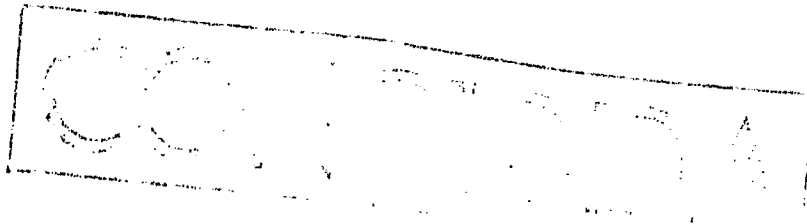


PATENTE DE INVENCION

Ref: R 2202.

439.876



Memoria Descriptiva 357. 1976

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA MEMBRANA
MICROPOROSA.--

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en, 22, avenue Montaigne - 75 - PARIS (8eme), Francia

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una membrana porosa.

Más particularmente, la invención se relaciona con un procedimiento de fabricación de un diafragma destinado a ser utilizado en células para electrólisis.

Aunque las células de diafragma sean conocidas desde hace tiempo, la acción del diafragma está bastante mal elucidada. La explicación, ya antigua, según la cual el diafragma actúa como un lecho filtrante y según la cual el paso de la salmuera y la migración de los iones pueden calcularse cuando el número de poros y su diámetro medio son determinados, aparece como una simplificación excesiva, como hace notar J.S. Sconce en "Chlorine, its Manufacture Properties and Uses, American Chemical Society - Monograph Series-1962".

A falta de una explicación satisfactoria, se observa que tales diafragmas deben presentar calidades bastante contradictorias. En particular, deben presentar un grado de vacío importante, haciendo prueba simultánea de una resistencia mecánica suficiente. Además su configuración debe ser tal que haya una buena difusión de la salmuera al tiempo que ejerza una retención suficiente de las soluciones de los compartimentos anódico y catódico, evitando particularmente la formación de clorato.

Se han propuesto ya numerosos procedimientos para obtener diafragmas.

Durante mucho tiempo se ha orientado hacia los diafragmas obtenidos a base de una suspensión de amianto, que podía depositarse directamente sobre un cátodo.

Pero el interés se ha renovado hacia otros tipos de células, tales como células llamadas de tipo filtro-prensa; se ha reorientado la investigación hacia diafragmas prefabricados.

Así, estas células se han revelado particularmente exigentes en lo que concierne a los diafragmas. Por una parte, ha exigido de tales diafragmas una gran fiabilidad y una mayor

longevidad. Así, se sabe que los diafragmas tienen tendencia a envejecer, es decir, a ver disminuir su porosidad, por ejemplo, al paso del tiempo.

5 Esta exigencia de fiabilidad y longevidad, se ha duplicado además por una exigencia de calidad eléctrica, dado que la tendencia actual es aumentar la densidad de corriente. Ahora bien, los diafragmas a base de fibras de amianto no han conducido sino a estructuras de porosidad difícilmente controlables. Además, presentan los inconvenientes de las estructuras no consolidadas:

10

- Esponjamiento en electrólisis, lo que necesita una distancia interpolar mínima;

- Dificultades de obtención de depósitos ligeros, con poca caída óhmica;

15

- Estado inestable del diafragma que, después de ponerse en marcha la electrólisis y estabilización, soporta muy difícilmente los incidentes de marcha y las renovaciones "in situ".

Por todo esto, desde hace algunos años, se ha pensado en la confección de diafragmas plásticos porosos constituidos por membranas de un material poroso.

20

Tales materiales son de por sí ya conocidos.

Ya se ha propuesto, por ejemplo, realizar diafragmas por sinterización de polvo de politetra-fluoro-etileno con un material poróforo, sinterizar a 380°C, eliminar luego el material poróforo. Por desgracia, tal procedimiento conduce a un material que presenta un grado de vacío débil y, sin embargo, presenta una resistencia eléctrica demasiado elevada.

25

También se ha reivindicado, en la patente británica 1.081.046, formar un coágulo a partir de una dispersión acuosa de politetra-fluoro-etileno que contiene una carga, formar

30

luego una lámina y, finalmente, eliminar la carga.

Pero esto no resuelve el problema de la puesta en forma del coágulo.

5 En el caso que acaba de citarse, se ha propuesto facilitarla (la puesta en forma) utilizando un lubricante como el éter de petróleo.

10 Por desgracia, este procedimiento presenta la desventaja de una ausencia de reproductibilidad; por ello se ha propuesto en la patente francesa 2.170.247 sustituir el agua por éter de petróleo.

