。さらに 50 mL 部の THF を使用して、マロンニトリルの完全な移動のために添加漏斗をリンスした。マロンニトリル添加の完了後、混合物を 1 時間、3 ~ 4 に保持した。反応混合物の温度は、1 時間で 15 まで徐々に増加し、そして 1.0 時間この温度に保持した。時折、撹拌速度を調節して、大部分の反応混合物に到達し難い場所での残留 LiH 粒子の凝集を回避した。次いで、温度は 20 まで徐々に増加し、そして 20 時間この値に保持した。

【0062】

混合物を約 5 まで冷却し、水で処理し (最初は滴下)、約 1 時間かけて 3000 mL の総水体积を補充するために蒸留水を添加した。水添加が完了した時、希釈酢酸の添加によって pH を 7.1 に低下させた。除去を容易にするために遅い窒素掃引を使用して、周囲圧力で THF を蒸留した。蒸留液温度が 75 になった時、プロセスを終了した。混合物を室温まで冷却した。混合物をプラスチック製の水差しに移し、固体を凍結させ、次いで解凍した。細密な織ダクロン (Dacron) を使用する濾過は直接式であった。最初に約 3 L の濾液を分析用に別々に保存した。濾液が無色になり、そして発泡が最少になるまで、濾過ポリマーを洗浄した。凍結乾燥用パンへ生成物に移した。得られたスラブをワーニング (Warning) ブレンダーで粉碎し、サイジング (粗調 # 20 篩トレイ) した後、170 g の材料を得た。

【0063】

生成物の主要部分の ^{19}F NMR (DMF-d₇) : +45.9 (s, a = 0.0505, -SO₂F), -76.5 から -80.0 (m, CF₃ および OCF₂, a = 7.00), -90 から -95.0 (m, -91.5, -91.96, -94.7 で主要シグナル, (CH₂CF₂, a = 21.841), -108 から -117.5 (m, -113.5 および -115.9, -116.2 で CF₂S に関する主要シグナル, a = 5.912 ; -111.0 を中心とするマイナーシグナルは出発フッ化スルホニルコポリマーに相当する ; -117 を中心とするマイナーシグナルは -SO₃Li 型に相当する ; SO₂F の約 95% 転換が推定される), -121 から -127 (m, a = 1.799), -144 (m, CF, a = 1.118), 7.5 モル% コモノマー含有量に一致。

【0064】

データ回収開始前に、熱分析は等温インサイツ乾燥工程 (N₂ フロー下、120 で 2 時間) を含んだ。1 / 分冷却プログラムを実施し、再現可能な、可逆性融解現象 (DSC) を得た。TGA : 120 での予備乾燥、等温重量損失は 1.7% 水含有量を示した。ポリマー重量損失の開始は 245 で観察された。DSC : 第 2 の加熱により 141 (

10

20

30

40

50

Hf = 11.7 J/g)でのTmが示され、第3の加熱は第2のものと同様であった。
Tg 約 - 39。

【0065】

実施例7

2段階PSEPVE/VF2コポリマーの調製:

段階1 = 36m% PSEPVE; 段階2 = 5m% PSEPVE

4 - ブレード攪拌機を備えた、4L水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2リットルの脱塩水、5gの過硫酸アンモニウム、5gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100まで加熱しながら15分間、200rpmで攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2リットルの脱塩水で3回リンスした。 10

【0066】

1.65リットルの脱塩水を反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689kPa(100psig)まで加圧し、次いで0kPa(0psig)まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97kPa(-14psig)まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン(VF2)で0kPa(0psig)までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0kPa(0psig)のVF2で、20mlのPSEPVEエマルジョン(実施例1で調製された通り、10gのPSEPVEを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌し、そして60まで加熱した。VF2で反応器を2.07MPa(300psig)まで加圧し、この時点で、20mlの脱塩水中に溶解された0.9gの過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。0.07時間で重合が開始した。重合の段階1のために、反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比1:1のVF2およびPSEPVEの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョン)を反応器に供給した。約119.5gのPSEPVEが反応器に供給されて重合の段階1が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給されるVF2対PSEPVEのモル比を変更して、重合の段階2を開始した。重合の段階2のために、反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比95:5のVF2およびPSEPVEの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョン)を反応器に供給した。追加の95.5gのPSEPVEが反応器に供給されて重合の段階2が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約185g/時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0kPa(0psig)まで通気し、そして約20重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100で乾燥させ、488gの白色粒状ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲においてTg = -24のガラス転移温度、および第2の加熱におけるTm = 137.8 (Hf = 14.8 J/g)で良好に定義された結晶融点を示された。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液のF19nmr分析は、9.2モル%のPSEPVEおよび90.8モル%のVF2のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに200でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した: 初期モジュラス = 83.4MPa(12.1Kpsi)、引張強さ = 15.8MPa(2.3Kpsi)、破断点伸び = 363%。 20 30 40

【0067】

実施例2bの手順に従って、200で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ0.005インチから0.007インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ(Sone)ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー(J 50

. Electrochem. Soc) 143, 1254 (1996) の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $55 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0068】

実施例 8

2 段階 PSEPVE / VF2 コポリマーの調製：

段階 1 = 36 m% PSEPVE ; 段階 2 = 7 m% PSEPVE

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2 リットルの脱塩水、5 g の過硫酸アンモニウム、5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を 100 まで加熱しながら 15 分間、200 rpm で攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を 2 リットルの脱塩水で 3 回リンスした。

10

【0069】

1. 65 リットルの脱塩水を反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で 689 kPa (100 psig) まで加圧し、次いで 0 kPa (0 psig) まで通気した。この加圧 / 通気サイクルを 2 回繰り返した。反応器を -97 kPa (-14 psig) まで真空化し、次いでニフ化ビニリデン (VF2) で 0 kPa (0 psig) までパージした。この真空化 / パージサイクルを 2 回繰り返した。反応器中 0 kPa (0 psig) の VF2 で、20 ml の PSEPVE エマルジョン (実施例 1 で調製された通り、10 g の PSEPVE を含有するもの) を反応器中に注入した。反応器内容物を 200 rpm で攪拌し、そして 60 まで加熱した。VF2 で反応器を 2.07 MPa (300 psig) まで加圧し、この時点で、20 ml の脱塩水中に溶解された 0.9 g の過硫酸カリウムを 10 ml / 分で注入した。0.03 時間で重合が開始した。重合の段階 1 のために、反応器中で約 2.07 MPa (300 psig) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 1 : 1 の VF2 および PSEPVE の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0.5 g PSEPVE / ml を含有する PSEPVE エマルジョン) を反応器に供給した。約 75 g の PSEPVE が反応器に供給されて重合の段階 1 が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給される VF2 対 PSEPVE のモル比を変更して、重合の段階 2 を開始した。重合の段階 2 のために、反応器中で約 2.07 MPa (300 psig) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 93 : 7 の VF2 および PSEPVE の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0.5 g PSEPVE / ml を含有する PSEPVE エマルジョン) を反応器に供給した。追加の 140 g の PSEPVE が反応器に供給されて重合の段階 2 が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約 404 g / 時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 kPa (0 psig) まで通気し、そして約 21 重量% のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約 50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に 4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により 100 で乾燥させ、501 g の白色粒状ポリマーを得た。DSC 分析により、屈曲において $T_g = -25$ のガラス転移温度、および第 2 の加熱における $T_m = 121.3$ ($H_f = 14.4 \text{ J/g}$) で良好に定義された結晶融点を示された。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液の F19 nmr 分析は、9.4 モル% の PSEPVE および 90.6 モル% の VF2 のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに 200 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 60.6 MPa (8.8 Kpsi)、引張強さ = 14.5 MPa (2.1 Kpsi)、破断点伸び = 334%。

20

30

40

【0070】

実施例 2 b の手順に従って、200 で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ 0.005 インチから 0.007 インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換

50

した。ソネ (S o n e) ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (J . E l e c t r o c h e m . S o c) 1 4 3 , 1 2 5 4 (1 9 9 6) の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $6.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0071】

実施例 9

2 段階 P S E P V E / V F 2 コポリマーの調製：

段階 1 = 20 m % P S E P V E ; 段階 2 = 1 m % P S E P V E

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2 リットルの脱塩水、5 g の過硫酸アンモニウム、5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を 100 まで加熱しながら 15 分間、200 rpm で攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を 2 リットルの脱塩水で 3 回リンスした。

10

【0072】

1. 65 リットルの脱塩水を反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で 689 kPa (100 p s i g) まで加圧し、次いで 0 kPa (0 p s i g) まで通気した。この加圧 / 通気サイクルを 2 回繰り返した。反応器を -97 kPa (-14 p s i g) まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン (V F 2) で 0 kPa (0 p s i g) までパージした。この真空化 / パージサイクルを 2 回繰り返した。反応器中 0 kPa (0 p s i g) の V F 2 で、20 ml の P S E P V E エマルジョン (実施例 1 で調製された通り、10 g の P S E P V E を含有するもの) を反応器中に注入した。反応器内容物を 200 rpm で攪拌し、そして 60 まで加熱した。V F 2 で反応器を 2.07 MPa (300 p s i g) まで加圧し、この時点で、20 ml の脱塩水中に溶解された 0.9 g の過硫酸カリウムを 10 ml / 分で注入した。0.09 時間で重合が開始した。重合の段階 1 のために、反応器中で約 2.07 MPa (300 p s i g) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 3 : 1 の V F 2 および P S E P V E の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0.5 g P S P E V E / m l を含有する P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。約 201.5 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 1 が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給される V F 2 対 P S E P V E のモル比を変更して、重合の段階 2 を開始した。重合の段階 2 のために、反応器中で約 2.07 MPa (300 p s i g) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 99 : 1 の V F 2 および P S E P V E の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0.5 g P S P E V E / m l を含有する P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。追加の 13.5 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 2 が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約 194 g / 時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 kPa (0 p s i g) まで通気し、そして約 21 重量 % のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約 50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力で 4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により 100 で乾燥させ、482 g の白色粒状ポリマーを得た。D S C 分析により、屈曲において $T_g = -26.6$ のガラス転移温度、および第 2 の加熱における $T_m = 155.5$ ($H_f = 13.9 \text{ J/g}$) で良好に定義された結晶融点を示された。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液の $F19 \text{ nmr}$ 分析は、9.4 モル % の P S E P V E および 90.6 モル % の V F 2 のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに 200 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 42.7 MPa (6.2 K p s i)、引張強さ = 13.8 MPa (2.0 K p s i)、破断点伸び = 312 %。

20

30

40

【0073】

実施例 9 a

50

2段階 P S E P V E / V F 2 コポリマーの P S V F 2 - メチドイオノマー型の調製 :

段階 1 = 20 m % P S E P V E ; 段階 2 = 1 m % P S E P V E

12 L、4つ口ジャケット付き円筒形容器に、4ブレードメカニカルスターラー、容器底および気体/媒体界面(完全に充填された場合)に位置するヘリカルインペラー、窒素注入アダプター、添加漏斗および熱電対を適切に装着した。水素化リチウム(6.16 g、776 mequiv.)、および実施例9の手順に従って調製された2段階 P S E P V E / V F 2 コポリマー粉末400 g(377 mequiv.)を容器に充填した。無水の、予め冷却された(5) THF(2800 mL)をカニユーレによって添加した。混合物を約2 まで冷却し、1時間かけてTHF(200 mL)中蒸留マロンニトリル(25.8 g、392 mequiv.)を滴下しながら、攪拌した。添加の間、温度を2 ~ 5 10 に制御した。さらに100 mL部のTHFを使用して、マロンニトリルの完全な移動のために添加漏斗をリンスした。マロンニトリル添加の完了後、混合物を1時間、3 ~ 4 に保持した。反応混合物の温度は、1時間で15 まで徐々に増加し、そして1.0時間この温度に保持した。次いで、温度は20 まで徐々に増加し、そして20時間この値に保持した。

【0074】

混合物を約5 まで冷却し、冷却された蒸留水で処理し(最初は滴下)、約1~2時間かけて5 Lの総水体積を補充するために蒸留水を添加した。水添加が完了した時、希釈酢酸の添加によってpHを7.1まで調整した。減圧下でTHFを蒸留した。混合物をプラスチック製の水差しに移し、固体を凍結させ、次いで解凍した。細密な織ダクロン(Dacron)布を使用して濾過を行うことにより、生成物を回収した。濾過ポリマーを水で洗浄し、溶媒および不純物残渣を除去し、そして濾液が無色になり、そして発泡が最少になるまで洗浄を続けた。凍結乾燥用パンへ生成物を移した。得られた泡状スラブをワーニング(Waring)ブレンダーで粉碎し、サイジング(粗調#20篩トレイ)されたフラッフを得、補充窒素供給を伴って5~7 mmHgで100 までの温度ランプにより操作されるタンブルドライヤーを使用して最終的に乾燥させ(18時間)、364 gの生成物を得た。

【0075】

生成物の主要部分の¹⁹F NMR(DMF-d₇): +45.9(s, a=0.0348), -76.5から-80.0(m, CF₃およびOCF₂, a=7.00), -90 30 から-95.0(m, -91.5, -91.9, -94.7で主要シグナル, (CH₂CF₂, a=15.827), -108から-117.5(m, -113.5および-115.9, -116.2でCF₂Sに関する主要シグナル, a=4.991; -111.0を中心とするマイナーシグナルは出発フッ化スルホニルコポリマーに相当する; -117を中心とするマイナーシグナルは-SO₃Li型に相当する; SO₂Fの約97%未満の転換が推定される, 実質的にp89より良好), -121から-127(m, a=1.754), -144(m, CF, a=1.106), 10.2モル%モノマー含有量に一致。

【0076】

データ回収開始前に、熱分析は等温インサイツ乾燥工程(N₂フロー下、120 40 で2時間)を含んだ。ここでは適用可能な1 /分冷却プログラムを実施し、再加熱時に再現可能な、可逆性融解現象を得た。TGA: 120 での予備乾燥、等温重量損失は1%水含有量を示した。ポリマー重量損失の開始は250 で観察された。DSC: 第2の加熱により150 (Hf=9 J/g)でのT_mが示され、第3の加熱は第2のものと同様であった。T_g 約-41 。

【0077】

窒素パージされた真空雰囲気グローブボックス中で、以下の操作および測定を実行した。ガラス瓶で1部の生成物と3部の炭酸エチレン/炭酸プロピレン混合物(重量比1:1)を混合し、続いてスパチュラを用いて完全に手で混合することにより、イオノマーゲルを形成した。125 10 に保持されたカレンダーロールの組と対になった予熱ゾーン(135

