



ESPAÑA

10	ES	11	21	NUMERO	448740	10	A2
				FECHA DE PRESENTACION	JUN. 1975		

Concedido el Registro con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

### CERTIFICADO DE ADICION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO		52 FECHA	53 PAIS
75.18246		11 de junio de 1.975	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL	55 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA	
	COPJ, C25 B		
56 TITULO DE LA INVENCIÓN			
Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal 426.443 presentada el 18 de mayo de 1.974, por: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DIAFRAGMAS POROSOS DE AMIANTO DEPOSITADO Y CONSOLIDADOS POR UNA RESINA FLUORADA			
57 SOLICITANTE (S)			
RHONE-PROGIL, entidad francesa			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie, Francia			
58 INVENTOR (ES)			
Jean BACHOT, Ing., Pierre BOUY, Ing., Michel JUILLARD, Ing			
59 TITULAR (ES)			
60 REPRESENTANTE			
GOMEZ-ACEBO			

La presente invención tiene por objeto mejoras introducidas en el procedimiento de preparación, de la solicitud 426.443, de un nuevo diafragma, en particular para su utilización en electrolisis.

5           En la solicitud de patente principal 2.229.739, se ha descrito un procedimiento de fabricación de diafragma poroso en amianto depositado y consolidado por una resina fluorada, caracterizado porque se forma una suspensión homogénea y estable añadiendo a una suspensión de fibras de amianto en agua, en  
10           presencia de un agente surfactante anionico sulfonico, un latex de resina fluorada y un porofofo, porque se pone esta suspensión en forma de filtración, porque se la seca, porque se la calcina, a una temperatura superior al punto de fusión, en estado cristalino, de la resina fluorada, y porque por último se elimina  
15           el porofofo por descomposición.

          Se sabe que el diafragma de una celda de electrólisis se comporta como un medio poroso que permite, por una parte, el paso de la corriente con una pequeña caída ohmica y, por otra parte, el deslizamiento uniforme del electrolito de un compartimento al otro.  
20

          Así resulta un conjunto de condiciones mecánicas, eléctricas e hidráulicas tanto más críticas cuanto se está llamado en las celdas de electrolisis modernas a funcionar con una gran densidad de corriente, salvo en tolerar caídas ohmicas prohibitivas.  
25

          Las cualidades requeridas son bastante contradictorias. En efecto, desde un punto de vista mecánico, el diafragma debe tener una geometria definida y persistente. Se debe evitar la hinchazón del diafragma y su deformación durante su uso.

30           En otros términos, tal diafragma debe presentar una

buena resistencia mecánica. Pero además, debe tener buenas cualidades de humectabilidad que permitan el desprendimiento de los gases, y la circulación del electrolito, impidiendo a la vez la difusión de los iones  $\text{OH}^-$  en sentido inverso de la corriente líquida, que es responsable de la formación de clorato que ocasiona una disminución del rendimiento.

Dicho de otro modo, un diafragma de electrolisis debe presentar una pequeña resistencia relativa. Se entiende por resistencia relativa el cociente de la resistencia de un medio constituido por el diafragma embebido de electrolito por la resistencia del mismo medio constituido de electrolito. Se ha observado que esta resistencia relativa está ligada a la porosidad del diafragma, pero también a la forma de los canales de deslizamiento.

Por tanto se ha buscado el asociar varios elementos de modo a responder simultáneamente a todas las exigencias citadas. Así pues en la solicitud norteamericana 3.694.281, se ha propuesto constituir un soporte mecánico constituido por filamentos plásticos, y dispuesto en al menos una cara del diafragma o fabricar un laminado según el cual son insertados en la intercara entre el amianto y el substrato hibs, fibras o partículas.

De un modo simple, también se ha propuesto en la patente francesa 2.170.247 utilizar un soporte constituido por una tela, por ejemplo de propileno.

También se ha propuesto en la patente belga 814.510 mejorar la rigidez de un diafragma aplicando este diafragma contra al menos una hoja o lámina de amianto crisotilo.

