



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/12/28  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/07/12  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/06/27  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/003732  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/049902  
 (30) Priorité/Priority: 1999/12/30 (99/16752) FR

(51) Cl.Int.<sup>7</sup>/Int.Cl.<sup>7</sup> C25B 13/04  
 (71) Demandeur/Applicant:  
CHLORALP, FR  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
LE HELLOCO, JEAN-GUY, FR;  
PERINEAU, JEAN-MAURICE, FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : DIAPHRAGME EXEMPT D'AMIANTE, COMPRENANT DES PARTICULES MINERALES NON FIBREUSES, ASSOCIATION LE COMPRENANT, SON OBTENTION ET SON UTILISATION  
 (54) Title: ASBESTOS-FREE DIAPHRAGM, COMPRISING NON-FIBROUS MINERAL PARTICLES, COMBINATION COMPRISING SAME, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USE THEREOF

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention a pour objet un diaphragme microporeux susceptible d'être obtenu par filtration au travers d'un support poreux, d'une dispersion aqueuse dépourvue de fibres d'amiante et de fibres de titanate, comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse. Elle a de même pour objet une association comprenant ledit diaphragme et une nappe fibreuse susceptible d'être obtenue par dépôt par filtration à travers un support poreux d'une dispersion comprenant des fibres dont une partie est conductrice de l'électricité, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène. Elle concerne de plus la préparation du diaphragme et de l'association, ainsi que l'utilisation de ces derniers pour l'obtention de solution d'hydroxyde de métal alcalin par électrolyse de solutions aqueuses d'halogénure de métal alcalin.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
12 juillet 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/49902 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C25B 13/04

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/03732

(22) Date de dépôt international:

28 décembre 2000 (28.12.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

99/16752 30 décembre 1999 (30.12.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): **CHLO-  
RALP** [FR/FR]; Rue R. Lavoisier, F-38800 Le Pont de  
Claix (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): **LE HEL-  
LOCO, Jean-Guy** [FR/FR]; 10, rue De Villiers, F-92300  
Levallois-Perret (FR). **PERINEAU, Jean-Maurice**  
[FR/FR]; 18, allée du Sabot, F-38640 Claix (FR).(74) Mandataires: **SCHOULLER, Jean-Philippe** etc.; Cab-  
inet Lavoix, 62, rue de Bonnel, F-69448 Lyon Cedex 03  
(FR).(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-  
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ASBESTOS-FREE DIAPHRAGM, COMPRISING NON-FIBROUS MINERAL PARTICLES, COMBINATION COMPRISING SAME, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USE THEREOF

(54) Titre: DIAPHRAGME EXEMPT D'AMIANTE, COMPRENANT DES PARTICULES MINÉRALES NON FIBREUSES, ASSOCIATION LE COMPRENANT, SON OBTENTION ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention concerns a microporous diaphragm obtainable by filtering through a porous support, an aqueous dispersion free of asbestos fibres and titanate fibres, comprising organic fibres, at least a binding agent selected among halogenated polymers, at least a pore-forming agent and mineral particles with non-fibrous structure. The invention also concerns a combination comprising said diaphragm and a fibrous mat obtainable by filtration deposit through a porous support of a dispersion comprising fibres whereof part is electrically conductive, at least a binding agent selected among halogenated polymers, at least an electrolytic agent, at least a pore-forming agent. The invention further concerns the preparation of the diaphragm and the combination, and the use thereof to obtain an alkali metal hydroxide solution by electrolysis of aqueous alkali metal halide solutions.

(57) Abrégé: La présente invention a pour objet un diaphragme microporeux susceptible d'être obtenu par filtration au travers d'un support poreux, d'une dispersion aqueuse dépourvue de fibres d'amiante et de fibres de titanate, comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse. Elle a de même pour objet une association comprenant ledit diaphragme et une nappe fibreuse susceptible d'être obtenue par dépôt par filtration à travers un support poreux d'une dispersion comprenant des fibres dont une partie est conductrice de l'électricité, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène. Elle concerne de plus la préparation du diaphragme et de l'association, ainsi que l'utilisation de ces derniers pour l'obtention de solution d'hydroxyde de métal alcalin par électrolyse de solutions aqueuses d'halogénure de métal alcalin.

WO 01/49902 A1

**DIAPHRAGME EXEMPT D'AMIANTE, COMPRENANT DES PARTICULES MINERALES NON FIBREUSES, ASSOCIATION LE COMPRENANT, SON OBTENTION ET SON UTILISATION**

5

La présente invention a pour objet un diaphragme obtenu par dépôt d'une nappe fibreuse exempte de fibres d'amiante et de fibres de titanate, une association le comprenant. Elle concerne de même la préparation du diaphragme et de ladite association, ainsi que l'utilisation de ces derniers pour l'obtention de solution d'hydroxyde de métal alcalin par électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métal alcalin.

10

De manière générale, il est connu de préparer les diaphragmes en déposant sur un support, des fibres d'amiante, en les consolidant par un polymère inerte vis-à-vis de l'électrolyte et en ajoutant éventuellement un agent porogène qui est éliminé en fin de préparation, de manière à conférer aux diaphragmes la porosité nécessaire.

15

Ces diaphragmes, s'ils ont des avantages en matière de performances, présentent toutefois l'inconvénient de comprendre, parmi leurs éléments constitutifs, des fibres d'amiante.

20

Dans le brevet européen EP 412 917, on a décrit des diaphragmes exempts d'amiante et obtenus à partir de suspensions comprenant, outre le polymère fluoré utilisé en tant que liant et l'agent porogène, un mélange de fibres et éventuellement un gel d'oxohydroxyde d'un métal. Le mélange de fibres comprend d'une part, des fibres de polytétrafluoroéthylène et d'autre part, des fibres minérales qui sont choisies parmi les fibres de carbone, de graphite et de titanate. Notons que la teneur en fibres de carbone et de graphite doit être limitée de manière à ce que le diaphragme résultant possède une résistivité appropriée.

