



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.10.75 (P. 184013)

Pierwszeństwo: 16.10.74 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1978

MKP B01k 3/10

Int. Cl.² C25B 13/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Diamond Shamrock Corporation, Cleveland, Ohio
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Kationitowa przepona

1

Przedmiotem wynalazku jest kationitowa przepona do elektrolitycznego wytwarzania chloru i wodorotlenków metali alkalicznych.

Chlor i wodorotlenki metali alkalicznych wytwarza się przeważnie w przeponowych elektrolizerach, w których anoda i katoda są oddzielone przeponą przepuszczającą płyny, zwykle wykonaną z azbestu i ograniczającą przestrzeń anodową i przestrzeń katodową. W typowych urządzeniach nasyconą solankę wprowadza się do przestrzeni anodowej, w której na anodzie wytwarza się chlor i solanka przenika przez przeponę do przestrzeni katodowej, w której wytwarza się wodorotlenek sodowy o stężeniu 11—18% wagowych, zanieczyszczony dużymi ilościami chlorku sodowego.

W celu otrzymania wodorotlenku sodowego stanowiącego handlowy produkt należy wodorotlenek ten stężyć przez odparowanie i usunąć z niego chlorek sodowy.

Proponowano już zamiast przepon azbestowych stosować przepony wykonane z innych tworzyw. Przepony takie są zasadniczo hydraulicznie nieprzepuszczalne. Podczas pracy elektrolizera również i tu roztwór chlorku metalu alkalicznego wprowadza się do przestrzeni anodowej, w której uwalnia się chlor. Następnie, w przypadku gdy przepona selektywnie przepuszcza kation, jony metalu alkalicznego są przenoszone przez przeponę do przestrzeni katodowej.

Stężenie względnie czystego wodorotlenku me-

2

talu alkalicznego wytwarzanego w przestrzeni katodowej zależy od ilości wody doprowadzonej do tej przestrzeni, zwykle ze źródła znajdującego się poza elektrolizerem. Wprawdzie elektrolizery z takimi przeponami mają teoretycznie wiele zalet, to jednak ich stosowanie w technice, na przykład do wytwarzania chloru i wodorotlenków metali alkalicznych, ma wady wynikające z małej wydajności prądowej procesu i często nierównej charakterystyce pracy elektrolizera.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3718627 znane jest wytwarzanie żywicznych wymienników jonowych w postaci polimerów związku $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, ewentualnie kopolimerów z czterofluoroetylenem, przy czym monomer ten może być modyfikowany chlorowcem, związkami zawierającymi grupy hydroksylowe, amoniakiem albo tlenkami metali alkalicznych.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3784399 wiadomo, że jonowymienne przepony można wytwarzać z fluorowanego polimeru zawierającego w zwisających łańcuchach bocznych polimeru grupy sulfonilowe, związane z atomami węgla mającymi co najmniej jeden atom fluoru. Jedna powierzchnia takiej błony zawiera grupy sulfonilowe polimeru głównie w postaci grup o wzorze $(\text{SO}_2\text{NH})_m\text{Q}$, w którym Q oznacza atom wodoru, grupę NH_4 lub kation metalu a m oznacza wartościowość Q, podczas gdy druga powierzchnia błony ma grupy sulfonilowe w postaci grup o

wzorce $(\text{SO}_2)_n\text{Me}$, w którym Me oznacza kation, a n oznacza wartościowość tego kationu.

Jednakże przepony te nie nadają się do stosowania w elektrolizerach do wytwarzania chloru i alkali, ponieważ ich powierzchnia ogranicza przenikanie jonów wodorotlenowych, powodując znaczne obniżenie wydajności prądowej elektrolizera.