Según una forma de realización particular del diafragma, la lámina que constituye el diafragma, es tomada en

emparedado entre dos láminas de amianto crisotilo y unida a estas.

5 Pero la dificultad que se tropieza es la de mantener las ventajas de una estructura abierta conforme al diafragma según la patente principal, mejorando a la vez sus propiedades mecánicas. En efecto se ha observado que tales diaframas tienen el inconveniente, durante su utilización en marcha industrial, de presentar una deformación de su estructura en particular pérdidas locales de cohesión, y de conducir a  
10 condiciones de trabajo imperfectamente reproducibles.

Ahora bien, se ha encontrado que se podía obviar este fallo asociando al diafragma obtenido según la patente principal un elemento de refuerzo integrándolo en la cara anódica de la membrana porosa, presentando el elemento de refuerzo una estructura al menos tan abierta con respecto al paso  
15 del líquido, en electrólisis, como la membrana porosa.

De forma sorprendente se ha observado que si se disponía el mismo elemento de refuerzo sobre la cara catódica en lugar de disponerlo sobre la cara anódica, los inconvenientes  
20 citados subsistían.

De forma simple este elemento de refuerzo está constituido por una tela o una capa de fibras de amianto.

Ventajosamente se asocia una tela de amianto de un espesor comprendido entre 0,5 y 1 mm, y de un peso inferior a  
25 500 g/m<sup>2</sup> a una membrana microporosa según la patente principal cuyo grado de carga de poroforo con respecto al peso amianto es superior al 100%, preferentemente comprendido entre 250 y 600%.

Según una forma de realización preferente, el diafragma según la presente invención está constituido por una  
30 tela de amianto de 0,5 a 1 mm, de un peso inferior a 500 g/m<sup>2</sup>

integrado en la cara anódica de una membrana microsporosa cuyo grado de carga constituida por carbonato de calcio, con respecto al peso de amianto, está comprendido entre 250 y 600%, presentando el diafragma una resistencia relativa inferior a 4, un caudal de líquido a través del diafragma comprendido entre 0,25 y 0,02 ml/mm/cm<sup>2</sup> bajo 50 g/cm<sup>2</sup> de carga líquida a 20°C y presentando además el diafragma un espesor comprendido entre 2,5 y 5 mm, preferentemente entre 3 y 4 mm.

Dicho diafragma puede obtenerse poniendo en práctica una forma operatoria similar a la descrita en la solicitud de patente principal.

En la práctica, se prepara una suspensión de amianto dispersando por agitación una mezcla que contiene en peso:

- 1 parte de amianto
- 5 a 100 partes de agua
- 0,015 a 0,1 partes de agente surfactante aniónico

El amianto utilizado está compuesto preferentemente de fibras de 0,5 a 50 milímetros. El surfactante, preferentemente un sulfosucinato de sodio, es utilizado puro o en solución alcohólica. Por agitación enérgica se obtiene una suspensión estable de amianto perfectamente dispersada.

A esta suspensión, se añade el latex de la resina fluorada y el poroforo, ello de modo a respetar las proporciones siguientes en peso:

- 100 partes de amianto
- 60 a 200 partes de la resina fluorada, contada en seco
- 100 a 1400 partes de poroforo.

La agitación es entonces continuada durante 1 a 20 minutos, preferentemente durante 5 a 10 minutos, en condicio-

nes precisas - velocidad en particular - . La concentración final de la suspensión puede ser ajustada por aportación de agua, al final de la agitación, a las proporciones mejor adaptadas a las condiciones de depósito mantenidas.

5 El latex de politetrafluoroetileno es generalmente una suspensión del orden del 60% de politetrafluoroetileno en agua. Puede ser sustituido por otros latex de resinas fluoradas (mezcla de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, poliorotrifluoroetileno etc.).