15 También se ha propuesto en la solicitud francesa no' 2.229.79, depositada el 18 de Mayo de 1973, a nombre de la solicitante, un procedimiento que consistía en formar una suspensión de amianto en presencia de un agente activo en superficie y añadir a esta suspensión el látex de la resina fluorada y el poróforo.

20 Si tal procedimiento conduce a un buen resultado, y permite particularmente la introducción de una gran cantidad de agente poróforo, continúa haciendo recurrir a cierta proporción de amianto, por puesta en práctica de un procedimiento por vía húmeda.

25 No obstante, se ha encontrado ahora, y ello es el objeto de la presente invención, que podían obtenerse membranas porosas especialmente adaptadas para utilizarse como diafragmas en electrólisis según una técnica que puede calificarse de técnica por vía seca.

El procedimiento según la invención, consiste en:

- 30
- Formar una pasta homogénea a partir de una carga porófora y un látex;
 - secar la pasta obtenida, y luego ponerla bajo forma

pulverulenta;

- laminar en caliente una preforma obtenida a partir de dicho polvo;

-sinterizarla membrana así obtenida;

- finalmente, en eliminar la carga porófora.

El poróforo utilizado puede ser el carbonato cálcico, la alúmina coloidal, óxidos metálicos o cualquier producto susceptible de ser eliminado por un disolvente o por destrucción al final de la operación.

De la granulometría dependen las características de la membrana y los rendimientos del diafragma. Ventajosamente para este carbonato cálcico se utiliza una granulometría de 2 a 20 μ .

El látex utilizado debe ser tal que responda a las exigencias de electrólisis, prácticamente está constituido por un látex de politetrafluoro-etileno en agua. Ventajosamente de 40 a 80% de extracto seco.

Puede ser sustituido por otros látex de resinas fluoradas (mezcla de tetra-fluoro-etileno, hexafluoroetileno, policlolorotrifluoroetileno etc.).

Ventajosamente, la composición inicial se obtiene mezclando bajo agitación rápida de 3 a 10 partes de agente poróforo para 0,1 a 0,5 partes de agua, añadiendo luego una parte de látex (contada en extracto seco).

La composición obtenida se seca entonces por acción térmica moderada, por ejemplo, por evaporación en estufa, a 80/120°C durante 4/10 horas, luego se reduce a polvo. El secado se hace de forma que se obtenga un polvo ligeramente pegajoso que contenga, preferentemente, de 0,1 a 1% de agua.

- se hace entonces una preforma que se somete a un tra-

tamiento térmico algo más prolongado que el primero, con ventaja a una temperatura entre 100 y 180°C durante un intervalo de tiempo entre 0,5 y 2 horas.

5 - dicha preforma se somete luego a un laminado a una temperatura entre 130°C y 180°C.

- eventualmente, se tiende el producto obtenido sobre un soporte tal como una rejilla, tejido o no tejido.

10 El conjunto se somete entonces a una operación de sinterizado a una temperatura preferentemente superior al punto de fusión cristalina del polímero fluorado y, en el caso del PTFE, comprendida ventajosamente entre 330°C y 365°C durante un tiempo bastante corto, comprendido entre 2 y 20 minutos, con preferencia entre 3 y 15 minutos.

15 Después de refrigerar se sumerge el diafragma en una solución acuosa que contenga de 5 a 30% en peso de un ácido débil, durante un tiempo comprendido entre 24 horas y 15 días, según el espesor. Preferentemente se utiliza ácido acético, pero pueden utilizarse otros ácidos débiles con igual suerte.

20 El diafragma se lava seguidamente, se desgasifica y se humedece. El desgasificado puede, por ejemplo, hacerse por inmersión en alcohol metílico, luego en agua.

La presente invención se refiere igualmente al producto obtenido según el procedimiento.

25 Los diafragmas según la invención son notables por su alta proporción de propiedades mecánicas con relación a las propiedades eléctricas.

30 Así, a notables grados de vacío que permiten obtener buena permeabilidad, una resistencia relativa fiable y un buen comportamiento en electrólisis, se alían propiedades mecánicas apreciables, sobre todo de resistencia a la tracción

y al estirado.

Pero la presente invención será comprendida más fácilmente con ayuda de los ejemplos siguientes, dados a título ilustrativo pero no limitativo.

5

EJEMPLO 1

Según este ejemplo, en un mezclador de acción rápida se introducen 130 cm³ de agua, 4.800 gramos de una carga constituida por carbonato cálcico de granulometría media igual a 5 u comercializado bajo la marca OMYA-BLE, se añaden seguidamente a esta mezcla 1.000 gramos de politetra-fluoro-etileno a 60% de extracto seco.

10

La mezcla se extiende seguidamente sobre una superficie plana de modo que forme una torta lisa que se seca en estufa a 100°C durante 6 horas.

