



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 192 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 B 13/06
C 25 C 7/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 25 B / 343 360 2
(31) 8910937

(22) 09.08.90
(32) 10.08.89

(44) 02.01.92
(33) FR

(71) siehe (73)
(72) Bachot, Jean; Stutzmann, Pascal; Perineau, Jean-Maurice, FR
(73) Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie, FR

(54) Diaphragma, enthaltend Asbestfasern, Verbindung eines solchen Diaphragmas mit einem kathodischen Element sowie Verfahren zu deren Herstellung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Diaphragmen, die Asbestfasern enthalten, für Elektrolysezellen, die Verbindung dieser Diaphragmen mit einem kathodischen Element sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Diaphragmen und zur Verbindung dieser Diaphragmen mit einem kathodischen Element auf nassem Wege. Die Erfindung betrifft insbesondere ein mikroporöses Diaphragma das herstellbar ist in situ auf nassem Wege, umfassend ein Faservlies auf Asbestbasis, dessen Fasern mittels eines fluorierten Polymeren mikroverfestigt wurden, wobei die gesamte Anordnung gesintert wurde, wobei dieses Vlies im wesentlichen 3 bis 35 Gew.-% eines fluorierten Polymeren enthält, das Bindemittel für die Fasern ist, 1 bis 50 Gew.-% eines Oxohydroxidgels wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems der Elemente oder eines Metalls aus der Serie der Lanthaniden oder Actiniden, 20 bis 95 Gew.-% Fasern, wobei Asbestfasern wenigstens 1 Gew.-% dieser Fasern ausmachen, sowie gegebenenfalls dessen Verbindung mit einem vorkathodischen Vlies. Diese Diaphragmen und Kombinationen sind insbesondere für Chlor-Soda-Elektrolysezellen geeignet.

Patentansprüche:

1. Mikroporöses Diaphragma, das in situ auf nassem Wege herstellbar ist, umfassend ein Faservlies auf Asbestbasis, dessen Fasern mittels eines fluorierten Polymeren mikroverfestigt sind, wobei die gesamte Anordnung gesintert wurde und das Vlies im wesentlichen enthält:
 - 3 bis 35 Gew.-% fluoriertes Polymeres als Bindemittel für die Fasern
 - 1 bis 50 Gew.-% eines Gels eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder eines Metalls aus der Serie der Lanthaniden oder der Actiniden,
 - 20 bis 95 Gew.-% Fasern, wobei die Asbestfasern wenigstens 1 Gew.-% dieser Fasern ausmachen.
2. Diaphragma gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Asbestfasern wenigstens 40 Gew.-% der gesamten Fasern ausmachen.
3. Diaphragma gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Gel eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA oder IVB enthält.
4. Diaphragma gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Gel eines Oxohydroxids des Titans, des Zirkoniums oder des Cers enthält.
5. Diaphragma gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das fluorierte Polymere als Bindemittel für die Fasern Polytetrafluorethylen ist.
6. Diaphragma gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel 5 bis 40 Gew.-% der Untereinheit (Fasern plus Bindemittel) ausmacht.
7. Diaphragma gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Oxohydroxidgels zwischen 1 und 25 Gew.-% liegt.
8. Diaphragma gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Oxohydroxidgels größer als 3 Gew.-% ist.
9. Kombination eines kathodischen Verbundelements und eines Diaphragmas gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
10. Kombination gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das kathodische Element erhältlich ist durch Verbindung einer Elementarkathode, bestehend aus einer stark porösen Metalloberfläche und einem mikroporösen Faservlies mit einem Anteil an elektrisch leitenden Fasern, wobei die Fasern mittels eines fluorierten Polymeren mikroverfestigt wurden.
11. Kombination gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das kathodische Verbundelement elektrisch leitende Kohle- oder Graphitfasern enthält, deren Längenverteilung monodispers ist.
12. Kombination gemäß Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das fluorierte Polymer, daß das Bindemittel für die Fasern des Diaphragmas und das vorkathodische Vlies darstellt, Polytetrafluorethylen ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Diaphragmas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es im wesentlichen die nachfolgenden aufeinanderfolgenden Schritte umfaßt:
 - a) Herstellung im wesentlichen im wäßrigen Milieu einer Dispersion umfassend Fasern, ein Bindemittel auf Basis eines fluorierten Polymeren in Partikelform, wenigstens einen Vorläufer eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder eines der Lanthaniden oder Actiniden in Partikelform und gegebenenfalls Additive,
 - b) die Aufbringung eines Vlieses durch Filtration dieser Dispersion im gesteuerten Vakuum durch einen porösen Stoff hindurch
 - c) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
 - d) Sinterung des Vlieses und
 - e) Behandlung, gegebenenfalls in situ unter den Bedingungen der Elektrolyse mittels einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.
14. Verfahren zur Herstellung einer Kombination gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß es im wesentlichen die nachfolgenden Schritte umfaßt:
 - a) Aufbringung eines vorkathodischen Vlieses durch Filtration im gesteuerten Vakuum einer Dispersion aus Fasern, einem Bindemittel in Partikelform und gegebenenfalls Additiven im wäßrigen Milieu durch eine Elementarkathode hindurch, die aus einer Metalloberfläche mit einer Maschengröße oder Perforationen von 20 µm bis 5 nm besteht,

