

REF: Case 3613.

Int. Cl.: C25B

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.

RESIDENCIA: NIAGARA FALLS, New York, ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: UN METODO DE PRODUCCION DE UN DIAFRAG  
MA PARA CELULAS ELECTROLITICAS.-

Prioridad: Patente estadounidense n.º 566.488 del 9.4.75



1 diafragmas depositados consistía en impregnar el amianto con  
un material resinoso. Este progreso comunicó estabilidad al  
diafragma y mejoró la capacidad de separación. Son ejemplos  
de estos diafragmas el de Carlin, patente estadounidense  
5 3.057.794; LeDuc, patentes estadounidenses 3.694.281 y  
3.723.264; Pall, patentes estadounidenses 3.238.056 y  
3.246.767; Hacker, patentes estadounidenses 3.583.891 y  
Korach & Foster, patente estadounidense 3.853.720 y Darling-  
ton y Foster, patente estadounidense 3.853.721.

10 Esta invención constituye una mejora del método de pro-  
ducción de un diafragma de amianto impregnado de resina,  
útil en células electrolíticas.

#### DESCRIPCION GENERAL DEL INVENTO

15 Esta invención proporciona un método de formación de  
un diafragma de amianto impregnado, directamente sobre un  
elemento catódico foraminoso de una célula electrolítica.

El método de esta invención comprende las siguientes  
operaciones:

20 (1) formación de una suspensión acuosa o en el licor  
electrolítico de amianto fibroso,

(2) colocación de un elemento catódico que ha de ser  
revestido en la suspensión y depósito de una capa relativa-  
mente uniforme de amianto sobre el elemento catódico median-  
te la acción del vacío,

25 (3) extracción de la suspensión del cátodo revestido  
de amianto, secado a vacío y colocación del cátodo en una se-  
gunda suspensión acuosa o en el licor electrolítico de par-  
tículas de polímero termoplástico e impregnación del reves-  
timiento de amianto sobre el elemento catódico con partícu-  
30 las de polímero termoplástico mediante la acción del vacío,

1 (4) extracción del cátodo tratado de la segunda suspen-  
sión y sometimiento del cátodo a una temperatura suficiente  
para que las partículas de polímero termoplástico se fundan  
y así unan las fibras adyacentes de amianto entre sí,

5 (5) enfriamiento a la temperatura ambiente del elemento  
catódico tratado para obtener un cátodo revestido de amian-  
to que a su vez está impregnado con un material polimérico  
discontinuo.

10 Esta invención permite utilizar menos amianto que en  
los métodos anteriores de producción de diafragmas impregna-  
dos de resina. Una carga normal sobre el cátodo es de 0,3 li-  
bras por pie cuadrado ( $1,46 \text{ kg/m}^2$ ). Utilizando el método de  
esta invención, se ha encontrado que la carga puede ser re-  
ducida hasta el 60 %, es decir, 0,18 libras por pie cuadra-  
15 do ( $0,88 \text{ kg/m}^2$ ). Sin embargo, para garantizar una capa uni-  
forme de amianto sin puntos delgados, se ha encontrado que  
se obtienen constantemente resultados fiables cuando la can-  
tidad de amianto se reduce al 75-85 %, es decir, a 0,22-  
0,26 libras por pie cuadrado de área catódica ( $1,07$  a  $1,27$   
20  $\text{kg/m}^2$ ).

25 El uso de menos amianto permite reducir la separación  
entre el ánodo y el cátodo dentro de la célula. Esta separa-  
ción se denomina interespacio de salmuera. Reduciendo el  
interespacio de salmuera disminuye el potencial eléctrico  
requerido para producir la descomposición de la sal, el ha-  
luro de metal alcalino, en la célula. Un interespacio de  
salmuera normal en la célula de diafragma de amianto habitual  
es alrededor de 8,5 mm. Con el diafragma de esta invención,  
es posible reducir hasta 3,2 mm. Sin embargo, con esta re-  
30 ducción, pueden encontrarse dificultades en el montaje y

1 funcionamiento de la célula y se ha encontrado que resulta  
eminente útil una reducción hasta unos 5,6 mm.