Opisanych wyżej wad nie ma przepona według wynalazku, będąca wysoce sprawna, stosunkowo gęstką przeponą kationitową. Wyposażony w taką przeponę elektrolizer pracuje z wysoką wydajnością prądową i przy niskim napięciu w stosunkowo szerokim zakresie warunków roboczych, a zwłaszcza przy wysokich stężeniach wodorotlenku metalu alkalicznego, umożliwiając uzyskiwanie wydajności prądowej wyższej o 6–10% od uzyskiwanej przy stosowaniu znanych przepon.

Kationitowa przepona według wynalazku jest wykonana z fluorowanego polimeru zawierającego grupy sulfonilowe w zwisających łańcuchach bocznych polimeru, a jedna jej strona jest potraktowana poliaminą, przy czym większość grup sulfonilowych, na głębokość co najmniej 10 mikronów, jest przekształcona w grupy o wzorze $\text{SO}_2\text{NRR'NRR'}$, w którym R oznacza atom wodoru, sodu lub potasu, a R' oznacza rodnik alkilenowy o 3–6 atomach węgla lub grupę o wzorze $\text{Z}_n\text{N(R'')}$ lub $\text{ZN(R'')Z}_n\text{N(R'')}$ w których to wzorach Z oznacza rodnik alkilenowy o 2–6 atomach węgla, a R'' oznacza grupę $-\text{SO}_2-$ lub ma znaczenie podane wyżej dla podstawnika R.

Korzystnie przepona ma na powierzchni warstwę, w której większość grup sulfonilowych została zmodyfikowana za pomocą jednej poliaminy, jak również warstwę podpowierzchniową, w której grupy zostały zmodyfikowane za pomocą innej poliaminy, zaś w pozostałej części przepony występują grupy $-\text{SO}_2\text{R}$. Jeżeli powierzchnię przepony traktuje się tylko jedną poliaminą, to stosuje się poliaminy za wyjątkiem etylenodwuaminy.

Przepona według wynalazku, umieszczona w elektrolizerze do wytwarzania chloru i wodorotlenków tak, że jej powierzchnia modyfikowana aminą jest zwrócona w stronę katody, daje szereg korzyści w prównaniu ze znanymi przeponami stosowanymi w elektrolizerach.

Wydaje się, że zastosowanie przepony modyfikowanej poliaminą skutecznie zmniejsza powrotną migrację jonów wodorotlenowych do przestrzeni anodowej, dzięki czemu wytwarza się mniej chloranu i tlenu, zanieczyszczających anolit oraz chlor, a równocześnie zwiększa się wydajność prądowa w porównaniu z wydajnością przy użyciu przepon nie modyfikowanych. Poza tym, tę lepszą wydajność prądową można uzyskać w różnych warunkach pracy, a zwłaszcza przy wysokich stężeniach wodorotlenku metalu alkalicznego. Nieoczekiwanie stwierdzono również, że nawet w przypadku stosowania dość cienkich przepon według wynalazku można prawie całkowicie oddzielić jony chloru od katolitu. Można też stosować nieoczekiwanie niskie napięcia. Poza tym, aminowanie poliaminą,

powodujące przynajmniej częściowe sieciowanie zwykłej przepony pomiędzy doczepionymi grupami sulfonilowymi, nie czyni membrany bardzo łamliwą, toteż manipulowanie nią jest łatwe, nawet jeżeli jest ona modyfikowana na znacznej grubości lub też na całej grubości.

Przeponę według wynalazku stosuje się w warunkach pod wieloma względami podobnych do tych, w jakich stosowane są przepony znane. Zwykle wykonuje się obudowę i wytworzoną komorę dzieli za pomocą przepony na dwie przestrzenie. W jednej z nich umieszcza się odpowiednią katodę, zwykle metalową, na przykład z miękkiej stali, a w drugiej znajduje się anoda z tworzywa przewodzącego, aktywnego elektrokatalitycznie, takiego jak grafit, albo korzystnie z tworzywa o większej stałości wymiarów, na przykład z tytanu mającego powłokę z metalu z grupy platyny, z tlenku metalu z grupy platyny, albo z innego elektrokatalitycznie aktywnego tworzywa odpornego na korozję.

