



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 891.862

Classif. Internat.: C25B/B01D

Mis en lecture le:

22-07-1982

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

~~Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;~~

Vu le procès-verbal dressé le 21 janvier 1982 à 15 h. 40

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : ICI AUSTRALIA LIMITED
1, Nicholson Street, Melbourne, Victoria 3001, (Australie)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Résines échangeuses de cations et leur
utilisation comme membranes dans des cellules
électrolytiques,

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 22 juillet 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE

BREVET D'INVENTION

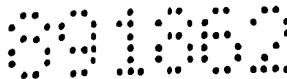
FORMÉE PAR

ICI AUSTRALIA LIMITED.

p o u r

Résines échangeuses de cations et leur utilisation
comme membranes dans des cellules électrolytiques.

La présente invention se rapporte à des membranes comprenant des résines échangeuses de cations et à leur utilisation dans des cellules électrolytiques, en particulier à leur utilisation comme membranes sélectivement perméables dans des cellules électrolytiques à chlore et alcali, de même qu'à l'amélioration de la sélectivité de ces résines et membranes.



Les cellules électrolytiques à chlore et alcali sont utilisées pour la production du chlore et d'un hydroxyde de métal alcalin en solution par électrolyse d'une solution du chlorure du métal alcalin. Les cellules à mercure ou à diaphragme sont d'usage général à cette fin. Les cellules à mercure offrent l'avantage de produire des solutions concentrées d'hydroxyde de métal alcalin sensiblement exemptes du chlorure de métal alcalin, mais suscitent des difficultés qui sont associées à l'évacuation des effluents contenant du mercure. D'autre part, les cellules à diaphragme, dans lesquelles les anodes et cathodes sont séparées par des diaphragmes poreux permettant le passage des ions tant négatifs que positifs et du chlorure de métal alcalin à électrolyser évitent ce problème des effluents, mais exposent aux inconvénients (1) de produire des solutions d'hydroxyde de métal alcalin relativement diluées qui doivent être évaporées pour une augmentation de la concentration de la solution, (2) qu'il existe une possibilité que les gaz produits, à savoir l'hydrogène et le chlore, se mélangent et (3) que la solution d'hydroxyde de métal alcalin qui est produite est contaminée par du chlorure de métal alcalin en concentration élevée et que la solution doit être débarrassée de ce chlorure de métal alcalin par purification.

On a déjà essayé d'éviter les inconvénients des cellules à mercure et aussi des cellules à diaphragme en utilisant des cellules dans lesquelles des anodes et cathodes sont séparées par des membranes sélectivement perméables aux cations. Ces membranes sont sélectivement perméables et permettent le passage des seuls ions à charge positive, tandis qu'elles inhibent le passage de l'électrolyte dans son ensemble et des ions à charge négative. Les membranes

sélectivement perméables aux cations qui ont été proposées pour les cellules électrolytiques à chlore et alcali sont, par exemple, celles faites de fluoropolymères contenant des radicaux échangeurs de cations, par exemple des radicaux sulfonate, carboxylate ou phosphonate, de même que leurs dérivés.

Les fluoropolymères qui résistent longtemps dans les conditions régnant dans la cellule sont préférés, par exemple les membranes de type acide perfluorosulfonique fabriquées par la Société E I Du Pont de Nemours and Company et vendues sous la marque déposée "NAFION", qui sont à base de résines échangeuses de cations qui sont des copolymères hydrolysés de perfluoro-oléfines, comme le tétrafluoroéthylène, et d'éthers perfluorovinyls contenant des radicaux acide sulfonique ou leurs dérivés. De telles membranes sont décrites, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n°s 2.636.851, 3.017.338, 3.496.077, 3.560.568, 2.967.807, 3.282.875 et le brevet anglais n° 1.184.321. D'autres membranes de fluoropolymères qui conviennent pour les cellules électrolytiques à chlore et alcali sont celles fabriquées par la Société Asahi Glass Company Ltd et vendues sous la marque déposée "FLEMION" qui sont décrites, par exemple, dans les brevets anglais n°s 1.516.048, 1.522.877, 1.518.387 et 1.531.068.