- b) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
 - c) gesteuerte Filtration im Vakuum einer Dispersion im wesentlichen wäßrigen Milieu von Fasern, einem Bindemittel auf Basis eines fluorierten Polymeren in Partikelform, wenigstens einem Vorläufer eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems der Elemente oder eines Metalls aus der Serie der Lanthaniden oder Actiniden in Partikelform und gegebenenfalls Additiven, durch das vorkathodische Vlies hindurch,
 - d) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
 - e) Sinterung der gesamten Anordnung und
 - f) Behandlung gegebenenfalls in situ unter den Bedingungen der Elektrolyse mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Vorläufer des Oxohydroxids ausgewählt wird aus den Salzen der Metalle der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Serie der Lanthaniden oder Actiniden, die in Wasser so wenig wie möglich löslich sind und deren Anion ausgewählt wird aus den Anionen Phosphat, Pyrophosphat, Hydrogenphosphat oder Polyphosphat, gegebenenfalls substituiert mit einem Alkalimetall, oder Silikat.
 16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Vorläufer α -TiP, α -ZrP oder CeP ist.
 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Trockenextrakt der Suspension für die Aufbringung des Diaphragmas die nachfolgenden Hauptbestandteile enthält:
 - 30 bis 80 Gew.-% Fasern
 - 1 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Vorläufers eines Oxohydroxidgels
 - 5 bis 35 Gew.-% pulverförmiges PTFE (Bindemittel) und
 - 5 bis 40 Gew.-% Kieselsäure.
 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel für das vorkathodische Vlies und das Diaphragma Polytetrafluorethylen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft Diaphragma für Elektrolysezellen, die Asbestfasern enthalten, die Verbindung derartiger Diaphragmen mit einem kathodischen Element sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Diaphragmen und zur Verbindung dieser Diaphragmen mit dem kathodischen Element.

Die Erfindung betrifft insbesondere die Verbesserung von Diaphragmen, die auf nassem Wege herstellbar sind, auf Basis von Asbestfasern und die bestimmt sind für Chlor-Soda-Elektrolysezellen.

Bereits seit langem verwendet man Asbestfasern als herkömmliches Material zur Herstellung von Diaphragmen für Elektrolysezellen. Diese Diaphragmen werden durch Aufbringung von Asbestfasern, die in einer wäßrigen Aufschlämmung enthalten sind, auf eine für Elektrolyten permeable Kathode gebildet, wobei dieser Arbeitsprozeß des Aufbringens im Vakuum ausgeführt wird. So wird in dem französischen Patent 2213805 vorgeschlagen, mikroporöse Trennvorrichtungen durch Aufbringung einer Asbestschicht herzustellen, wobei diese Schicht mittels eines fluorierten Polymeren verfestigt wird. Die Porosität einer solchen Schicht kann gut durch Zugabe eines porenbildenden Agens in Einklang mit der Lehre des französischen Patents 2229739 beherrscht werden.

Dem Fachmann ist es wohl bekannt, daß diese Art der Herstellung mikroporöser Trennvorrichtungen durch Aufbringung einer faserhaltigen wäßrigen Aufschlämmung im Vakuum sowie eines Bindemittels sowohl in technischer Hinsicht als auch ökonomischer Hinsicht von großem Interesse ist. Jedoch ist die Qualität der auf diese Weise erhaltenen Trennvorrichtung nicht völlig zufriedenstellend.

Tatsächlich ist die Faraday-Ausbeute unzureichend, was sich in einem erheblichen Energieverbrauch pro Tonne hergestelltes Chlor niederschlägt. Je mehr die Konzentration an Soda erhöht wird, desto mehr wird diese Ausbeute bei einer industriellen Anlage gesenkt. Dabei ist es besonders interessant, mit konzentriertem Soda zu arbeiten, um die Energiekosten der im Anschluß an die Konzentration des hergestellten Sodas erforderlichen Verdampfung zu senken. Es ist daher erstrebenswert, über ein verbessertes Diaphragma auf Asbestfaserbasis zu verfügen, das auf nassem Wege herstellbar ist.

In der europäischen Patentanmeldung 132425 wurden kathodische Elemente vorgeschlagen, die Verbundstoffe sind erhältlich durch Kombination einer elementaren Kathode, bestehend aus einer stark porösen metallischen Oberfläche wie z. B. einem Metallrost mit einer Maschenweite zwischen 20 μ m und 5 mm und einem faserhaltigen Vlies sowie einem Bindemittel, wobei die Kombination und das Vlies durch gesteuertes Absaugen einer Suspension im Vakuum erhalten werden, die im wesentlichen elektrisch leitende Fasern und ein fluoriertes Polymer enthält, wobei dieses Absaugen direkt durch diese elementare Kathode hindurch erfolgt, anschließend eine Trocknung und dann die Verschmelzung des Bindemittels vorgenommen wird. Derartige Verbundstoffe sind geeignet, die Kathode der Elektrolysezelle selbst zu bilden und können mit einem Diaphragma kombiniert werden, wobei das Diaphragma direkt auf nassem Wege auf dem Verbundstoff herstellbar ist.

Verschiedene Verbesserungen sowohl hinsichtlich der Verbundstoffe selbst als auch deren Herstellung sind erfolgt.

In der europäischen Patentanmeldung 214066 werden kohlefaserhaltige Stoffe vorgeschlagen, die eine monodispersierte Verteilung in der Länge aufweisen, wobei die Qualität und die Eigenschaften dieser Stoffe wesentlich verbessert wurden, was sich in einem wesentlich günstigeren Verhältnis von Leistung zu Dicke ausdrückt.