Przestrzeń anodowa ma odpływ wytworzonego gazowego chloru, wlot do doprowadzania roztworu chlorku metalu alkalicznego (na przykład NaCl lub KCl) i wylot do odprowadzania zużytego elektrolitu. Podobnie też przestrzeń katodowa ma wyloty dla produktów ciekłych i gazowych i zwykle wlot, przez który można wprowadzić wodę i/albo roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego. Podczas pracy pomiędzy elektrodami prowadzi się stały prąd, zwykle rzędu 15–45 amperów na 1 dm^2 powierzchni przepony, powodując wytwarzanie chloru na anodzie i selektywne przenoszenie uwolnionych jonów metalu alkalicznego poprzez przeponę do przestrzeni katodowej, w której łączą się z jonami wodorotlenowymi, utworzonymi na katodzie przez elektrolizę wody, przy czym wytwarza się gazowy wodór.

Przeponę według wynalazku zwykle wytwarza się przez aminowanie i zmydlenie dowolnego polimeru, mającego uczepione boczne łańcuchy, zawierające przy atomach węgla grupy sulfonilowe, przy czym przy każdym z tych atomów węgla znajduje się co najmniej jeden atom fluoru.

Fluorowane polimery wytwarza się z monomerów będących fluorowanymi czyli podstawionymi fluorem związkami winylowymi. Polimery te wytwarza się z co najmniej 2 monomerów, z których przynajmniej jeden należy do grupy (1) fluorowanych związków winylowych, takich jak fluorek winylu, sześćfluoropropylen, fluorek winylidenu, trófluoroetylen, chlorotrófluoroetylen, fluorowane estery alkilowinyłowe, czterofluoroetylen i ich mieszaniny i do drugiej grupy (2) obejmującej monomery zawierające grupę sulfonilową i prekursor $-\text{SO}_2\text{F}$. Przykładami są związki takie jak $\text{CF}_2=\text{CFSO}_2\text{F}$ i ogólnie o wzorze $\text{CF}_2=\text{CFY}_2\text{SO}_2\text{F}$, w którym Y_2 oznacza dwufunkcyjny, fluorowany rodnik o 2–8 atomach węgla.

Szczególnie korzystnie stosuje się kopolimery czterofluoroetyleny z fluorkiem 3,6-dioksa-4-metylo-7-oktenosulfonilu o ciężarze równoważnikowym 1000–1300, a zwłaszcza 1100–1200 (ilość gramów polimeru na 1 równoważnik protonu). Kationitowe przepony tego typu są też bardziej szczegóło-

wo opisane z punktu widzenia budowy żywicy i jej wytwarzania w opisach patentowych Stanów Zjedn. Am. nr nr 3041317, 3282875 i 3624053, w holenderskim opublikowanym zgłoszeniu wynalazku nr 72/12249 i w brytyjskim opisie patentowym nr 1184321.

Przepony takie zawierające grupy sulfonilowe nie poddane hydrolizie mają zwykle grubość 75—250, zwłaszcza 125—200 mikronów. Traktuje się je poliaminą tak, aby główną część grup sulfonilowych na powierzchni przekształcić w grupy o wzorze $\text{SO}_2\text{NRR}'\text{NRR}''$, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie. Określenie „poliamina” obejmuje te pierwszorzędowe i drugorzędowe związki dwu-, trój- i czteroaminowe zdolne do tworzenia grup o wzorze $\text{SO}_2\text{NRR}'\text{NRR}''$ na drodze reakcji z grupą sulfonilową. Poza wymienioną etylenodwuaminą przykładami takich poliamin są także jak propylenodwuamina, butylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, dwupropylenotrójamina, trójetylenoczweroamina i ich izomery, zwłaszcza 1,3-dwuaminopropan.