)を使用して、得られた組成物をフィルムへと熔融形成した。得られたフィルムは透明であり、発泡が存在しなかった。このフィルムの 1.0×1.5 cm部分を4点プローブ導電性セルに組み立てた。ドイル(Doyl e)ら、国際公開第98/20573号の方法に従って、周囲条件でリチウムイオン導電性を測定し、 $5.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0078】

実施例10

2段階PSEPEVE/VF2コポリマーの調製:

段階1 = 20m% PSEPEVE; 段階2 = 3m% PSEPEVE

4-ブレード攪拌機を備えた、4L水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2リットルの脱塩水、5gの過硫酸アンモニウム、5gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100℃まで加熱しながら15分間、200rpmで攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2リットルの脱塩水で3回リンスした。

【0079】

1.65リットルの脱塩水を反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689kPa(100psig)まで加圧し、次いで0kPa(0psig)まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97kPa(-14psig)まで真空化し、次いでニフ化ビニリデン(VF2)で0kPa(0psig)までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0kPa(0psig)のVF2で、20mlのPSEPEVEエマルジョン(実施例1で調製された通り、10gのPSEPEVEを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌し、そして60℃まで加熱した。VF2で反応器を2.07MPa(300psig)まで加圧し、この時点で、20mlの脱塩水中に溶解された0.9gの過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。0.05時間で重合が開始した。重合の段階1のために、反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比3:1のVF2およびPSEPEVEの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPEVE/mlを含有するPSEPEVEエマルジョン)を反応器に供給した。約171gのPSEPEVEが反応器に供給されて重合の段階1が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給されるVF2対PSEPEVEのモル比を変更して、重合の段階2を開始した。重合の段階2のために、反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比97:3のVF2およびPSEPEVEの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPEVE/mlを含有するPSEPEVEエマルジョン)を反応器に供給した。追加の44gのPSEPEVEが反応器に供給されて重合の段階2が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約324g/時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0kPa(0psig)まで通気し、そして約21重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100℃で乾燥させ、510gの白色粒状ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲において $T_g = -26.4$ のガラス転移温度、および第2の加熱における $T_m = 144.9$ ($H_f = 14.0 \text{ J/g}$)で良好に定義された結晶融点を示された。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液のF19nmr分析は、9.8モル%のPSEPEVEおよび90.2モル%のVF2のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに200℃でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した:初期モジュラス = 44.1MPa(6.4Kpsi)、引張強さ = 13.8MPa(2.0Kpsi)、破断点伸び = 319%。

【0080】

実施例 2 b の手順に従って、200 で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ 0.005 インチから 0.007 インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ (Sone) ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (J. Electrochem. Soc) 143, 1254 (1996) の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $5.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0081】

実施例 10 a

2 段階 PSEPVF2/VF2 コポリマーの PSVF2 - メチドイオノマー型の調製：

段階 1 = 20 m% PSEPVF2 ; 段階 2 = 3 m% PSEPVF2

5 L、4 つ口フラスコに、追加の PTFE ウォールワイピングブレードを組み入れたメカニカルスターラー、窒素注入アダプター、添加漏斗および熱電対を適切に装着した。水素化リチウム (3.11 g、391 mequiv.)、および実施例 10 の手順に従って調製され、9.5 モル% の PSEPVF2 を含有する 2 段階 PSEPVF2/VF2 コポリマー粉末 200 g (189.7 mequiv.) をフラスコに充填した。無水の、予め冷却された (5) THF (1400 mL) をカニューレによって添加した。混合物を約 2 まで冷却し、50 分間かけて THF (100 mL) 中蒸留マロンニトリル (13.0 g、197 mequiv.) を滴下しながら、攪拌した。添加の間、温度を 2 ~ 5 に制御した。さらに 50 mL 部の THF を使用して、マロンニトリルの完全な移動のために添加漏斗をリンスした。マロンニトリル添加の完了後、混合物を 1 時間、3 ~ 4 に保持した。反応混合物の温度は、1 時間で 15 まで徐々に増加し、そして 1.0 時間この温度に保持した。次いで、温度は 20 まで徐々に増加し、そして 20 時間この値に保持した。

【0082】

混合物を約 5 まで冷却し、冷却された蒸留水で処理し (最初は滴下 ; 混合熱のため、所望の範囲に温度を保持するために冷却を必要とする)、約 1 ~ 2 時間かけて 3000 mL の総水体积を補充するために蒸留水を添加した。水添加が完了した時、希釈酢酸の添加によって pH を 7.1 まで調整した。除去を容易にするために遅い窒素掃引を使用して、周囲圧力で THF を蒸留した。混合物を室温まで冷却し、プラスチック製の水差しに移し、固体を凍結させ、次いで解凍した。細密な織ダクロン (Dacron) を使用する濾過により生成物を回収した。ポリマーを水で洗浄し、THF 残渣を除去し、そして濾液が無色になり、そして発泡が最少になるまで洗浄を続けた。凍結乾燥用パンへ生成物を移した。得られた泡状スラブ (193.2 g) をワーキング (Waring) ブレンダーで粉碎し、フラッフを得、補充窒素供給を伴って 5 ~ 7 mmHg で 90 までの温度ランプにより操作されるタンブルドライヤーを使用してさらに乾燥させた。乾燥プロセスを停止し、材料を再度、粉碎して、サイジングした (粗調 # 20 篩トレイ)。N₂ 補充を伴う 100 / 5 mmHg での最終的乾燥工程 (18 時間) により、171.4 g の生成物を得た。

【0083】

生成物の主要部分の ¹⁹F NMR (DMF - d₇) : +45.9 (マイナー s, a = 0.024), -76.5 から -80.0 (m, CF₃ および OCF₂, a = 7.00), -90 から -95.0 (m, -91.5, -91.96, -94.7 で主要シグナル, (CH₂CF₂, a = 15.821), -108 から -117.5 (m, -113.5 および -115.9, -116.2 で CF₂S に関する主要シグナル, a = 5.784 ; -111.0 を中心とするトレースシグナルは出発フッ化スルホンルコポリマーに相当する ; -117 を中心とするマイナーシグナルは -SO₃Li 型に相当する ; SO₂F の約 98 % 転換が推定される), -121 から -128 (m, a = 1.333), -144 (m, CF, a = 1.255), 10.3 モル% コモノマー含有量に一致。

【0084】

データ回収開始前に、熱分析は等温インサイツ乾燥工程 (N₂ フロー下、120 で 2 時間) を含んだ。ここでは適用可能な 1 / 分冷却プログラムを実施し、再加熱時に再現可能な、可逆性融解現象を得た。TGA : 120 での予備乾燥、等温重量損失は 1 % 水含

10

20

30

40

50

有量を示した。ポリマー重量損失の開始は250 で観察された。DSC：第1の加熱により144 ($H_f = 12.4 \text{ J/g}$)での T_m が示され、第2の加熱により138 ($H_f = 7.2 \text{ J/g}$)での T_m が示され、第3の加熱は第2のものと同様であった。 T_g 約 - 38 (0.01 W/g)。

【0085】

窒素パージされた真空雰囲気グローブボックス中で、以下の操作および測定を実行した。ガラス瓶で1部の生成物、2段階PSEPVE/VF2コポリマーのPSVF2-メチドイオノマー型と3部の炭酸エチレン/炭酸プロピレン混合物(重量比1:1)を混合し、続いてスパチュラを用いて完全に手で混合することにより、イオノマーゲルを形成した。125 に保持されたカレンダーロールの組と対になった予熱ゾーン(135)を使用して、得られた組成物をフィルムへと溶解形成した。得られたフィルムは透明であり、発泡が存在しなかった。このフィルムの $1.0 \times 1.5 \text{ cm}$ 部分を4点プローブ導電性セルに組み立てた。ドイル(Doyl)ら、国際公開第98/20573号の方法に従って、周囲条件でリチウムイオン導電性を測定し、 $9.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

10

【0086】

実施例11

2段階PSEPVE/VF2コポリマーの調製：

段階1 = 20 m% PSEPVE；段階2 = 5 m% PSEPVE

4-ブレード攪拌機を備えた、4L水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2リットルの脱塩水、5gの過硫酸アンモニウム、5gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100 まで加熱しながら15分間、200 rpmで攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2リットルの脱塩水で3回リンスした。

20

【0087】

1.65リットルの脱塩水を反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689 kPa (100 psig)まで加圧し、次いで0 kPa (0 psig)まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97 kPa (-14 psig)まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン(VF2)で0 kPa (0 psig)までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0 kPa (0 psig)のVF2で、20 mlのPSEPVEエマルジョン(実施例1で調製された通り、10gのPSEPVEを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200 rpmで攪拌し、そして60 まで加熱した。VF2で反応器を2.07 MPa (300 psig)まで加圧し、この時点で、20 mlの脱塩水中に溶解された0.9gの過硫酸カリウムを10 ml/分で注入した。0.06時間で重合が開始した。重合の段階1のために、反応器中で約2.07 MPa (300 psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比3:1のVF2およびPSEPVEの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョン)を反応器に供給した。約134.5gのPSEPVEが反応器に供給されて重合の段階1が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給されるVF2対PSEPVEのモル比を変更して、重合の段階2を開始した。重合の段階2のために、反応器中で約2.07 MPa (300 psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比95:5のVF2およびPSEPVEの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョン)を反応器に供給した。追加の80.5gのPSEPVEが反応器に供給されて重合の段階2が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約171 g/時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 kPa (0 psig)まで通気し、そして約19重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4回洗浄した。洗浄されたポ

30

40

50

リマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100で乾燥させ、474gの白色粒状ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲において $T_g = -27.6$ のガラス転移温度、および第2の加熱における $T_m = 138.2$ ($H_f = 11.0 \text{ J/g}$)で良好に定義された結晶融点が見された。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液の $^1\text{H NMR}$ 分析は、9.6モル%のPSEPV Eおよび90.4モル%のVF2のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに200でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 43.1 MPa (6.3 Kpsi)、引張強さ = 13.1 MPa (1.9 Kpsi)、破断点伸び = 394% 。

【0088】

実施例2bの手順に従って、200で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ0.005インチから0.007インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ(Sone)ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー(J. Electrochem. Soc) 143, 1254 (1996)の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $54 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0089】

実施例11a

2段階PSEPV E / VF2コポリマーのPSVF2-メチドイオノマー型の調製：

段階1 = 20m% PSEPV E；段階2 = 5m% PSEPV E

5L、4つ口フラスコに、追加のPTFEウォールワイピングブレードを組み入れたメカニカルスターラー、窒素注入アダプター、添加漏斗および熱電対を適切に装着した。水素化リチウム(3.04 g 、 382 mequiv.)、および実施例11の手順に従って調製され、9.2モル%のPSEPV Eを含有する2段階PSEPV E / VF2コポリマー粉末200g (186 mequiv.)をフラスコに充填した。無水の、予め冷却された(5)THF (1400 mL)をカニューレによって添加した。混合物を約2まで冷却し、50分間かけてTHF (100 mL)中蒸留マロンニトリル (12.74 g 、 193 mequiv.)を滴下しながら、攪拌した。添加の間、温度を2 ~ 5に制御した。さらに50mL部のTHFを使用して、マロンニトリルの完全な移動のために添加漏斗をリンスした。マロンニトリル添加の完了後、混合物を1時間、3 ~ 4に保持した。反応混合物の温度は、1時間で15まで徐々に増加し、そして1.0時間この温度に保持した。次いで、温度は20まで徐々に増加し、そして20時間この値に保持した。

【0090】

混合物を約5まで冷却し、冷却された蒸留水で処理し(最初は滴下)、約1~2時間かけて3Lの総水体積を補充した。水添加が完了した時、希釈酢酸の添加によってpHを7.1まで調整した。除去を容易にするために遅い窒素掃引を使用して、周囲圧力でTHFを蒸留した。混合物を室温まで冷却し、プラスチック製の水差しに移し、固体を凍結させ、次いで解凍した。細密な織ダクロン(Dacron)布を使用する濾過により生成物を回収した。ポリマーを水で洗浄し、THFおよび不純物残渣を除去し、そして濾液が無色になり、そして発泡が最少になるまで洗浄を続けた。凍結乾燥用パンへ生成物を移した。得られた発泡をワーキング(Waring)ブレンダーで粉碎し、サイジングし(粗調#20篩トレイ)、フラッフを得、補充窒素供給を伴って5~7mmHgで100までの温度ランプにより操作されるタンブルドライヤーを使用してさらに乾燥させた。177gのピンク色固体を得た。

【0091】

生成物の主要部分の $^1\text{H NMR}$ (DMF-d_7) : $+45.9$ (トレース, $a = 0.011$) , -76.5 から -80.0 (m, CF3およびOCF2, $a = 7.00$) , -90 から -95.0 (m, -91.5 , -91.95 , -94.7 で主要シグナル, (CH₂CF₂, $a = 15.588$) , -108 から -117.5 (m, -113.5 および -115.9 , -116.2 でCF₂Sに関する主要シグナル, $a = 4.900$; -11

10

20

30

40

50

1.0を中心とするトレースシグナルは出発フッ化スルホニルコポリマーに相当する； -117を中心とするマイナーシグナルは -SO₃Li型に相当する；SO₂Fの約99%転換が推定される）， -121から -127（m, a = 1.492）， -144（m, C F, a = 1.119），10.5モル%コモノマー含有量に一致。

【0092】

データ回収開始前に、熱分析は等温インサイツ乾燥工程（N₂フロー下、120 で2時間）を含んだ。ここでは適用可能な1 /分冷却プログラムを実施し、再加熱時に再現可能な、可逆性融解現象を得た。TGA：120 での予備乾燥、等温重量損失は3.4%水含有量を示した。ポリマー重量損失の開始は250 で観察された。DSC：第2の加熱により133 （Hf = 5.3 J/g）でのT_mが示され、第3の加熱は第2のものと同様であった。T_g 約 -36 。