In der europäischen Patentanmeldung 296076 werden elektroaktive Stoffe vorgeschlagen, die ein elektrokatalytisches Agens einheitlich verteilt in ihrer Masse enthalten, wobei dieses Agens ausgewählt wird aus den Raney-Metallen und den Raney-Legierungen, aus denen der überwiegende Teil des (der) Metalls(e) die leicht entfernbar sind, entfernt wurde.

Sämtliche vorgeschlagenen kathodischen Elemente, die eine ausreichende Stromverteilung gewährleisten, sind geeignet, in einer Elektrolysezelle verwendet zu werden, die eine Membran oder ein Diaphragma zwischen dem anodischen und dem kathodischen Teil aufweist. Ergänzende technische Details können in den vorgenannten europäischen Patentanmeldungen nachgelesen werden, die hiermit durch Bezugnahme in den Anmeldetext eingeschlossen werden, um zu ausführliche Ausführungen über diese kathodischen Elemente zu vermeiden.

Es wurde nun gefunden, daß es möglich ist, verbesserte asbesthaltige mikroporöse Trennvorrichtungen auf nassem Wege herzustellen, und zwar durch Absaugen einer Faser enthaltenden wäßrigen Aufschlämmung im Vakuum durch einen porösen Träger hindurch und daß es möglich ist, eine mikroporöse Trennvorrichtung zu erhalten, die nicht die vorgenannten Nachteile aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein mikroporöses Diaphragma, das in situ auf nassem Wege formbar ist, ein Faservlies enthält und Asbest enthält, dessen Fasern mittels eines fluorierten Polymeren mikroverfestigt wurden, wobei das Ganze gesintert wurde. Dieses Vlies enthält im wesentlichen:

- 3 bis 35 Gew.-% fluoriertes Polymeres als Bindemittel für die Fasern,
- 1 bis 50 Gew.-% eines Gels eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems der Elemente oder eines der Lanthaniden oder Actiniden,
- 20 bis 95 Gew.-% Fasern, wobei Asbestfasern wenigstens 1 Gew.-% dieser Fasern ausmachen.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Verbindung eines solchen Diaphragmas mit einem kathodischen Verbundelement.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Diaphragmen umfassend im wesentlichen die Abfolge der nachfolgenden Schritte:

- a) die Herstellung in im wesentlichen wäßrigen Milieu einer die Fasern und das Bindemittel auf Basis eines fluorierten Polymeren in Form von Partikeln enthaltende Dispersion, sowie gegebenenfalls wenigstens einen Vorläufer eines Oxohydroxids wenigstens eines der Metalle der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder eines der Lanthaniden oder Actiniden in Form von Partikeln sowie gegebenenfalls Additive,
- b) die Aufbringung eines Vlieses durch gesteuerte Filtration dieser Dispersion durch einen porösen Stoff hindurch im Vakuum,
- c) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
- d) gegebenenfalls in situ unter den Bedingungen der Elektrolyse Behandlung mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.

Das genannte poröse Trägermaterial kann ein kathodisches Verbundelement sein, so daß das Verfahren die Herstellung einer erfindungsgemäßen Kombination ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Kombinationen, umfassend im wesentlichen die Aufeinanderfolge der nachfolgenden Schritte:

- a) Aufbringung eines vorkathodischen Vlieses durch gesteuerte Filtration einer Dispersion in im wesentlichen wäßrigen Milieu aus Fasern, einem Bindemittel in Partikelform und gegebenenfalls Additiven, durch eine elementare Kathode, bestehend aus einer metallischen Oberfläche mit einer Maschengröße oder Durchbrechung zwischen 20 µm und 5 mm hindurch,
- b) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
- c) gesteuerte Filtration im Vakuum einer Dispersion in im wesentlichen wäßrigen Milieu aus Fasern, einem Bindemittel auf Basis eines fluorierten Polymeren in Partikelform, wenigstens einem Vorläufer eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder eines der Lanthaniden oder der Actiniden in Partikelform und gegebenenfalls Additiven durch das vorkathodische Vlies hindurch,
- d) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
- e) Sinterung der gesamten Anordnung und
- f) Behandlung gegebenenfalls in situ unter den Bedingungen der Elektrolyse mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen weisen eine beträchtliche Dimensionsstabilität auf, eine feine und regelmäßige Porosität und eine permanente Benetzbarkeit. Die erfindungsgemäßen Diaphragmen zeigen außerdem sehr niedrige Funktionsspannungen, was einen weiteren Vorteil der vorliegenden Erfindung bildet.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen sind auf nassem Wege erhältlich, wie dieser herkömmlich in der Industrie angewandt wird, d.h. Aufbringung einer Suspension durch Absaugen im Vakuum, und ermöglichen eine wirksame Funktionsweise (hohe Stromausbeute) in den diese aufweisenden Elektrolysezellen für Salzlösungen bei erhöhten Stromdichten, die 40 A/dm² und mehr erreichen können. Sie ermöglichen als außerdem, mit erhöhten Sodakonzentrationen zu arbeiten (in der Größenordnung von 140 bis 200 g/l oder mehr) in den Katholyten, wodurch der Energieverbrauch für die abschließende Konzentrierung des Soda begrenzt wird. Die erfindungsgemäßen Diaphragmen umfassen ein Faservlies auf Asbestbasis. Unter Vlies wird ein Verband oder eine schichtförmige dreidimensionale Anordnung verstanden, deren Schichtdicke wesentlich geringer ist als die übrigen Abmessungen, wobei dieser Verband gegebenenfalls zwei parallele Oberflächen aufweisen kann. Diese Vliese können in unterschiedlichen Formen vorliegen, die im allgemeinen von der Geometrie der kathodischen Elemente, mit denen sie verbunden werden, bestimmt wird. Bei ihrer Verwendung als mikroporöse Diaphragmen in Natriumchlorid-Elektrolysezellen liegt deren Schichtdicke im allgemeinen zwischen 0,1 und 5 mm, wobei die eine der Abmessungen im wesentlichen der Höhe des kathodischen Elements entspricht und bis zu 1 m oder auch mehr betragen kann und die andere Abmessung sich an dem Umfang dieses Elements orientiert und gewöhnlich bis zu einigen zehn Metern betragen kann.