25

La présente invention a pour objet de proposer un diaphragme qui soit à la fois exempt de fibres d'amiante et de fibres de titanate.

30

Ainsi, un premier objet de l'invention concerne un diaphragme microporeux susceptible d'être obtenu par filtration au travers d'un support poreux, d'une dispersion aqueuse dépourvue de fibres d'amiante et de fibres de titanate, comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse.

35

Un deuxième objet de l'invention est constitué par une association comprenant ledit diaphragme et une précathode constituée d'une nappe fibreuse susceptible d'être obtenue par dépôt par filtration à travers un support poreux, d'une dispersion comprenant des fibres dont une partie est conductrice de l'électricité, au moins un

liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène.

Un troisième objet de l'invention a trait à un procédé de préparation du diaphragme consistant à mettre en œuvre les étapes suivantes :

- 5 a) on prépare une dispersion comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse,
- b) on dépose par filtration sous vide, à travers un support poreux, la dispersion ainsi obtenue,
- 10 c) on élimine le liquide et, si nécessaire, on sèche la nappe fibreuse formée,
- d) on fritte la nappe fibreuse,
- e) on élimine, si nécessaire, l'agent porogène.

L'obtention de l'association précitée constitue un autre objet de la présente invention. Cette dernière consiste à mettre en œuvre les étapes suivantes :

- 15 a) on prépare une dispersion aqueuse comprenant les fibres, dont une partie est conductrice de l'électricité, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène,
- b) on dépose une nappe fibreuse par filtration sous vide programmé de ladite dispersion à travers un support poreux,
- 20 c) on élimine le liquide et l'on sèche, si nécessaire, la nappe fibreuse formée, constituant la précathode,
- d) on fritte éventuellement la précathode,
- e) on élimine éventuellement l'agent porogène,
- f) on dépose sur la précathode, par filtration sous vide programmé, une dispersion
- 25 aqueuse, comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène, des particules minérales de structure non fibreuse,
- g) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement le diaphragme ainsi formé,
- h) on fritte l'ensemble,
- 30 i) on élimine si nécessaire l'agent porogène.

Enfin, la présente invention concerne l'utilisation du diaphragme ou de l'association le comprenant, pour l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métal alcalin.

- On a constaté de manière surprenante que l'emploi de particules de structure
- 35 non fibreuse, associées à des fibres organiques, à base notamment d'un polymère halogéné, permettait d'obtenir un diaphragme dont les propriétés mécaniques, telles que les résistances à l'allongement, à la rupture, sont similaires à celles obtenues avec des diaphragmes comprenant des fibres organiques et minérales.

De plus, les caractéristiques de porosité correspondent aussi aux critères d'utilisation dans les cellules d'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins.

Or rien ne conduisait l'homme de l'art à imaginer qu'un diaphragme ne  
5 comprenant que des fibres organiques et des particules minérales de structure non fibreuse, puisse atteindre de tels objectifs.

En effet, auparavant, on avait cherché à remplacer les fibres d'amiante par des matériaux de structure fibreuse, c'est-à-dire présentant un rapport longueur / diamètre d'au moins 10, comme notamment les fibres de titanate. Il était donc loin d'être  
10 évident pour l'homme de l'art que des particules de morphologie aussi radicalement différente de celle des fibres, puissent avoir des propriétés de renfort satisfaisantes.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

15 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, le diaphragme selon l'invention est susceptible d'être obtenu par dépôt par filtration à travers un support poreux, d'une dispersion comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse.

20 Les fibres organiques sont de préférence à base d'un polymère halogéné choisi parmi les homopolymères ou copolymères dérivés au moins en partie de monomères oléfiniques substitués par des atomes de fluor ou substitués par une combinaison d'atomes de fluor et de l'un au moins des atomes de chlore, de brome ou d'iode par monomère.

25 Des exemples d'homopolymères ou de copolymères fluorés peuvent être constitués par des polymères ou copolymères dérivés de tétrafluoroéthylène, d'hexafluoropropylène, de chlorotrifluoroéthylène, de bromotrifluoroéthylène

De tels polymères fluorés peuvent aussi contenir jusqu'à 75 moles % de motifs dérivés d'autres monomères éthyléniquement insaturés contenant au moins autant  
30 d'atomes de fluor que d'atomes de carbone, comme par exemple le (di)fluorure de vinylidène, les esters de vinyle et de perfluoroalkyle, tel que le perfluoroalcoxyéthylène.

On peut naturellement utiliser dans l'invention plusieurs homopolymères ou copolymères fluorés tels que définis ci-avant.

35 Il va sans dire qu'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en associant à ces polymères fluorés une faible quantité, par exemple jusqu'à 10 ou 15 % en poids, de polymère dont la molécule ne renferme pas d'atomes de fluor, comme par exemple du polypropylène.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les fibres organiques sont des fibres de polytétrafluoroéthylène.

Les fibres organiques utilisées dans le cadre de la présente invention peuvent présenter des dimensions variables. Généralement, le diamètre est compris entre 10 et 500  $\mu\text{m}$ , la longueur est telle que le rapport longueur/diamètre évolue entre 5 et 500. De préférence, on recourt à des fibres dont les dimensions moyennes sont comprises entre 50 et 200  $\mu\text{m}$  pour le diamètre et 1 à 10 mm pour la longueur.

Leur préparation est décrite notamment dans le brevet américain 4 444 640.

Par convention, la teneur en fibres organiques dans la dispersion représente 100 parties en poids. Dans ce qui va suivre, les teneurs indiquées, sauf mention contraire, sont exprimées en poids sec du composé concerné.

Si nécessaire, le diaphragme peut comprendre des fibres de carbone ou de graphite.

Plus particulièrement, ces fibres se présentent sous une forme de filaments dont le diamètre est généralement inférieur à 1 mm et plus particulièrement compris entre  $10^{-3}$  et 0,1 mm et dont la longueur est supérieure à 0,5 mm et plus spécialement comprise entre 1 et 20 mm.