10

【0093】

窒素パージされた真空雰囲気グローブボックス中で、以下の操作および測定を実行した。ガラス瓶で1部の生成物、2段階PSEPVE/VF2コポリマーのPSVF2-メチディオノマー型と3部の炭酸エチレン/炭酸プロピレン混合物（重量比1：1）を混合し、続いてスパチュラを用いて完全に手で混合することにより、イオノマーゲルを形成した。125 に保持されたカレンダーロールの組と対になった予熱ゾーン（135 ）を使用して、得られた組成物をフィルムへと溶解形成した。得られたフィルムは透明であり、発泡が存在しなかった。このフィルムの1.0×1.5cm部分を4点プローブ導電性セルに組み立てた。ドイル（Doyle）ら、国際公開第98/20573号の方法に従って、周囲条件でリチウムイオン導電性を測定し、10.1×10⁻⁴S/cmに等しいことが決定された。

20

【0094】

実施例12

2段階PSEPVE/VF2コポリマーの調製：

段階1 = 20m% PSEPVE；段階2 = 7m% PSEPVE

4-ブレード攪拌機を備えた、4L水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2リットルの脱塩水、5gの過硫酸アンモニウム、5gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100 まで加熱しながら15分間、200rpmで攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2リットルの脱塩水で3回リンスした。

30

【0095】

1.65リットルの脱塩水を反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689kPa（100psig）まで加圧し、次いで0kPa（0psig）まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97kPa（-14psig）まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン（VF2）で0kPa（0psig）までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0kPa（0psig）のVF2で、20mlのPSEPVEエマルジョン（実施例1で調製された通り、10gのPSEPVEを含有するもの）を反応器中に注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌し、そして60 まで加熱した。VF2で反応器を2.07MPa（300psig）まで加圧し、この時点で、20mlの脱塩水中に溶解された0.9gの過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。0.08時間で重合が開始した。重合の段階1のために、反応器中で約2.07MPa（300psig）の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比3：1のVF2およびPSEPVEの混合物（実施例1で調製された通り、0.5g PSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョン）を反応器に供給した。約89.5gのPSEPVEが反応器に供給されて重合の段階1が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給されるVF2対PSEPVEのモル比を変更して、重合の段階2を開始した。重合の段階2のために、反応器中で約2.07MPa（300psig）の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比93：7のVF2およびPSEPVEの混合物（実施例1で調製された通り、0.5g PSEPVE

40

50

E / ml を含有する P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。追加の 1 2 5 . 5 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 2 が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約 1 6 5 g / 時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 k P a (0 p s i g) まで通気し、そして約 2 0 重量% のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約 5 0 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に 4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により 1 0 0 で乾燥させ、4 7 6 g の白色粒状ポリマーを得た。D S C 分析により、屈曲において T g = - 2 6 . 6 のガラス転移温度、および第 2 の加熱における T m = 1 2 5 . 3 (H f = 1 0 . 9 J / g) で良好に定義された結晶融点が見られた。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液の F 1 9 n m r 分析は、9 . 4 モル% の P S E P V E および 9 0 . 6 モル% の V F 2 のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに 2 0 0 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 4 2 . 7 M P a (6 . 2 K p s i) 、引張強さ = 1 4 . 5 M P a (2 . 1 K p s i) 、破断点伸び = 4 3 6 % 。

【 0 0 9 6 】

実施例 2 b の手順に従って、2 0 0 で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ 0 . 0 0 5 インチから 0 . 0 0 7 インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ (S o n e) ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (J . E l e c t r o c h e m . S o c) 1 4 3 , 1 2 5 4 (1 9 9 6) の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $5 4 \times 1 0^{-3} S / c m$ に等しいことが決定された。

【 0 0 9 7 】

実施例 1 3

2 段階 P S E P V E / V F 2 コポリマーの調製：

段階 1 = 3 m % P S E P V E ; 段階 2 = 2 0 m % P S E P V E

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2 リットルの脱塩水、5 g の過硫酸アンモニウム、5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を 1 0 0 まで加熱しながら 1 5 分間、2 0 0 r p m で攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を 2 リットルの脱塩水で 3 回リンスした。

【 0 0 9 8 】

1 . 6 5 リットルの脱塩水および 6 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で 6 8 9 k P a (1 0 0 p s i g) まで加圧し、次いで 0 k P a (0 p s i g) まで通気した。この加圧 / 通気サイクルを 2 回繰り返した。反応器を - 9 7 k P a (- 1 4 p s i g) まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン (V F 2) で 0 k P a (0 p s i g) までパージした。この真空化 / パージサイクルを 2 回繰り返した。反応器中 0 k P a (0 p s i g) の V F 2 で、2 0 m l の P S E P V E エマルジョン (実施例 1 で調製された通り、1 0 g の P S E P V E を含有するもの) を反応器中に注入した。反応器内容物を 2 0 0 r p m で攪拌し、そして 6 0 まで加熱した。V F 2 で反応器を 2 . 0 7 M P a (3 0 0 p s i g) まで加圧し、この時点で、2 0 m l の脱塩水中に溶解された 0 . 9 g の過硫酸カリウムを 1 0 m l / 分で注入した。0 . 0 4 時間で重合が開始した。重合の段階 1 のために、反応器中で約 2 . 0 7 M P a (3 0 0 p s i g) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 9 7 : 3 の V F 2 および P S E P V E の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0 . 5 g P S P E V E / m l を含有する P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。約 4 4 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 1 が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給される V F 2 対 P S E P V E のモル比を変更して、重合の段階 2 を開始した。重合の段階 2 のために、反応器中で約 2 . 0 7 M P a (3 0 0 p s i g) の圧力を保持しながらそ

れが消費される程度の速度で、モル比 3 : 1 の V F 2 および P S E P V E の混合物（実施例 1 で調製された通り、0.5 g P S P E V E / m l を含有する P S E P V E エマルジョン）を反応器に供給した。追加の 171 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 2 が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約 104 g / 時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 k P a (0 p s i g) まで通気し、そして約 18 重量% のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約 50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に 4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により 100 で乾燥させ、約 412 g のスポンジ状白色ポリマーを得た。D S C 分析により、屈曲において T g = - 26 のガラス転移温度、および第 2 の加熱における T m = 158.2 (H f = 9.7 J / g) で良好に定義された結晶融点が見された。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液の F 19 n m r 分析は、8.6 モル% の P S E P V E および 91.4 モル% の V F 2 のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに 200 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 71.7 M P a (10.4 K p s i)、引張強さ = 11.7 M P a (1.7 K p s i)、破断点伸び = 276 %。

10

【0099】

実施例 2 b の手順に従って、200 で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ 0.005 インチから 0.007 インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ (S o n e) ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (J . E l e c t r o c h e m . S o c) 143, 1254 (1996) の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $48 \times 10^{-3} S / c m$ に等しいことが決定された。

20

【0100】

実施例 14

2 段階 P S E P V E / V F 2 コポリマーの調製：

段階 1 = 5 m % P S E P V E ; 段階 2 = 20 m % P S E P V E

4 - ブレード攪拌機を備えた、4 L 水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2 リットルの脱塩水、5 g の過硫酸アンモニウム、5 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を 100 まで加熱しながら 15 分間、200 r p m で攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を 2 リットルの脱塩水で 3 回リンスした。

30

【0101】

1.65 リットルの脱塩水および 6 g のペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で 689 k P a (100 p s i g) まで加圧し、次いで 0 k P a (0 p s i g) まで通気した。この加圧 / 通気サイクルを 2 回繰り返した。反応器を - 97 k P a (- 14 p s i g) まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン (V F 2) で 0 k P a (0 p s i g) までパージした。この真空化 / パージサイクルを 2 回繰り返した。反応器中 0 k P a (0 p s i g) の V F 2 で、20 m l の P S E P V E エマルジョン（実施例 1 で調製された通り、10 g の P S E P V E を含有するもの）を反応器中に注入した。反応器内容物を 200 r p m で攪拌し、そして 60 まで加熱した。V F 2 で反応器を 2.07 M P a (300 p s i g) まで加圧し、この時点で、20 m l の脱塩水中に溶解された 0.9 g の過硫酸カリウムを 10 m l / 分で注入した。0.05 時間で重合が開始した。重合の段階 1 のために、反応器中で約 2.07 M P a (300 p s i g) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 95 : 5 の V F 2 および P S E P V E の混合物（実施例 1 で調製された通り、0.5 g P S P E V E / m l を含有する P S E P V E エマルジョン）を反応器に供給した。約 80.5 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 1 が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合

40

50

に供給されるVF2対PSEPV Eのモル比を変更して、重合の段階2を開始した。重合の段階2のために、反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比3:1のVF2およびPSEPV Eの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPV E/mlを含有するPSEPV Eエマルジョン)を反応器に供給した。追加の134.5gのPSEPV Eが反応器に供給されて重合の段階2が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約145g/時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0kPa(0psig)まで通気し、そして約20重量%のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約50の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に4回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により100で乾燥させ、475gの綿毛状白色ポリマーを得た。DSC分析により、屈曲においてT_g = -26のガラス転移温度、および第2の加熱におけるT_m = 143.4 (Hf = 12.5 J/g)で良好に定義された結晶融点を示された。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液のF19 nmr分析は、8.9モル%のPSEPV Eおよび91.1モル%のVF2のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに200でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した: 初期モジュラス = 56.5MPa(8.2Kpsi)、引張強さ = 15.2MPa(2.2Kpsi)、破断点伸び = 380%。

【0102】

実施例2bの手順に従って、200で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ0.005インチから0.007インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ(Sone)ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー(J. Electrochem. Soc) 143, 1254(1996)の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 $55 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことが決定された。

【0103】

実施例15

2段階PSEPV E/VF2コポリマーの調製:

段階1 = 7m% PSEPV E; 段階2 = 20m% PSEPV E

4-ブレード攪拌機を備えた、4L水平ステンレス鋼攪拌重合反応器を窒素でフラッシュし、2リットルの脱塩水、5gの過硫酸アンモニウム、5gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを充填することにより調整し、次いで容器内容物を100まで加熱しながら15分間、200rpmで攪拌した。容器を冷却し、内容物を廃棄し、容器を2リットルの脱塩水で3回リンスした。

【0104】

1.65リットルの脱塩水および6gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを反応器に充填した。反応器を密封し、窒素で689kPa(100psig)まで加圧し、次いで0kPa(0psig)まで通気した。この加圧/通気サイクルを2回繰り返した。反応器を-97kPa(-14psig)まで真空化し、次いで二フッ化ビニリデン(VF2)で0kPa(0psig)までパージした。この真空化/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中0kPa(0psig)のVF2で、20mlのPSEPV Eエマルジョン(実施例1で調製された通り、10gのPSEPV Eを含有するもの)を反応器中に注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌し、そして60まで加熱した。VF2で反応器を2.07MPa(300psig)まで加圧し、この時点で、20mlの脱塩水中に溶解された0.9gの過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。0.06時間で重合が開始した。重合の段階1のために、反応器中で約2.07MPa(300psig)の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比93:7のVF2およびPSEPV Eの混合物(実施例1で調製された通り、0.5g PSEPV E/mlを含有す

る P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。約 125.5 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 1 が完了するまで、この様式で反応を継続した。次いで、重合に供給される V F 2 対 P S E P V E のモル比を変更して、重合の段階 2 を開始した。重合の段階 2 のために、反応器中で約 2.07 MPa (300 psig) の圧力を保持しながらそれが消費される程度の速度で、モル比 3 : 1 の V F 2 および P S E P V E の混合物 (実施例 1 で調製された通り、0.5 g P S P E V E / ml を含有する P S E P V E エマルジョン) を反応器に供給した。追加の 89.5 g の P S E P V E が反応器に供給されて重合の段階 2 が完了する程度まで、この様式で反応を継続した。全反応速度は約 142 g / 時間であった。反応器内容物を周囲温度まで冷却し、0 kPa (0 psig) まで通気し、そして約 19 重量% のポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして放出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子を凝集させ、そして水相からそれらを分離させた。ポリマー凝集体を濾過し、そして約 50 の濾過水道水、次いで周囲温度で脱塩水で強力に 4 回洗浄した。洗浄されたポリマー凝集体を部分的真空下で窒素掃引により 100 で乾燥させ、456 g の綿毛状白色ポリマーを得た。D S C 分析により、屈曲において $T_g = -29.8$ のガラス転移温度、および第 2 の加熱における $T_m = 128.8$ ($H_f = 15.7$ J / g) で良好に定義された結晶融点を示された。過重水素化ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液の $F19$ nmr 分析は、9.0 モル% の P S E P V E および 91.0 モル% の V F 2 のコポリマーの平均組成と一致した。ポリマーを半透明白色スラブおよびフィルムに 200 でプレスすることができ、これは清浄かつ高密度であり、空隙および可視色がなかった。作製されたポリマーは、以下の引張性質を有した：初期モジュラス = 50.3 MPa (7.3 Kpsi)、引張強さ = 14.5 MPa (2.1 Kpsi)、破断点伸び = 394%。

10

20

【0105】

実施例 2 b の手順に従って、200 で溶融プレスすることにより、コポリマー粉末から、厚さ 0.005 インチから 0.007 インチのフィルムを調製し、スルホン酸型に転換した。ソネ (Sone) ら、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (J. Electrochem. Soc) 143, 1254 (1996) の方法に従って、周囲条件でプロトンイオン導電性を測定し、 58×10^{-3} S / cm に等しいことが決定された。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 January 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/006515 A1

- (51) International Patent Classification: C08F 214/22, 259/08
- (21) International Application Number: PCT/US02/21526
- (22) International Filing Date: 9 July 2002 (09.07.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/305,069 13 July 2001 (13.07.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BEKIARTAN, Paul, Gregory [US/US]; 2621 Kimbrough Drive, Wilmington, DE 19810 (US). FARNHAM, William, Brown [US/US]; 123 Dewberry Drive, Hoekessin, DE 19707 (US).

(74) Agent: SIEGELL, Barbara, C.; E.I. Du Pont De Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/006515 A1

(54) Title: FUNCTIONAL FLUORINE-CONTAINING POLYMERS AND IONOMERS DERIVED THEREFROM

(57) Abstract: This invention concerns functional fluorine-containing copolymers compositions and ionomers derived therefrom. The ionomers formed are useful in electrochemical applications such as batteries, fuel cells, in exchange membranes, sensors and the like.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

FUNCTIONAL FLUORINE-CONTAINING POLYMERS
AND IONOMERS DERIVED THEREFROM

FIELD OF THE INVENTION

5 This invention concerns functional fluorine-containing copolymers compositions and ionomers derived therefrom. The ionomers formed are useful in electrochemical applications such as batteries, fuel cells, in exchange membranes, sensors and the like.