Reakcję prowadzi się tak, aby przemiana grup sulfonilowych nastąpiła na głębokość co najmniej 10 mikronów. Jeżeli bowiem przemiana większości grup sulfonilowych nastąpi na mniejszej głębokości, wówczas nie ma dostatecznej „bariery”, która w znacznym stopniu ogranicza migrację jonów wodorotlenkowych przez przeponę napowrót do przestrzeni anodowej, co ma wpływ na wydajność prądową. Przemiana na większej głębokości, nawet na całej grubości przepony, jest możliwa i często pożądana, w celu utworzenia takiej bariery, a wzrost napięcia roboczego tym spowodowany jest nieznaczny w porównaniu z innymi korzyściami osiąganymi, mianowicie większą wydajnością prądową i możliwością uzyskiwania wodorotlenku o większym stężeniu, które jak się wydaje jest funkcją głębokości modyfikowania. Jak wyżej wspomniano, traktowanie poliaminą zwykle nie powoduje łamliwości przepony.

Stwierdzono, że w miarę wzrostu ciężaru równoważnikowego przepony, w celu otrzymania takiej samej zdolności hamowania powrotnej migracji wodorotlenku trzeba modyfikować za pomocą aminy na większą głębokość. Tak na przykład z punktu widzenia wydajności prądowej, traktowanie przepony o ciężarze równoważnikowym 1100 do głębokości 25 mikronów odpowiada traktowaniu przepony o ciężarze 1200 do głębokości 50 mikronów.

Przeponę szczególnie odpowiednią do elektroлізу roztworów chlorków metali alkalicznych wytwarza się traktując opisany wyżej polimer fluorowęglowodorowy z grupami sulfonilowymi kombinacją etylenodwuaminy i propylenodwuaminy. Najkorzystniej jest modyfikować stronę przepony zwróconej do katody etylenodwuaminą na głębokość 2,5—25 mikronów, przekształcając większość grup sulfonilowych do postaci $\text{SO}_2\text{NRC}_2\text{H}_4\text{NRR}''$, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, a na pozostałą głębokość do 50 mikronów lub większą — za pomocą propylenodwuaminy. Taka wielowarstwowa przepona ma liczne zalety. Miano-

wicie, traktowanie etylenodwuaminą powoduje powstawanie szczelniejszej, bardziej skutecznej bariery dla powrotnej migracji jonów wodorotlenkowych na jednostkę głębokości traktowania, w porównaniu z propylenodwuaminą, toteż bardziej zwiększa wydajność prądową. Jednakże ze względu na tę szczelność i względną sztywność powodowaną sieciowaniem, przepony traktowane tylko etylenodwuaminą stają się sztywne w miarę zwiększania głębokości traktowania. Z tego też względu przepona kombinowana, na przykład traktowana łącznie do głębokości na przykład 100 mikronów, może być z punktu widzenia wydajności prądowej bardziej skuteczna niż przepona traktowana na większą głębokość samą propylenodwuaminą. Ma to szczególne znaczenie, ponieważ traktowanie do jakiegokolwiek głębokości którymkolwiek związkiem pogarsza nieco fizyczne właściwości przepony.

Poza tym, ponieważ traktowanie na większą głębokość powoduje możliwość otrzymywania na katodzie wodorotlenku metalu bezpośrednio o większym stężeniu i przedłuża okres czasu, w którym przepona może być skutecznie stosowana, przeto modyfikowanie na pozostałej części głębokości za pomocą propylenodwuaminy daje najlepsze wyniki. Wydaje się również, że warstwa modyfikowana propylenodwuaminą ochrania cieńszą warstwę modyfikowaną etylenodwuaminą przed rozerwaniem przez siły działające od strony anody.

Zgodnie z powyższym, przepona według wynalazku składa się z polimeru, którego powierzchniowa warstwa ma większość grup sulfonilowych modyfikowanych etylenodwuaminą, a warstwa podpowierzchniowa ma większość grup sulfonilowych modyfikowanych propylenodwuaminą, zaś jeżeli przepona nie została modyfikowana na całej swej grubości, to w części nie modyfikowanej grupy sulfonilowe występują w postaci zhydrolizowanej, to jest $-\text{SO}_3\text{R}$.