10 El poroforo utilizado puede ser carbonato de calcio, alumina coloidal, oxidos metálicos o cualesquiera productos susceptibles de ser eliminados por un disolvente o por destrucción al final de la operación. Debe tener una granulometria perfectamente definida. Preferentemente se utiliza un carbonato de calcio constituido de particulas de un diámetro medio comprendido entre 2 y 25 .

20 Para la fabricación de un diafragma plano, la mezcla de los diversos constituyentes, homogénea y estable es vertida sobre el elemento del refuerzo en cantidad tal que se obtenga el espesor deseado. A continuación se filtra bajo vacío y después se seca. Este secado se efectúa a una temperatura superior a 100°C, del orden de 150°C durante 3 a 24 horas.

25 A continuación se calcina la placa llevándola a un horno a una temperatura superior al punto de fusión del polímero fluorado, preferentemente 25 a 75°C por encima de éste, durante un espacio de tiempo de 2 a 20 minutos, preferentemente del orden de 6 a 10 minutos. La temperatura elegida depende de la duración del calcinado, pero también del espesor y de la composición del diafragma.

30 Después de la refrigeración, se sumerge éste último

- 0 -

en una solución acuosa de 10 a 20% de un ácido débil en peso, en presencia de un agente durante un espacio de tiempo comprendido entre 24 y 72 horas, según el espesor. Preferentemente se utiliza el ácido acético, pero pueden utilizarse otros ácidos débiles con el mismo éxito.

A continuación se lava con agua el diafragma obtenido para eliminar el ácido y se le conserva en agua.

Pero la presente invención será más fácilmente comprendida con ayuda de los ejemplos siguientes dados a título indicativo, pero en modo alguno limitativo.

#### Ejemplo 1

Este ejemplo es un ensayo testigo que se diferencia del procedimiento según la invención porque el elemento de refuerzo se dispone sobre la cara cÁTODICA del diafragma.

Según este ensayo se prepara una suspensión de fibras de amianto que contiene:

- 100 g de fibras de amianto de una longitud media de 1 a 2 mm

- 2500 g de agua

- 2,5 g de dioctilsulfosuccinato de sodio al 75% en alcohol.

Se efectúa dispersión por agitación durante 60 minutos por medio de agitador de tipo acarreador de tonel.

A continuación se añaden:

- 300 g de politetrafluorestileno en forma de un latex al 60% de extracto seco

- 560 g de carbonato de calcio, marca depositada "BLE OMYA".

Se agita esta mezcla durante 5 minutos.

Se escurren 170 g de esta suspensión en una tela de

amianto de  $1 \text{ dm}^2$ , respetando el programa de vacío siguiente:

- 1 mn de decantación
- 2 mn en 200 mm de Hg
- 2 mn en 300 mm de Hg
- 10 mn en 740 mm de Hg

La tela de amianto utilizada presenta un espesor de 0,76 mm para un peso de  $255 \text{ g/m}^2$ . Esta constituida de hilos de urdimbre y de trama de 111 tex y comprende en urdimbre 13 hilos/cm y en trama 7 hilos/cm.

La forma obtenida, así asociada a la tela de amianto es secada en estufa a  $150^\circ\text{C}$  durante 5 h. Se calcina entonces esta forma reforzada en un horno llevado a  $360^\circ\text{C}$  durante 7 mn. Se elimina el carbonato de ácido acético al 20% en peso en agua durante 72 horas. Se lava en agua el diafragma así obtenido.

Se obtiene así un diafragma que tiene las características siguientes

peso en $\text{g/dm}^2$	170
espesor en mm	3,55
caudal líquido en $\text{ml/mn/cm}^2$ (con una carga de $50 \text{ g/cm}^2$ )	0,15
resistencia relativa R/R <sub>0</sub>	2,6

Este diafragma es utilizado como separador en la electrolisis de una solución de cloruro de sodio en las condiciones siguientes:

- Chapa de amianto dispuesta del lado catódico
- electrodos formados de un enrejado (titanio platinado del lado del ánodo y hierro del lado del cátodo) distantes 7 mm.
- densidad corriente  $25\text{A/dm}^2$

- temperatura 85°C

Se observa:

- una pérdida de cohesión en la cara anódica
- una tensión celula en el equilibrio 3,44 voltios
- composición de la lejía
  - sosa g/l 125
  - clorato g/l
- carga líquida en el diafragma 15 cm de agua (H)

5

Ejemplo 2

Este ejemplo es idéntico al anterior, salvo que la misma tela de amianto se dispone del lado anódico.