15

Entonces se tritura la torta, y el producto pulverulento, que todavía es ligeramente pegajoso, se preforma y somete a un primer tratamiento térmico a 170°C, hasta obtener una lámina de 2 mm de espesor.

20

A la salida del laminado se introduce un enrejado metálico en hilo metálico que representa un grado de vacío de 72%.

El conjunto se sinteriza seguidamente a 350°C durante 8 minutos y se elimina la carga por inmersión en un baño acuoso a 20% de ácido acético durante 10 días.

25

La desgasificación y la humectación se hacen sumergiendo en agua, tratamiento en alcohol metílico y luego lavado en vacío a 700 mm de mercurio.

El diafragma obtenido presenta una permeabilidad de 0,10 cm³/mm cm², una resistencia relativa R/R₀ igual a 25.

30

La permeabilidad corresponde a la producción expresada

en cm^3 por minuto por cm^2 de diafragma bajo una carga de 54 g/cm^3 .

Además, el diafragma presenta una resistencia a la tracción de 3 MP_a .

5 Por resistencia relativa, se entiende aquí el cociente de la resistencia de un medio constituido por el diafragma embebido de electrólito entre la resistencia del mismo medio constituido únicamente por el electrólito.

EJEMPLOS 2, 3, 4, 5

10 Estos ejemplos tienen por objeto poner de relieve la influencia de la operación de calcinado.

Permaneciendo iguales las condiciones operativas, se ha hecho variar el tiempo de sinterizado y la temperatura de sinterizado, y se ha medido la resistencia a la tracción que, en el cuadro siguiente, se expresa en MP_a .

15

EJEMPLOS	Temperatura en $^{\circ}\text{C}$ Tiempo en mn.	335	350	365	380
2	7	3,4	3,4	3,4	2,3
3	5	4	3	3	2
4	7	3,8	3	2,8	1,3
5	15	3,8	3,5	2,5	0,5

25

Estos ejemplos muestran que las propiedades mecánicas de la membrana obtenida son particularmente altas y, también, que el intervalo de tiempo y de temperatura para la operación de sinterizado no es muy crítico.