Die Fasern des Vlieses sind mikroverfestigt in dem Sinne, daß sie gewissermaßen aneinander über ein dreidimensionales Netzwerk von diskreten Punkten befestigt sind, wodurch gleichzeitig eine feine und regelmäßige Porosität und außerdem eine sehr große Haftfestigkeit des Vlieses gewährleistet ist.

Diese Vliese (oder schichtförmigen Faseranordnungen) bestehen erfindungsgemäß auf Asbestbasis und enthalten im wesentlichen, wie bereits oben ausgeführt wurde:

- 3 bis 35 Gew.-% fluorierte Polymere als Bindemittel für die Fasern,
- 1 bis 50 Gew.-% eines Gels eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls aus den Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder eines Lanthanids oder eines Actinids,
- 20 bis 95 Gew.-% Fasern, wobei die Asbestfasern wenigstens 1 Gew.-% dieser Fasern ausmachen.

Unter fluoriertem Polymer versteht man ein Homopolymer oder Copolymer, das mindestens zum Teil sich aus olefinischen Monomeren ableitet, die vollständig mit Fluoratomen substituiert sind oder vollständig substituiert sind mit einer Kombination aus Fluoratomen und wenigstens einem der Atome Chlor, Brom oder Jod pro Monomer.

Beispiele für fluorierte Homo- oder Copolymere dieser Art sind Polymere und Copolymere, die abgeleitet sind vom Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Chlortrifluorethylen, oder Bromtrifluorethylen.

Diese fluorierten Polymeren können außerdem bis zu 75 Mol.-% von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitete Baueinheiten enthalten, die wenigstens gleichviel Fluoratome wie Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. Vinyliden(di)fluorid, Divinylperfluoralkylester, wie z. B. Perfluoralkoxyethylen.

Natürlich kann man im Rahmen der Erfindung mehrere fluorierte Homo- oder Copolymere gemäß obiger Definition verwenden. Der Rahmen der vorliegenden Erfindung wird ebenfalls nicht verlassen, wenn man diesen fluorierten Polymeren eine geringe Menge, beispielsweise 10 bis 15 Gew.-% anderer Polymerer zugibt, deren Molekül keine Fluoratome enthält, wie beispielsweise Polypropylen.

Polytetrafluorethylen ist das bevorzugte Bindemittel für erfindungsgemäße Diaphragmen.

Das hier als Bindemittel für eine Faseranordnung verwendete fluorierte Polymere kann in den genannten Diaphragmen in unterschiedlichen Mengen vorhanden sein, die innerhalb weiter Grenzen je nach dem Faseranteil und je nach Natur der verschiedenen Bestandteile dieser Diaphragmen variieren.

Indessen sollte das Bindemittel vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Verband (Fasern plus Bindemittel) ausmachen, um eine gute Verfestigung dieses Verbands zu gewährleisten.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen enthalten 20 bis 95 Gew.-% Fasern.

Diese Fasern, von denen wenigstens 1 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-% Asbestfasern sind, können unterschiedlicher Natur sein. Tatsächlich ist es möglich, unterschiedliche Mineralfasern zu verwenden, organische Fasern oder Gemische aus Mineralfasern und organischen Fasern. Von den für die Herstellung der erfindungsgemäßen Diaphragmen geeigneten organischen Fasern lassen sich nennen Fasern aus fluorierten Polymeren im vorgenannten Sinne, insbesondere Polytetrafluorethylenfasern (PTFE).

Die PTFE-Fasern, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung anwendbar sind, können unterschiedliche Dimensionen aufweisen. Ihr Durchmesser (D) liegt im allgemeinen zwischen 10 und 500 µm und ihre Länge (L) ist so gewählt, daß das Verhältnis L/D zwischen 5 und 500 beträgt. Vorzugsweise verwendet man PTFE-Fasern, deren mittlere Abmessung zwischen 1 und 4 mm Länge und zwischen 50 und 200 µm im Durchmesser beträgt. Die Herstellung dieser Fasern ist in dem amerikanischen Patent 4444640 beschrieben, dieser Typ PTFE-Fasern ist dem Fachmann geläufig.

Von den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Diaphragmen geeigneten Mineralfasern kann man Zirkonfasern, Kohlefasern, Graphitfasern oder Titanatfasern nennen.