Bien que ces membranes présentent beaucoup de propriétés utiles les rendant intéressantes pour une utilisation dans le milieu chimique agressif d'une cellule à chlore et alcali, par exemple une bonne stabilité chimique à long terme, leur efficacité du courant électrique n'est pas aussi élevée qu'il est désirable, spécialement lorsque l'hydroxyde de sodium est produit en concentrations élevées. A mesure que la concentration en hydroxyde de sodium du

catholyte augmente, la tendance des ions hydroxyle à la migration en retour dans l'anolyte augmente aussi. Il en résulte une baisse de l'efficacité du courant de la cellule. De plus grandes quantités d'oxygène se forment ainsi comme impuretés dans le chlore, tandis que l'accumulation de chlorate et d'hypochlorite comme impuretés de la saumure augmente, ces impuretés devant être éliminées et évacuées pour le maintien d'un fonctionnement acceptable de la cellule. Des efficacités du courant d'au moins 90% sont hautement désirables.

Le degré de migration en retour des ions hydroxyle est en relation avec le nombre et la nature des sites actifs de la membrane. Il existe cependant un compromis entre le nombre et la nature des sites actifs, la chute de tension à la membrane et l'épaisseur de la membrane nécessaire pour lui conférer de la résistance mécanique. Ainsi, dans des pellicules qui sont suffisamment épaisses pour servir de membranes dans des cellules électrolytiques à chlore et alcali et qui comprennent des sites actifs en nombre et de nature à rendre la membrane hautement imperméable à la migration en retour des ions hydroxyle, la chute de tension est inacceptablement élevée.

Ceci a conduit à la mise au point de membranes à plusieurs couches comprenant, du côté du catholyte, une couche qui manifeste une haute imperméabilité à l'égard des ions hydroxyle. La ou les autres couches qui confèrent la résistance mécanique sont fortement perméables aux cations.

De telles membranes ont été fabriquées par stratification ou bien par modification chimique des sites actifs ou encore par imprégnation.

Des membranes stratifiées sont décrites, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique

n° 3.909.378 et 4.176.215. Les membranes stratifiées exposent à un risque de déstratification en cours de service parce que les forces physiques résultant d'une différence de gonflement entre les deux couches de la membrane mixte provoquent des soufflures et déformations.

Le brevet australien n° 481.904 décrit la modification chimique de la surface exposée au catholyte d'une membrane comprenant des sites acide sulfonique actifs par traitement de cette membrane au moyen d'éthylènediamine. Les radicaux acide sulfonique sont ainsi convertis jusqu'à une profondeur de 75 μ m en radicaux sulfonamide. Un autre procédé de modification des sites acide sulfonique actifs fait l'objet du brevet japonais n° 3.116.287 qui décrit la conversion des radicaux acide sulfonique en radicaux acide carboxylique. Ces procédés sont compliqués et difficiles à exécuter jusqu'à obtenir des couches superficielles de l'épaisseur désirée. En outre, la stabilité chimique de la membrane dans le milieu régnant dans une cellule à chlore et alcali est influencée défavorablement, en particulier dans le cas des radicaux sulfonamide.

Le procédé par imprégnation est décrit, à titre d'exemple, dans le brevet japonais n° 4.038.286. La surface exposée au catholyte d'une membrane est imprégnée de monomères qui sont ensuite polymérisés pour constituer un obstacle au passage des ions hydroxyle. L'inconvénient principal de ce procédé est que le polymère constitutif de l'obstacle est susceptible d'être lixivié par les liquides de la cellule du fait qu'il n'est que physiquement associé au polymère constitutif du substrat et n'est pas fixé chimiquement à celui-ci.

La Demanderesse a découvert à présent un procédé, suivant lequel la résistance à la migration en retour des

ions hydroxyle d'une membrane fluoropolymère sélectivement perméable est augmentée significativement par une modification de la membrane créant une concentration en charges fixées plus élevée que celle de la membrane non modifiée. La modification est la copolymérisation de greffage d'un acide carboxylique insaturé fluoré monomère sur la membrane fluoropolymère par greffage sous irradiation.