TECHNICAL BACKGROUND

10 International Publication number WO 99/45048 discloses substantially fluorinated but not perfluorinated ionomers and related ionic and nonionic monomers having pendant groups containing fluorosulfonyl methide or fluorosulfonyl imide derivatives and univalent metal salts thereof.

15 International Application No. PCT/US00/05526 teaches a polymerization process for forming a copolymer comprising: co-polymerizing in aqueous emulsion one or more monomers selected from the group consisting of tetrafluoroethylene, trifluoroethylene, vinylidene fluoride, vinyl fluoride, ethylene, chlorotrifluoroethylene, 20 hexafluoropropylene, hexafluoroisobutylene, perfluoromethyl vinyl ether, and perfluoroethyl vinyl ether with a fluorinated co-monomer having limited water solubility, said comonomer being dispersed in the form of droplets of a size of 10 microns or less, said polymerization process being conducted in the presence of a fluorinated surfactant and a free-radical initiator.

25 The present application copolymerizes the polymers produced by the above disclosures using a new method and produces co-polymers with novel properties.

SUMMARY OF THE INVENTION

30 The present invention provides for a polymer composition comprising a polymer, I, and the alkali metal sulfonate, ammonium sulfonate, sulfonic acid, and sulfonyl methide, both acid and salt, derivatives thereof, said polymer, I,

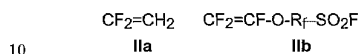
35
$$\left[\underbrace{(\text{CF}_2\text{CH}_2)_u(\text{CF}_2\text{-CF-O-R}_f\text{-SO}_2\text{F})_y}_{\text{Ia}} \right]_a \left[\underbrace{(\text{CF}_2\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2\text{-CF-O-R}_f\text{-SO}_2\text{F})_y}_{\text{Ib}} \right]_b$$

WO 03/006515

PCT/US02/21526

I

comprising an amorphous segment, **Ia**, and a crystalline segment, **Ib**, wherein R_f is a linear or branched perfluoroalkenyl or perfluoroalkenyl ether diradical, the ratio u:v is in the range of 85:15 to 50:50, preferably 83:17 to 64:36, the ratio x:y is in the range of 100:0 to 87:13, preferably 100:0 to 93:7; said polymer being a copolymer of monomers **Ia** and **Ib**,



and wherein the ratio a:b is such that the overall concentration of monomer units derived from monomer **Ib** in said polymer is in the range of 6 mole % to 12 mole % said polymer being characterized in that the melting point thereof lies above the melting point of a fully random copolymer of monomers **Ia** and **Ib** of the same overall composition, and lies at least 5°C below the melting point of poly(vinylidene fluoride).

Further provided in the present invention is a process for forming a graft copolymer of the formula I, the process comprising combining the monomer **Ib** at a concentration of 0.2 to 0.6 g/ml with water and a fluorosurfactant and agitating said combination to form an emulsion having a droplet size of no greater than 0.5 micrometers; in a reaction vessel, combining in water said emulsion with monomer **Ia** at a first monomer concentration ratio and a free-radical initiator; allowing said monomers to polymerize to form a first copolymer which may be amorphous or crystalline; in a reaction vessel which may be the same or different, combining in water said first copolymer with an additional amount of said emulsion of monomer **Ib** and an additional amount of monomer **Ia**, at a second monomer concentration ratio, and an additional amount of a free radical initiator, and allowing said further amounts of monomer to polymerize to form a second copolymer, said second copolymer being crystalline if said first copolymer is amorphous and said second copolymer being amorphous if said first copolymer is crystalline; wherein said first and second concentration ratios of monomer **Ia** to monomer **Ib** are in the range of 85:15 to 50:50 on a molar basis when

WO 03/006515

PCT/US02/21526

the desired copolymer is amorphous, and in the range of 100:0 to 87:13 when the desired polymer is crystalline;

and, wherein the ratio of amorphous polymer concentration to crystalline polymer concentration is controlled so that the overall concentration of monomer units derived from monomer **IIb** is in the range of 6-12 mole %.

Further provided in the present invention is an electrochemical cell comprising an anode, a cathode, and a separator wherein at least one of said anode, cathode, or separator comprises the alkali sulfonate, ammonium sulfonate, sulfonic acid, or sulfonyl methide derivative of polymer **I**.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

It is well-known in the art that polymers having abstractable hydrogens along the backbone are in general well-disposed to undergo grafting when exposed to a source of free radicals and a polymer or monomer having unsaturation. In the present invention is provided a process for forming a graft polymer, **I**, comprising an amorphous polymer portion, **Ia**, and a crystalline polymer portion, **Ib**. Also contemplated in the present invention are the sulfonate, sulfonic acid, and methide derivatives of **I** shown as **III** and **IV**, where M is alkali metal, ammonium, or hydrogen. Particularly preferred embodiments have M as lithium, ammonium, or hydrogen.

$$[(CF_2CH_2)_u(CF_2-CF-O-R_f-SO_3^+M)]_a[(CF_2CH_2)_x(CF_2-CF-O-R_f-SO_3^+M)]_b$$
III,

$$[(CF_2CH_2)_u(CF_2-CF-O-R_f-SO_2C(CN)_2^+M)]_a[(CF_2CH_2)_x(CF_2-CF-O-R_f-SO_2C(CN)_2^+M)]_b$$
IV,

The copolymer **I** of the present invention is a copolymer of vinylidene fluoride, **Ia**, with a fluorosulfonyl fluorovinyl ether, **Ib**.

in the polymer of the invention, R_f is a linear or branched perfluoroalkenyl or perfluoroalkenyl ether diradical. According to the process of the invention, an amorphous copolymer is formed by combining monomer **Ia** with monomer **Ib** in a relative concentration ratio, u:v referring to **I**, in the range of 85:15 to 50:50, preferably 83:17 to 64:36.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

Further according to the process of the invention a crystalline copolymer is formed by combining monomer **Ia** with monomer **Ib** in a relative concentration ratio, x:y, referring to **I**, in the range of 100:0 to 87:13, preferably 100:0 to 93:7. Further according to the process of the invention, the ratio of the concentration of the amorphous polymer to the concentration of crystalline polymer, of "a" to "b" referring to **I**, is in the range of 94:6 to 88:12 preferably 92:8 to 90:10.

The process of the present invention provides a two-stage polymerization process. In one embodiment, in a first stage is prepared the amorphous polymer, and in a second stage is prepared the crystalline polymer in the presence of the previously prepared amorphous polymer. In a second embodiment, in a first stage is prepared the crystalline polymer, and in a second stage is prepared the amorphous polymer in the presence of the previously prepared crystalline polymer. The graft copolymer of the present invention is formed in the process of free-radical addition polymerization to prepare the amorphous polymer in the presence of the previously prepared crystalline polymer, or, in the alternative, to prepare the crystalline polymer in the presence of the previously prepared amorphous polymer.

The graft copolymers of the invention, **I**, and the derivatives **III-VI**, exhibit several properties which are surprising over those exhibited by other combinations of comparable composition which have not been prepared according to the process of the present invention. For example, a graft copolymer formed according to the process of the present invention exhibits a higher melting point than that exhibited by a fully random copolymer having the same over-all composition. In a related example, a graft copolymer formed according to the process of the present invention exhibits a melting point at least 5°C lower than that of neat poly (vinylidene fluoride). In a further example, a graft copolymer formed according to the process of the present invention exhibits a lower tensile modulus and a higher elongation to break -- that is greater ductility and toughness -- than are exhibited by a polymeric composition identical compositionally in every respect to the graft copolymer but prepared from separately polymerized crystalline and amorphous polymer components.

For the purposes of the present invention, the term "crystalline polymer" refers not only to a solid polymer which exhibits a melting endotherm, but also to the same polymer in the molten state or dissolved state wherein in the latter two cases it might be more descriptive to refer to

WO 03/006515

PCT/US02/21526

the polymer as crystallizable rather than crystalline. The thermal properties of the polymers of the invention are determined by differential scanning calorimetry according to ASTM D-3417-83 modified in that the heating rate is 20°C/min. The melting point is taken as the peak of the melting endotherm. The glass transition temperature is taken as the midpoint of the measured transition. For the purposes of the present invention, the crystalline polymer according to the present invention exhibits a heat of fusion of at least 1 J/g, preferably at least 5 J/g associated with a melting point of at least 35°C. For the further purposes of the present invention, the amorphous polymer according to the present invention does not exhibit a heat of fusion equal to or greater than 1 J/g; preferably the heat of fusion is less than 0.5 J/g with a melting point of 35°C or more, preferably 100°C or more. Also the amorphous polymeric portion or amorphous polymer shall not have a glass transition temperature above 35°C, preferably not above 10°C.

The 2-stage polymerization process of the present invention is typically conducted in aqueous emulsion in the presence of a fluorocarbon surfactant such as ammonium perfluorooctanoate or ammonium perfluorononanoate. A buffer agent may be employed to maintain the pH of the reaction mixture at about or below pH 7 to prevent undesirable hydrolysis of the fluorine-containing monomers before their polymerization into copolymer. The 2-stage polymerization process of the present invention may be conducted at pressures of 345 kPa (50 psig) to 2.76 MPa (400 psig), preferably 2.07 MPa (300 psig), and at temperatures of 35°C to 100°C, preferably 60°C, using an inorganic thermal initiator such as potassium persulfate or an inorganic redox initiator pair such as ammonium persulfate/sodium sulfite. The 2-stage polymerization process of the present invention may be conducted as a semi-batch process in which a fraction of the total amount of monomers **IIa** and **IIb** is charged to the reaction vessel containing water and optionally surfactant and optionally a buffer agent. Depending on the polymerization temperature selected, initiator is either charged or continuously fed to initiate and sustain the polymerization. The 2-stage polymerization process of the present invention may be conducted in the presence of a suitable chain-transfer agent introduced during stage-1 or during stage-2 or continuously added during the entire polymerization process or some fraction thereof to limit and control polymer molecular weight and viscosity.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

In order for the 2-stage polymerization process to proceed in a satisfactory manner it is necessary that monomer IIb first be emulsified in a mixture of water and a fluorosurfactant, preferably ammonium perfluorooctanoate, to form an emulsion containing 0.02 g/ml to 0.06 g/ml, preferably 0.044 g/ml of ammonium perfluorooctanoate surfactant, and 0.2 g/ml to 0.6 g/ml of IIb, preferably 0.5 g/ml IIb, with a droplet size of about 0.5 micrometers or less.

In a preferred embodiment of the invention vinylidene fluoride (VF2), and PSEPVE are copolymerized. A polymerization vessel containing water and ammonium perfluorooctanoate is pressurized to ca. 2.07 MPa (300 psig) by the introduction of a portion of the total amount of VF2 and PSEPVE. Polymerization is started in the presence of a free-radical initiator. For stage-1 of the 2-stage polymerization process, mixtures of VF2 and emulsified PSEPVE are fed at about the rate at which they are consumed to produce an amorphous polymeric portion comprising 15 mole % to 50 mole % of PSEPVE, preferably 17 mole % to 36 mole % . For stage-2 of the 2-stage polymerization process, the proportions of VF2 and PSEPVE fed to the polymerization vessel are then changed to correspond to the composition of the desired crystalline polymer, and the polymerization is continued, feeding VF2 and emulsified PSEPVE at about the rate they are consumed, to produce a crystalline polymeric portion, containing 0 mole % to 13 mole % of PSEPVE preferably 0 mole % to 7 mole % of PSEPVE. During formation of the crystalline polymer in this embodiment of the invention, grafting takes place on to the amorphous polymer backbone simultaneously with the forming of the crystalline polymer. The weight fraction of stage-1 and stage-2 polymers are chosen to produce an overall concentration of 6 mole % to 12 mole % of PSEPVE preferably 8 mole % to 10 mole % PSEPVE.

In a second preferred embodiment of the invention, copolymer compositions I were prepared by the novel 2-stage aqueous polymerization process as follows. A fraction of the total amount of VF2 and PSEPVE is charged to a pressure of ca. 2.07 MPa (300 psig) into a suitable polymerization vessel containing water and fluorocarbon surfactant at ca. 60°C and polymerization is started in the presence of a free-radical initiator. For stage-1 of the 2-stage polymerization process, mixtures of VF2 and emulsified PSEPVE are fed at about the rate at which they are consumed to produce a crystalline polymer, comprising 1 mole % to 13 mole % PSEPVE preferably 3 mole % to 7 mole % PSEPVE. For

WO 03/006515

PCT/US02/21526

stage-2 of the 2-stage polymerization process, the proportions of VF2 and PSEPVE fed to the polymerization are changed to correspond to the composition of the desired amorphous copolymer, and the polymerization is continued, feeding VF2 and emulsified PSEPVE at about the rate they
5 are consumed, to produce an amorphous polymer containing 15 mole % to 50 mole % PSEPVE preferably 17 mole % to 36 mole % PSEPVE, which interacts, during its formation, with the crystalline polymeric portion to produce the composition I. The weight fraction of stage-1 and stage-2 are chosen to produce a composition I containing 6 mole % to 12 mole %
10 PSEPVE preferably 8 mole % to 10 mole % PSEPVE. During formation of the amorphous polymer in this embodiment of the invention, grafting takes place on to the crystalline polymer backbone simultaneously with the forming of the amorphous polymer.

The product of the process of the invention is in the form of a fine-particle, milky-white aqueous polymer latex or dispersion. The polymer I
15 can be isolated from the latex by any one of a number of standard methods for polymer latex coagulation known to the art. Examples of polymer latex coagulation useful for the isolation of polymer compositions I include, but are not limited to, addition of concentrated mineral acid to the latex, addition of divalent and trivalent metal cation salts to the latex, or
20 freezing the polymer latex to effect agglomeration of the fine latex particles into larger-sized polymer aggregates which separate from the aqueous medium and could then be easily washed and filtered. The final form of the washed, isolated polymer is typically a fine powder to a coarse
25 granular powder and can be easily and conveniently dried by the application of modest heat accompanied by the application of partial vacuum and a flow of inert gas to aid in the drying process. The polymer compositions I show a glass transition temperature below room temperature, preferably below 10°C, and a melting point in the range of
30 100°C to 171°C. Compositions I can be molded into dense translucent slabs and films by standard thermoplastic processing techniques such as compression molding.