Par ailleurs, lesdites fibres présentent, selon un mode de réalisation particulier, une distribution de longueur monodispersée, c'est-à-dire une distribution telle que la longueur d'au moins 80 % et avantageusement d'au moins 90 %, des fibres, correspond à la longueur moyenne à  $\pm 10$  % près.

La teneur en fibres de carbone, de graphite, ou leur mélange, si elles sont présentes, est telle qu'elle ne confère pas au diaphragme un caractère conducteur (la résistivité du diaphragme est supérieure ou égale à 4  $\Omega\cdot\text{cm}$ ). Plus précisément, la teneur est comprise entre 2 et 10 parties en poids pour 100 parties en poids de fibres organiques.

La dispersion à partir de laquelle le diaphragme selon l'invention est susceptible d'être obtenu, comprend de plus un agent liant choisi parmi les polymères halogénés.

Ce qui vient d'être décrit au sujet de la nature du polymère halogéné constituant les fibres organiques, reste valable et ne sera pas repris ici.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère halogéné employé en tant que liant, est le polytétrafluoroéthylène.

L'agent liant se présente plus particulièrement sous la forme d'une dispersion de particules de polymère dont l'extrait sec varie entre 30 et 70% en poids.

La teneur en agent liant représente plus particulièrement 20 à 50 parties en poids, pour 100 parties en poids de fibres organiques.

Comme cela a été indiqué auparavant, la dispersion mise en œuvre pour l'obtention du diaphragme comprend un agent porogène.

Il est entendu que lorsqu'il est fait appel à des agents porogènes, le matériau final ne renferme en principe plus de tels agents et la porosité dudit matériau, sous l'effet de la décomposition ou de l'élimination de ces agents porogènes, est contrôlée.

5 A titre d'illustration des agents porogènes on peut mentionner des sels minéraux, qui pourront être ensuite éliminés par voie chimique (lixiviation, décomposition) ou par voie thermique.

L'agent porogène est choisi parmi les composés que l'on peut éliminer par voie chimique ou par voie thermique, ou un mélange de tels composés.

10 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'agent porogène est choisi parmi les composés éliminables par voie chimique.

A titre de tels composés, on peut notamment citer les sels alcalins ou alcalino-terreux, tels que les halogénures, les sulfates, les sulfonates, les bisulfites, les phosphates, les carbonates, les bicarbonates. On peut également citer l'alumine amphotère.

15 Toujours dans cette catégorie d'agent porogène, une variante préférée consiste à utiliser la silice. Cet agent porogène est éliminé par la suite avec un traitement alcalin, lors de la première utilisation du matériau (ou du diaphragme) ou avant celle-ci.

20 Tous les types de silices conviennent à cette utilisation et plus particulièrement les silices précipitées ou les silices de combustion.

La surface spécifique de la silice mise en œuvre est plus particulièrement comprise entre 100 et 300 m<sup>2</sup>/g.

25 La quantité et la granulométrie des agents porogènes sont étroitement liées à l'application à laquelle les matériaux sont destinés. A titre simplement d'ordre de grandeur, la granulométrie des agents porogènes varie le plus souvent entre 1 et 50 µm et de préférence entre 1 et 15 µm. Quant à la quantité, et toujours à titre d'illustration, elle est choisie en fonction de la porosité désirée, celle-ci pouvant atteindre 90 %, voire davantage (selon la norme ASTM D 276-72).

30 Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, l'agent porogène est choisi parmi les composés éliminables thermiquement, comme par exemple les systèmes nanoparticulaires (latex de taille inférieure à 100 nm).

La teneur en agent porogène est plus particulièrement comprise entre 20 et 100 parties en poids, pour 100 parties en poids de fibres organiques.

35 Ainsi que cela a été indiqué plus haut, le diaphragme comprend des particules minérales de structure non fibreuse.

Plus particulièrement, lesdites particules présentent une granulométrie telle que leur taille moyenne est inférieure à 150 µm. Plus particulièrement, la taille moyenne

des particules est d'au moins 10  $\mu\text{m}$ . Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la taille moyenne des particules est comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ .

En outre, selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, les particules sont à base de silicates hydratés comprenant au moins du magnésium et/ou de l'aluminium et/ou du potassium.

A titre de silicates convenables, et sans intention de s'y limiter, on peut citer le talc, le kaolin, le mica, l'attapulgite, la vermiculite.

Selon une variante particulièrement avantageuse et préférée de l'invention, les particules minérales entrant dans la composition de la dispersion présentent une structure plaquettaire.

A ce titre, les particules mises en œuvre sont plus précisément des particules de mica.

La teneur en particules minérales dans la dispersion plus particulièrement, comprise entre 30 et 100 parties en poids, pour 100 parties en poids de fibres organiques.

La dispersion à partir de laquelle le diaphragme selon l'invention est susceptible d'être obtenu, peut comprendre des additifs classiques dans le domaine, comme par exemple au moins un tensioactif, ou au moins un agent épaississant, ou leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs convenables, qui sont de préférence des tensioactifs non ioniques, on peut citer les alcools éthoxylés ou des composés fluorocarbonés à groupes fonctionnalisés, seuls ou en mélange ; ces alcools ou ces composés fluorocarbonés présentent généralement des chaînes carbonées de  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{20}$ . De préférence, on utilise des alcools éthoxylés qui sont des alkylphénols éthoxylés, tels que notamment les octoxynols.

Au cas où un tensioactif est utilisé, la quantité introduite dans la dispersion représente en général de 1 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids de fibres organiques.

En ce qui concerne les agents épaississants, on entend selon la présente invention, un composé qui augmente la viscosité de la dispersion et qui présente des propriétés rétentrices d'eau.