Sposób nadawania przeponie żadanego stanu nie ma decydującego znaczenia, poza tym, że modyfikacja powinna nastąpić na żadaną głębokość i zabiegi fizyczne powinny być tak prowadzone, aby najpierw modyfikować powierzchnię, która ma być zwróconą do katody, a powierzchnię zwróconą do anody modyfikuje się tylko wtedy, gdy modyfikuje się przeponę na całej grubości. Korzystnie jest umieścić przed obróbką przeponę mającą grupy sulfonilowe nie zhydrolizowane w odpowiednim, niesymetrycznym naczyniu do obróbki i utrzymując temperaturę około 20—120°C dodawać roztwór aminy z wodą, zwykle w stosunku objętościowym 15:1 do 20:1.

Czas trwania reakcji zależy od rodzaju aminy, żadanej głębokości modyfikowania, temperatury itp, jak to uwidoczono w przykładach, przy czym czas ten jest łatwy do ustalenia drogą prostych prób. Następnie usuwa się roztwór aminy, naczynia i przeponę płucze starannie wodą, a następnie dodaje roztwór drugiej aminy lub kieruje przeponę do dalszej obróbki. Ta końcowa obróbka może polegać na dalszym płukaniu wodą i zmydłaniu w

celu przeprowadzenia w postać odpowiednią do stosowania w elektrolizerze, to jest w postać alkaliczną. Zwykle stosuje się roztwór zawierający 600 ml wody, 400 ml sulfotlenku dwumetylu i 13% wagowych wodorotlenku metalu alkalicznego.

Obróbka w temperaturze 85–90°C w ciągu około 70 minut wystarcza, po czym przeponę wyjmuję się, płucze i moczy w destylowanej wodzie aż do chwili zainstalowania w elektrolizerze. Taka obróbka powoduje oczywiście przekształcanie ewentualnie obecnych grup sulfonowych nie aminowanych w grupy $-SO_3R$.

Przy wytwarzaniu przepony modyfikowanej etylenodwuaminą i propylenodwuaminą korzystnie jest dodawać najpierw roztwór etylenodwuaminy i po reakcji oraz usunięciu roztworu tej dwuaminy następnie dodawać roztwór propylenodwuaminy, ewentualnie płuczac wodą przed dodaniem drugiego roztworu. Płukanie wodą trzeba stosować przed ostateczną obróbką, to jest wyjęciem przepony i zmydleniem. Podobnie postępuje się stosując większą liczbę poliamin, ale niekiedy można poliaminy mieszać.

Zainstalowanie przepony w elektrolizerze polega zwykle na jej umieszczeniu pomiędzy elektrodami, stroną poddaną działaniu aminy zwróconą ku katodzie. Następnie zamyka się szczelnie elektrolizer i do przestrzeni anodowej wprowadza roztwór chlorku metalu alkalicznego, zwykle stężoną solankę o temperaturze 80–95°C, a do przestrzeni katodowej, przynajmniej na początku procesu, wprowadza się wodę lub wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego. Korzystnie jest prowadzić proces przy wysokim stężeniu wodorotlenku metalu alkalicznego, na przykład 350–600 g/litr.

Wytwarzany wodorotlenek metalu alkalicznego jest zwykle dostatecznie stężony, toteż odparowywanie wody jest zbędne lub konieczne w niewielkim tylko stopniu, a czystość wodorotlenku jest wysoka, gdyż przeważnie zawiera on mniej niż 0,1% wagowych chlorku metalu alkalicznego.