5 Este método utiliza una operación intermedia de secado  
en la que se mantiene vacío sobre el cátodo revestido de  
amianto. Esta operación parece fraguar el amianto y proporci-  
na la porosidad requerida para la operación de adición de la  
resina. La resina añadida entra en los poros preformados en  
la etapa de secado y también en los intersticios de la capa  
de amianto. La resina que entra en los intersticios lo hace  
10 lo más lejos posible. El diafragma de esta invención está  
impregnado de resina en toda su masa; sin embargo, se ha en-  
contrado que hay menos resina en la interfase del cátodo me-  
tálico y el amianto adyacente. Esto es debido a que inicial-  
mente se agraga amianto sólo al cátodo y en la operación de  
15 adición de resina, la cantidad de resina que es impregnada  
en profundidad es considerablemente inferior a la cantidad  
encontrada en las capas externas. La ventaja reside en que,  
con los cátodos revestidos de esta invención, el revesti-  
miento puede ser eliminado por procesos normales de lavado  
20 y no se requiere ningún equipo especial ni la acción del  
calor.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25 Estos diafragmas son especialmente adecuados para uso  
sobre elementos catódicos utilizados en las células electro-  
líticas de diafragma comerciales convencionales. Estos cáto-  
dos están contruídos con una lámina metálica foraminosa,  
réjillas metálicas expandidas o réjillas metálicas tejidas. El  
elemento catódico de una célula electrolítica generalmente  
se expande prácticamente por toda la anchura de la célula,  
30 con separaciones entre cada elemento catódico adecuadas para

1 recibir un elemento anódico. El diafragma separa la superfi-  
cie activa del elemento catódico del elemento anódico. Fre-  
cuentemente, el elemento catódico se encuentra en forma de  
bote o caja y circunda una cámara catódica dentro de la cé-  
5 lula.

Se han propuesto diversos métodos de formación de dia-  
fragmas de amianto impregnado. Los que forman el diafragma  
independientemente y después lo colocan sobre el elemento  
catódico no son satisfactorios debido a los problemas de  
ajuste y sujeción del diafragma al elemento catódico o a la  
10 pared de la célula y a los fallos dentro de la célula si el  
diafragma se suelta del cátodo durante el funcionamiento de  
la célula. Los diafragmas formados con mezclas de amianto y  
materiales poliméricos en aplicaciones en una sola etapa  
15 presentan el problema de que es difícil obtener y mantener  
una suspensión uniforme de partículas de tamaños variables  
de materiales diferentes cuando el elemento catódico es re-  
vestido y la posterior fusión del material polimérico da lu-  
gar a la formación de un diafragma con zonas irregulares,  
20 es decir, con zonas impermeables y zonas prácticamente no  
tratadas. En uso, estos diafragmas presentan zonas " compac-  
tas" y tienen tendencia a hincharse y formar escamas en las  
áreas no tratadas. El resultado es que estos diafragmas no  
son totalmente fiables durante largos periodos de uso y es  
25 necesario sustituirlos con más frecuencia que los diafragmas  
de esta invención. De acuerdo con esta invención, estas defi-  
ciencias son superadas utilizando dos operaciones de trata-  
miento distintas. En la primera operación, el elemento cató-  
dico se reviste de manera prácticamente uniforme con fibras  
30 de amianto y en la segunda operación, el revestimiento de

1 amianto se impregna de manera prácticamente uniforme con par-  
tículas de polímero termoplástico que posteriormente son fun-  
didas para formar un elemento catódico revestido con una  
5 fase polimérica esencialmente uniforme pero discontinua dis-  
persada en el seno de la fase de amianto.

La primera operación del procedimiento de esta inven-  
ción es la preparación de una suspensión de fibras de amian-  
to y su aplicación a un elemento catódico. Adecuadamente, el  
amianto se deposita en la forma convencional, es decir, las  
10 fibras de amianto se colocan en un tanque que contiene agua  
o soluciones de salmuera o licor electrolítico. La mezcla se  
agita adecuadamente mediante una bomba para formar una sus-  
pensión uniforme. Después se sumerge el elemento catódico  
en la suspensión y se aplica vacío en el interior de la caja  
15 o cámara catódica. El vacío inicialmente es de alrededor de  
1-10 pulgadas (25-254 mm) de mercurio, con un aumento gradual  
hasta unas 25 pulgadas (635 mm). La agitación puede inte-  
rrumpirse cuando el vacío es mayor. Este método es esencial-  
mente igual al descrito en las patentes de Stuart anterior-  
20 mente citadas.

El revestimiento de diafragma de amianto se deja secar  
a vacío durante un periodo de unos 15 minutos a 1 hora para  
eliminar prácticamente toda la fase líquida de la suspensión.  
El diafragma todavía aparece ligeramente húmedo al tacto. Se  
25 ha encontrado que un periodo de unos 30 minutos es adecuado  
para esta operación de secado. Se obtiene una capa de amian-  
to de 25 a 125 mils (0,635 a 3,175 mm).