On utilise généralement des polysaccharides naturels ou synthétiques. On peut notamment citer les biopolymères obtenus par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action de micro-organismes. On utilise avantageusement la gomme xanthane. La gomme xanthane est synthétisée à l'aide de bactéries appartenant au genre *Xanthomonas* et plus particulièrement aux espèces décrites dans *Bergey's manual of determination bacteriology* (8ème édition - 1974 - Williams N. Wilkins C° Baltimore).

L'espèce *Xanthomonas campestris* convient tout particulièrement bien pour la synthèse de la gomme xanthane.

Parmi les autres micro-organismes capables de produire des polysaccharides de propriétés similaires, on peut citer les bactéries appartenant au genre *Arthrobacter*, au genre *Erwinia*, au genre *Azobacter*, au genre *Agrobacter* ou les champignons appartenant au genre *Sclerotium*.

Dans le cas où la dispersion comprend des agents épaississants, leur teneur représente en général, entre 1 et 10 parties en poids pour 100 parties en poids de fibres organiques.

Il est à noter que la teneur en matières sèches globale de la dispersion à partir de laquelle le diaphragme est susceptible d'être obtenu, est habituellement comprise entre 1 et 10 % en poids.

La dispersion qui vient d'être décrite est déposée par filtration à travers un support poreux.

Il est à noter que ledit support peut être soit une autre nappe fibreuse (appelée aussi précathode), qui sera décrite en détail plus bas, soit une surface métallique présentant des ouvertures dont la taille est comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 5 mm (appelé aussi cathode élémentaire), soit la combinaison de ces deux types de support.

Dans le cas d'une surface métallique employée comme support poreux, cette dernière peut être plus particulièrement constituée par des toiles ou des grilles dont le vide de maille, les perforations ou la porosité peuvent être compris dans la gamme indiquée auparavant. Elle peut de même présenter une ou plusieurs surfaces planes ou cylindriques, appelées communément "doigt de gant", présentant une surface ouverte.

Cette surface métallique, conductrice, peut entre autres être composée de fer, de nickel, d'alliages comme par exemple l'acier inoxydable, ou encore de tout matériau traité de manière à le rendre encore moins sensible à la corrosivité du milieu, comme par exemple du fer sur lequel on aurait réalisé un dépôt de nickel.

Ainsi que cela a été mentionné auparavant, la présente invention concerne une association comprenant le diaphragme et une autre nappe fibreuse (précathode) susceptible d'être obtenue par dépôt par filtration à travers un support poreux d'une dispersion comprenant des fibres, dont une partie est conductrice de l'électricité, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent électrocatalytique et au moins un agent porogène.

Plus particulièrement, le support poreux sur lequel cette autre nappe fibreuse est déposée, est constitué par une surface métallique présentant des ouvertures dont la taille est comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 5 mm (cathode élémentaire).

Les caractéristiques concernant la cathode élémentaire détaillée auparavant restent valables.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'association est telle que l'on trouve d'une face vers l'autre, le diaphragme selon l'invention, la précathode telle que définie ci-dessus, la cathode élémentaire.

La nappe fibreuse constituant la précathode va maintenant être décrite.

Tout d'abord, il est à noter que la précathode présente de préférence une résistivité égale ou inférieure à 0,4  $\Omega$ .cm.

Comme cela a été indiqué plus haut, ladite nappe comprend des fibres conductrices de l'électricité. Celles-ci peuvent être choisies parmi les fibres intrinsèquement conductrices ou bien traitées de façon à les rendre telles.

Plus particulièrement, ces fibres se présentent sous une forme de filaments dont le diamètre est généralement inférieur à 1 mm et plus particulièrement compris entre  $10^{-3}$  et 0,1 mm et dont la longueur est supérieure à 0,5 mm et plus spécialement comprise entre 1 et 20 mm.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, préféré, les fibres entrant dans la composition de la nappe sont des fibres intrinsèquement conductrices, comme notamment les fibres de carbone ou de graphite.

Par ailleurs, les fibres conductrices présentent de préférence une distribution de longueur monodispersée, c'est-à-dire une distribution telle que la longueur d'au moins 80 % et avantageusement d'au moins 90 %, des fibres, correspond à la longueur moyenne à  $\pm 10$  % près.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, on peut utiliser des fibres issues de matériau non conducteur de l'électricité mais rendues conductrices par un traitement. On peut à titre d'exemple citer les fibres de zircone rendues conductrices par dépôt chimique ou électrochimique d'un métal tel que le nickel.

La teneur en fibres conductrices est déterminée de manière à ce que la résistivité globale de la nappe fibreuse précathodique soit inférieure ou égale à 0,4  $\Omega$ .cm.

La dispersion comprend plus particulièrement 20 à 100 parties en poids de fibres conductrices. Selon une variante préférée, la teneur en fibres conductrices est comprise entre 50 et 90 parties en poids.

La dispersion peut de même contenir, en association avec les fibres conductrices, des fibres non conductrices.

Ces fibres se présentent généralement sous forme de filaments dont la taille est analogue à celle donnée pour les fibres conductrices.

A titre d'illustration de fibres non conductrices, on peut notamment citer les fibres organiques, telles que les fibres de polypropylène ou de polyéthylène,

éventuellement halogéné et notamment fluoré, les fibres de polyhalogéno-vinylidène et notamment de polyfluorure de vinylidène, ou encore les fibres de polymères fluorés.

De telles fibres, lorsqu'elles sont présentes, sont de préférence des fibres de polytétrafluoroéthylène. On pourra se référer au passage correspondant de la description, donnant les détails de structure de telles fibres.

Dans une association de fibres conductrices et non conductrices, la proportion de fibres non conductrices est telle que la résistivité de la précathode est d'au plus 0,4  $\Omega$ .cm.

Notons que la teneur en fibres non conductrices, lorsqu'elles sont utilisées ici, peut représenter jusqu'à 90 % en poids et de préférence être comprise entre 20 et 70 % en poids du mélange fibres conductrices, fibres non conductrices.