30

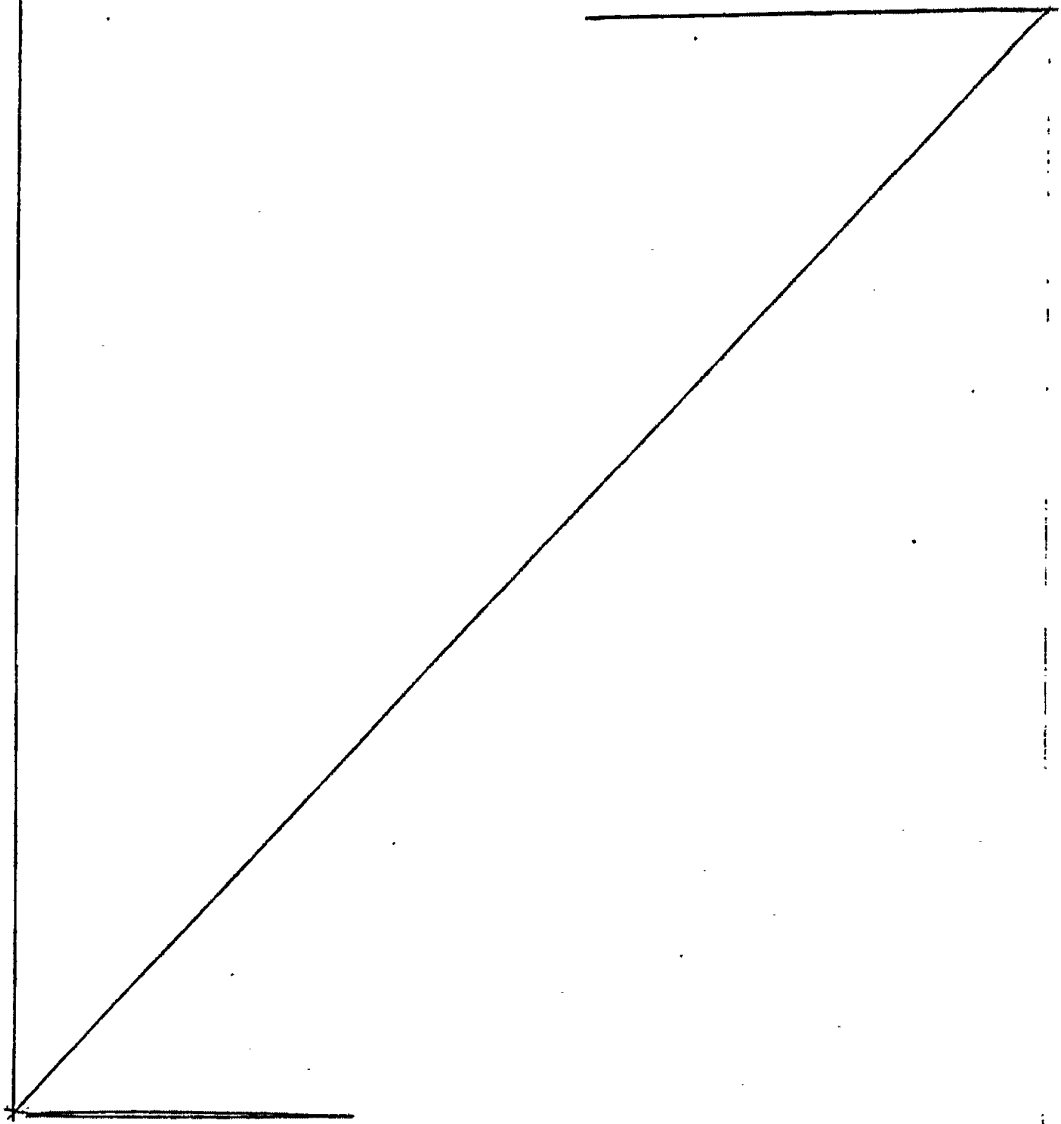
EJEMPLOS 6 a 8

Los ejemplos siguientes están realizados en iguales condiciones que antes, salvo que se ha hecho variar el grado de cargas y el espesor e en mm.

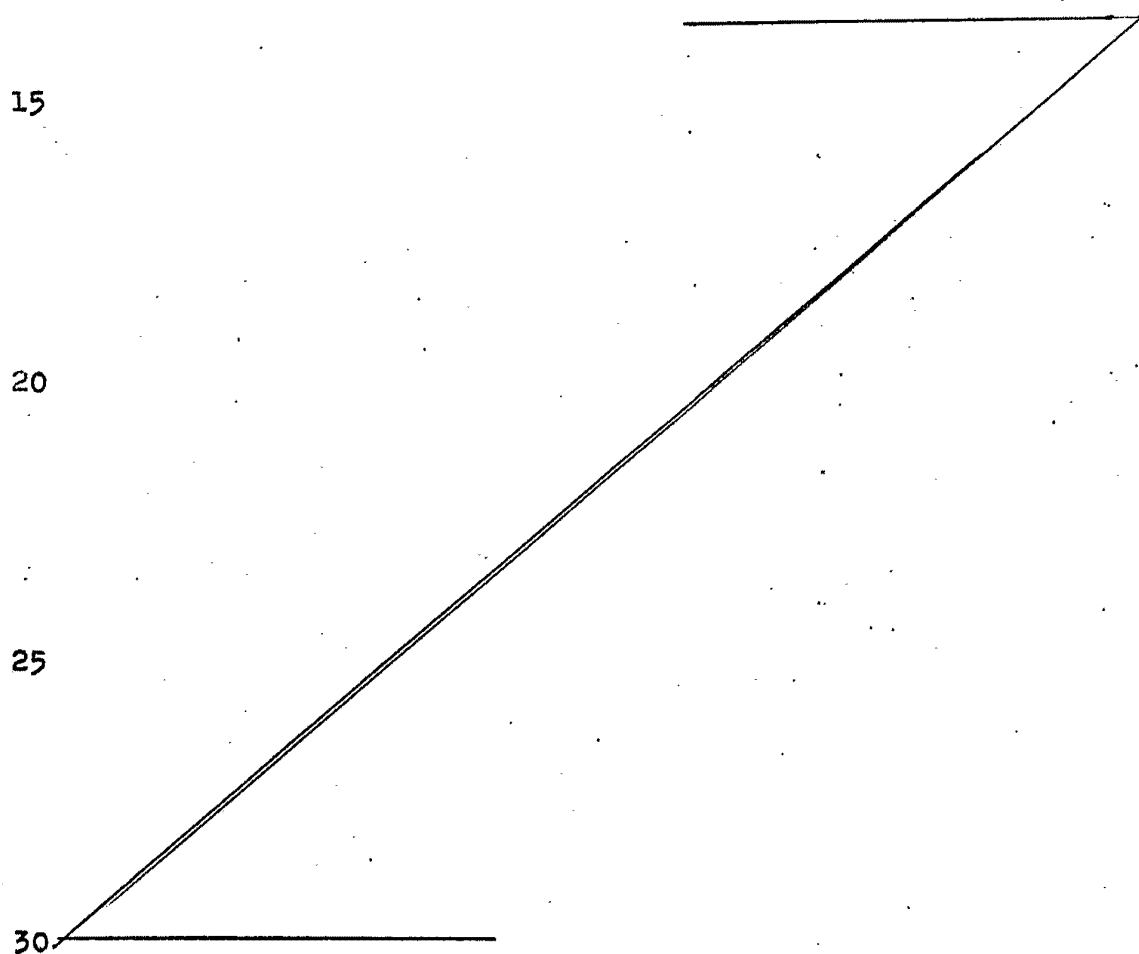
5 Las membranas obtenidas se han probado seguidamente en una célula del tipo filtro-prensa, de cátodo de hierro, y ánodo metálico bajo una densidad de corriente igual a 25 A/dm^2 .