La "copolymérisation de greffage" est définie dans "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers" de R W Lenz; Interscience Publishers 1967, page 251.

L'invention a donc pour objet un procédé de traitement d'une membrane fluoropolymère sélectivement perméable afin d'améliorer sa résistance à la migration en retour des ions hydroxyle lorsqu'elle est utilisée dans une cellule électrolytique à chlore et alcali, suivant lequel on irradie cette membrane au moyen d'un rayonnement de haute énergie pour engendrer des sites radicalaires libres dans la membrane et on traite le membrane au moyen d'une matière monomère comprenant un acide carboxylique insaturé fluoré ou un dérivé de celui-ci, de manière que la matière monomère participe à une copolymérisation de greffage avec le fluoropolymère pour, former dans celui-ci, un constituant copolymère.

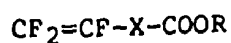
Les membranes fluoropolymères modifiées produites par le procédé de l'invention offrent un certain nombre d'avantages sur les membranes modifiées déjà connues. Au contraire des membranes à radicaux acide sulfonique précitées, le nombre des sites actifs, au lieu de diminuer, augmente en raison de la présence des radicaux acide carboxylique du monomère. Il n'est donc pas nécessaire de surveiller étroitement la profondeur ou le degré de modification de la membrane et le procédé de l'invention peut être

appliqué avec avantage dans sensiblement toute l'épaisseur de la membrane fluoropolymère.

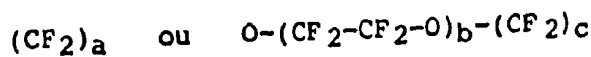
En outre, comme le procédé de l'invention conduit à une liaison chimique du monomère avec la membrane fluoropolymère, les membranes modifiées ainsi obtenues ne sont pas exposées aux inconvénients de la lixiviation que subissent les polymères modificateurs connus qui sont en simple association physique avec la membrane constituant le substrat.

Des exemples de membranes fluoropolymères auxquelles le procédé de l'invention est appliqué avec avantage sont celles décrites ci-dessus.

La matière monomère qui est capable de greffage sous irradiation sur la membrane fluoropolymère constituant le substrat dans le procédé de l'invention pour la formation des membranes améliorées comprend au moins un acide carboxylique aliphatique insaturé fluoré ou un de ses dérivés. Des acides carboxyliques et leurs dérivés qui conviennent sont ceux de la formule générale suivante :



où X représente



où a vaut zéro, un ou davantage

b vaut zéro, un ou davantage

c vaut zéro, un ou davantage

et R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ne comptant pas plus de six atomes de carbone et de préférence pas plus de trois atomes de carbone.

De préférence, ni "a" ni "c" n'excèdent 6 et "b" n'excède pas 4.

Des monomères préférés pour le procédé de l'invention sont notamment l'acide pentafluorobut-3-énoïque, le pentafluorobut-3-énoate de méthyle et le pentafluorobut-3-énoate d'éthyle.

Les réactions de copolymérisation de greffage exigent une forte énergie d'initiation. Le rayonnement utilisé dans le procédé de l'invention doit avoir une longueur d'onde inférieure à $100 \text{ \AA}$ et une énergie supérieure à 100 eV. Avantageusement, le rayonnement utilisé pour amorcer la copolymérisation de greffage est constitué par des rayons γ , des rayons X ou des faisceaux d'électrons, les rayons γ étant préférés.

Il existe différentes techniques appropriées de greffage sous irradiation qui conviennent pour le procédé de l'invention. Par exemple, la membrane peut être immergée dans une phase liquide contenant le monomère avec lequel doit se faire la copolymérisation de greffage et est soumise à une irradiation continue ou intermittente, de préférence en l'absence d'oxygène. Suivant une variante moins préférée, la membrane peut être irradiée avant d'être amenée en contact avec le liquide contenant la matière monomère.

La matière monomère peut être un liquide par elle-même ou bien peut être dissoute dans un solvant convenable, par exemple le méthanol, le toluène, le 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane ($\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$) ou l'eau.