Mientras se encuentra todavía bajo vacío, el elemento  
catódico revestido de amianto se sumerge en un tanque que  
30 contiene una suspensión diluída de resina termoplástica en

1 polvo. Se prefiere agitar la suspensión de resina en polvo  
para conseguir una penetración uniforme en la capa de amian-  
to. Después la suspensión se hace descender hasta un nivel  
previamente calculado para depositar la cantidad deseada de  
5 resina en el amianto. Generalmente el tiempo oscila entre  
5 minutos y 1 hora para esta operación, según la concentra-  
ción de la suspensión y la permeabilidad de la capa de amian-  
to, pero habitualmente es suficiente un periodo de unos 15 a  
30 minutos para dispersar la resina en la capa de amianto.

10 El elemento catódico así tratado se saca después del  
tanque y se somete a una operación de secado similar a la  
descrita antes después de haber depositado la capa de amian-  
to. El elemento catódico revestido así tratado se somete des-  
pués a un tratamiento térmico para completar el secado y  
15 fundir las partículas de polímero termoplástico in situ, que  
están dispersadas a través de la capa de amianto formando  
una fase esencialmente discontinua.

La temperatura de fusión depende del material termo-  
plástico empleado. La temperatura es suficiente para que las  
20 partículas termoplásticas fluyan pero no es superior al pun-  
to de descomposición del material termoplástico.

Los materiales poliméricos termoplásticos que son espe-  
cialmente útiles en esta invención son los que resisten el  
ambiente físico y químico de una célula electrolítica. Pre-  
feriblemente, el material polimérico se encuentra en partí-  
25 culas con unos tamaños comprendidos entre 0,2 y 100 micras;  
un tamaño medio de unas 70 micras es adecuado para uso en  
esta invención. Los materiales deben presentar un punto de  
ablandamiento superior a unos 105°C, que es la temperatura  
30 típica de operación de una célula y deben tener un punto

1 de ablandamiento inferior a unos 400°C, ya que a estas tempe-  
raturas pueden producirse abarquillamientos del elemento ca-  
tódico foraminoso. Cuando se aplica de acuerdo con esta in-  
vención, se obtiene un diafragma dimensionalmente estable,  
5 uniforme, adherente y coherente, constituido esencialmente  
por fibras de amianto con una fase de material polimérico  
dispersa que liga las fibras entre sí.

Aunque cualquier resina termoplástica que resista las  
condiciones de la célula electrolítica es adecuada para uso  
10 en esta invención, los más adecuados son los polímeros y co-  
polímeros fluorados. Son ejemplos de materiales poliméricos  
adecuados el politetrafluoretileno, polihexafluoretileno,  
policlorotrifluoretileno, poli(fluoruro de vinilideno), en-  
contrándose estos polímeros sólo o en forma de copolímeros  
15 entre sí o como copolímeros con etileno, cloruro de vinilo  
u otros monómeros hidrocarbonados. Son especialmente adecua-  
dos los copolímeros de etileno y clorotrifluoretileno en una  
proporción de 1:1 o polivinilideno.

20 La operación de tratamiento térmico se lleva a cabo ade-  
cuadamente en una estufa de tipo discontinuo. Preferiblemente,  
la estufa es suficientemente grande para contener dos o tres  
cátodos cada vez y los elementos catódicos se colocan en la  
estufa de manera que quede alrededor de un pie (30 cm) de  
separación entre los elementos para permitir una buena circu-  
25 lación del aire. En una realización preferida que utiliza un  
copolímero de etileno y clorotrifluoretileno en una propor-  
ción de 1:1 como material polimérico termoplástico, la estu-  
fa se calienta inicialmente a 105-125°C y se mantiene a esta  
temperatura durante unas 3 horas. Esto reduce al mínimo el  
30

1 riesgo de hinchamiento del amianto por un desprendimiento de-  
masiado rápido de vapor de agua y de gases atrapados y también  
reduce al mínimo el posible abarquillamiento del elemento ca-  
tódico debido a un rápido cambio de temperatura. Después la  
5 temperatura se eleva a lo largo de un periodo de 2 ó 3 horas  
hasta 270°C y se mantiene durante 1 hora a 265-275°C. Des-  
pués se deja enfriar la estufa a la temperatura ambiente pa-  
ra poder manipular convenientemente los elementos catódicos.  
Los intervalos de temperatura descritos dependen del mate-  
10 rial resinoso termoplástico que se utiliza; sin embargo, son  
típicos ya que un material con un punto de fusión inferior a  
las temperaturas de funcionamiento de la célula no es ade-  
cuado y aunque puede utilizarse un material termoplástico  
con un punto de fluidez o fusión más alto, requeriría un ca-  
15 lentamiento adicional y produciría costes adicionales que no  
están justificados.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Sin em-  
bargo, se sobreentiende que los ejemplos se presentan para  
ilustrar mejor la invención y no deben ser considerados como  
20 innecesariamente limitativos del alcance de la misma, esta-  
blecido en la descripción anterior y en las reivindicaciones  
del apéndice.