Przykład I. Z 7 części czterofluoroetyleny i 1 części $CF_2=CFOCF_2CF(CE_3)OCF_2OH_2SO_2F$ wytwarza się przepony o początkowej grubości 208 mikronów i ciężarze równoważnikowym 1100. Każdą z przepon umieszcza się na dnie naczynia do obróbki, do którego wprowadza się roztwór 18 części objętościowych 1,3-dwuaminopropanu i 1 część objętościową wody. Obróbkę prowadzi się w czasie podanym w tablicy 1, w temperaturze 60–65°C, po czym płucze przeponę, usuwa z naczynia i zmydla w roztworze zawierającym 600 ml wody, 400 ml sulfotlenku dwumetylu i 13% wagowych NaOH, w temperaturze 85–90°C w ciągu 70 minut. Następnie przepony wyjmuję się, płucze i wilgotne instaluje w elektrolizerze w odległości 1,6 mm od niklowej katody i 3,2 mm od umieszczonej naprzeciw anody z metalicznego tytanu, mającej na powierzchni powłokę z mieszaniny TiO_2 i RuO_2 w stosunku molowym 2:1.

Do przestrzeni katodowej wprowadza się wodę, a do przestrzeni anodowej stężoną solankę 315 g/

/litr w temperaturze 85°C i wartość pH 2,0. Proces rozpoczyna się przy gęstości prądu 31 amperów na 1 dm². Warunki pracy po uzyskaniu równowagi są podane w tablicy 1.

Tablica 1

Przepona	Czas obróbki (minuty)	Głębokość aminowania (mikrony)	Napięcie	Wydajność prądowa %	NaOH g/litr
1	0	0	4,1	73	466
2	17	70	4,3	82	536
3	20	123	4,4	86	572
4	30	185	4,4	88	572
5	60	208	4,2	90	590
6*	0	0	4,3	75	500
7*	608	206	4,8	88	563

Przepony oznaczone znakiem * są wykonane z kopolimeru o ciężarze równoważnikowym 1200.

Wyniki podane w tablicy świadczą o lepszej pracy przepon według wynalazku, przy czym przepony te pozostają giętkie i wytrzymałe mechanicznie.

Przykład II. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz stosując jako poliaminę 3,3'-imino-bis-propyloaminę (dwupropylenotrójaminy) i prowadząc reakcję w ciągu 460 minut, co powoduje aminowanie przepony na głębokość 16 mikronów. Stosując tę przeponę przy napięciu 4,2 V otrzymuje się 500 g NaOH w 1 litrze, a wydajność prądowa wynosi 87%.

Przykład III. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz stosuje się dwuetylenotrójaminy i modyfikuje przeponę w ciągu 300 minut na głębokość 21 mikronów. Przy napięciu 4,1 V i wydajności prądowej 90% otrzymuje się 536 g NaOH w 1 litrze.

Przykład IV. Przeponę o ciężarze równoważnikowym 1100, wytworzoną z produktu wyjściowego opisanego w przykładzie I, poddaje się najpierw działaniu roztworu wodnego etylenodwuaminy (EDA) w wodzie w stosunku 18:1 w ciągu czasu podanego w tablicy 2, po czym odprowadza roztwór z naczynia, płucze przeponę i wprowadza roztwór wodny 1,3-dwuaminopropanu (PDA) również w stosunku 18:1 i w czasie podanym w tablicy 2. Pozostałe warunki procesu są takie same jak w przykładzie I.

Przeponę nr 13 w tablicy 2 cechuje to, że poddaje się ją trzeciej obróbce w taki sam sposób, lecz za pomocą butylenodwuaminy (BDA), wytwarzając trzecią warstwę. Wyniki prób podano w tablicy 2.

Przy niskim napięciu i wysokiej wydajności prądowej membrany zachowują dobre właściwości.