Die Kohle- oder Graphitfasern liegen in Form von Filamenten vor, deren Durchmesser im allgemeinen kleiner als 1 mm ist und vorzugsweise zwischen 10^{-5} und 0,1 mm liegt und deren Länge größer ist als 0,5 mm und vorzugsweise zwischen 1 und 20 mm beträgt.

Vorzugsweise weisen diese Kohlefasern oder Graphitfasern eine monodisperse Längenverteilung auf, d. h. eine Längenverteilung, die so gewählt ist, daß die Länge von wenigstens 80 % und vorzugsweise wenigstens 90 % der Fasern der mittleren Länge der Fasern $\pm 20\%$ und vorzugsweise $\pm 10\%$ entspricht. Sofern sie vorhanden sind, machen diese Kohlefasern vorzugsweise maximal 10 % der gesamten Fasern aus.

Die Titanatfasern sind faserförmige Stoffe, die an sich bekannt sind. So sind Kaliumtitanatfasern im Handel erhältlich. Andere Fasern, die sich von dem Kaliumoctatitanat $K_2Ti_8O_{17}$ unter teilweisen Ersatz der Titanionen in der Oxidationsstufe 4 durch Metallkationen in der Oxidationsstufe II, wie z. B. Magnesium oder Nickel ableiten oder solche der Oxidationsstufe III, wie z. B. die Kationen, Eisen oder Chrom sowie Kompensation der erzeugten Ladung mittels Alkaliionen, wie z. B. Natriumkationen oder Kaliumkationen, sind in der französischen Patentanmeldung 2555207 beschrieben.

Andere Titanatfasern wie z. B. diejenigen des Kaliumtetratitanats ($K_2Ti_4O_9$) oder deren Derivate können auch verwendet werden. Wenn auch die Titanatfasern ohne größere Nachteile bis zu 80 Gew.-% des verwendeten Fasergemisches ausmachen können, wenn man auf Kohlefasern oder Graphitfasern zurückgreift, ist es vorzuziehen, daß deren Anteil in dem Fasergemisch 10 Gew.-% nicht übersteigt.

Natürlich können Gemische von Mineralfasern unterschiedlicher Natur verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen enthalten ebenso 1 bis 50 Gew.-% eines Gels eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder eines Lanthanids oder eines Actinids.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt 2 bis 25 Gew.-% und sollte für eine zufriedenstellende Herstellung wenigstens 3 Gew.-% betragen.

Dieses Gel ist einheitlich sowohl über die Oberfläche der erfindungsgemäßen Diaphragmen als auch über deren Schichtdicke verteilt. Der Gehalt an Gel, das zu Anfang mit Natriumchlorid, Natriumhydroxid und Wasser getränkt wurde, wird nach Kontakt bei 85°C mit einer wäßrigen Lösung mit 140 g/l Soda und 160 g/l Natriumchlorid, anschließende Abkühlung auf 25°C, Waschung mit Wasser und Trocknung für die Dauer von 24 h bei 100°C bestimmt.

Von den Metallen der genannten Gruppen des Periodensystems kann man beispielsweise nennen: Titan, Zirkonium, Thorium, Cer, Zinn, Tantal, Niob, Uran, Chrom und Eisen. Natürlich können Gemische dieser Metalle oder dieser Metalle mit Alkalimetallen wie z. B. Natrium oder Kalium in den erfindungsgemäßen Diaphragmen vorhanden sein.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Diaphragmen ein Gel eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA und IVB.

Vorzugsweise enthalten sie ein Gel eines Oxohydroxids des Titans, Zirkoniums oder des Cers.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen wurden über ihre wesentlichen Bestandteile definiert. Es versteht sich von selbst, daß diese Stoffe diverse andere Additive in geringerer Menge enthalten können, die im allgemeinen 5 Gew.-% nicht überschreitet, die entweder gleichzeitig oder nacheinander im Verlauf der einen oder anderen Phase der Herstellung zugegeben werden. So können die Diaphragmen z. B. Spuren oberflächenaktiver oder waschaktiver Substanzen enthalten, porenbildende Agentien deren Rolle darin besteht, die Porosität des Diaphragmas zu regeln, und/oder Verdickungsmittel, obwohl diese Agentien bei der Herstellung des Diaphragmas zersetzt oder entfernt werden dürfen.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen weisen vorzugsweise pro Flächeneinheit ein Gewicht von 0,4 bis 3 kg/m² und vorzugsweise zwischen 0,7 und 1,9 kg/m² auf.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Verbindung eines kathodischen Verbundelements und eines Diaphragmas gemäß obiger Beschreibung.

Diese kathodischen (oder vorkathodischen) Verbundelemente werden hergestellt durch Verbindung einer elementaren Kathode bestehend aus einer stark porösen Metalloberfläche und einem mikroporösen Faservlies, das einen beträchtlichen Anteil elektrisch leitender Fasern enthält, wobei diese Fasern mittels eines fluorierten Polymeren mikroverfestigt werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten kathodischen (oder vorkathodischen) Elemente enthalten als elektrisch leitende Fasern Kohlefasern oder Graphitfasern. Vorzugsweise weisen diese Fasern eine monodisperse Längenverteilung auf. Obwohl das fluorierte Polymer, das als Bindemittel für das vorkathodische Vlies dient, aus den zu Anfang definierten fluorierten Polymeren ausgewählt werden kann, verwendet man vorzugsweise Polytetrafluorethylen.