The sulfonyl fluoride moiety of polymer compositions I can be transformed into various ionomer forms by chemical means. The
35 preferred lithium sulfonate form III can be obtained by treating I with a stoichiometric amount of lithium carbonate in methanol. The essential steps for producing III from I are described in Doyle et al, U.S. Patent 6,025,092. The preferred lithium dicyanomethide form IV can be obtained

WO 03/006515

PCT/US02/21526

by treating I with lithium hydride and 1,3-propanedinitrile in an aprotic solvent. The essential steps for producing IV from I are described in Feiring et al, International Publication WO 99/45048). Ionomer compositions III and IV are not readily melt processible in the dry salt form, however upon mixing III or IV with a suitable polar solvent or a mixture of suitable polar solvents, an ionomer gel composition can be formed which can be thermoformed into articles such as slabs, films and cords by standard thermoplastic processing techniques such as, but not limited to, compression molding, extrusion and calendaring. Suitable polar solvents include but are not limited to water, alcohol, linear and cyclic carbonates and such other solvents as are taught in the art. While the ionic polymers of the present invention III and IV are inherently ionically conductive, when they are combined with polar solvents forming an ionically conductive composition the ionic conductivity increases by several orders of magnitude. Further improvements in ionic conductivity may be achieved by combining with the ionically conductive composition certain electrolyte salts such as are known in the art.

The ionically conductive compositions of the invention are useful in applications such as, but not limited to, a binder polymer for lithium ion battery electrodes or polymer gel electrolyte for lithium ion battery separator applications. The ionomers and ionically conductive compositions of the present invention may be employed as direct substitutes for the ionomers disclosed in Doyle et al, *op.cit.*, and Feiring et al, *op.cit.*

The ammonium sulfonate form of III can be obtained by treating I with ammonium carbonate in methanol or methanol/water mixtures. The sulfonic acid form of III can be obtained by treating either the alkali metal or ammonium sulfonate form with mineral acid. Films of the sulfonic acid form of III when swollen with water, exhibit the property of proton conductivity which make them useful for applications in fuel cell technology such as the polymer electrolyte membrane and binder polymer for the membrane catalyst layer.

The invention herein is further described according to the following specific embodiments, but is not limited thereto.

EXAMPLES

In the following examples, all pressures are gauge pressures unless otherwise noted. Differential scanning calorimetry was employed

WO 03/006515

PCT/US02/21526

according to the method of ASTM D-3417-83, except using a heating rate of 20°C/min. T_m designates the melting point as determined at the peak of the melting endotherm. ΔH_f designates the heat of fusion. T_g designates the glass transition temperature as determined at the midpoint of the transition. Tensile properties were measured according to ASTM D-412-92 except that sample thickness was about 0.025 in. and the grip separation rate was 2.0 in./min.

ABBREVIATIONS

The following terms and abbreviations are used in the examples. The abbreviation *VF2* refers to the monomer 1,1-difluoroethene. The abbreviation *PSEPVE* refers to 2-[1-[difluoro((trifluoroethenyl)oxy)methyl]-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy]-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonyl fluoride. The term *PSVF2-methide ionomer* refers to the lithium dicyanomethide derivative of PSEPVE propanedinitrile, [(2-(1-(difluoro((trifluoroethenyl)oxy)methyl)-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoroethyl)sulfonyl]-, ion(-1), lithium salt. The term *PSEPVE/VF2 copolymer* refers to poly-ethanesulfonyl fluoride, 2-(1-(difluoro((trifluoroethenyl)oxy)methyl)-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoro-ethene, 1,1-difluoro-. Functional group transformation processes describe conversion of -SO₂F moieties to -SO₂C(CN)₂ (-1) Li groups. The term *PSVF2-methide ionomer* refers to poly-ethanesulfonyl fluoride, 2-(1-(difluoro((trifluoroethenyl)oxy)methyl)-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoro-ethene, 1,1-difluoro-, aftertreated to propanedinitrile, [(2-(1-(difluoro((trifluoroethenyl)oxy)methyl)-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoroethyl)sulfonyl]-, ion(-1), lithium salt.

EXAMPLES INDEX

Example	subject
1	PSEPVE emulsions (0.5 g PSEPVE/ml)
2	2-Stage PSVF2: stage-1 = 36m%; stage-2 = 0m%
2a	Lithium sulfonate form of Example 2
2b	Sulfonic acid form of Example 2
3	2-Stage PSVF2: stage-1 = 25m%; stage-2 = 0m%
4	2-Stage PSVF2: stage-1 = 20m%; stage-2 = 0m%
5	2-Stage PSVF2: stage-1 = 17m%; stage-2 = 0m%
Comp-A	Random PSVF2: 8.9m%
Comp-B	Precharge PSVF2: 8.3m%

WO 03/006515

PCT/US02/21526

Comp-C	Blends of discrete stage-1 and stage-2 polymers
6	2-Stage PSVF2: stage-1 = 36m%; stage-2 = 3m%
6a	Lithium methide form of Example 6
7	2-Stage PSVF2: stage-1 = 36m%; stage-2 = 5m%
8	2-Stage PSVF2: stage-1 = 36m%; stage-2 = 7m%
9	2-Stage PSVF2: stage-1 = 20m%; stage-2 = 1m%
9a	Lithium methide form of Example 9
10	2-Stage PSVF2: stage-1 = 20m%; stage-2 = 3m%
10a	Lithium methide form of Example 10
11	2-Stage PSVF2: stage-1 = 20m%; stage-2 = 5m%
11a	Lithium methide form of Example 11
12	2-Stage PSVF2: stage-1 = 20m%; stage-2 = 7m%
13	2-Stage PSVF2: stage-1 = 3m%; stage-2 = 20m%
14	2-Stage PSVF2: stage-1 = 5m%; stage-2 = 20m%
15	2-Stage PSVF2: stage-1 = 7m%; stage-2 = 20m%

EXAMPLE 1Preparation of PSEPVE Emulsions (0.5 g PSEPVE/ml)

- The reservoir of a MicroFluidizer™ Model 110T, obtained from
- 5 Microfluidics, Inc., was charged with a solution of 22 g ammonium perfluorooctanoate in 260 ml demineralized water. The pump was started and the fluids allowed to recycle to mix the surfactant solution. PSEPVE (250 g) was added slowly to the reservoir and the system allowed to recycle for 20 min to produce a well dispersed PSEPVE emulsion. The
- 10 outflow was then directed to a 500 ml volumetric flask. After the reservoir was pumped down, demineralized water was added and pumped through the system to flush the remaining PSEPVE emulsion through and bring the level in the volumetric flask up to the mark. The emulsion was translucent blue as it exited the MicroFluidizer™. The concentration of the emulsion
- 15 was 0.5 g PSEPVE/ml. Particle size analysis of PSEPVE emulsions prepared similarly, at 25°C using a 200 mw Argon-ion laser at 488 nm with 90° scattering angle, showed the average diameter of PSEPVE emulsion droplets to be less than 0.5 micron.

EXAMPLE 2

- 20 Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:
stage-1 = 36m% PSEPVE; stage-2 = 0m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and

WO 03/006515

PCT/US02/21526

conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water and 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.07 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml, as prepared in Example 1) in a 1:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 215 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The feeding of PSEPVE was then discontinued to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, VF2 was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor, until an overall total of 334 g VF2 had been fed to the reactor. The total polymerization time for the combined stage-1 and stage-2 was about 4.7 hr. The overall reaction rate was 116 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing 22 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 520 g of white granular polymer. DSC analysis

WO 03/006515

PCT/US02/21526

showed a glass transition temperature at $T_g = -24^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 166^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 22.2\text{J/g}$) on the second heat. Elemental analysis found: C, 30.41 wt % from which an average composition of 8.1 mole % PSEPVE and 91.9 mole % VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus = 176.4 MPa (25.6 Kpsi), tensile strength = 22.7 MPa (3.3 Kpsi), elongation at break = 260 %.

10 EXAMPLE 2a

Preparation of the Lithium Sulfonate Form of PSEPVE/VF2 Copolymer and Measurement of Lithium Ion Conductivity

100 g of the 2-stage PSEPVE/VF2 copolymer powder prepared in Example 2 was combined under inert atmosphere with 750 ml methanol and 6.9 g lithium carbonate in a 3-liter 3-necked flask equipped with mechanical stirrer, addition funnel and distillation head. The slurry was allowed to stir at 25°C for 22 hr at which time 200 ml toluene was added and the contents were heated to reflux. As toluene/methanol were distilled off from the reaction, pure toluene was added to the flask to make up volume loss. When the distillation head temperature reached 105°C , 10 g ethylene carbonate was added. An additional 300 ml distillate was collected, at which time the distillate was collected in fractions and analyzed. When the fraction of toluene in the distillate exceeded 99.5% the distillation was stopped and the reaction contents cooled to 25°C . The polymer was filtered under inert atmosphere and dried at ambient temperature under vacuum to yield 105.7 g of off-white granular polymer. F19 nmr of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide showed a complete absence of sulfonyl fluoride.

The following operations and measurements were performed in a nitrogen purged Vacuum Atmospheres glove box. An ionomer gel was formed by mixing 1 part lithium sulfonate ionomer and 3 parts of an ethylene carbonate/propylene carbonate mixture (1:1 by weight) at 100°C . The ionomer gel was melt pressed at 120°C to a thin film about 0.004 in. thick. A 1.0 by 1.5 cm² section of this film was assembled into a four-point-probe conductivity cell. Lithium ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Doyle et al, WO 98/20573, and determined to be equal to $6.19 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

EXAMPLE 2bPreparation of the Sulfonic Acid Form of PSEPVE/VF2 Copolymer and Measurement of Proton Ion Conductivity

A film, 0.005 in. to 0.007 in. thick, was prepared from the 2-stage PSEPVE/VF2 copolymer powder prepared in Example 2 by melt pressing at 200°C. The film was supported between Teflon™ mesh to prevent it from folding on itself and immersed for 24 hr in a 1-liter stirred bath containing a 0.4 molar ammonium carbonate solution in 1:1 methanol/water at 50°C. At the end of this period, the supported film assembly was removed from the ammonium carbonate solution, rinsed with several portions of demineralized water, then immersed for 18 hr in a second 1-liter stirred bath containing 3 molar nitric acid at 70°C. At the end of this period, the supported film assembly was removed from the nitric acid solution, rinsed with several portions of demineralized water, then immersed in boiling demineralized water for 2 hr. The water was changed several times during the boiling to remove residual nitric acid. At the end of this period, the supported film assembly was removed from the boiling demineralized water and immediately immersed in fresh demineralized water at ambient temperature. A 1.0 by 1.5 cm² section of the film was blotted dry and assembled into a conductivity cell. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem. Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 81x10⁻³ S/cm.

EXAMPLE 3

Preparation of PSEPVE/VF2 Copolymer:
stage-1 = 25m% PSEPVE; stage-2 = 0m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water and 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride

WO 03/006515

PCT/US02/21526

(VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 5 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.06 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in 10 example 1) in a 2:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 215 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The feeding of PSEPVE was then discontinued to start 15 stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, VF2 was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor, until an overall total of 332 g VF2 had been fed to the reactor. The total polymerization time for the combined stage-1 and stage-2 was about 3.9 hr. The overall reaction 20 rate was 141 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing 22 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were 25 filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 524 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -23^\circ\text{C}$ at inflection and a well 30 defined crystalline melting point at $T_m = 165^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 20.0\text{J/g}$) on the second heat. Elemental analysis found: C, 30.33 wt % from which an average composition of 8.2 mole % PSEPVE and 91.8 mole % VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible 35 color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=122.6MPa (17.8 Kpsi), tensile strength=19.3 MPa (2.8 Kpsi), elongation at break=270 %.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

In accord with the procedures of example 2a, a 100 g sample of copolymer powder was converted to the lithium sulfonate ionomer form using 6.5 g lithium carbonate. An ionomer gel was formed by mixing 1 part lithium sulfonate ionomer and 3 parts of an ethylene carbonate/propylene carbonate mixture (1:1 by weight) and melt pressed to a thin film. Ionic conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Doyle et al, WO 98/20573, and determined to be equal to 7.1×10^{-4} S/cm. In accord with the procedures of example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 95×10^{-3} S/cm.

EXAMPLE 4

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:
stage-1 = 20m% PSEPVE; stage-2 = 0m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water and 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.04 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in example 1) in a 3:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at

WO 03/006515

PCT/US02/21526

which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 215 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The feeding of PSEPVE was then discontinued to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, VF2 was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor, until an overall total of 333 g VF2 had been fed to the reactor. The total polymerization time for the combined stage-1 and stage-2 was about 2.6 hr. The overall reaction rate was 212 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing 23 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 559 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -26^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 162^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 19.2\text{J/g}$) on the second heat. Elemental analysis found: C, 30.445 wt% from which an average composition of 8.0 mole % PSEPVE and 92.0 mole % VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. A copolymer prepared similarly in accord with the above procedure had the following tensile properties: initial modulus=60.6 MPa (8.8 Kpsi), tensile strength=15.8 MPa (2.3 Kpsi), elongation at break=290 %.

In accord with the procedures of Example 2a, an 100 g sample of copolymer powder was converted to the lithium sulfonate ionomer form using 6.5 g lithium carbonate. An ionomer gel was formed by mixing 1 part lithium sulfonate ionomer and 3 parts of an ethylene carbonate/propylene carbonate mixture (1:1 by weight) and melt pressed to a thin film. Ionic conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Doyle et al, WO 98/20573, and determined to be equal to 7.4×10^{-4} S/cm. In accord with the procedures of example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method

WO 03/006515

PCT/US02/21526

of Sone et al, *J. Electrochem. Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 82×10^{-3} S/cm.

EXAMPLE 5

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

5 stage-1 = 17m% PSEPVE; stage-2 = 0m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm
10 while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water and 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured
15 with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion
20 (containing 10 g PSEPVE, as prepared in example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.05 hr.
25 For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 4:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 215 g
30 of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The feeding of PSEPVE was then discontinued to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, VF2 was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor, until an overall total of
35 334 g VF2 had been fed to the reactor. The total polymerization time for the combined stage-1 and stage-2 was about 2.6 hr. The overall reaction rate was 210 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white

WO 03/006515

PCT/US02/21526

polymer emulsion containing 22 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 5 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 551 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -26^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 160^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 15.9\text{J/g}$) on the 10 second heat. Elemental analysis found: C, 30.28 wt% from which an average composition of 8.3 mole % PSEPVE and 91.7 mole % VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial 15 modulus=53.1 MPa (7.7 Kpsi), tensile strength=11.7 MPa (1.7 Kpsi), elongation at break=240%.