La dispersion comprend de plus, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés. Ce qui a été dit au sujet du liant entrant dans la composition de la dispersion à partir de laquelle le diaphragme est susceptible d'être obtenu reste valable.

De préférence, le liant est le polytétrafluoroéthylène.

La teneur en liant dans la dispersion est plus particulièrement comprise entre 10 et 60 parties en poids sec.

La dispersion à partir de laquelle cette nappe précathodique est obtenue, comprend en outre au moins un agent électrocatalytique.

On peut employer, en tant qu'agent électrocatalytique tous les types de métaux connus dans le domaine pour activer la réaction d'électrolyse.

Cependant selon une première variante particulière de l'invention, on utilise un métal de Raney, comme de préférence le nickel, ou bien encore un précurseur de ce métal de Raney, consistant en fait en un alliage à base dudit métal associé à un autre que l'on peut facilement éliminer. Plus particulièrement, il s'agit d'un alliage comprenant de l'aluminium qui peut être lessivé par exemple par un traitement basique. Ce type d'agent électrocatalytique a notamment été décrit dans le brevet européen EP 296 076 auquel on pourra se référer à ce sujet.

Selon une seconde variante, on peut utiliser comme agent électrocatalytique, des particules comprenant un oxyde de ruthénium, de platine, d'iridium, de palladium, ou un mélange de ces oxydes.

Par mélange, on entend des particules comprenant en elles-mêmes, un mélange d'oxydes, mais aussi des particules, à base d'un oxyde métallique, mélangées à d'autres particules comprenant un oxyde différent. Bien évidemment, les combinaisons intermédiaires entre ces deux possibilités sont tout à fait envisageables.

Ledit agent peut se présenter en outre sous la forme de particules constituées d'un support conducteur de l'électricité, comprenant un revêtement sous forme d'oxyde de ruthénium, de platine, d'iridium, de palladium ; ces oxydes étant seuls ou en mélange au sens qui vient d'être explicité.

5 On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en combinant ces deux variantes, c'est-à-dire particules à base d'oxyde ou revêtues d'un oxyde.

De préférence l'agent électrocatalytique selon l'invention se présente sous la forme d'un revêtement d'un support tel que notamment le fer, le cobalt, le nickel, le fer de Raney, le cobalt de Raney, le nickel de Raney, les éléments des colonnes IVA et  
10 VA de la classification périodique, le carbone, le graphite. Ici et pour toute la description qui va suivre, la classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le supplément au Bulletin de la Société Chimique de France (no.1 - 1966).

Ce type d'agent électrocatalytique est notamment décrit dans la demande de  
15 brevet internationale WO 95/21950.

Il est à noter, là encore, que la combinaison des deux types d'agents électrocatalytiques décrits auparavant est possible.

La teneur en agent électrocatalytique dans la dispersion est plus précisément comprise entre 20 et 200 parties en poids. De préférence, elle est comprise entre 60  
20 et 120 parties en poids.

La dispersion comprend de même un agent porogène. Ce qui a été indiqué plus haut concernant la nature de cet agent porogène reste valable, tant pour la définition générale de ce composé que pour les variantes préférées, et ne sera pas repris ici.

Dans le cas où l'agent porogène est éliminable par un traitement chimique,  
25 comme c'est le cas de la silice notamment, cette teneur est en général comprise entre 30 et 200 parties. Plus particulièrement, la quantité d'agent porogène est comprise entre 30 et 100 parties en poids.

Dans le cas où l'agent porogène est éliminable thermiquement, tel que pour les systèmes nanoparticulaires, la quantité de ce type de composé est plus  
30 particulièrement comprise entre 10 et 200 parties en poids.

Une combinaison de ces deux possibilités est envisageable. Dans ce dernier cas, la quantité d'agents porogènes correspondant à un mélange d'agents éliminables chimiquement et thermiquement est comprise plus particulièrement entre 30 et 200 parties en poids.

35 Selon une variante particulière de la présente invention, ladite nappe comprend un polymère cationique.

Parmi les polymères cationiques convenables, on peut mentionner deux catégories de polymères, les polymères organiques et les polymères inorganiques, ceux-ci pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

5 A titre d'exemple de polymères de la première catégorie, les polymères de synthèse choisis parmi l'épychlorhydrine, les polyimines, les polyacrylamides, les polyacrylamines sont des polymères susceptibles d'entrer dans la composition de la suspension mise en œuvre dans l'invention. Les polymères d'origine naturelle comme notamment les amidons cationiques, les guaras cationiques sont des composés convenables à l'invention.

10 Parmi les polymères inorganiques, on peut citer sans intention de se limiter les argiles, les bentonites, le sulfate d'aluminium, le polychlorure d'aluminium.

Selon un mode de réalisation préférée, le polymère est choisi parmi les polyacrylamines, commercialisées notamment sous la dénomination FLOERGER® par la société Floerger, les amidons cationiques, comme les amidons cationiques solubles à chaud (amidons cationiques HI-CAT®, commercialisés par la société Roquette), ainsi que les amidons cationiques solubles à froid, du type des guaras cationiques commercialisés sous la marque MEYPRO® par la société Meyhall ; ces polymères pouvant être présents seuls ou en mélange.

20 La teneur en polymère cationique, s'il est présent, est telle que la mesure de la turbidité du liquide surnageant après décantation de la dispersion est supérieure ou égale à 50, de préférence à 75 (la mesure de la turbidité est effectuée par transmission à 630 nm sur un turbidimètre de type Methrom 662 Photometer® ; celle de l'eau pure donne une valeur de 100). Par ailleurs, la teneur en polymère cationique est telle que l'on ne rencontre pas de difficulté excessive pour la filtration de la suspension.

25 Dans le cas plus particulier de l'amidon cationique, la teneur varie entre 10 et 80 parties en poids sec, et de préférence; entre 20 et 40 parties en poids sec.