Se han anotado los resultados obtenidos, indicando un valor medio para cada dimensión.

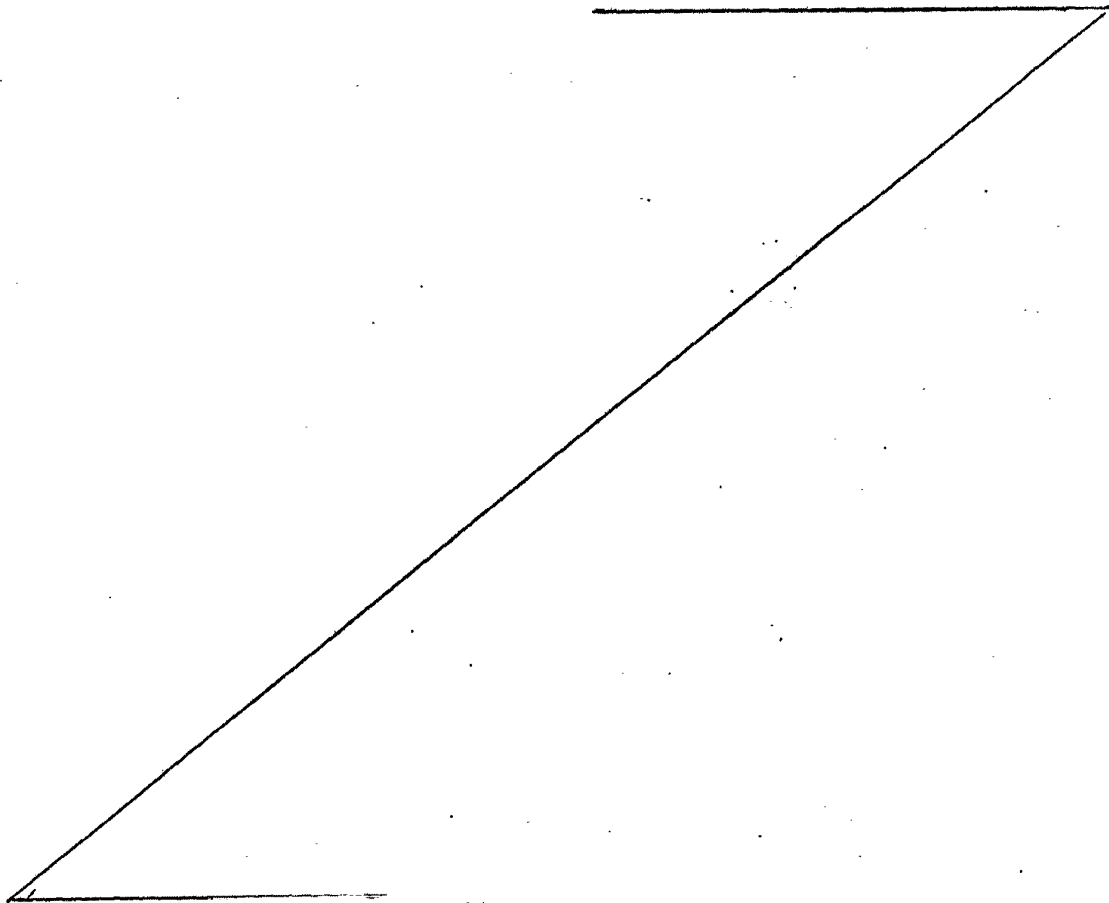
10



EJEMPLOS	Grado de cargas en partes para 100 partes de PTFE	e en mm	R/Ro	U en $\frac{\text{cm}^3}{\text{mm} \times \text{cm}^2}$	
5	6	400	1,4	3,3	0,36
	7	600	1,2	2,6	0,08
10	8	800	1,2	2,1	0,05