In accord with the procedures of Example 2a, an 100 g sample of copolymer powder was converted to the lithium sulfonate ionomer form using 6.6 g lithium carbonate. An ionomer gel was formed by mixing 1 20 part lithium sulfonate ionomer and 3 parts of an ethylene carbonate/propylene carbonate mixture (1:1 by weight) and melt pressed to a thin film. Ionic conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Doyle et al, WO 98/20573, and determined to be equal to 7.0×10^{-4} S/cm. In accord with the procedures of example 2b, 25 a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 79×10^{-3} S/cm.

30 COMPARATIVE EXAMPLE A

Preparation of random PSEPVE/VF2 Copolymer of Similar Average Composition

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and 35 conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was

WO 03/006515

PCT/US02/21526

cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.75 liter demineralized water and 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressurized with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.04 hr. A mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in example 1) in a 9:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 402 g of VF2 and PSEPVE were fed to the reactor to complete the polymerization. The total polymerization time was about 1.3 hr. The overall reaction rate was 304 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing 17.6 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 422 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -24^\circ\text{C}$ at inflection and a broad crystalline melting point at $T_m = 106^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 9.7\text{J/g}$) on the second heat. Elemental analysis found: C, 29.94 wt% from which an average composition of 8.9 mole % PSEPVE and 91.1 mole % VF2 could be calculated.

In accord with the procedures of example 2a, a 100 g sample of copolymer powder was converted to the lithium sulfonate ionomer form using 6.8 g lithium carbonate. An ionomer gel was formed by mixing 1 part lithium sulfonate ionomer and 3 parts of an ethylene

WO 03/006515

PCT/US02/21526

carbonate/propylene carbonate mixture (1:1 by weight) and melt pressed to a thin film. Ionic conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Doyle et al, WO 98/20573, and determined to be equal to 4.5×10^{-4} S/cm. In accord with the procedures of example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 120×10^{-3} S/cm.

This example demonstrates that the copolymers of the present invention, prepared by a 2-stage polymerization process in which the mole ratio of VF2 to PSEPVE fed during stage-1 is substantially different from the mole ratio of VF2 to PSEPVE fed during stage-2, are distinct from a random copolymer of similar average composition, prepared by feeding a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion) at a single constant mole ratio throughout the reaction, in that the copolymers of the present invention exhibit substantially higher melting endotherms.

COMPARATIVE EXAMPLE B

Preparation of PSEPVE/VF2 Copolymer of Similar Average

Composition in Which All The PSEPVE is Precharged at The Start of The Polymerization

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.75 liter demineralized water and 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 300 ml PSEPVE emulsion (containing 150 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at

WO 03/006515

PCT/US02/21526

which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.03 hr. VF2 monomer was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor.

5 The reaction was continued in this manner until about 208 g of VF2 were fed to the reactor over a total time of about 1.1 hr. The overall reaction rate was 189 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing 16 wt% polymer. The polymer emulsion was

10 frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a

15 sweep of nitrogen to yield 355 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -21^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 163^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 25.0\text{J/g}$) on the second heat. Elemental analysis found: C, 30.295 wt% from which an average composition of 8.3 mole % PSEPVE and 91.7 mole % VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs

20 and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=157.8 MPa (22.9 Kpsi), tensile strength=17.2 MPa (2.5 Kpsi), elongation at break=172%.

25 This example demonstrates that the copolymers of the present invention, prepared by a 2-stage polymerization process in which a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion) are fed during the polymerization and the mole ratio of VF2 to PSEPVE fed during stage-1 is substantially different from the mole ratio of VF2 to PSEPVE fed during

30 stage-2, are distinct from a copolymer of similar average composition prepared by precharging all the PSEPVE and feeding only VF2 during the polymerization, in that the copolymers of the present invention exhibit a lower heat of fusion ($\Delta H_f \leq 22.2\text{J/g}$) upon melting.

COMPARATIVE EXAMPLE C

35 Compositions Prepared by Blends of Discrete Stage-1 and Stage-2 Polymers

A separate emulsion containing 8.8 wt% of amorphous stage-1 VF2/PSEPVE copolymer (A), containing 30 mole % PSEPVE and

WO 03/006515

PCT/US02/21526

70 mole % VF2 ($T_g = -22.5^\circ\text{C}$), was prepared in accord with the methods of Example 2, wherein the polymerization was terminated at the end of stage-1 after 254 g of a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 1:1 mole ratio were fed to the reaction over 0.6 hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a clear polymer emulsion.

A separate emulsion containing 10.2 wt% of crystalline stage-2 VF2 homopolymer (B), ($T_m = 170.5^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 46\text{J/g}$), was prepared in accord with the methods of Example 2 as follows: A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water. The reactor was charged with 2.0 liter demineralized water and 19 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C and pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.18 hr. VF2 monomer (221.7 g) was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor over a total time of about 1.3 hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion.

Emulsion (A) containing 72 g of amorphous stage-1 VF2/PSEPVE copolymer was mixed with emulsion (B) containing 78 g crystalline stage-2 VF2 homopolymer. The resulting blend of emulsions (A) and (B) was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer particles agglomerated into a single spongy mass which was then chopped to reduce the polymer mass to granular form. The chopped agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with

WO 03/006515

PCT/US02/21526

demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 148 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -21^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 169^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 28.5\text{J/g}$) on the second heat. Elemental analysis found: C, 30.66 wt % from which an average composition of 7.6 mole % PSEPVE and 92.4 mole % VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were dense. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=266 MPa (38.6 Kpsi), tensile strength=16.5 MPa (2.4 Kpsi), elongation at break=80%.

This example demonstrates that the copolymers of the present invention, prepared by a 2-stage polymerization process in which a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion) are fed during the polymerization and the mole ratio of VF2 to PSEPVE fed during stage-1 is substantially different from the mole ratio of VF2 to PSEPVE fed during stage-2, are distinct from a simple blend of similar average composition derived from blending of the discrete stage-1 and stage-2 components, in that the copolymers of the present invention exhibit substantially superior tensile elongation at break properties.

EXAMPLE 6

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

stage-1 = 36m% PSEPVE; stage-2 = 3m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were

WO 03/006515

PCT/US02/21526

agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.06 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 1:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 160 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 97:3 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about an additional 55 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of the polymerization. The overall reaction rate was about 248 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing about 21 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 505 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -23.5^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 146.5^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 16.0\text{J/g}$) on the second heat. $F19\text{nmr}$ analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 9.7 mole % PSEPVE and 90.3 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=75.8 MPa (11.0 Kpsi), tensile strength=15.8 MPa (2.3 Kpsi), elongation at break=302%.

In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing

WO 03/006515

PCT/US02/21526

at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 59×10^{-3} S/cm.

5 EXAMPLE 6a

Preparation of the PSVF2-Methide Ionomer Form of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:
stage-1 = 36m% PSEPVE; stage-2 = 3m% PSEPVE

10 A 5 L, 4-neck flask was fitted with a mechanical stirrer incorporating additional PTFE wall-wiping blades, nitrogen inlet adapter, addition funnel, and thermocouple well. The flask was charged with lithium hydride (2.87 g, 360 mequiv.) and 200 g (175 mequiv.) of a 2-stage PSEPVE/VF2 copolymer powder prepared in accord with the procedures of Example 6 and containing 8.4 mole % PSEPVE. Anhydrous, pre-chilled (5°C) THF (1400 mL) was added by cannula. The mixture was cooled to ca. 2°C, 15 and stirred while distilled malononitrile (12.01 g, 182 mequiv.) in THF (100 mL was added dropwise over a 50 min period. Temperature was controlled at 2° - 5°C during addition. Another 50 mL portion of THF was used to rinse addition funnel for complete transfer of malononitrile. The 20 mixture was maintained at 3°-4°C for an hour after malononitrile addition was complete. Reaction mixture temperature was increased gradually over an hour to 15°C, and was maintained at this temperature for 1.0 hr. Stirring rate was occasionally adjusted to avoid aggregation of residual LiH particles in locations inaccessible to bulk reaction mixture. The 25 temperature was then increased gradually to 20°C and maintained at this value for 20 hr.

30 The mixture was cooled to ca. 5°C, treated with water (dropwise at first), adding distilled water to make up total aqueous volume of 3000 mL over ca. 1 hour. When water addition was complete, pH was reduced to 7.1 by addition of dilute acetic acid. THF was distilled at atmospheric pressure using a slow nitrogen sweep to facilitate removal. Process was terminated when distillate temperature was 75°C. The mixture was cooled to room temperature. The mixture was transferred to a plastic jug and frozen solid, then allowed to thaw. Filtration using fine weave Dacron was 35 straightforward. The first ca. 3 L of filtrate was saved separately for analysis. Filtered polymer was washed until filtrate was colorless and foam was minimal. Product was transferred to a pan for freeze-drying.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

There was obtained 170 g of material after breaking up the resulting slab in a Waring blender and sizing (coarse #20 sieve tray).

19F NMR (DMF-d7) of major portion of the product: +45.9 (s, a=0.0505, -SO2F), -76.5 to -80.0 (m, CF3 and OCF2, a=7.00), -90 to -95.0 (m, with major signals at -91.5, -91.96, -94.7, (CH2CF2, a=21.841), -108 to -117.5 (m, with major signals at -113.5 and -115.9, -116.2 for CF2S, a=5.912; minor signal centered at -111.0 corresponds to starting sulfonyl fluoride copolymer; minor signal at -117 to -SO3Li form; estimated ca. 95% conversion of SO2F), -121 to -127 (m, a=1.799), -144 (m, CF, a=1.118), consistent with 7.5 mole % comonomer content.

Thermal analyses involved an iso-thermal in situ drying step (2 hr at 120°C under flow of N2) before beginning to collect data. A 1°C/min cooling program was implemented to obtain reproducible, reversible melting phenomena (DSC). TGA: Pre-dry, isothermal weight loss at 120°C showed 1.7% water content. Onset of polymer weight loss observed at 245°C. DSC: 2nd heat showed Tm at 141°C ($\Delta H_f=11.7$ J/g); 3rd heat similar to 2nd. Tg ca. -39°C.

EXAMPLE 7

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

stage-1 = 36m% PSEPVE; stage-2 = 5m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The

WO 03/006515

PCT/US02/21526

polymerization initiated in 0.07 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 1:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 119.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 95:5 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about an additional 95.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of the polymerization. The overall reaction rate was about 185 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing about 20 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 488 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -24^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 137.8^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 14.8\text{J/g}$) on the second heat. $^1\text{H NMR}$ analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 9.2 mole % PSEPVE and 90.8 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=83.4 MPa (12.1 Kpsi), tensile strength=15.8 MPa (2.3 Kpsi), elongation at break=363%.

In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone

WO 03/006515

PCT/US02/21526

et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 55×10^{-3} S/cm.

EXAMPLE 8

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

5 stage-1 = 36m% PSEPVE; stage-2 = 7m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm
10 while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated
15 two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in
20 Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The
25 polymerization initiated in 0.03 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 1:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about
30 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 75 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the
35 polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 93:7 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about an additional 140 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of the polymerization. The overall reaction rate was about

WO 03/006515

PCT/US02/21526

404 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing about 21 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their
5 separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 501 g of white granular polymer. DSC analysis
10 showed a glass transition temperature at $T_g = -25^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 121.3^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 14.4\text{J/g}$) on the second heat. $^1\text{H NMR}$ analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 9.4 mole % PSEPVE and 90.6 mole % VF2. The polymer
15 could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=60.6 MPa (8.8 Kpsi), tensile strength=14.5 MPa (2.1 Kpsi), elongation at break=334%.

In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to
20 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to $62 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

25 EXAMPLE 9

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

stage-1 = 20m% PSEPVE; stage-2 = 1m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and
30 conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

35 The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged

WO 03/006515

PCT/US02/21526

with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were

5 agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.09 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g

10 PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 3:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 201.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE

15 being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 99:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig)

20 pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about an additional 13.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of the polymerization. The overall reaction rate was about 194 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer

25 emulsion containing about 21 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed

30 polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield about 482 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -26.6^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 155.5^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 13.9\text{J/g}$) on the second heat. $^1\text{H NMR}$ analysis of a polymer solution in

35 perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 9.4 mole % PSEPVE and 90.6 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The

WO 03/006515

PCT/US02/21526

fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=42.7 MPa (6.2 Kpsi), tensile strength=13.8 MPa (2.0 Kpsi), elongation at break=312%.

EXAMPLE 9a

5 Preparation of the PSVF2-Methide Ionomer Form of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:
stage-1 = 20m% PSEPVE; stage-2 = 1m% PSEPVE

A 12 L, 4-neck jacketed cylindrical vessel was fitted with a 4-blade mechanical stirrer and helical impellers located at the vessel bottom and at
10 the gas/medium interface (when fully charged), nitrogen inlet adapter, addition funnel, and thermocouple well. The vessel was charged with lithium hydride (6.16 g, 776 mequiv.) and 400 g (377 mequiv.) of the 2-stage PSEPVE/VF2 copolymer powder prepared in Example 9. Anhydrous, pre-chilled (5°C) THF (2800 mL) was added by cannula. The
15 mixture was cooled to ca. 2°C, and stirred while distilled malononitrile (25.8 g, 392 mequiv.) in THF (200 mL was added dropwise over a 1 hr period. Temperature was controlled at 2°-5°C during addition. Another 100 mL portion of THF was used to rinse addition funnel for complete transfer of malononitrile. The mixture was maintained at 3° - 4°C for an
20 hour after malononitrile addition was complete. Reaction mixture temperature was increased gradually over an hour to 15°C, and was maintained at this temperature for 1.0 hr. The temperature was then increased gradually to 20°C and maintained at this value for 20 hr.

The mixture was cooled to ca. 5°C, treated with chilled distilled
25 water (dropwise at first), adding distilled water to make up total aqueous volume of 5 L over ca. 1-2 hour. When water addition was complete, pH was adjusted to 7.1 by addition of dilute acetic acid. THF was distilled at reduced pressure. The mixture was transferred to a plastic jug and frozen solid, then allowed to thaw. Product was collected by filtration using fine
30 weave Dacron cloth. Polymer was washed with water to remove solvent and impurity residues, and washing was continued until filtrate was colorless and foam was minimal. Product was transferred to pans for freeze-drying. The resulting foam slab was chopped in a Waring blender to give fluff which was sized (coarse #20 sieve tray) and finally dried using
35 a tumble dryer, operating with a temperature ramp to 100°C at 5 - 7 mm Hg with supplementary nitrogen feed (18 hr) to give 364 g product.