Selon une variante préférée, la dispersion de la nappe précathodique comprend de préférence des fibres conductrices (sans fibres non conductrices), un agent porogène, un polymère cationique, et éventuellement d'autres additifs.

30 Parmi les additifs utilisables dans le cas de cette variante, on peut citer les matériau fibreux, plus particulièrement du type des fibres à base de cellulose, ou des fibres à base de cellulose auxquelles on a donné une charge ionique positive.

35 Comme fibres de cellulose chargées positivement, on peut citer les fibres BECOFLOC®.

Dans le cas particulier où la suspension comprend des fibres à base de cellulose, chargées ou non positivement, en tant que matériau fibreux, leur teneur est

d'au plus 60 parties en poids sec, et de préférence comprise entre 10 et 40 parties en poids.

Bien évidemment, la dispersion peut aussi comprendre des additifs usuels, mais non obligatoires, comme les tensioactifs, les agents épaississants.

5           Ceux entrant dans la composition de la dispersion permettant d'accéder au diaphragme selon l'invention peuvent être mis en œuvre pour l'obtention de la première nappe

Une telle nappe fait notamment l'objet d'une demande de brevet internationale WO 97/24774.

10           Un mode de préparation du diaphragme selon l'invention va maintenant être décrit.

Ainsi, le diaphragme peut être obtenu en mettant en œuvre les étapes suivantes :

15           a) on prépare une dispersion comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse,

b) on dépose par filtration sous vide, et à travers un support poreux, la dispersion ainsi obtenue,

c) on élimine le liquide et, si nécessaire, on sèche la nappe fibreuse formée,

20           d) on fritte la nappe fibreuse,

e) on élimine, si nécessaire, l'agent porogène.

La préparation de la dispersion est réalisée en mélangeant les divers éléments qui la constituent, dans une solution aqueuse.

25           Les teneurs des divers éléments constitutifs de la dispersion sont telles qu'elles vérifient les conditions indiquées auparavant.

Bien évidemment, dans le but d'obtenir une dispersion homogène, la préparation de la dispersion a lieu sous agitation.

L'étape b) de filtration est réalisée sous vide. De préférence, ce vide est programmé.

30           La nappe est déposée sur le support poreux par filtration sous vide programmé. Celui-ci est réalisé de manière connue en soi et peut être effectué en continu ou par paliers, à une dépression finale de  $1,5 \cdot 10^3$  à  $5 \cdot 10^4$  Pa.

35           La filtration de la dispersion peut être effectuée verticalement, ce qui représente un avantage particulièrement intéressant pour une exploitation à l'échelle industrielle, ou horizontalement.

A l'issue de l'étape b) de filtration, on maintient le vide de manière à éliminer le liquide. Eventuellement la nappe résultante peut être séchée par exemple en portant la température à une valeur inférieure à 150°C.

La nappe fibreuse résultante fait ensuite l'objet d'une étape de frittage ou de consolidation (étape d).

Ce frittage est réalisé de manière connue, à une température supérieure au point de ramollissement du polymère halogéné employé en tant que liant.

5 Une fois consolidée, la nappe fibreuse constituant le diaphragme selon l'invention, peut si nécessaire, faire l'objet d'une étape d'élimination de l'agent porogène.

Notons que cette étape peut avoir lieu lors de l'opération de frittage, dans le cas où l'agent porogène employé est dégradable thermiquement:

10 Dans le cas où l'agent porogène mis en œuvre est, au moins en partie, choisi parmi les agents éliminables par voie chimique, l'étape e) a lieu en effectuant un traitement chimique du diaphragme, de la nappe ou de leur association, avec une solution alcaline.

15 Il est particulièrement intéressant d'utiliser la solution d'hydroxyde de métal alcalin obtenue par l'électrolyse de la solution d'halogénure alcalin. Ainsi, l'étape e) peut être effectuée en contactant le diaphragme avec une solution d'hydroxyde de métal alcalin présentant une concentration comprise entre 40 et 200 g/l. Par ailleurs, la température est plus particulièrement comprise entre 20 et 95°C.

20 Il est à noter que l'étape e) peut avoir lieu préalablement à l'utilisation du diaphragme ou in situ, c'est-à-dire lors de la première utilisation du diaphragme ou de l'association.

En ce qui concerne l'obtention de l'association au sens de la présente invention, on met en œuvre les étapes suivantes :

25 a) on prépare une dispersion aqueuse comprenant les fibres, dont une partie est conductrice de l'électricité, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène,

b) on dépose une nappe fibreuse par filtration sous vide programmé de ladite dispersion à travers un support poreux,

30 c) on élimine le liquide et l'on sèche, si nécessaire, la nappe fibreuse formée, constituant la précathode,

d) on fritte éventuellement la précathode,

e) on élimine éventuellement l'agent porogène,

35 f) on dépose sur la précathode, par filtration sous vide programmé, une dispersion aqueuse, comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène, des particules minérales de structure non fibreuse,

g) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement le diaphragme ainsi formé,

h) on fritte l'ensemble,

i) on élimine si nécessaire l'agent porogène.

La première étape est réalisée de manière similaire à celle mise en œuvre pour la préparation de la dispersion mise en œuvre pour l'obtention du diaphragme.

5 Les divers éléments constitutifs de cette nappe précathodique, de même que la proportion de chacun d'entre eux, a été détaillée auparavant. Il suffit donc de s'y référer.

De manière avantageuse, cette dispersion est déposée sur un support métallique présentant des ouvertures dont la taille est comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 5 mm.

10 Le dépôt par filtration de la dispersion à lieu sous un vide programmé dont les conditions ont été explicitées pour le dépôt de la nappe constituant le diaphragme.

Les conditions de l'étape c) sont de plus similaires à celles mises en œuvre pour l'obtention du diaphragme.

La nappe précathodique peut être frittée par chauffage à une température supérieure ou égale à la température de ramollissement du liant.