Diese kathodischen (oder vorkathodischen) Verbundelemente sind in den oben genannten europäischen Patentanmeldungen, die hiermit durch Bezugnahme in den Anmeldetext eingeschlossen werden, beschrieben.

Es versteht sich von selbst, daß die genannte Kombination eine Anordnung ist, die sozusagen von einer zur anderen Seite aus drei Schichten besteht, nämlich der elementaren Kathode, einem ersten Faservlies, das elektrisch leitende Fasern enthält, wobei dieses Vlies die den in diesen europäischen Patentanmeldungen beschriebenen Vliesen innewohnenden Eigenschaften aufweist, sowie aus einem Diaphragma, wobei diese Anordnung eine kohärente Gesamtheit darstellt.

Wie bereits eingangs erwähnt, betrifft die vorliegende Erfindung außerdem ein Verfahren zur Herstellung der soeben beschriebenen Diaphragmen.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Diaphragmen umfaßt im wesentlichen die Aufeinanderfolge der nachfolgenden Schritte:

a) Herstellung im wesentlichen im wäßrigen Milieu einer Dispersion, die Fasern enthält, das Bindemittel auf Basis des fluorierten Polymeren in Form von Partikeln und wenigstens einen Vorläufer eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems der Elemente oder eines Lanthanids oder Actinids, in Partikelform sowie gegebenenfalls Additive,

b) Aufbringung eines Vlieses durch gesteuerte Filtration dieser Dispersion im Vakuum durch einen porösen Stoff,

c) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,

d) Sinterung des Vlieses und

e) gegebenenfalls in-situ-Behandlung unter den Elektrolysebedingungen mittels einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids. Unter im wesentlichen wäßriges Milieu wird ein Milieu verstanden, das keine anderen organischen Verbindungen außer den vorgenannten Bestandteilen und den Additiven enthält, wie z. B. oberflächenaktive Agenzien und Verdickungsmittel. Somit enthält dieses Milieu kein organisches Lösungsmittel.

Auch wenn die Anwesenheit organischer Lösungsmittel selbst nicht schädlich ist, liegt ein Vorteil des vorliegenden Verfahrens und der erfindungsgemäßen Diaphragmen darin, daß die Anwesenheit organischer Lösungsmittel für die Herstellung dieser Diaphragmen nicht notwendig ist und somit keine Notwendigkeit besteht, einen zusätzlichen Schritt der Verdampfung dieses Lösungsmittels vorzusehen.

Unter Oxohydroxidvorläufern eines der Metalle der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder eines Metalls aus der Serie der Lanthaniden oder Actiniden versteht man Salze dieser Metalle, die in Wasser so wenig wie möglich löslich sind und deren Anion ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend die Anionen Phosphat, Pyrophosphat, Hydrogenphosphat oder Polyphosphat, gegebenenfalls substituiert durch ein Alkalimetall, sowie Silikat.

Als Beispiele für Salze, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, lassen sich nennen:

- Titanphosphat (α -TiP)
- Zirkoniumphosphat (α -ZrP)
- Cerphosphat
- $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2$
- $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$
- TiP_2O_7
- $\text{TaH}(\text{PO}_4)_2$
- NbOPO_4
- UO_2HPO_4
- $\text{Cr}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$
- $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$
- die Verbindungen der Formel $\text{M}_1 + x \text{Zr}_2 \text{Si}_x \text{P}_3 - x \text{O}_{12}$ in der:
 - M ein Natrium- oder Lithiumatom darstellt
 - x eine Zahl von 0 bis kleiner als 3 ist.

Diese Vorläufer werden in Partikelform zugegeben.

Sie können in Form eines Pulvers mit einer Korngröße von im allgemeinen kleiner als 500 μm oder in Form von Fasern zugegeben werden, deren Abmessungen im allgemeinen zwischen 0,1 und 50 μm im Durchmesser und zwischen 3 μm und 5 mm in der Länge betragen.

Das Bindemittel auf Basis eines fluorierten Polymeren liegt im allgemeinen in Form eines trockenen Pulvers oder einer wäßrigen Dispersion (Latex) vor, deren Trockenextrakt 30 bis 80 Gew.-% beträgt.

Dem Fachmann ist es sehr wohl bekannt, daß die betreffende Dispersion oder Suspension im allgemeinen stark verdünnt ist, wobei der Gehalt an Trockensubstanzen (Fasern, Bindemittel, Vorläufer und Additive) in der Größenordnung von 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit beträgt, um deren Handhabung im industriellen Maßstab zu erleichtern.

Der Dispersion können außerdem diverse Additive zugegeben werden, insbesondere oberflächenaktive oder grenzflächenaktive Agenzien wie z. B. Octoxynol (Triton X-100®), porenbildende Agenzien wie z. B. Kieselsäure oder Verdickungsmittel wie z. B. natürliche oder synthetische Polysaccharide.