¹⁹F NMR (DMF-d7): +45.9 (s, a= 0.0348), -76.5 to -80.0 (m, CF3 and OCF2, a=7.00), -90 to -95.0 (m, with major signals at -91.5, -91.9,

WO 03/006515

PCT/US02/21526

-94.7, (CH₂CF₂, a=15.827), -108 to -117.5 (m, with major signals at -113.5 and -115.9, -116.2 for CF₂S, a=4.991; signal centered at -111.0 corresponds to starting sulfonyl fluoride copolymer; minor signal at -117 to -SO₃Li form; estimated > 97% conversion of SO₂F, substantially better than p. 89), -121 to -127 (m, a=1.754), -144 (m, CF, a=1.106), consistent with 10.2 mole % comonomer content.

Thermal analyses involved an iso-thermal in situ drying step (2 hr at 120°C under flow of N₂) before beginning to collect data. Where applicable, 1°C/min cooling program was implemented to obtain reproducible, reversible melting phenomena upon re-heat. TGA: Pre-dry, isothermal weight loss at 120°C showed 1% water content. Onset of polymer weight loss observed at 250°C. DSC: 2nd heat showed T_m at 150°C (ΔH_f=9 J/g); 3rd heat similar to 2nd. T_g ca. -41°C.

The following operations and measurements were performed in a nitrogen-purged Vacuum Atmospheres glove box. An ionomer gel was formed by mixing 1 part of the product, PSVF₂-methide ionomer form of the 2-stage PSEPVE/VF₂ copolymer, and 3 parts of an ethylene carbonate/propylene carbonate mixture (1:1 by weight) in a vial, followed by thorough hand-mixing with a spatula. The resulting composition was melt-formed into a film using a pre-heat zone (135°C) coupled with a set of calendar rollers maintained at 125°C. The resulting films were clear and free of bubbles. A 1.0 cm by 1.5 cm section of the film was assembled into a four-point probe conductivity cell. Lithium ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Doyle et al., WO 98/20573, and determined to be 5.7x10⁻⁴ S/cm.

EXAMPLE 10

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF₂ Copolymer:

stage-1 = 20m% PSEPVE; stage-2 = 3m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated

WO 03/006515

PCT/US02/21526

two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.05 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml, as prepared in Example 1) in a 3:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 171 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml, as prepared in Example 1) in a 97:3 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about an additional 44 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of the polymerization. The overall reaction rate was about 324 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing about 21 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield about 510 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -26.4^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 144.9^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 14.0\text{J/g}$) on the second heat. F19nmr analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 9.8 mole % PSEPVE and 90.2 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films

WO 03/006515

PCT/US02/21526

at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=44.1 MPa (6.4 Kpsi), tensile strength=13.8 MPa (2.0 Kpsi), elongation at break=319%.

5 In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to
10 53x10⁻³ S/cm.

EXAMPLE 10a

Preparation of the PSVF2-Methide Ionomer Form of 2-Stage

PSEPVE/VF2 Copolymer:

stage-1 = 20m% PSEPVE; stage-2 = 3m% PSEPVE

15 A 5 L, 4-neck flask was fitted with a mechanical stirrer incorporating additional PTFE wall-wiping blades, nitrogen inlet adapter, addition funnel, and thermocouple well. The flask was charged with lithium hydride (3.11 g, 391 mequiv.) and 200 g (189.7 mequiv.) of a 2-stage PSEPVE/VF2 copolymer powder prepared in accord with the procedures
20 of Example 10 and containing 9.5 mole % PSEPVE. Anhydrous, pre-chilled (5°C) THF (1400 mL) was added by cannula. The mixture was cooled to ca. 2°C, and stirred while distilled malononitrile (13.0 g, 197 mequiv.) in THF (100 mL) was added dropwise over a 50 min period.
25 Temperature was controlled at 2° - 5°C during addition. Another 50 mL portion of THF was used to rinse addition funnel for complete transfer of malononitrile. The mixture was maintained at 3°-4°C for an hour after malononitrile addition was complete. Reaction mixture temperature was increased gradually over an hour to 15°C, and was maintained at this
30 temperature for 1.0 hr. The temperature was then increased gradually to 20°C and maintained at this value for 20 hr.

The mixture was cooled to ca. 5°C, treated with chilled distilled water (dropwise at first; heat of mixing requires cooling to maintain
35 temperature in desired range), adding distilled water to make up total aqueous volume of 3000 mL over ca. 1-2 hour. When water addition was complete, pH was adjusted to 7.1 by addition of dilute acetic acid. THF was distilled at atmospheric pressure using a slow nitrogen sweep to facilitate removal. The mixture was cooled to room temperature, transferred to a plastic jug and frozen solid, then allowed to thaw. Product

WO 03/006515

PCT/US02/21526

was collected by filtration using fine weave Dacron. Polymer was washed with water to remove THF residue, and washing was continued until filtrate was colorless and foam was minimal. Product was transferred to pans for freeze-drying. The resulting foam slab (193.2 g) was chopped in a Waring
5 blender to give fluff which was further dried using a tumble dryer, operating with a temperature ramp up to 90°C at 5-7 mm Hg with supplementary nitrogen feed. Drying process was stopped and material was again chopped and sized (coarse #20 sieve tray). Final drying at 100°C/5 mm Hg with N₂ make-up (18 hr) gave 171.4 g.

10 ¹⁹F NMR (DMF-d₇): +45.9 (minor s, a= 0.024), -76.5 to -80.0 (m, CF₃ and OCF₂, a=7.00), -90 to -95.0 (m, with major signals at -91.5, -91.96, -94.7, (CH₂CF₂, a=15.821), -108 to -117.5 (m, with major signals at -113.5 and -115.9, -116.2 for CF₂S, a=5.784; trace signal centered at -111.0 corresponds to starting sulfonyl fluoride copolymer; minor signal at
15 -117 to -SO₃Li form; estimated 98% conversion of SO₂F), -121 to -128 (m, a=1.333), -144 (m, CF, a=1.255), consistent with 10.3 mole % comonomer content.

Thermal analyses involved an iso-thermal in situ drying step (2 hr at 120°C under flow of N₂) before beginning to collect data. Where
20 applicable, 1°C/min cooling program was implemented to obtain reproducible, reversible melting phenomena upon re-heat. TGA: Pre-dry, isothermal weight loss at 120°C showed 1% water content. Onset of polymer weight loss observed at 250°C. DSC: 1st heat showed T_m at 144°C (ΔHf=12.4 J/g); 2nd heat showed T_m at 138°C (ΔHf=7.2 J/g); 3rd
25 heat similar to 2nd. T_g ca. -38°C (0.01W/g).

The following operations and measurements were performed in a nitrogen-purged Vacuum Atmospheres glove box. An ionomer gel was formed by mixing 1 part of the product, PSVF₂-methide ionomer form of the 2-stage PSEPVE/VF₂ copolymer, and 3 parts of an ethylene
30 carbonate/propylene carbonate mixture (1:1 by weight) in a vial, followed by thorough hand-mixing with a spatula. The resulting composition was melt-formed into a film using a pre-heat zone (135°C) coupled with a set of calendar rollers maintained at 125°C. The resulting films were clear and free of bubbles. A 1.0 cm by 1.5 cm section of the film was assembled
35 into a four-point probe conductivity cell. Lithium ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Doyle et al., WO 98/20573, and determined to be 9.1x10⁻⁴ S/cm.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

EXAMPLE 11Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:stage-1 = 20m% PSEPVE; stage-2 = 5m% PSEPVE

5 A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with
10 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor,
15 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.06 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g
20 PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 3:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about
25 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 134.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and
30 PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 95:5 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until
35 about an additional 80.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of the polymerization. The overall reaction rate was about 171 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer

WO 03/006515

PCT/US02/21526

emulsion containing about 19 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield about 474 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -27.6^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 138.2^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 11.0\text{J/g}$) on the second heat. $^1\text{H NMR}$ analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 9.6 mole % PSEPVE and 90.4 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus = 43.1 MPa (6.3 Kpsi), tensile strength = 13.1 MPa (1.9 Kpsi), elongation at break = 394%.

In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 5.4×10^{-3} S/cm.

EXAMPLE 11a

Preparation of the PSVF2-Methide Ionomer Form of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

stage-1 = 20m% PSEPVE; stage-2 = 5m% PSEPVE

A 5 L, 4-neck flask was fitted with a mechanical stirrer incorporating additional PTFE wall-wiping blades, nitrogen inlet adapter, addition funnel, and thermocouple well. The flask was charged with lithium hydride (3.04 g, 382 mequiv.) and 200 g (186 mequiv.) of a 2-stage PSEPVE/VF2 copolymer powder prepared in accord with the procedures of Example 11 and containing 9.2 mole % PSEPVE. Anhydrous, pre-chilled (5°C) THF (1400 mL) was added by cannula. The mixture was cooled to ca. 2°C, and stirred while distilled malononitrile (12.74 g, 193 mequiv.) in THF (100 mL) was added dropwise over a 50 min period. Temperature was controlled at 2° - 5°C during addition. Another 50 mL portion of THF was used to rinse addition funnel for complete transfer of malononitrile. The

WO 03/006515

PCT/US02/21526

5 mixture was maintained at 3° - 4°C for an hour after malononitrile addition was complete. Reaction mixture temperature was increased gradually over an hour to 15°C, and was maintained at this temperature for 1.0 hr. The temperature was then increased gradually to 20°C and maintained at this value for 20 hr.

10 The mixture was cooled to ca. 5°C, treated with chilled distilled water (dropwise at first), to make up total aqueous volume of 3 L over ca. 1-2 hour. When water addition was complete, pH was adjusted to 7.1 by addition of dilute acetic acid. THF was distilled at atmospheric pressure using a slow nitrogen sweep to facilitate removal. The mixture was cooled to room temperature, transferred to a plastic jug and frozen solid, then allowed to thaw. Product was collected by filtration using fine weave Dacron cloth. Polymer was washed with water to remove THF and impurity residues, and washing was continued until filtrate was colorless and foam was minimal. Product was transferred to jars for freeze-drying.

15 The resulting foam was chopped in a Waring blender and sized (coarse #20 sieve tray) to give fluff which was further dried using a tumble dryer, operating with a temperature ramp up to 100°C at 5-7 mm Hg with supplementary nitrogen feed. There was obtained 177 g of pink solid.

20 ¹⁹F NMR (DMF-d₇): +45.9 (trace, a= 0.011), -76.5 to -80.0 (m, CF₃ and OCF₂, a=7.00), -90 to -95.0 (m, with major signals at -91.5, -91.95, -94.7, (CH₂CF₂, a=15.588), -108 to -117.5 (m, with major signals at -113.5 and -115.9, -116.2 for CF₂S, a=4.900; trace signal centered at -111.0 corresponds to starting sulfonyl fluoride copolymer; minor signal at

25 -117 to -SO₃Li form; estimated 99% conversion of SO₂F), -121 to -127 (m, a=1.492), -144 (m, CF, a=1.119), consistent with 10.5 mole % comonomer content.

30 Thermal analyses involved an iso-thermal in situ drying step (2 hr at 120°C under flow of N₂) before beginning to collect data. Where applicable, 1°C/min cooling program was implemented to obtain reproducible, reversible melting phenomena upon re-heat. TGA: Pre-dry, isothermal weight loss at 120°C showed 3.4% water content. Onset of polymer weight loss observed at 250°C. DSC: 2nd heat showed T_m at 133°C (ΔH_f=5.3 J/g); 3rd heat similar to 2nd. T_g ca. -36°C.

35 The following operations and measurements were performed in a nitrogen-purged Vacuum Atmospheres glove box. An ionomer gel was formed by mixing 1 part of the product, PSVF₂-methide ionomer form of the 2-stage PSEPVE/VF₂ copolymer, and 3 parts of an ethylene

WO 03/006515

PCT/US02/21526

carbonate/propylene carbonate mixture (1:1 by weight) in a vial, followed by thorough hand-mixing with a spatula. The resulting composition was melt-formed into a film using a pre-heat zone (135°C) coupled with a set of calendar rollers maintained at 125°C. The resulting films were clear and free of bubbles. A 1.0 cm by 1.5 cm section of the film was assembled into a four-point probe conductivity cell. Lithium ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Doyle et al., WO 98/20573, and determined to be 10.1×10^{-4} S/cm.

EXAMPLE 12

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

stage-1 = 20m% PSEPVE; stage-2 = 7m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.08 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml, as prepared in Example 1) in a 3:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 89.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and

WO 03/006515

PCT/US02/21526

PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 93:7 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until
5 about an additional 125.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of the polymerization. The overall reaction rate was about 165 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing about 20 wt% polymer. The polymer emulsion was
10 frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield about 476 g of white granular polymer. DSC
15 analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -26.6^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 125.3^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 10.9\text{J/g}$) on the second heat. F19nmr analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 9.4 mole % PSEPVE and 90.6 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films
20 at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=42.7 MPa (6.2 Kpsi), tensile strength=14.5 MPa (2.1 Kpsi), elongation at break=436%.

In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone
30 et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to $54 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

EXAMPLE 13

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer: stage-1 = 3m% PSEPVE; stage-2 = 20m% PSEPVE

35 A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm

WO 03/006515

PCT/US02/21526

while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water and 5 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two 10 times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized 15 water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.04 hr. For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 97:3 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in 20 the reactor. The reaction was continued in this manner until about 44 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as 25 PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 3:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about an additional 171 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of 30 the polymerization. The overall reaction rate was about 104 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing about 18 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed 35 vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of

WO 03/006515

PCT/US02/21526

nitrogen to yield about 412 g of spongy white polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -26^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 158.2^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 9.7\text{J/g}$) on the second heat. F19nmr analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 8.6 mole % PSEPVE and 91.4 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus = 71.7 MPa (10.4 Kpsi),

10 tensile strength = 11.7 MPa (1.7 Kpsi), elongation at break = 276%.

In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to

15 $48 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$.