15 L'élimination de l'agent porogène peut avoir lieu à ce stade, selon une méthode identique à celle décrite lors de l'obtention du diaphragme. Cependant, de préférence, cette étape n'est réalisée qu'en fin de procédé (étape i).

Notons que l'on pourra se référer à la demande internationale WO 97/24474 pour ce qui concerne le procédé de préparation de la nappe précathodique.

20 Les étapes f) à i) correspondent à celles décrites auparavant pour l'obtention du diaphragme.

Un dernier objet de l'invention est constitué par l'utilisation du diaphragme ou de l'association le comprenant, dans l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métal alcalin, plus particulièrement de solutions de chlorure de sodium.

25 Un exemple concret mais non limitatif de l'invention va maintenant être présenté.

## EXEMPLE

30

### 1/ Préparation d'une association comprenant le diaphragme selon l'invention

Sauf précision contraire, les parties en poids sont données en poids sec du composé considéré.

35

On prépare une dispersion à partir des éléments suivants :

- eau permutée, dont la quantité est calculée pour obtenir environ 4 litres de dispersion et un extrait sec d'environ 3,2 % en poids,

- 100 parties en poids de fibres de carbone dont le diamètre est d'environ 10 mm et dont la longueur moyenne est de 1,5 mm,
- 35 parties en poids de polytétrafluoroéthylène sous forme de latex à 60% d'extrait sec,
- 5 ▫ 20 parties en poids de guar cationique (MEYPRO<sup>®</sup>, commercialisé par la société Meyhall),
- 200 parties en poids de silice précipitée sous forme de particules de granulométrie moyenne de 3 µm et dont la surface B.E.T. est de 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>,
- 10 ▫ 1,8 parties en poids de Triton X 100 <sup>®</sup> de la société Rohm et Haas,
- 180 parties en poids de nickel de Raney sous forme de poudre de 10 µm (Ni 20 commercialisé par la Société Procatalyse).

15 On introduit dans l'eau permutée et sous agitation, le guar cationique puis les autres éléments constitutifs de la dispersion.

On filtre la suspension obtenue, après l'avoir agitée, sous vide, sur un grillage de fer tressé et laminé d'acier type "Gantois" dont l'ouverture est de 2 mm et dont le diamètre de fils est de 2 mm, la surface de dépôt étant de 1,21 dm<sup>2</sup>.

20 La dépression est établie pour atteindre par paliers une valeur comprise entre 300.10<sup>2</sup> et 450.10<sup>2</sup> Pa. La dépression maximale est maintenue pendant environ 15 minutes.

L'ensemble est alors séché.

25 On prépare, sous agitation, 4 litres d'une dispersion présentant un extrait sec d'environ 6,3 % et comprenant :

- 100 parties en poids de fibres de polytétrafluoroéthylène,
- 30 parties en poids de polytétrafluoroéthylène sous forme de latex à 60% d'extrait sec,
- 40 parties en poids de mica WG 333 (Kaolins d'Arvor, broyé à une taille de 30 µm),
- 30 ▫ 50 parties en poids de silice précipitée sous forme de particules de granulométrie moyenne de 3 µm et dont la surface B.E.T. est de 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>,
- 3,6 parties en poids de Triton X 100<sup>®</sup> de la société Rohm et Haas.

35

On prélève le volume de dispersion requis de manière à ce qu'il présente la quantité d'extrait sec que l'on compte déposer (ici 1,3 kg/m<sup>2</sup> ; 1,53 kg/m<sup>2</sup> ; 1,8 kg/m<sup>2</sup>).

On effectue sous vide programmé le dépôt de la dispersion sur la nappe précathodique obtenue auparavant. La dépression est établie pour atteindre par paliers une valeur comprise entre  $300.10^2$  et  $450.10^2$  Pa. La dépression maximale est maintenue pendant environ 15 minutes.

5 L'association est ensuite frittée à  $350^{\circ}\text{C}$  sous air pendant 7 minutes.

## 2/ Evaluation des performances de l'association

10 Les performances de l'association ainsi obtenue sont évaluées dans une cellule d'électrolyse présentant les caractéristiques suivantes :

- 15 □ Anode en titane déployé laminé revêtu de  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$
- Cathode élémentaire en acier inox doux tressé et laminé ; fils de 2 mm ; maille de 2 mm ; recouverte de la nappe précathodique et du diaphragme
- Distance anode - association/cathode élémentaire : 6 mm
- 15 □ Surface active de l'électrolyseur :  $0,5 \text{ dm}^2$
- Cellule assemblé selon le type filtre-presse.

Les conditions de fonctionnement de la cellule sont les suivantes :

- 20 □ Densité de courant :  $2,5 \text{ kA} / \text{m}^2$
- Température :  $85^{\circ}\text{C}$
- Fonctionnement à chlorure anodique constant :  $4,8 \text{ mole.l}^{-1}$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Essai	Tension (V)	H	% hydrogène dans le chlore	RF (3N)
1,3 kg/m <sup>2</sup>	3,19	9,8	0,3	> 98 %
1;53 kg/m <sup>2</sup>	3,27	14,6	0,3	> 97 %
1,8 kg/m <sup>2</sup>	3,32	21	0,3	> 98 %

25

**H** est la charge hydraulique ramenée à un débit de 100. Elle correspond au rapport de la différence entre les niveaux de l'anolyte et du catholyte et du débit (exprimé en ml/h) ; le rapport étant multiplié par 100.

30 **RF** est le rendement Faraday (concentration en soude : 3N).

Les résultats apparaissant dans ce tableau indiquent que les performances des cellules comprenant le diaphragme selon l'invention sont au moins aussi bonnes que celles atteintes par les cellules comprenant des diaphragmes connus.

5 Ces essais montrent de plus qu'il est possible d'adapter le diaphragme à différentes conditions de fonctionnement de la cellule, en fonction du poids déposé.

En outre, les tests mécaniques en rupture des diaphragmes et des associations ont montré que les valeurs de l'allongement à la rupture, la contrainte maximale, la force maximale, rendent compatibles de tels diaphragmes et associations, avec  
10 l'utilisation dans des cellules d'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins.