Se observa una misma composición de la lejía en sosa y en clorato, pero la tensión de equilibrio ha disminuido al pasar a 3, 17 voltios, la resistencia relativa es de 2,1 y la carga líquida en el diafragma es de 12 cm de agua.

15

Ejemplos 3 a 14

En todos estos ejemplos las proporciones de los diversos constituyentes son las siguientes:

- fibras de amianto 10 g
- agua 2.500 g
- diocilsulfosucinato de sodio 2,5 g

20

Las demás condiciones y los resultados en electro- lisis en las mismas condiciones que en los ejemplos 1 y 2 se consignan en el cuadro siguiente:

25

EX	Ca CO <sub>3</sub> en g	Cantidad de mate- ria fil- trada en g/dm <sup>2</sup>	Espesor en mm - del dia- fragma	Caudal líqui- do ml/ cm <sup>2</sup> en 50 g/mm <sup>2</sup>	R/Ro	Tensión celula voltios	H	Na OH g/l	Na ClO <sub>3</sub> g/l
3	1120	160	4,8	0,21	1,9	3,37	7	125	0,8
4	560	140	3,1	0,23	2,9	3,15	6	120	1,3
5	560	200	5,1	0,14	2,6	3,32	24	140	0,9
6	280	160	3,3	0,09	3,6	3,18	18	120	2,0
7	280	190	3,5	0,05	2,9	3,19	25	135	1,2
8	280	220	3,7	0,025	3,0	3,35	54	125	0,4
9	140	100	2,4	0,10	3,7	3,19	20	108	3,0
10	140	190	2,8	0,01	4,1	3,37	115	125	1,9
11	140	220	3,4	0,005	4,0	-	demasiado fuerte	-	-
12	0	160	2,5	0,05	7,5	3,26	90	100	2,0
13	0	190	3,4	0,007	10,8	-	demasiado fuerte	-	-
14	0	220	3,6	0,001	49	-	demasiado fuerte	-	-

Este cuadro pone de manifiesto los efectos y ventajas del diafragma según la presente invención.

Se observa así que los valores de carga para los ejemplos 10 a 14 son muy elevados o demasiado grandes, lo que hace a estos diafragmas prácticamente inutilizables en electrolisis.

El ejemplo 9 ilustra un diafragma que tolera un grado de clorato elevado, lo que le hace poco indicado.

Estos ejemplos muestran que una estructura demasiado cerrada conduce a malos resultados en electrolisis.

25

30

Por el contrario una estructura demasiado abierta conduce a bastantes buenos resultados en electrolisis, pero el diafragma obtenido es frágil, lo que obliga a recurrir a un diafragma más espeso en detrimento de la aplicación en electrolisis tal como se puede ver en el ejemplo 3.

Se ve de la lectura de los ejemplos 4 a 8 que existe un campo preferente que conduce a un excelente resultado de conjunto.

EJEMPLO 15

Este ejemplo realizado en las mismas condiciones que anteriormente en el campo preferente, que acaba de definirse ilustra un ensayo con un elemento de refuerzo dispuesto en la cara catodica, diferente del descrito en el ejemplo 1.

En este ejemplo la carga de poroforo ( $\text{Ca CO}_3$ ) es de 560 g y la cantidad de materia filtrada es de 120 g.

El espesor del diafragma es de 3,10 mm.