La nature du récipient de réaction pour la conduite du procédé de l'invention n'est pas étroitement critique et est évidente pour le spécialiste des polymérisations sous irradiation. Une technique qui s'est révélée particulièrement efficace est décrite ci-après avec référence à la

Fig. 1.

Un échantillon 1 de matière monomère à l'état liquide est contenu dans un récipient 2 comprenant une embouchure supérieure ouverte. Un échantillon de matière de la membrane 3 est tendu sur l'embouchure et scellé en place au moyen d'une couronne d'étanchéité 4. Le liquide monomère dégage une vapeur qui vient au contact de la membrane, de sorte que la matière monomère en phase vapeur participe à une copolymérisation de greffage avec la membrane sous l'influence du rayonnement de haute énergie.

Eventuellement, le procédé de l'invention peut être appliqué au traitement de l'une des surfaces de la membrane fluoropolymère ou des deux, en particulier au traitement de la surface qui est exposée au catholyte dans la cellule à chlore et alcali. Lorsque l'intention est d'exécuter le procédé sur une face uniquement de la membrane, les opérations peuvent être effectuées avantageusement suivant une technique décrite avec référence à la Fig. 2.

Deux bandes de membrane sélectivement perméable 11 qui doivent être traitées sont assemblées en contact continu l'une avec l'autre. Les deux bandes sont enroulées en spirale sur une bobine 12 et déposées ainsi dans un récipient cylindrique creux 13. Pour la clarté de l'illustration, les deux bandes sont représentées séparément à la Fig. 2, mais dans la pratique elles sont contiguës l'une à l'autre. Les spires sont séparées par des séparateurs 14. Le récipient cylindrique creux 13 contenant les deux membranes est rempli de matière monomère sous forme de liquide ou de vapeur. L'ensemble est exposé au rayonnement pour que la polymérisation de greffage ait lieu sur la surface exposée de chaque membrane. Après le traitement, les deux membranes sont dévidées et séparées.



Le procédé est particulièrement efficace lorsqu'il est appliqué à des membranes de type "NAFION", c'est-à-dire à des membranes dérivant de copolymères de tétrafluoroéthylène et de fluorure de perfluorovinylsulfonyle. La quantité de monomère greffé peut être déterminée dans une certaine mesure par l'amélioration désirée des qualités de service de la membrane perfluoropolymère. Le plus souvent, une amélioration significative de la qualité de service est obtenue par incorporation par greffage de 3 à 5% en poids de monomère, cette grandeur étant exprimée par l'augmentation de poids de la membrane après le greffage, la quantité de monomère incorporé restant de préférence inférieure à 12% en poids.

Les membranes améliorées obtenues par le procédé de l'invention sont plus efficaces pour empêcher la migration en retour des ions hydroxyle à partir du compartiment contenant le catholyte dans une cellule à chlore et alcali que les membranes de départ dont elles sont faites. Par conséquent, dans des conditions de travail analogues dans une cellule électrolytique à chlore et alcali, elles manifestent une meilleure efficacité du courant.

Les membranes améliorées conformes à l'invention peuvent être utilisées avec succès également dans d'autres systèmes électrochimiques, par exemple comme séparateurs et/ou électrolytes solides dans des accumulateurs, piles à combustible et cellules d'électrolyse.

L'invention est illustrée sans être limitée par les exemples suivants, dans lesquels les parties et pourcentages sont en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1.-

On monte une pellicule de "NAFION" 390 dans un appareil tel que celui illustré à la Fig. 1, de manière

qu'une face de la pellicule 3 soit exposée à la vapeur d'un monomère liquide 1 qui est, en l'occurrence, l'acide pentafluorobut-3-énoïque de formule :



On expose le montage complet, dans une atmosphère exempte d'oxygène, au rayonnement γ émis par une source de Co^{60} à un débit de dose de 6 krad par heure à 25°C. La dose absorbée est de 2,5 Mrad.

L'augmentation du poids de la pellicule est de 4,1%.