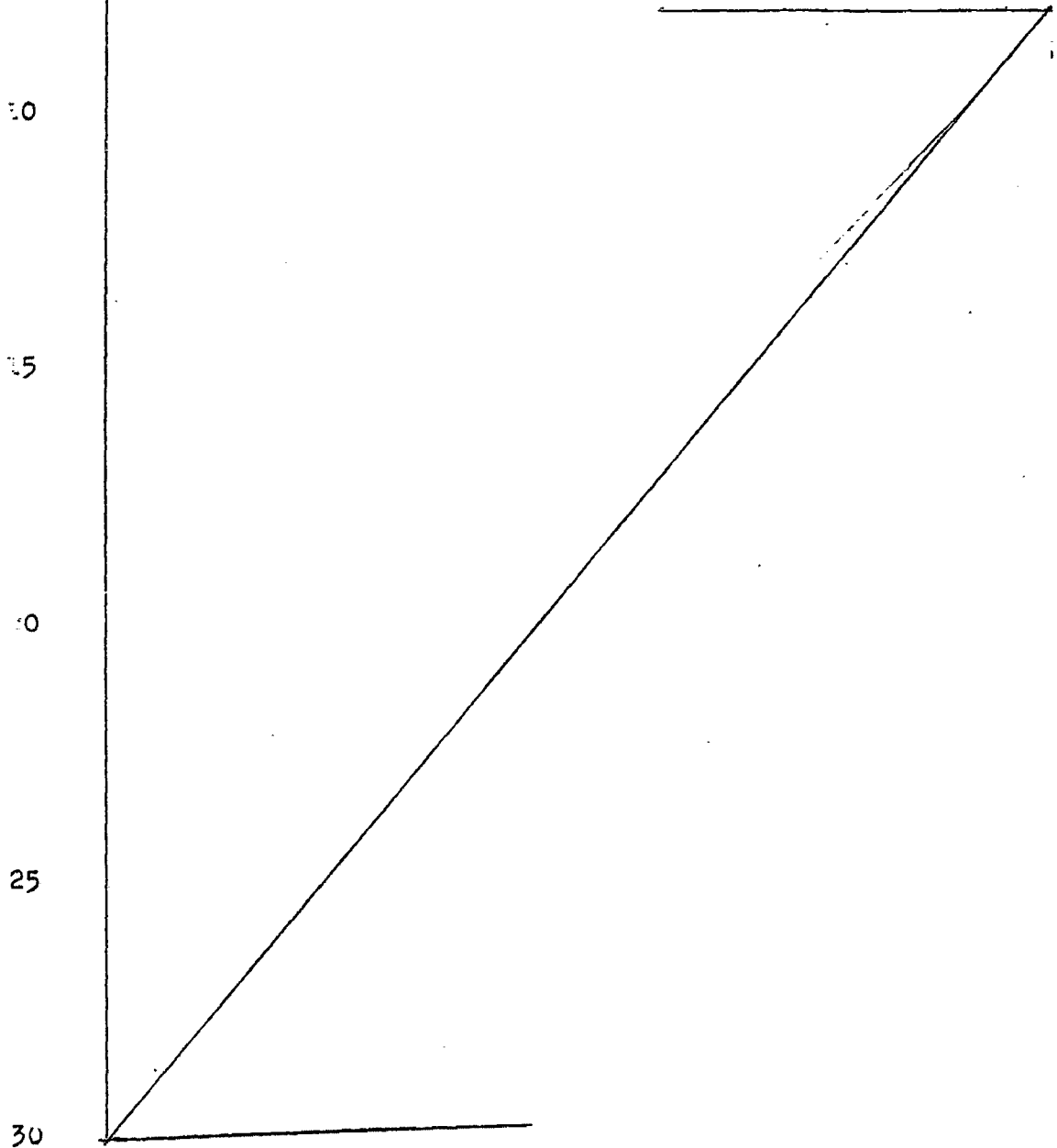
Resultados en electrólisis		
Tensión Voltios	Grado de clorato en g/l	Grado de sosa en g/l
3,2	0,3	120
3,4	0,6	115
3,3	0,6	120



EJEMPLOS 9 y 10

Estos ejemplos tienen por objeto poner en evidencia la influencia de la granulometría de la carga.

Las condiciones operativas son iguales que antes, siendo el grado de carga de 800 partes de carbonato cálcico por 100 partes de PTFE. Los resultados obtenidos van anotados en el cuadro siguiente:



5

.0

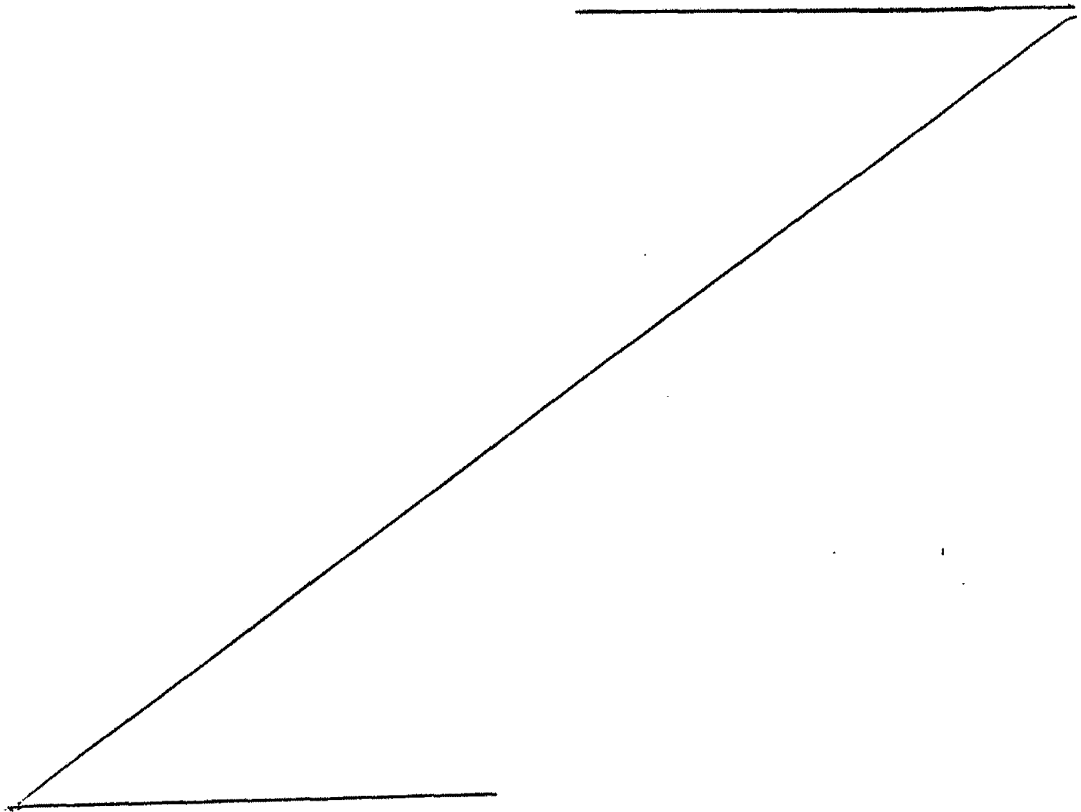
.5

0

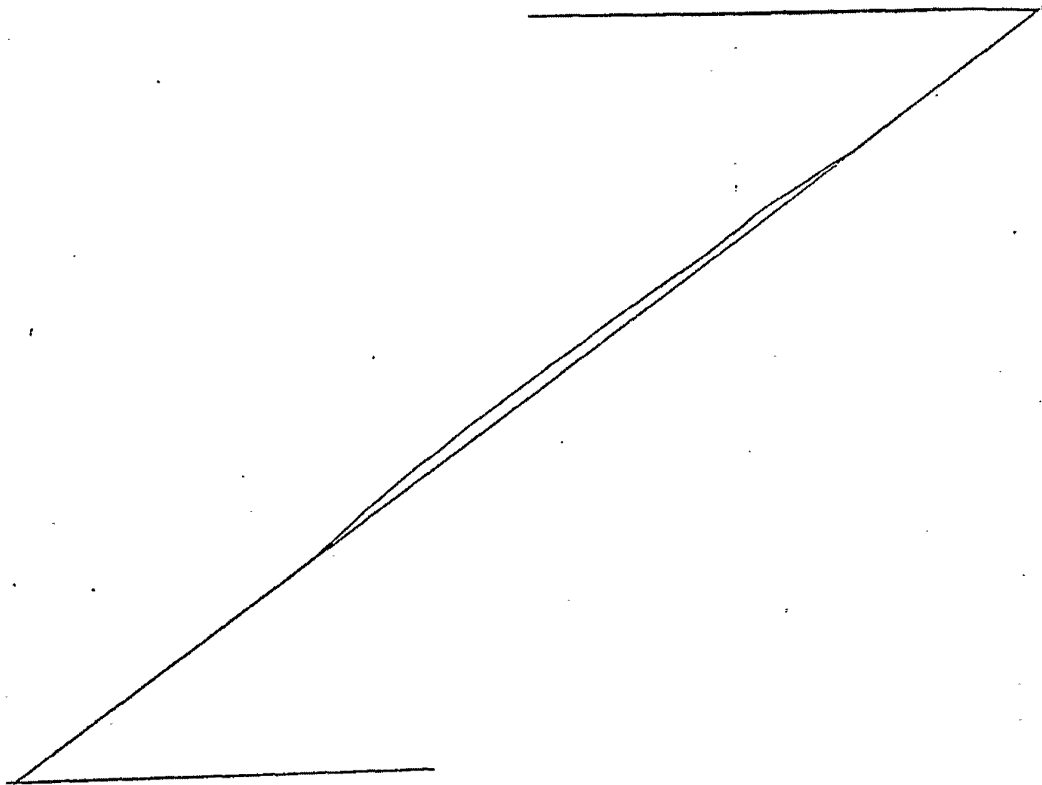
25

30

EJEMPLOS	Granulometría media en	e en mm	R/ Ro	U en cm ³ /mn x cm ²
9	5	0,85	2,4	0,12
10	20	0,85	2,8	0,40