La resistencia relativa es de 2,25, la tensión en el equilibrio es de 3,30 V, la carga líquida H de 2,5 cm, y la composición de la lejía:

- sosa	116 g/l
- clorato	1,7 "

Estas condiciones son inaceptables en electrolisis: carga líquido demasiado débil, proporción en clorato demasiado elevada; además se observa por ejemplo que la tensión de la celda corresponde a la del ejemplo 5 que corresponde a una cantidad de materia filtrada de 200 g, a una carga líquida de 24 y a una cantidad de clorato de 0,9.

Se ha visto que la solución que consistía en elevar la cantidad de materia sólida de la membrana porosa para obtener una proporción en clorato más debil y una carga líqui-

5 da suficiente conduce a una tensión de equilibrio importante, mientras que según la invención con una cantidad de materia filtrada superior, 140 g en lugar de 120 g, ver ejemplo 4, la carga líquida en el diafragma es más importante, el grado de clorato es reducido y la tensión de la celda menor.

Incluso con una cantidad de carga porosa mayor se obtienen mejores resultados en electrolisis (ejemplos 2 y 3).

10 Estos ejemplos ilustran por tanto los efectos nuevos y ventajosos de la presente invención, como son la ausencia de pérdida de cohesión y la mejora muy clara de las condiciones de trabajo en electrolisis.

Conviene todavía señalar que se observa con los diafragmas según la presente invención:

15 - una resistencia mayor del diafragma, del lado anódico, a la abrasión por los gases,

- una gran resistencia del diafragma al plegado y al punzonado, operaciones a veces necesitadas por la tecnología de las celdas, al igual que una menor vulnerabilidad del diafragma durante su manipulación, en particular durante la puesta en forma del diafragma.