Es versteht sich, daß die Dispersion alle wesentlichen Bestandteile des Diaphragmas enthalten muß, mit Ausnahme des Oxohydroxidgels, das oben erwähnt wurde, jedoch sind Vorläufer dieses Gels im vorgenannten Sinne anwesend. Die relativen Mengen der wesentlichen Bestandteile des Diaphragmas, die in die Dispersion gegeben werden, können vom Fachmann leicht bestimmt werden, aufgrund der Tatsache, daß diese im wesentlichen den Bestandteilen wie sie im Diaphragma selbst vorhanden sind, entsprechen, mit Ausnahme der des porenbildenden Mittels, das im Prinzip entfernt wird, z.B. durch Einwirkung des elektrolitischen Sodas und des Vorläufers des Oxohydroxidgels. Tatsächlich wird der Vorläufer völlig in das Oxohydroxidgel umgewandelt, dessen „aktiver“ Teil, der nach Waschung und Trocknung des Gels erhalten wird, 10 bis 90 Gew.-% des zugegebenen Vorläufers ausmacht. Der Fachmann ist ebenfalls selbst in der Lage, mit Hilfe einfacher Versuche die Menge der im wäßrigen Milieu zu dispergierenden Trockensubstanzen zu bestimmen im Hinblick auf den an dem porösen Stoff zu beobachtenden Endgehalt, durch den die Dispersion unter den Bedingungen des gesteuerten Vakuums filtriert wird. Im allgemeinen enthält der Trockenextrakt in der Suspension die nachfolgenden Hauptbestandteile:

- 30 bis 80 Gew.-% Fasern,
- 1 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Vorläufers eines Oxohydroxidgels,
- 5 bis 35 Gew.-% pulverförmiges PTFE (Bindemittel) und
- 5 bis 40 Gew.-% Kieselsäure.

Für eine zufriedenstellende Anwendung der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an pulverförmigem PTFE 5 bis 40 Gew.-% des Ganzen (PTFE-Pulver plus Fasern). Für eine gute Anwendung der vorliegenden Erfindung beträgt der Gewichtsgehalt wenigstens eines Vorläufers des Oxohydroxidgels in diesem Trockenextrakt zwischen 5 und 40 Gew.-%.

Das Vlies wird dann durch Filtration im gesteuerten Vakuum gebildet, wobei die Dispersion durch einen porösen Stoff filtriert wird, wie z. B. ein Tuch oder ein Rost, dessen Maschengröße, Perforationen oder Porosität zwischen 1 µm und 2 mm liegen kann. Die Steuerung des Vakuums kann kontinuierlich oder in Stufen vom Atmosphärendruck bis zum Enddruck (0,01 bis 0,5 bar absolut) erfolgen.

Nach Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses wird das Ganze gesintert. Die Sinterung erfolgt in an sich bekannter Weise bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes oder Erweichungspunktes des fluorierten Polymeren, das als Bindemittel für das Vlies dient. Auf diesen Schritt, der der Verfestigung des Vlieses dient, folgt dann ein Behandlungsschritt, durch den das Vlies mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung in Kontakt gebracht wird, insbesondere mit einer elektrolitischen Sodälösung.

Dieses In-Kontakt-Bringen kann in situ erfolgen, d. h., wenn das verfestigte Vlies an seinen Platz in der Elektrolysezelle gebracht wird, beim Kontakt mit der elektrolitischen Sodälösung.

Die Behandlung wird in bevorzugter Weise im Kontakt mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung durchgeführt, deren Konzentration zwischen 40 und 200 g/l liegt und bei einer Temperatur zwischen 20 und 95°C.

Die Vorläufer des Oxohydroxidgels, die oben definiert wurden, können verschiedene Umwandlungen im Verlauf der verschiedenen Behandlungsschritte des Diaphragmas erfahren, insbesondere eine diese nicht zerstörende Umwandlung während des Sinterschritts, d. h., dies führt allein zu Verlusten an Wassermolekülen, die eingebaut sind oder Hydratwasser bilden. Die Vorläufer werden durch diesen Behandlungsschritt in ein frisches Gel eines Oxohydroxids des betreffenden Metalls umgewandelt, das getränkt ist mit Elektrolyt und Wasser.

Die Eigenschaften eines solchen Diaphragmas wurden erheblich verbessert. Darüber hinaus erleichtert der Rückgriff auf pulverförmige Vorläufer wesentlich die Anwendung des Verfahrens.

Gemäß einer bevorzugten Variante der Durchführung des vorliegenden Verfahrens wird die Filtration der Dispersion oder Suspension durch ein kathodisches (oder vorkathodisches) Element im Sinne dieser Abhandlung durchgeführt.

Durch Anwendung dieser Variante ist es möglich, eine Verbindung Diaphragma-vorkathodisches Element herzustellen. Eine solche Verbindung (Kombination) weist hinsichtlich der Kohärenz bemerkenswerte Eigenschaften auf, wobei die Vorteile des vorkathodischen Elements und der erfindungsgemäßen Diaphragmen kombiniert werden.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung solcher Kombinationen, umfassend im wesentlichen die Aufeinanderfolge der nachfolgenden Schritte:

- a) Aufbringung eines vorkathodischen Vlieses durch gesteuerte Filtration einer Dispersion im Vakuum im wäßrigen Milieu, bestehend aus Fasern, einem Bindemittel in Partikelform und gegebenenfalls Additiven, durch eine Elementarkathode hindurch, die aus einer metallischen Oberfläche mit einer Maschengröße oder Durchbrechungen von 20 µm bis 5 mm besteht,
 - b) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
 - c) gesteuerte Filtration durch das vorkathodische Vlies hindurch einer Dispersion im wesentlichen im wäßrigen Milieu aus Fasern, einem Bindemittel auf Basis eines fluorierten Polymeren in Partikelform und wenigstens einem Vorläufer eines Oxohydroxids wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder aus der Serie der Lanthaniden oder Actiniden, in Partikelform und gegebenenfalls Additiven,
 - d) Entfernung des flüssigen Mediums und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
 - e) Sinterung der Gesamtanordnung und
 - f) Behandlung gegebenenfalls in situ unter den Bedingungen der Elektrolyse mittels einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.
- Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß es bei der Herstellung der Verbindungen hohe Haftfestigkeit verleiht. Ein weiterer Vorteil liegt in der sehr einfachen Durchführung aufgrund dessen, daß nur ein einziger Sinterungsschritt ausreicht, Verbindungen großer Haftfestigkeit herzustellen und daß ein einziger Schritt es ermöglicht, die Porenbildner zu entfernen, sowohl aus dem vorkathodischen Vlies als auch aus dem Diaphragma und ein frisches Gel des Oxohydroxids des jeweiligen Metalls entstehen zu lassen.

Gemäß einer vorteilhaften Variante dieses Verfahrens verwendet man als Bindemittel für das vorkathodische Vlies und für das Diaphragma PTFE.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Beispiele

Man stellt unter Rühren eine Suspension heraus:

A – enthärtetem Wasser, dessen Menge so berechnet ist, daß ungefähr 4 Liter Suspension erhalten werden,

B – 100g Chrysotilasbestfasern mit einem Durchmesser von 200Å und wenigstens 1 mm Länge,

C – 1,2g Oxtoxynol in Form einer Lösung in Wasser mit 40g/l.

Man rührt 30min und gibt dann nacheinander die verschiedenen nachfolgenden Bestandteile unter Rühren zu:

D – 25g PTFE in Form eines Latex mit etwa 65 Gew.-% Trockenextrakt,

E – 30g gefällte Kieselsäure in Form von Partikeln mit einer mittleren Korngröße von 3µm und einer B. E. T.-Oberfläche von 250m²/g,

F – gegebenenfalls 5 g Titanphosphatpulver (α-TiP), Zirkoniumphosphat (α-ZrP) oder Cerphosphat (CeP),

G – 1,5g Xanthangummi.

Man rührt 30min lang.

Das gesamte Wasservolumen wird so berechnet, daß der Gewichtsprozentanteil an Trockensubstanz (B + D + E + F)/A ungefähr 4,5% beträgt.

Man läßt die Lösung 48h lang stehen.

Man entnimmt das erforderliche Lösungsvolumen in der Weise, daß es die Menge an Trockenextrakt enthält, die für die Aufbringung zur Bildung des Diaphragmas berechnet wurde (in der Größenordnung von 1,3kg/m²).

Die Suspension wird erneut 30min lang vor der Verwendung gerührt.

Die Filtration wird im gesteuerten Vakuum an der Volumen-Kathode (die vorher gemäß Beispiel 7 der europäischen Patentanmeldung 296076 hergestellt wurde) wie folgt durchgeführt:

- 1 min mit einem Vakuum von –5 bis –10mbar relativer Druck, bezogen auf den Atmosphärendruck,

- Erhöhung des Vakuums in einer Rate von 60mbar/min

- Trocknung 15min lang bei maximalem Vakuum (etwa –800mbar relativer Druck bezogen auf den Atmosphärendruck).

Der Verbundstoff wird dann gegebenenfalls nach Trocknung bei 100°C und/oder zwischenzeitliche Stabilisierung der Temperatur gesintert, wobei die gesamte Kathodenanordnung und das Diaphragma 7min lang auf 350°C erwärmt werden.

Es wurden dann die Eigenschaften verschiedener Verbundstoffe, deren Herstellung oben beschrieben ist, in einer Elektrolysezelle untersucht, die die nachfolgenden Eigenschaften aufwies und deren Betriebsbedingungen nachfolgend angegeben sind:

- Anode aus gestrecktem gewalztem Titan beschichtet mit TiO₂-RuO₂

- kathodisches Element aus weichem Stahl geflochten und gewalzt, Drahtstärke 2mm, Maschenweite 2mm, bedeckt mit dem vorkathodischen Vlies und dem Diaphragma

- Entfernung Anode–kathodisches Element: 6mm

- aktive Oberfläche der Elektrolysiervorrichtung 0,5dm²

- kombinierte Zelle vom Typ Filterpresse

- Stromdichte: 25A·dm⁻²

- Temperatur: 85°C

- Betrieb mit konstantem anodischem Chlor: 4,8mol/l

- Titer des elektrolytischen Soda: 120 oder 200g/l

Die besonderen Bedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

- RF: Faraday-Ausbeute

- ΔU: Spannung an den Klemmen des Elektrolyseurs bei der spezifizierten Stromdichte

- Leistung (kWh/TCI₂) = Energieverbrauch des Systems in Kilowattstunden pro Tonne produziertes Chlor.

Beispiel Nr.	Natur des Phosphats	Menge X (g)	abgelagertes Gewicht lg/m ²	ΔU Volt	RF (%)	Konzentration an NaOH g/l	Leistung kWh/TCI ₂
1	–	0	1,25	3,13	96,5 85	120 200	2450 2785
2	-TiP	10	1,31	3,18	88,5	200	2715
3	-TiP	25	1,30	3,13	98,5 90	120 200	2400 2630
4	-TiP	35	1,21	3,35	91	200	2785
5	-ZrP	15	1,25	3,08	86,5	200	2690
6	CeP	15	1,34	3,20	90	200	2690