**REVENDICATIONS**

- 5 1. Diaphragme microporeux susceptible d'être obtenu par filtration au travers d'un support poreux, d'une dispersion aqueuse dépourvue de fibres d'amiante et de fibres de titanate, comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse.
- 10 2. Diaphragme selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les particules minérales présentent une granulométrie telle que leur taille moyenne est inférieure à 150 µm.
- 15 3. Diaphragme selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les particules minérales les particules présentent une granulométrie telle que leur taille moyenne est d'au moins 10 µm, et de préférence comprise entre 10 et 50 µm.
- 20 4. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont des particules de silicates hydratés comprenant au moins du magnésium et/ou de l'aluminium et/ou du potassium.
- 25 5. Diaphragme selon la revendication 4, caractérisé en ce que les particules sont des particules de talc ou de mica.
- 30 6. Diaphragme selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules minérales présentent une structure plaquettaire.
7. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en particules minérales est comprise entre 30 et 100 parties en poids, pour 100 parties en poids de fibres organiques.
- 35 8. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les fibres organiques sont à base d'un polymère halogéné choisi parmi les homopolymères ou copolymères dérivés au moins en partie de monomères oléfiniques substitués par des atomes de fluor ou substitués par une combinaison d'atomes de fluor et de l'un au moins des atomes de chlore, de brome ou d'iode par monomère, et de préférence, le polytétrafluoroéthylène.

9. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère halogéné mis en œuvre en tant que liant est choisi parmi les homopolymères ou copolymères dérivés au moins en partie de monomères oléfiniques substitués par des atomes de fluor ou substitués par une combinaison  
5 d'atomes de fluor et de l'un au moins des atomes de chlore, de brome ou d'iode par monomère, et de préférence le polytétrafluoroéthylène.
10. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en liant représente plus particulièrement 20 à 50  
10 parties en poids, pour 100 parties en poids de fibres organiques.
11. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent porogène est choisi parmi les composés que l'on peut éliminer par voie chimique ou par voie thermique, ou un mélange de tels composés.  
15
12. Diaphragme selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent porogène est la silice.
13. Diaphragme selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent porogène  
20 est choisi parmi les systèmes nanoparticulaires (latex de taille inférieure à 100 nm).
14. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en agent porogène est comprise entre 20 et 100 parties en poids, pour 100 parties en poids de fibres organiques.  
25
15. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dispersion comprend au moins un tensioactif, ou au moins un agent épaississant, ou leurs mélanges.
- 30 16. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dispersion comprend des fibres de carbone ou de graphite.
17. Diaphragme selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la teneur en fibres de carbone, de graphite, ou leur mélange, est comprise entre 2 et 10 parties  
35 en poids pour 100 parties en poids de fibres organiques.
18. Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support poreux peut être une autre nappe fibreuse, une

surface métallique présentant des ouvertures dont la taille est comprise entre 20 µm et 5 mm, ou bien la combinaison de ces deux types de support.

- 5 **19.** Association caractérisée en ce quelle comprend le diaphragme selon l'une des revendications 1 à 18 et une nappe fibreuse, ou précathode, susceptible d'être obtenue par dépôt par filtration à travers un support poreux d'une dispersion comprenant des fibres dont une partie est conductrice de l'électricité, au moins un liant choisis parmi les polymères halogénés, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène.
- 10
- 20.** Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le support poreux est constitué par une surface métallique présentant des ouvertures dont la taille est comprise entre 20 µm et 5 mm, ou cathode élémentaire.
- 15 **21.** Association selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisée en ce que l'on trouve d'une face vers l'autre, le diaphragme, la précathode, le support constitué par la cathode élémentaire.
- 22.** Préparation du diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étape suivantes :
- 20 a) on prépare une dispersion comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse,
- b) on dépose par filtration sous vide, et à travers un support poreux, la dispersion
- 25 ainsi obtenue,
- c) on élimine le liquide et, si nécessaire, on sèche la nappe fibreuse formée,
- d) on fritte la nappe fibreuse,
- e) on élimine, si nécessaire, l'agent porogène.
- 30 **23.** Préparation de l'association selon l'une quelconque des revendication 19 à 21, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :
- a) on prépare une suspension aqueuse comprenant les fibres, dont une partie est conductrice de l'électricité, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent électrocatalytique, au moins un agent porogène,
- 35 b) on dépose une nappe fibreuse par filtration sous vide programmé de ladite dispersion à travers un support poreux,
- c) on élimine le liquide et l'on sèche, si nécessaire, la nappe fibreuse formée, constituant la précathode,

- d) on fritte éventuellement la précathode,  
e) on élimine éventuellement l'agent porogène,  
f) on dépose sur la précathode, par filtration sous vide programmé, une dispersion aqueuse, comprenant des fibres organiques, au moins un liant choisi parmi les polymères halogénés, au moins un agent porogène et des particules minérales de structure non fibreuse,  
5 g) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement le diaphragme ainsi formé,  
h) on fritte l'ensemble,  
i) on élimine si nécessaire l'agent porogène.
- 10
- 24.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que l'élimination de l'agent porogène a lieu en effectuant un traitement chimique du diaphragme, de la nappe ou de leur association, avec une solution alcaline.
- 15 **25.** Procédé selon l'une quelconque des revendication 22 à 24, caractérisé en ce que l'élimination de l'agent porogène a lieu lors de la première utilisation du diaphragme ou de l'association.
- 20 **26.** Procédé selon l'une quelconque des revendication 22 à 25, caractérisé en ce que l'élimination de l'agent porogène a lieu en mettant en œuvre un traitement thermique, de préférence celui correspondant à l'étape de frittage.
- 25 **27.** Utilisation du diaphragme selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, ou d'une association selon l'une quelconque des revendications 19 à 22, pour l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénure de métal alcalin.