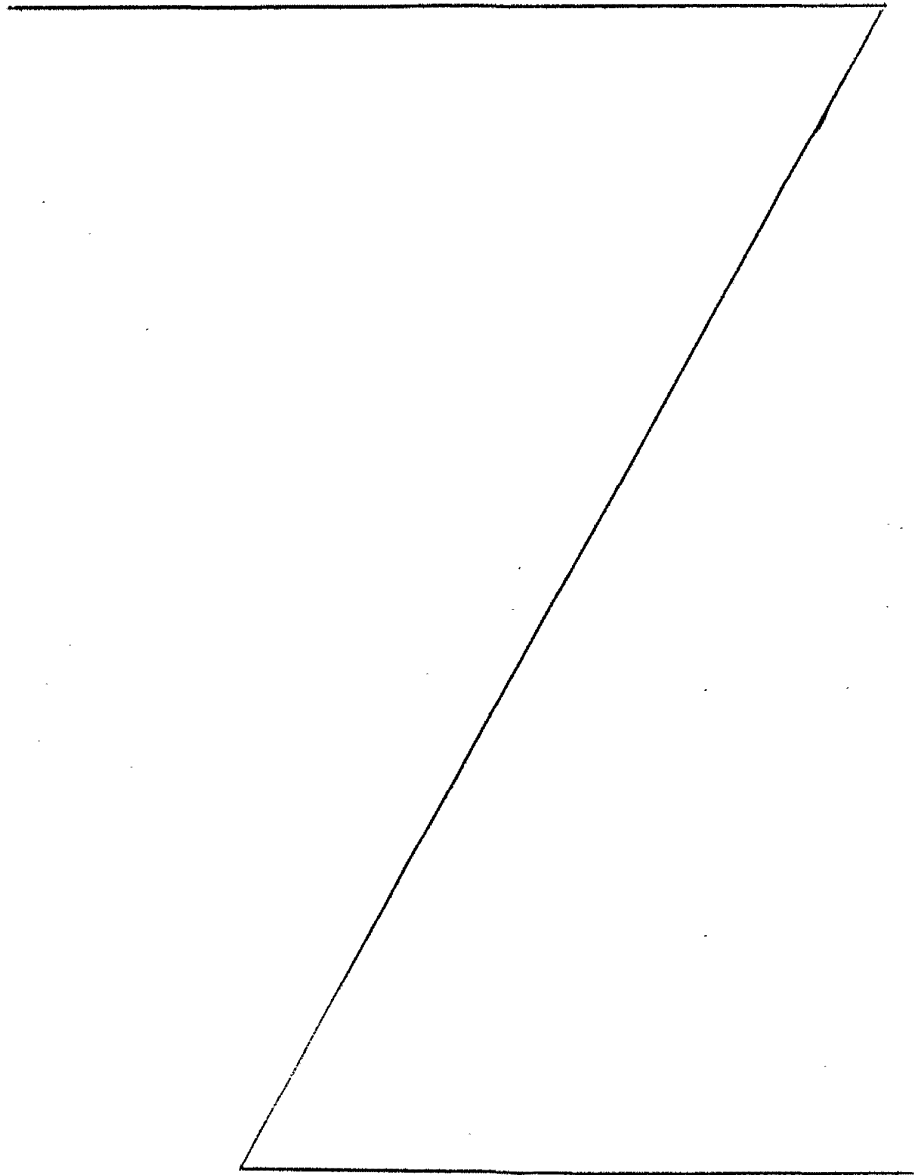
20

- una operación de limpieza "in situ" que se realiza más fácil.

25 Pero se debe sobre todo hacer notar que de forma inesperada, contrariamente a lo que ocurre de ordinario, los diafragmas según la invención responden mejor a la vez a las exigencias mecánicas, hidrodinámicas y electro-químicas de la electrolisis.

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.



REIVINDICACIONES

5  
10  
15  
20  
25  
30

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 426.443, presentada el 18 de Mayo de 1.974, por: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DIAFRAGMAS POROSOS DE AMIANTO DEPOSITADO Y CONSOLIDADOS POR UNA RESINA FLUORADA, según el cual se forma una suspensión homogénea y estable, añadiendo a una suspensión de fibras de amianto en agua, en presencia de un agente surfactante aniónico sulfónico, un latex de resina fluorada y un agente poroformo, porque se pone esta suspensión en forma por filtración, porque se la seca, porque se la calcina a una temperatura superior al punto de fusión, en estado cristalino, de la resina fluorada, y porque se elimina el poroformo por descomposición, caracterizado porque se asocia a la membrana microporosa así obtenida un elemento de refuerzo integrándolo en la cara anódica de la membrana, presentando el elemento de refuerzo una estructura al menos tan abierta, con respecto al paso del líquido en electrolisis, como la membrana porosa.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el elemento de refuerzo está constituido por una tela de amianto de un espesor comprendido entre 0,5 y 1 mm y de un peso inferior a 500 g/m<sup>2</sup>.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la membrana microporosa a la que se asocia el elemento de refuerzo presenta un grado en carga poroformo con respecto al peso de amianto superior al 100%, preferentemente comprendido entre 250 y 600%.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente surfactante es dioctil-sulfosuccinato de sodio.

amCe

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente porofofo es carbonato de calcio.

5 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el latex de resina fluorada es politetrafluorostileno.

10 7. Mejoras intrducidas en el objeto de la patente principal nº 426.443, presentada el 18 de Mayo de 1.974, por: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DIAFRAGMAS POROSOS DE AMIANTO DEPOSITADO Y CONSOLIDADOS POR UNA RESINA FLUORADA, tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria.

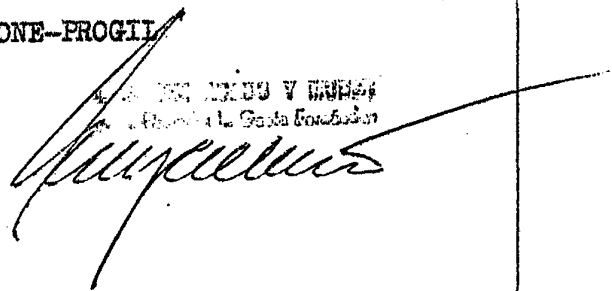
Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 10 JUN. 1976

RHONE-PROGIL

LA S. ENRIQUE Y HERMANOS  
Ingenieros de la Costa Encantada



m/c