Tablica 2

Przepona	Amina	Czas obróbki (minuty)	Głębokość aminowania (mikrony)	Napięcie	Wydajność prądowa %	NaOH g/litr
10	EDA	25	13	3,95	91	518
	PDA	40	17			
11	EDA	42	23	4,1	90	536
	PDA	100	35			
12	EDA	6	25	4,2	87	500
	PDA	24	96			
13	EDA	12	6	4,05	91	518
	PDA	60	36			
	BDA	180	38			

Zastrzeżenia patentowe

1. Kationitowa przepona, **znamienna tym**, że jest wykonana z fluorowanego polimeru zawierającego w łańcuchach bocznych polimeru grupy sulfonilowe i jedna jej powierzchnia jest traktowana co najmniej jedną poliaminą, co powoduje przekształcenie większości grup sulfonilowych na głębokość co najmniej 10 mikronów w grupy o wzorze $\text{SO}_2\text{NR}'\text{NR}'\text{R}'$, w którym R oznacza atom wodoru, sodu lub potasu, R' oznacza rodnik alkilenowy o 2—6 atomach węgla lub grupę o wzorze $\text{Z}_2\text{NR}''$ albo $\text{ZN}(\text{R}'')\text{Z}_2\text{N}(\text{R}'')$, w których to wzorach Z oznacza rodnik alkilenowy o 2—6 atomach węgla, a R'' oznacza grupę $-\text{SO}_2-$ albo ma znaczenie podane wyżej dla podstawnika R, przy czym jeżeli powierzchnię traktuje się tylko jedną poliaminą, wówczas nie jest to etylenodwuamina.

2. Przepona według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jest wykonana z polimeru o ciężarze równoważnikowym 1100—1200 gramów na jeden równoważnik protonu.

3. Przepona według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jest wykonana z polimeru będącego kopolimerem czterofluoroetyleny z monomerem zawierającym

grupę sulfonilową i mającym wzór $\text{CF}_2=\text{CFY}_1\text{SO}_2\text{F}$, w którym Y_1 oznacza dwufunkcyjny rodnik alifatyczny o 2—8 atomach węgla.

4. Przepona według zastrz. 3, **znamienna tym**, że jest wykonana z polimeru o ciężarze równoważnikowym 1100—1200 gramów na 1 równoważnik protonu.

5. Przepona według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jej powierzchnia jest potraktowana mieszaniną amin.

6. Przepona według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jej powierzchnia jest potraktowana najpierw co najmniej jedną aminą, a następnie powtórnie, wielokrotnie co najmniej jedną inną aminą, co powoduje wytwarzanie szeregu przylegających warstw.

7. Kationitowa przepona, **znamienna tym**, że jest wykonana z fluorowanego polimeru zawierającego grupy sulfonilowe w zwisających łańcuchach bocznych polimeru i jedna jej powierzchnia ma warstwę powierzchniową, w której większość grup sulfonilowych jest przez działanie etylenodwuaminą przeprowadzona w grupy i wzorze $\text{SO}_2\text{NR}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}'\text{R}'$, w którym R oznacza atom wodoru, sodu lub potasu, a R' oznacza grupę $-\text{SO}_2-$ lub ma znaczenie podane wyżej dla R i warstwę podpowierzchniową, w której większość grup sulfonilowych jest przez działanie propylenodwuaminą przeprowadzona w grupy o wzorze $\text{SO}_2\text{NR}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NR}'\text{R}'$, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, zaś pozostałe grupy sulfonilowe mają postać grup SO_3R .

8. Przepona według zastrz. 7, **znamienna tym**, że warstwa powierzchniowa ma grubość 2,5—10 mikronów.

9. Przepona według zastrz. 7, **znamienna tym**, że jest wykonana z polimeru będącego kopolimerem czterofluoroetyleny i monomeru zawierającego grupę sulfonilową o wzorze $\text{CF}_2=\text{CFY}_1\text{SO}_2\text{F}$, w którym Y_1 oznacza dwufunkcyjny rodnik alifatyczny o 2—8 atomach węgla, wyczerpująco fluorowany.

10. Przepona według zastrz. 7, **znamienna tym**, że jest wykonana z polimeru o ciężarze równoważnikowym 1100—1200 gramów polimeru na równoważnik protonu.