EXAMPLE 14

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

stage-1 = 5m% PSEPVE; stage-2 = 20m% PSEPVE

20 A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was

25 cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water and 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the

30 reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C . The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.05 hr.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 95:5 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 80.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSPEVE/ml, as prepared in Example 1) in a 3:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about an additional 134.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2 of the polymerization. The overall reaction rate was about 145 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing about 20 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield about 475 g of fluffy white polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -26^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 143.4^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 12.5\text{J/g}$) on the second heat. $F19\text{nmr}$ analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the copolymer of 8.9 mole % PSEPVE and 91.1 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=56.5 MPa (8.2 Kpsi), tensile strength=15.2 MPa (2.2 Kpsi), elongation at break=380%.

In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et

WO 03/006515

PCT/US02/21526

al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 55×10^{-3} S/cm.

EXAMPLE 15

Preparation of 2-Stage PSEPVE/VF2 Copolymer:

5 stage-1 = 7m% PSEPVE; stage-2 = 20m% PSEPVE

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and conditioned by charging with 2 liters demineralized water, 5 g ammonium persulfate, 5 g ammonium perfluorooctanoate, then agitating at 200 rpm
10 while heating the vessel contents to 100°C for 15 min. The vessel was cooled, the contents dumped to waste and the vessel rinsed 3 times with 2 liters demineralized water.

The reactor was charged with 1.65 liter demineralized water and 6 g ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressured
15 with nitrogen to 689 kPa (100 psig) and then vented to 0 kPa (0 psig). This pressure/venting cycle was repeated two times. The reactor was evacuated to -97 kPa (-14 psig) then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 kPa (0 psig). This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 kPa (0 psig) of VF2 in the reactor, 20 ml PSEPVE emulsion
20 (containing 10 g PSEPVE, as prepared in Example 1) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 2.07 MPa (300 psig) at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.06 hr.
25 For stage-1 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml, as prepared in Example 1) in a 93:7 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 125.5 g
30 of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-1 of the polymerization. The mole ratio of VF2 to PSEPVE being fed to the polymerization was then changed to start stage-2 of the polymerization. For stage-2 of the polymerization, a mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml, as prepared in
35 Example 1) in a 3:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 2.07 MPa (300 psig) pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about an additional 89.5 g of PSEPVE were fed to the reactor to complete stage-2

WO 03/006515

PCT/US02/21526

of the polymerization. The overall reaction rate was about 142 g/hr. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 kPa (0 psig) and discharged as a milky-white polymer emulsion containing about 19 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause

5 agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of

10 nitrogen to yield about 456 g of fluffy white polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at $T_g = -29.8^\circ\text{C}$ at inflection and a well defined crystalline melting point at $T_m = 128.8^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f = 15.7 \text{ J/g}$) on the second heat. $^1\text{H NMR}$ analysis of a polymer solution in perdeuterated dimethyl formamide was consistent with an average composition of the

15 copolymer of 9.0 mole % PSEPVE and 91.0 mole % VF2. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color. The fabricated polymer had the following tensile properties: initial modulus=50.3 MPa (7.3 Kpsi), tensile strength=14.5 MPa (2.1 Kpsi), elongation at break=394%.

20 In accord with the procedures of Example 2b, a 0.005 in. to 0.007 in. thick film was prepared from copolymer powder by melt pressing at 200°C and converted to the sulfonic acid form. Proton ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of

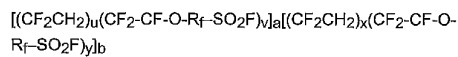
25 Sone et al, *J. Electrochem Soc* 143, 1254 (1996), and determined to be equal to $58 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

WO 03/006515

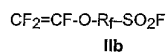
PCT/US02/21526

We claim:

1. A polymer composition comprising a polymer, I, and the alkali metal sulfonate, ammonium sulfonate, sulfonic acid, and sulfonyl methide, both acid and salt, derivatives thereof, said polymer, I,

**Ia****Ib****I**

comprising an amorphous segment, **Ia**, and a crystalline segment, **Ib**, wherein R_f is a linear or branched perfluoroalkenyl or perfluoroalkenyl ether diradical, the ratio $u:v$ is in the range of 85:15 to 50:50; the ratio $x:y$ is in the range of 100:0 to 87:13; said polymer being a copolymer of monomers **Ia** and **Ib**,



said polymer being characterized in that the melting point thereof lies above the melting point of a fully random copolymer of monomers **Ia** and **Ib** of the same overall composition, and lies at least 5°C below the melting point of poly(vinylidene fluoride).

2. The polymer composition of Claim 1 further comprising the proviso that the ratio $a:b$ is such that the overall concentration of monomer units derived from monomer **Ib** in said polymer is in the range of 6 mole % to 12 mole %.

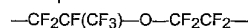
3. The polymer composition of Claim 1 wherein the $u:v$ ratio is in the range of 83:17 to 64:36.

4. The polymer composition of Claim 1 wherein the $x:y$ ratio is in the range of 100:0 to 93:7.

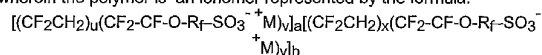
WO 03/006515

PCT/US02/21526

5. The polymer composition of Claim 1 wherein R_f is



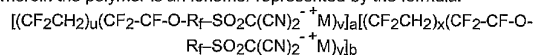
6. The polymer composition of Claim 1, Claim 2, or Claim 5 wherein the polymer is an ionomer represented by the formula:



wherein M is alkali metal, ammonium, or hydrogen.

7. The polymer composition of Claim 6 wherein M is lithium.

8. The polymer composition of Claim 1, Claim 2, or Claim 5 wherein the polymer is an ionomer represented by the formula:



wherein M is alkali metal or hydrogen.

9. The polymer composition of Claim 8 wherein M is lithium.

10. The composition of Claim 6 further comprising a polar liquid.

11. The polymer composition of Claim 10 wherein M is hydrogen and the liquid is water or alcohol.

12. The polymer composition of Claim 10 wherein M is lithium and liquid is an organic carbonate.

13. The polymer composition of Claim 8 further comprising a polar liquid.

14. The polymer composition of Claim 13 wherein M is hydrogen and the liquid is water or alcohol.

15. The polymer composition of Claim 13 wherein M is lithium and the liquid is an organic carbonate.

WO 03/006515

PCT/US02/21526

16. An electrochemical cell comprising an anode, a cathode, and a separator wherein at least one of said anode, cathode, or separator comprises the ionomer of Claim 6.

17. An electrochemical cell comprising an anode, a cathode, and a separator wherein at least one of said anode, cathode, or separator comprises the ionomer of Claim 8.

18. A process for forming a graft copolymer of the formula I, the process comprising combining the monomer **IIb** at a concentration of 0.2 to 0.6 g/ml with water and a fluorosurfactant and agitating said combination to form an emulsion having a droplet size of no greater than 0.5 micrometers;
in a reaction vessel, combining in water said emulsion with monomer **IIa** at a first monomer concentration ratio and a free-radical initiator;
allowing said monomers to polymerize to form a first copolymer which may be amorphous or crystalline;
in a reaction vessel which may be the same or different, combining in water said first copolymer with an additional amount of said emulsion of monomer **IIb** and an additional amount of monomer **IIa**, at a second monomer concentration ratio, and an additional amount of a free radical initiator, and allowing said further amounts of monomer to polymerize to form a second copolymer, said second copolymer being crystalline if said first copolymer is amorphous and said second copolymer being amorphous if said first copolymer is crystalline;
wherein said first and second concentration ratios of monomer **IIa** to monomer **IIb** are in the range of 85:15 to 50:50 on a molar basis when the desired copolymer is amorphous, and in the range of 100:0 to 87:13 when the desired polymer is crystalline.

18. The process of Claim 18 further comprising controlling the ratio of amorphous polymer concentration to crystalline polymer concentration so that the overall concentration of monomer units derived from monomer **IIb** is in the range of 6-12 mole %.

20. The process of Claim 18 wherein said first and second concentration ratios of monomer **IIa** to monomer **IIb** are in the range of 83:17 to 64:36 on a molar basis when the desired copolymer is

WO 03/006515

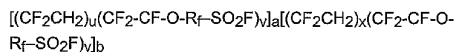
PCT/US02/21526

amorphous, and in the range of 100:0 to 93:7 when the desired polymer is crystalline.

21. The process of Claim 18 wherein wherein R_f is
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$

22. The process of Claim 18 further comprising hydrolyzing the product thereof to form an ionomer.

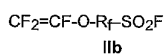
23. A polymer composition comprising a polymer, I, and the alkali metal sulfonate, ammonium sulfonate, sulfonic acid, and sulfonyl methide, both acid and salt, derivatives thereof, said polymer, I,



Ib

I

comprising an amorphous segment, Ia, and a crystalline segment, Ib, wherein R_f is a linear or branched perfluoroalkenyl or perfluoroalkenyl ether diradical, the ratio u:v is in the range of 85:15 to 50:50; the ratio x:y is in the range of 100:0 to 87:13; said polymer being a copolymer of monomers Ia and Ib,



said polymer being characterized in that the melting point thereof lies above the melting point of a fully random copolymer of monomers Ia and Ib of the same overall composition, and lies at least 5°C below the melting point of poly(vinylidene fluoride);

said polymer I and the alkali metal sulfonate, ammonium sulfonate, sulfonic acid, and sulfonyl methide, both acid and salt, derivatives thereof, being prepared by a process comprising

WO 03/006515

PCT/US02/21526

combining the monomer **IIb** at a concentration of 0.2 to 0.6 g/ml with water and a fluorosurfactant and agitating said combination to form an emulsion having a droplet size of no greater than 0.5 micrometers;
in a reaction vessel, combining in water said emulsion with monomer **IIa** at a first monomer concentration ratio and a free-radical initiator;
allowing said monomers to polymerize to form a first copolymer which may be amorphous or crystalline;
in a reaction vessel which may be the same or different, combining in water said first copolymer with an additional amount of said emulsion of monomer **IIb** and an additional amount of monomer **IIa**, at a second monomer concentration ratio, and an additional amount of a free radical initiator, and allowing said further amounts of monomer to polymerize to form a second copolymer, said second copolymer being crystalline if said first copolymer is amorphous and said second copolymer being amorphous if said first copolymer is crystalline;
wherein said first and second concentration ratios of monomer **IIa** to monomer **IIb** are in the range of 85:15 to 50:50 on a molar basis when the desired copolymer is amorphous, and in the range of 100:0 to 87:13 when the desired polymer is crystalline;
and, hydrolyzing polymer I when the desired product is an ionomer.

24. The polymer composition of Claim 23 further comprising the proviso that the ratio a:b is such that the overall concentration of monomer units derived from monomer **IIb** in said polymer is in the range of 6 mole % to 12 mole %.

25. The polymer composition of Claim 23 wherein the u:v ratio is in the range of 83:17 to 64:36.

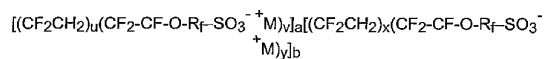
26. The polymer composition of Claim 23 wherein the x:y ratio is in the range of 100:0 to 93:7.

27. The polymer composition of Claim 23 wherein R_f is
—CF₂CF(CF₃)—O—CF₂CF₂—

28. The polymer composition of Claim 23, Claim 24, or Claim 27 wherein the polymer is an ionomer represented by the formula:

WO 03/006515

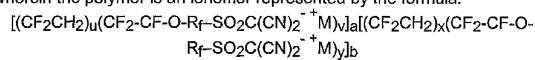
PCT/US02/21526



wherein M is alkali metal, ammonium, or hydrogen.

29. The polymer composition of Claim 28 wherein M is lithium.

30. The polymer composition of Claim 23, Claim 24, or Claim 27 wherein the polymer is an ionomer represented by the formula:



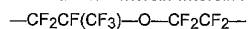
wherein M is alkali metal or hydrogen.

31. The polymer composition of Claim 30 wherein M is lithium.

32. The process of Claim 23 further comprising controlling the ratio of amorphous polymer concentration to crystalline polymer concentration so that the overall concentration of monomer units derived from monomer **IIb** is in the range of 6-12 mole %.

33. The process of Claim 23 wherein said first and second concentration ratios of monomer **IIa** to monomer **IIb** are in the range of 83:17 to 64:36 on a molar basis when the desired copolymer is amorphous, and in the range of 100:0 to 93:7 when the desired polymer is crystalline.

34. The process of Claim 23 wherein wherein R_f is



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Original Application No. PCT/US 02/21526
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F214/22 C08F259/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. -
A	US 6 025 092 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) claim 1	1
A	US 6 140 436 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) the whole document	1
A	WO 01 49757 A (HDRO-QUEBEC) 12 July 2001 (2001-07-12) the whole document	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 November 2002		Date of mailing of the international search report 15/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

Original Application No
 PCT/US 02/21526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6025092	A	15-02-2000	AU 2594899 A 30-08-1999
			CA 2319543 A1 19-08-1999
			CN 1290273 T 04-04-2001
			EP 1053262 A1 22-11-2000
			JP 2002503734 T 05-02-2002
			NO 20004027 A 10-10-2000
			WO 9941292 A1 19-08-1999
			US 6140436 A 31-10-2000
US 6140436	A	31-10-2000	US 6025092 A 15-02-2000
			AU 2594899 A 30-08-1999
			CA 2319543 A1 19-08-1999
			CN 1290273 T 04-04-2001
			EP 1053262 A1 22-11-2000
			JP 2002503734 T 05-02-2002
			NO 20004027 A 10-10-2000
			WO 9941292 A1 19-08-1999
WO 0149757	A	12-07-2001	AU 2496101 A 16-07-2001
			WO 0149757 A1 12-07-2001
			EP 1252205 A1 30-10-2002

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 1/06	H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 4
H 0 1 M 4/02	H 0 1 M 4/02	B 5 H 0 2 9
H 0 1 M 6/18	H 0 1 M 6/18	E 5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/40	H 0 1 M 10/40	B

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ファーナム, ウィリアム・ブラウン

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 ホツケシン・デューベリードライブ 1 2 3

F ターム(参考) 4J002 BD141 BN031 DG046 GG00

4J011 KA02 KB13 KB29

4J026 AA26 AA31 AC26 BA11 BA16 BB03 DA04 DA07 DA14 DB04

DB08 DB14 FA04 FA07 GA02 GA09

4J100 AC24P AE38Q BA02Q BA40Q BA56Q BA58Q BB12Q BB13Q CA04 DA55

EA07 FA03 JA43

5G301 CA30 CD01

5H024 FF21 HH01 HH11

5H029 AM16 DJ04 DJ08 EJ12 HJ02 HJ14

5H050 BA05 BA18 DA11 DA19 EA23 HA02 HA14