Resultados en electrólisis		
Tensión en voltios	Grado de clorato en g/lit.	Grado de sosa en g/l
3,2	1,1	120
3,1	1,5	110



Estos dos ejemplos muestran que es interesante emplear una granulometría bastante fina.

EJEMPLO 11

5 En este ejemplo, todas las condiciones son idénticas a las del ejemplo 1, salvo en lo relativo al espesor de la membrana, que es igual a 1,6 mm.

La membrana obtenida, que presenta una permeabilidad de $0,08 \text{ cm}^3/\text{mn} \times \text{cm}^2$ y una resistencia relativa de 2,3 está probada en electrólisis bajo una densidad de corriente más elevada, igual a $30 \text{ A}/\text{dm}^2$.

La tensión de equilibrio es igual a 3,48 voltios, el grado de clorato es igual a 0,60 g/l, para una proporción de sosa igual a 120 g/l, la carga sobre el diafragma es de 17 expresada en cm de agua.

5 Se observa particularmente que la carga sobre el diafragma alcanza muy rápidamente su valor, luego permanece estable en función del tiempo.

Los ejemplos precedentes que no son en absoluto limitativos, muestran lo interesante de la invención, que permite conciliar dos exigencias difícilmente compatibles, a saber, un buen comportamiento eléctrico y un buen comportamiento mecánico.

De forma inesperada, estos resultados se han obtenido a partir de un tipo de procedimiento por vía seca y calcinado que, hasta ahora, la técnica anterior consideraba que no podía conducir a un grado de vacío suficiente, es decir, a una permeabilidad satisfactoria para la aplicación de tales membranas como diafragmas en electrólisis.

N O T A

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con el Nº 74.26922 de 2 de Agosto de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA MEMBRANA MICROPOROSA; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento de obtención de una membrana microporosa útil como diafragma en células de electrolisis, caracterizado porque comprende:

- formar una pasta homogénea a partir de una carga porófora y un látex;
- secar esta pasta y ponerla bajo forma pulverulenta;
- preformar el producto obtenido y formar una membrana por laminado;
- sinterizar la membrana así obtenida; y
- eliminar la carga porófora.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la carga porófora está constituida por carbonato cálcico de granulometría comprendida ventajosamente entre 2 y 20 μ .

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el látex está constituido por una dispersión acuosa de politetrafluorometileno, ventajosamente a 40 a 80% de extracto seco.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utilizan para una parte de látex, de 3 a 10 partes de un agente poróforo y de 0,1 a 0,5 partes de agua.

5

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la pasta homogénea que comprende una carga porófora y politetrafluormetileno, después de mezclada se seca a una temperatura de 80 a 120°C, durante 4 a 10 horas, de forma que se obtenga un producto que contenga de 0,1 a 1% de agua; se hace una preforma que se somete a un tratamiento térmico a una temperatura entre 150 y 180°C durante un intervalo de tiempo entre 0,5 y 2 horas.

10

- dicha preforma se somete a un laminado a una temperatura entre 130/180°C.

15

- la membrana obtenida se somete a una operación de ~~sinterizado~~ a una temperatura entre 330 y 365°C durante un intervalo de tiempo entre 2 y 20 mn;

20

- la carga porófora se elimina seguidamente por inmersión en una solución acuosa que contiene de 10 a 30% en peso de ácido débil durante un intervalo de tiempo comprendido entre 24 horas y 15 días;

- la membrana microporosa se somete a una operación de desgasificación y humectación.

25

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el humectado se hace en alcohol metílico.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque antes de la operación de ~~sinterizado~~, se extiende la membrana a la salida del laminado sobre un soporte de refuerzo permeable.

30

8. Procedimiento de obtención de una membrana micropo-

rosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

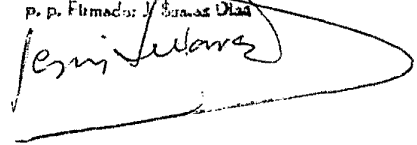
Madrid,

20 JUL. 1975

RHONE-POULENC INDUSTRIES

J. GONZALEZ ALONSO / J. LOPEZ

p. p. Firmado: J. Gonzalez Diaz



5

0

5

0

25

30