On conditionne la pellicule traitée dans une solution d'hydroxyde de sodium à 30% en poids avant de la monter dans une cellule d'électrolyse expérimentale qu'on fait fonctionner de manière à produire une solution d'hydroxyde de sodium à 25% en poids dans le compartiment contenant le catholyte, tandis que du chlore se dégage à l'anode.

L'efficacité du courant (c'est-à-dire le poids d'hydroxyde de sodium obtenu exprimé en pourcentage du poids théorique d'hydroxyde de sodium correspondant au courant consommé) est de 93% en régime stationnaire. L'efficacité du courant dans une cellule équipée d'une membrane de "NAFION" 390 non traitée et fonctionnant dans les mêmes conditions est de 80%.

Ceci démontre l'utilité du procédé de l'invention.

EXEMPLE 2.-

On répète les opérations de l'exemple 1, mais en augmentant le débit de dose de rayonnement γ jusqu'à 15 krad par heure et en réduisant la durée d'exposition pour que la dose absorbée soit de 1,5 Mrad.

L'augmentation de poids de la pellicule est

de 4,4%.

L'efficacité du courant, mesurée dans des conditions de fonctionnement de la cellule similaires à celles entretenues dans l'exemple 1, est de 92%.

EXEMPLE 3.-

On respecte les conditions de traitement d'une membrane décrites dans l'exemple 2 et on essaye la membrane traitée dans une cellule expérimentale fonctionnant à une plus forte concentration en hydroxyde de sodium (30 à 34% en poids) dans le catholyte. L'efficacité du courant est à nouveau de 92%.

EXEMPLES 4 A 7.-

On traite des échantillons de membrane "NAFION" de la façon décrite dans l'exemple 1, mais en prenant comme monomère le pentafluorobut-3-énoate de méthyle de formule :



Les efficacités du courant observées avec les membranes traitées faites de deux qualités de "NAFION" sont mentionnées au tableau qui indique aussi les différentes concentrations en hydroxyde de sodium dans le catholyte de la cellule expérimentale.

L'efficacité du courant dans une cellule munie d'une membrane de "NAFION" 110 non traitée et fonctionnant à une concentration en hydroxyde de sodium de 20% en poids est de 58%.

●●●●●●●●

TABLEAU

<u>Efficacités du courant (%)</u>			
Exemple n°	Membrane	Concentration en NaOH (% en poids)	Efficacités du courant (%)
4	"NAFION" 390 traité	30	80
5	"NAFION" 390 traité	26	88
6	"NAFION" 110 traité	30	62
7	"NAFION" 110 traité	19	68

EXEMPLE 8.-

On répète les opérations de l'exemple 1, mais avec une membrane de "NAFION" 117, le débit de dose du rayonnement étant de 3,5 krad par heure pour atteindre une dose absorbée de 359 krad.

L'augmentation du poids de la pellicule est de 4,7% et l'efficacité du courant dans une cellule fonctionnant à une concentration en hydroxyde de sodium de 30% en poids est de 60%. Une pellicule de "NAFION" 117 non traitée a une efficacité du courant de 44% dans ces conditions.

EXEMPLE 9.-

On répète les opérations de l'exemple 8, mais en remplaçant l'acide pentafluorobut-3-énoïque par le pentafluorobut-3-énoate de méthyle. L'augmentation de poids de la pellicule est de 3,5% et l'efficacité du courant dans les mêmes conditions de fonctionnement de la cellule est de 55%.

EXEMPLE 10.-

On répète les opérations de l'exemple 8, mais en remplaçant l'acide pentafluorobut-3-énoïque par le penta-

091952

fluorobut-3-énoate d'éthyle.

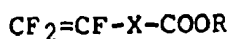
7

R E V E N D I C A T I O N S

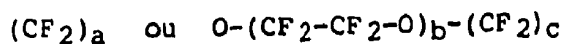
1.- Procédé de traitement d'une membrane fluoro-polymère sélectivement perméable afin d'améliorer sa résistance à la migration en retour des ions hydroxyle lorsqu'elle est utilisée dans une cellule électrolytique à chlore et alcali, caractérisé en ce qu'on irradie cette membrane au moyen d'un rayonnement de haute énergie pour engendrer des sites radicalaires libres dans la membrane et on traite la membrane au moyen d'une matière monomère comprenant un acide carboxylique insaturé fluoré ou un dérivé de celui-ci de manière que la matière monomère participe à une copolymérisation de greffage avec le fluoro-polymère pour, former dans celui-ci, un constituant copolymère.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la membrane fluoropolymère contient des radicaux échangeurs de cations choisis entre les radicaux sulfonate, carboxylate et phosphonate.