EJEMPLO 1

25 Un cátodo de tela metálica se introduce en un tanque  
de deposición que contiene una suspensión agitada de 1,5 %  
en peso de fibras de amianto en el líquido electrolítico. Se  
aplica un vacío inicial de unas 2-3 pulgadas (50-76 mm) de  
mercurio en el interior del elemento catódico. Después de  
transcurrir un periodo de 5 minutos, el vacío se eleva hasta  
30 unas 28 pulgadas (711 mm) durante 10 minutos aproximadamente.

1 Entonces se saca el elemento catódico de la suspensión y se  
mantiene un vacío total durante un tiempo de colgado de  
30 minutos. Manteniéndolo todavía bajo vacío, el cátodo recu-  
bierto de amianto se desciende a un segundo tanque de depo-  
5 sición que contiene una suspensión agitada de alrededor de  
0,15 % en peso de polvo Halar (marca registrada de Allied  
Chemical Corp. para una relación ponderal 1:1 de clorotri-  
fluor-etileno y etileno), que ha sido previamente humedecido  
utilizando un 0,5 % en peso de Triton X-100 (marca regis-  
10 trada de Rohm & Haas para un agente tensoactivo no iónico de  
octilfenoxipolietoxietanol) en un líquido acuoso. Cuando el  
elemento catódico se sumerge, se interrumpe la agitación.  
Después de cinco minutos, se saca el elemento catódico y se  
seca a vacío durante un periodo de colgado de 2 horas. A  
15 partir de la cantidad requerida en el tanque de deposición  
de resina, 8,8 libras (3,992 kg) de resina y del peso del  
diafragma depositado, 175 libras (79,378 kg), se calcula que  
el diafragma contiene alrededor del 5 % en peso de resina.  
Después el elemento catódico revestido se coloca en una es-  
20 tufa de manera que haya una buena corriente de aire alrede-  
dor del elemento. La estufa se calienta a 105-125°C durante  
3 horas. Después la temperatura se eleva a lo largo de un pe-  
riodo de 3 horas hasta 270°C y se mantiene entre 265 y 275°C  
durante 1 hora. Después se deja enfriar la estufa a la tem-  
25 peratura ambiente. A continuación el elemento catódico re-  
vestido curado se saca y luego se instala en una célula elec-  
trolítica de cloro-álcali.

30 Mediante operaciones similares, variando la concentra-  
ción de resina en la suspensión, la proporción de resina  
en el diafragma se varía entre 1 y 20 %.

1 La siguiente tabla muestra la mejora del potencial eléctrico cuando se utilizan los diafragmas de esta invención en una célula electrolítica cloro-alkalina, utilizando diversos interespacios de salmuera.

5 EJEMPLO 2

Op. nº	Interespacio de salmuera, mm	Peso de amianto libras/pie <sup>2</sup> (kg/m <sup>2</sup> )	% en peso de resina	Potencial eléctrico	
				1 A/pie <sup>2</sup> (0,107 A/dm <sup>2</sup> )	1,5 A/pie <sup>2</sup> (0,161 A/dm <sup>2</sup> )
1)	8,5	0,30 (1,46)	0,0	3,40	3,79
2)	8,5	0,30 (1,46)	5,0	3,31	3,66
3)	8,5	0,21 (1,02)	5,0	3,25	3,57
4)	8,5	0,17 (0,83)	5,0	3,21	3,50
5)	5,6	0,21 (1,02)	5,0	3,13	3,39
6)	5,6	0,17 (0,83)	5,0	3,08	3,30
7)	3,2	0,21 (1,02)	5,0	3,09	3,33
8)	3,2	0,17 (0,83)	5,0	3,04	3,24

10 Así, en la operación 1, el ánodo y el cátodo de una célula electrolítica se colocan a una distancia de 8,5 mm entre sí. Se deposita una capa de amianto de 0,30 libras por pie cuadrado (1,46 kg/m<sup>2</sup>) en la forma convencional sobre el cátodo, de acuerdo con el procedimiento de deposición normal descrito en lo que antecede. No se agrega resina. Se encuentra que el potencial a 1 amperio por pie cuadrado (0,107 A/dm<sup>2</sup>) es de 3,40 y a 1,5 amperios por pie cuadrado (0,161 A/dm<sup>2</sup>) es de 3,79. En la operación 3, el interespacio de salmuera continua siendo 8,5 mm, el peso de amianto depositado sobre el cátodo es de 0,21 libras por pie cuadrado (1,02 kg/m<sup>2</sup>), y se deposita un 5 % en peso de polvo Halar en la capa de amianto de acuerdo con el procedimiento antes descri-

15

20

25

30

1 to. En funcionamiento, se encuentra que el potencial es de 3,25 a 1 amperio por pie cuadrado ( $0,107 \text{ A/dm}^2$ ) y de 3,57 a 1,5 amperios por pie cuadrado ( $0,161 \text{ A/dm}^2$ ).

EJEMPLO 3

5 Se utiliza una célula electrolítica constituida por una tapa, un fondo y paredes formando un recinto cerrado, una serie de elementos catódicos con diafragmas de amianto impregnado de resina preparados de acuerdo con el Ejemplo 1 sobre las superficies catódicamente activas de los mismos y entre los elementos catódicos una serie de elementos anódicos. El interespacio de salmuera se fija en 5,6 mm. Se introduce una salmuera de cloruro sódico en la célula, a una concentración de unos 3,25 g/l de cloruro sódico. La salmuera tiene un pH de 8,0 aproximadamente y se calienta previamente a  $70^{\circ}\text{C}$ . Se aplica una corriente de 31,000 amperios a la célula, dando una densidad de corriente de aproximadamente un amperio por pie cuadrado ( $0,107 \text{ A/dm}^2$ ). La célula funciona a una eficiencia de corriente del 94,5 %. Se produce cloro gaseoso en el ánodo que sale por la parte superior de la célula y se recoge en un tubo colector. En el compartimiento catódico se produce hidrógeno y líquido electrolítico. El líquido electrolítico contiene alrededor de 155 g/l de hidróxido sódico junto con cloruro sódico no convertido.

15  
20  
25 Se sobreentiende que esta descripción se ha dado con fines ilustrativos solamente y que esta invención incluye las modificaciones y equivalentes comprendidos dentro de los límites de las reivindicaciones del apéndice.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un diafragma para células electrolíticas, que comprende las operaciones de:

- a) formar una suspensión de amianto fibroso,
- b) colocar un elemento catódico foraminoso en dicha suspensión y depositar una capa relativamente uniforme de amianto sobre dicho elemento catódico mediante la aplicación de vacío,
- c) sacar dicho elemento catódico revestido de la suspensión citada y secar a vacío el citado elemento,
- d) formar una suspensión de partículas de polímero termoplástico,
- e) introducir dicho elemento catódico revestido en la citada suspensión,
- f) impregnar el revestimiento de amianto de dicho elemento catódico con partículas de polímero termoplástico mediante la aplicación de vacío,
- g) sacar el elemento catódico y someterlo a una temperatura suficiente para que las partículas de polímero termoplástico se fundan, uniendo entre sí las fibras adyacentes de amianto,
- h) enfriar dicho elemento catódico para obtener un elemento catódico revestido de amianto que está impregnado con un material polimérico discontinuo.

2. Un método según la Reivindicación 1, donde el revestimiento de amianto se aplica en una proporción comprendida aproximadamente entre 0,18 y 3,0 libras por pie cuadrado de área catódica activa (0,88 y 1,46 kg/m<sup>2</sup>).

3. Un método según la Reivindicación 1, donde el tamaño de las partículas de polímero termoplástico oscila aproxima-

1 damente entre 0,2 y 100 micras.

4. Un método según la Reivindicación 1, donde el polímero termoplástico tiene un punto de ablandamiento comprendido aproximadamente entre 105 y 400°C.

5 5. Un método según la Reivindicación 1, donde el polímero termoplástico contiene flúor.

6. Un método según la Reivindicación 1, donde el polímero termoplástico es un copolímero de etileno y cloro-trifluoretileno.

10 7. Un método según la Reivindicación 1, donde el polímero termoplástico es polivinilideno.

8. Un método según la Reivindicación 1, donde la resina termoplástica constituye alrededor del 1 al 20 % del peso del amianto.

15 9. Se Reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO DE PRODUCCION DE UN DIAFRAGMA PARA CELULAS ELECTROLITICAS.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 Noviembre 1.975  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

25

30

