

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 773102 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **773102**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)

C08F 8/12

C08F 214/26

C08F 216/24

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.12.1972**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.10.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.10.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

27.12.1971 US 212171

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hooker Chemicals & Plastics Corp., P.O. Box 189, Niagara Falls, NY 14302, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cook, Jr., Edward H, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Emery, A.T., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Schoepfle, Blaine O, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä tetrafluorietyleenin ja sulfonoidun perfluorivinyylieetterin hydrolysoidun kopolymerin valmistamiseksi

Förfarande för framställning av en hydrolyserad kopolymer av tetrafluoretylen och sulfonerad perfluorvinyleter

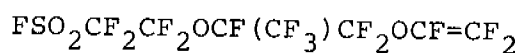
(62) Jakamalla erotettu hakemuksesta - Avdelad från ansökan - Divided from application: **723585**

HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP., Niagara Falls, New York 14302, USA

Menetelmä tetrafluorietyleenin ja sulfonoidun perfluori-
vinyylieetterin hydrolysoidun kopolymerin valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av en hydrolyserad kopolymer
av tetrafluoretylen och sulfonerad perfluorvinyleter

Jakamalla erotettu hakemuksesta 3585/72
Avdelad från ansökan 3585/72

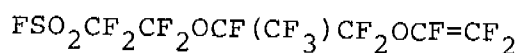
Tämä keksintö tarkoittaa menetelmää tetrafluorietyleenin ja kaavan



mukaisen sulfonoidun perfluorivinyylieetterin hydrolysoidun kopoly-
merin valmistamiseksi, jonka kopolymerin ekvivalenttipaino on
900-1600.

Tällaisesta kopolymeristä tehtyjä kalvoja käytetään elektrolyysi-
kennoissa, etenkin kloorialkalielektrolyysikennoissa, jolloin selek-
tiivisesti läpäisevä kalvo sovitetaan katodin ja anodin väliin.

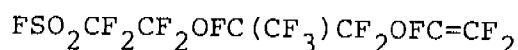
Edellä esitetyn kaltaisia kopolymeerejä voidaan valmistaa antamalla
kaavan



perfluorivinyylieetterin reagoida alle 110°C:n lämpötilassa tetra-
fluorietyleenin kanssa vesifaasissa, sopivimmin pH-arvossa alle 8,
ja sellaisen vapaan radikaali-alkuunpanijan kuin ammoniumpersul-
faatin läsnäollessa, jolloin kopolymeri saadaan sulfonyylifluoridi-
muodossa. Tässä ei-happomuodossa kopolymeri on suhteellisen peh-
meä ja taipuisa, ja siitä voidaan helposti muovata kalvo. Kalvoa

voidaan myös saumahitsata tai puskuhitsata muodostaen hitsejä, jotka ovat yhtä lujia kuin itse kalvomateriaali. Kun kalvo on muotoiltu halutun kaltaiseksi, kopolymeeri vakioidaan käyttöä varten hydrolysoimalla sulfonyylifluoridiryhmät vapaiksi sulfonihappo- tai alkalisulfonaattiryhmiksi.

Tämä hydrolyysi suoritetaan keksinnön mukaan siten, että tetrafluorietyleenin ja kaavan



mukaisen sulfonoidun perfluorivinyylieetterin kopolymeeriä käsitellään kiehuvalle vedelle tai alkalihydroksidin kuumalla laimealla vesiliuoksella sulfonyylifluoridiryhmien hydrolysoimiseksi vastaavaan vapaan hapon tai suolan muotoon.

Keksinnön erään edullisen sovellutusmuodon mukaan sulfonyylifluoridiryhmiä sisältävää kopolymeeriä käsitellään laimealla natriumhydroksidilipeällä 60-80°C:n lämpötilassa sulfonyylifluoridiryhmien hydrolysoimiseksi natriumsulfonaattiryhmiksi.

Keitettäessä vedessä 16 tuntia vakioitu kalvomateriaali turpoaa isotrooppisesta arvosta noin 28 % noin 9 % kumpaankin suuntaan. Kun kalvo joutuu kosketukseen suolaliuoksen kanssa sen turpoama pienenee noin 22 %:iin, josta on tuloksena kalvon tiivistyminen käytössä. Vakioimiskäsittely voidaan suorittaa joko elektrolyysin ulkopuolella tai kun kalvo on paikallaan kennossa.

Keksinnön havainnollistamiseksi esitetään seuraavat esimerkit.

Esimerkki 1

Kopolymeerikalvon vakioiminen elektrolyysikennossa.

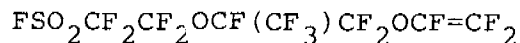
Valmistettiin elektrolyysikemmo, jossa tetrafluorietyleenin ja kaavan $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ mukaisen sulfonoidun perfluorivinyliesterin kopolymeeriä oleva kalvo oli vakioimattomassa tilassa, so. kopolymeeriaine sisälsi sulfonyylifluoridi-pääteryhmiä. Kemmo täytettiin 10 %:sella natriumhydroksidin vesiliuoksella ja lämmitettiin 60-80°C:een sekä pidettiin tässä lämpötilassa ainakin 24 tunnin ajan. Sulfonyylifluoridiryhmät muuttuivat natriumsulfonaattiryhmiksi, ja kalvo oli valmis natriumkloridisuolaliuoksen elektrolyysiin.

Esimerkki 2

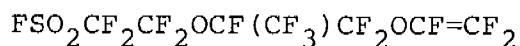
Kopolymeerikalvon vakioiminen elektrolyysikennon ulkopuolella. Sulfonyylifluoridikalvo kiinnitettiin kehukseen tai muuhun pidikkeeseen ja kehys kalvoineen upotettiin 10 %:seen natriumhydroksidiliuokseen 60-80°C:n lämpötilassa 3 päivän ajaksi. Kehys kalvoineen sijoitettiin sitten elektrolyysikennoon, joka täten oli valmis elektrolyysiin.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä tetrafluorietyleenin ja kaavan



mukaisen sulfonoidun perfluorivinyylieetterin hydrolysoidun kopolymerin valmistamiseksi, jonka kopolymerin ekvivalenttipaino on 900-1600, t u n n e t t u siitä, että tetrafluorietyleenin ja kaavan



mukaisen sulfonoidun perfluorivinyylieetterin kopolymeriä käsitellään kiehuvalle vedelle tai kuumalle laimealle alkalihydroksidin vesiliuoksella sulfonyylifluoridiryhmien hydrolysoimiseksi vastaavaan vapaan hapon tai suolan muotoon.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonyylifluoridiryhmiä sisältävää kopolymeriä käsitellään laimealla natriumhydroksidilipeällä 60-80°C:n lämpötilassa sulfonyylifluoridiryhmien hydrolysoimiseksi natriumsulfonaattiryhmiksi.

päävoot.

Hak. n:o. 77 8102

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggninge- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 32 82875 (260-29.6) _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Reijo Kumpulainen

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P