3.- Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la matière monomère comprend au moins un acide carboxylique aliphatique insaturé fluoré de formule :



où X représente



où a représente zéro ou un nombre entier de un à six,

b représente zéro ou un nombre entier de un à quatre,

c représente un nombre entier de un à six
et R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en
C₁-C₆.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé
en ce que le monomère comprend de l'acide perfluorobut-3-
énoïque.

5.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé
en ce que le monomère comprend du perfluorobut-3-énoate de
méthyle.

6.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé
en ce que le monomère comprend du perfluorobut-3-énoate
d'éthyle.

7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 6, caractérisé en ce que la membrane perfluoro-
polymère sélectivement perméable est faite d'un copolymère
de tétrafluoroéthylène et de fluorure de perfluorovinyl-
sulfonyle.

8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 7, caractérisé en ce que le rayonnement de haute
énergie est choisi entre les rayons γ , les rayons X et les
faisceaux d'électrons.

9.- Procédé suivant l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 8, caractérisé en ce que l'augmentation de poids
de la membrane fluoropolymère après copolymérisation de
greffage est inférieure à 12%.

10.- Procédé suivant la revendication 9, carac-
térisé en ce que l'augmentation de poids est de 3 à 5%.

11.- Membrane fluoropolymère sélectivement perméa-
ble obtenue par un procédé suivant l'une quelconque des
revendications 1 à 10.

12.- Procédé suivant l'une quelconque des revendi-
cations 1 à 10 tel que décrit ci-dessus avec référence

091852

particulière à l'un quelconque des exemples 1 à 10.

13.- Membrane fluoropolymère sélectivement perméable suivant la revendication 11 telle que décrite avec référence particulière à l'un quelconque des exemples 1 à 10.

Bruxelles, le 21 janvier 1982.

P. Pon. de ICI AUSTRALIA LIMITED.

OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

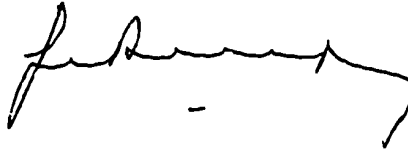
A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'G.C. Plucker', with a long horizontal stroke extending to the right.

Fig.1.

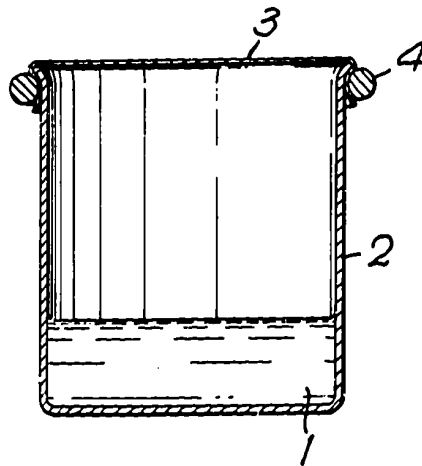
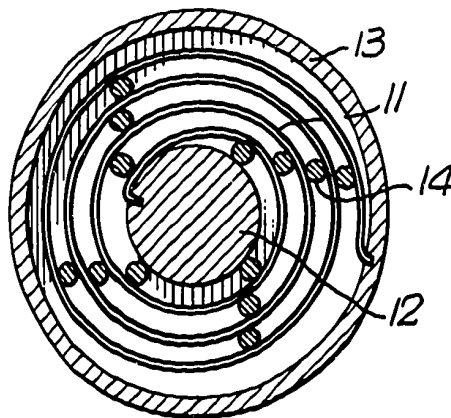


Fig.2.



Bruxelles, le 21 janvier 1982
P.Pon. de ICI AUSTRALIA LIMITED
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER