Octrooiraad

(10)A **Terinzagelegging** (11) **8200918**

Nederland (19) **NL**

(54) **Vast polymeer elektrolyt en werkwijze voor het vervaardigen van dit elektrolyt.**

(51) Int.Cl³.: C08J 5/22, B01D 15/04, D06M 15/68.

(71) Aanvrager: Dorr-Oliver Incorporated te Stamford, Connecticut, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8200918.

(22) Ingediend 5 maart 1982.

(32) Voorrang vanaf 20 juli 1981.

(33) Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 285196 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 februari 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Vast polymeerelektrolyt en werkwijze voor het vervaardigen van dit elektrolyt.

Achtergrond van de uitvinding

Werkwijzen en inrichtingen voor het uitvoeren van ontwateren van suspensies worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.168.222, 4.207.158 en de samenhangende aanvrage Serial No. 109.931, ingediend 4 januari 1980. In deze oudere publikaties worden holle elektrodesamenstellen beschreven, die normaal in de suspensie zijn ondergedompeld, maar in zijn geheel daaruit kunnen worden verwijderd voor inspectie of andere doeleinden. Deze holle elektroden omvatten twee typen wandoppervlakken: voor ionendoorlaatbare wanden voor elektrodesamenstellen van één polariteit en voor vloeistofdoorlaatbare wanden voor elektrodesamenstellen van de tegengestelde polariteit. De wandoppervlakken van de elektrodesamenstellen bevatten chemisch en elektrisch neutrale filtermedia of een permeabel poreus membraan, dat wordt gesteund door een ondersteunend rooster, waardoor een vlak elektrodeoppervlak wordt verkregen.

In werking wordt, met de elektrodesamenstellen van beide typen gedompeld in de suspensie, een vacuumbron verbonden met het inwendige van de elektrodesamenstellen met voor vloeistof doorlaatbare wanden voor het verschaffen van een regelbaar drukverschil, dat een stroom van dragervloeistof door de filtratieoppervlakken geeft, waarbij de vaste stoffen in tegengestelde richting migreren, onder invloed van het elektrisch veld, voor afzetten als een koek op de elektrodesamenstellen met voor ionen doorlaatbare wanden. Filtraatvloeistof, dat wil zeggen dragervloeistof zonder vaste stoffen,

wordt met regelbare snelheid onttrokken aan of gepompt uit het inwendige van de met vloeistof gevulde holle elektrodestruktuur.

Zoals hiervoor aangegeven, heeft afzetten van koek plaats op de holle elektrodesamenstellen met voor ionen doorlaatbare oppervlakken; deze elektrodesamenstellen zijn gevuld met een elektrolyt en in het elektrolyt is een elektrode-element gedompeld, geïsoleerd van direct contact met de suspensie. De elektrolyt wordt speciaal geselecteerd voor hoge geleidbaarheid en verenigbaarheid met het elektrode-element. Onder verenigbaarheid wordt verstaan het relatief niet-corrosieve karakter van het elektrolyt onder de omstandigheden, die normaal heersen in het holle elektrodesamenstel. Daar ontledings- of ontwikkelprodukten en warmte worden ontwikkeld bij het elektrode-element in het holle voor ionen doorlaatbare elektrodesamenstel, moet gezorgd worden voor een stroom van elektrolyt in en door de elektrodekamer, zodat dergelijke vreemde produkten en warmte uit de kamer worden verwijderd en een betrekkelijk constante, voorafbepaalde elektrolytsamenstelling wordt gehandhaafd.

De voor ionen doorlaatbare wand van het elektrodesamenstel in deze bekende strukturen bevat een chemisch en elektrisch neutraal filtermedium of voor ionen doorlaatbaar membraan dat, wanneer het in de vorm van een film is of anderszins een drager nodig heeft, gesteund kan worden door een chemisch en elektrisch neutraal rooster, zodat een vlak elektrodefilteroppervlak wordt verschaft voor de brij, die behandeld wordt. Daar de koek zich tijdens het elektrofiltreren zal vormen op deze elektrode en verwijderd moet worden door contact met afstrijkbladen, kan een wrijvingskooi of afstandorgaan aangebracht worden voor beschermen van het filtermedium tegen direct contact met de afstrijkbladen. De wrijvingskooi bevat een dun, open rooster van betrekkelijk hard materiaal, dat het filtermedium bedekt voor contact met de afstrijkbladen, terwijl het afstandorgaan stroken kunststofmaterialen kan bevatten, zoals Delrin acetaalhars aangebracht

in een freemconfiguratie en met een dikte, die voldoende is voor verhinderen van contact tussen het afstrijkblad en het filtermedium. Voor het doel van verwijderen van de koek, kan het elektrodesamenstel omhoog gebracht worden tot een positie van verwijderen uit de suspensie, waarbij de laag verzamelde vaste stoffen of koeklaag daaraan hecht. Daar het elektrolyt in de verhoogde positie in het elektrodesamenstel blijft, wordt een vacuum inwendig van de elektrode toegepast voor verminderen van de druk op het filtermedium en daardoor verhinderen van breken van het filtermedium. Wanneer het elektrodesamenstel in werking is ondergedompeld, dient het inwendig toegepaste vacuum voor verwijderen van gasvormige produkten, zoals chloor of kooldioxyde, die bij het elektrode-element worden ontwikkeld.

De bekende, voor ionen doorlaatbare elektrodestrukturen, toegepast op het gebied van ontwateren van klei, vertonen enkele werkproblemen. Daar de kleideeltjes in het voedingsmateriaal een colloïdale deeltjesgrootte hebben, passeert een belangrijke hoeveelheid van deze kleideeltjes door het filtermedium. Deze klei accumuleert in de kamer van het elektrodesamenstel, verontreinigt de elektrolyt die door de klei circuleert en beperkt en blokkeert de elektrolytstroom door de elektrodekamer. Uiteindelijk moet het elektrodesamenstel uit werking worden genomen, uit elkaar genomen, gereinigd en opnieuw in elkaar gezet, een tijdrovende en dure procedure. Verder werd gevonden, dat elektrolyt gepompt wordt van de kamer van het elektrodesamenstel in het bad. Deze infusie van materiaal in het bad beïnvloedt de eigenschappen van het onwaterde produkt in belangrijke en nadelige mate.

In de samenhangende aanvrage Serial No. 222.057, ingediend 2 januari 1981, wordt een orgaan beschreven voor opheffen van de hiervoor aangegeven moeilijkheden, dat de toepassing omvat van een ionen-uitwisselaarharsmembraan als de voor ionen doorlaatbare wand van het elektrodesamenstel. In het bijzonder vermeldt de samenhangende aanvrage, dat in de handel verkrijgbare kationen-uitwissel(perfluorsulfonzuur)mem-

branen, verkocht onder het handelsmerk Nafion door E.I.duPont de Nemours Company, bevredigend werken als de voor ionen doorlaatbare wand van de elektrode, waardoor massastroming van klei vaste stof in het elektrodesamenstel en van anolyt in het bad wordt geëlimineerd, terwijl passeren van kationen mogelijk is.

Hoewel deze commercieel verkrijgbare ionenúitwisselmaterialen een belangrijke verbetering zijn van de bekende voor ionen doorlaatbare wandmaterialen, hebben ze belangrijke nadelen voor praktische commercialisering. Ze zijn buitengewoon duur, kosten misschien $ 30 of meer per vierkante voet. Hun afmetingen kunnen 10-20% variëren tussen droge en natte toestand. Ze kunnen niet met hechtmiddel gebonden of gelijmd worden, waardoor de vervaardiging van lekvrije vormen met goede mechanische eigenschappen moeilijk, zo niet onmogelijk is.

Bijgevolg is er een reeële behoefte aan een verbeterd vast elektrolyt als een voor ionen doorlaatbare elektrodestruktuur voor een elektrodefilterinrichting.

Samenvatting van de uitvinding

De uitvinding is gericht op een nieuw vast polymeer elektrolyt, dat is vervaardigd door bekleden van een sterk, betrekkelijk inert, doek met een suspensie van fijne deèltjes van een ionenuitwisselaarhars.

Voor de bereiding van het vaste polymere elektrolyt volgens de uitvinding wordt een hoeveelheid fijne deeltjes van een ionenuitwisselaarhars gemengd met een organisch bindmiddel en een organisch oplosmiddel voor het vormen van een mengsel, waarin de deeltjes ionenuitwisselaarhars in suspensie zijn, een sterk, vezelig, betrekkelijk inert poreus substraat wordt geïmpregneerd met het hars-bindmiddel-oplosmiddelmengsel, het geïmpregneerde doek in contact wordt gebracht met een verdunningsmiddel, gekenmerkt door een hoge mate van mengbaarheid met het organisch oplosmiddel en een voldoend geringe mate van verenigbaarheid met het organische bindmiddel om een snel neerslaan van het bindmiddel uit de oplossing te krijgen, houden van het verdunningsmiddel in contact met het geïmpregneerde doek totdat alle bindmiddel is neergeslagen voor het

vormen van een matrix, die de deeltjes ionenuitwisselaarhars bindt aan het doek en aan elkaar, en een in wezen continue film van ionenuitwisselaarhars op het doek en in de tussenruimten daarvan vormt.

Het doeksubstraat kan geweven of niet geweven zijn. Dynel (een handelsmerk van Union Carbide Company voor een copolymeer van vinylchloride en acrylonitril) vezels, polypropeenvezels of glasvezels, die in de beoogde systemen inert zijn, kunnen worden gebruikt voor het vervaardigen van het sterke inerte doek.

Een verknoopt gesulfoneerd polystyreen (verkocht door Rohm and Haas onder de handelsaanduiding Amberlite) is een bevredigende ionenuitwisselaarhars voor deze toepassing gebleken, maar andere ionenuitwisselaarharsen zoals gesulfoneerde polyfenyleensulfiden, kunnen ook worden gebruikt. Deze harsen zijn verkrijgbaar in deeltjesvorm. De deeltjes ionenuitwisselaarharsen moeten zeer fijn zijn, bij voorkeur van -325 mesh (Tyler mesh series); dat wil zeggen dat de deeltjes een groot traject hebben, dat passeert door een 325 mesh zeef.

Een organisch bindmiddel zoals Kunar (een handelsaanduiding van de Pennwalt Chemical Company voor polyvinylideenfluoride) wordt toegepast voor binden van de ionenuitwisselaarharsdeeltjes aan het doek en aan elkaar.

Het oplosmiddel is bij voorkeur DMAC (dimethylaceetamide), maar DMF (N,N'-dimethylformamide) en N-2 pyrrolidinon kunnen ook worden gebruikt.

Het verdunningsmiddel is bij voorkeur water, maar in enkele gevallen kan een mengsel van water en een organisch oplosmiddel en/of oppervlakte aktieve stoffen worden gebruikt.

Het mengsel van harsdeeltjes, bindmiddel en oplosmiddel kan op het doeksubstraat worden aangebracht door verven (borstelen, rollen, spuiten, enz.) bekleden, gieten of dompelen.

Het verdunningsmiddel wordt bij voorkeur met het oplosmiddel in contact gebracht door dompelen. Na het neerslaan van het organisch bindmiddel kan het beklede doek aan de lucht worden gedroogd, maar dit is niet altijd noodzakelijk en, in

feite, verdient het in enkele gevallen de voorkeur het beklede doek in vochtige toestand te houden, omdat het materiaal in de vochtige toestand meer flexibel is.

Voorbeelden van de uitvinding

Twee mengsels worden bereid, het eerste een 20% Kynar bindmiddel - 20% verknoopt gesulfoneerd polystyreen (Amberlite CG-120) in DMAC, en het tweede, een 30% Kynar - 40% verknoopt gesulfoneerd polystyreen (Amberlite CG-120) in DMAC. De vermelde percentages zijn gewichtspercentages. Het verknoopte gesulfoneerde polystyreen was in de vorm van deeltjes van -325 mesh.

De hiervoor beschreven mengsels werden gegoten op Dynel en polypropeenfilterdoeken en daarna gedompeld in water voor neerslaan van het Kynar bindmiddel ter vorming van een oppervlaktefilm van ionenuitwisselaarhars. Deze oppervlaktefilm was stevig gebonden aan de filtermedia.

Gevonden werd, dat dunne films meer flexibel zijn dan dikke films en dat de films in natte toestand flexibeler zijn dan in droge toestand.

Het in de filterdoekstruktuur gepenetreerde Kynar bindmiddel tastte de Dynelvezels een weinig aan, wat resulteerde in een wat betere hechting dan met het polypropeenfilterdoek.

Het samenstel of versterkte vaste elektrolytstuktuur was nagenoeg niet doorlaatbaar. Een schijf van het vaste elektrolyt, met een oppervlak van ongeveer 1 vierkante inch, liet slechts 3 cm^3/minuut water passeren bij een vacuumdrukverschil van 30 inch Hg. Bij blootstellen aan een kleibrij, met hetzelfde drukverschil, werd geen klei of waterdoorlating waargenomen.

Een mengsel, bestaande uit (in gewichtsprocenten) 18,5% Kynar 961, 24,6% Amberlite IRP69M deeltjes, 43,1% DMAC, voor de rest water werd bereid. Het mengsel had een viscositeit van meer dan 1200 cP. Dynelzakken, gemonteerd op de anoden en met een nominaal oppervlak van 12 vierkante voet, werden door borstelen met dit mengsel geverfd. Water werd vervolgens licht

op het inwendige van een zak gespoten en de zakken werden vervolgens gebracht in een klei-waterbrij (het bad van een elektrofilter), en gedurende de nacht liet men het Kynar bindmiddel neerslaan. De volgende dag werden de anoden gebruikt in de elektrofiltratie van een kleibrij en een aanzienlijke kleikoek werd daarop afgezet. De koeken waren vast en velachtig en werden volledig afgestreken. In wezen werd geen passeren van klei door de zak in het inwendige van de anode waargenomen. Energieverlies (vergeleken bij niet beklede Dynel zakken) in de elektrofiltratie was verwaarloosbaar, dat wil zeggen minder dan 2%.

Hoewel de uitvinding beschreven is voor geprefereerde uitvoeringsvormen, zal duidelijk zijn, dat modificeren en variëren kan plaats hebben zonder buiten het kader van de uitvinding te komen.

Conclusies

1. Werkwijze voor de vervaardiging van een vast polymeer elektrolytorgaan, die bestaat uit drie fasen, welke omvat mengen van een ionenuitwisselaarhars, een organisch bindmiddel en een organisch oplosmiddel, impregneren van een vezelig, gewezen of niet geweven, inert substraat met het hars-bindmiddel-oplosmiddel mengsel en daarna in contact brengen van het geïmpregneerde substraat met een verdunningsmiddel voor het tot stand brengen van neerslaan van het bindmiddel uit de oplossing, waardoor oplosmiddel wordt verwijderd en een dunne film van ionenuitwisselaarhars achterblijft, die door het bindmiddel stevig aan het vezelige substraat is gevonden.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de ionenuitwisselaarhars is in de vorm van fijne deeltjes en het verdunningsmiddel water is.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de trap van impregneren van het vezelige substraat met het hars-bindmiddel-oplosmiddel mengsel plaats heeft door verven, bekleden, gieten of dompelen.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het substraat bestaat uit vezels van een copolymeer van vinylchloride en acrylonitril, polypropeen of glasvezels.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, 2, 3 of 4, met het kenmerk, dat de ionenuitwisselaar-hars een verknoopt gesulfoneerd polystyreen of een verknoopt gesulfoneerd polyfenyleensulfide is.

6. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het substraat bestaat uit vezels van een materiaal, zoals Dynel (copolymeer van vinylchloride en acrylonitril), dat door het oplosmiddel in het hars-bindmiddel-oplosmiddel mengsel wordt aangetast voor het verbeteren van de bevestiging van de hars aan de vezels.

7. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het substraat bestaat uit vezels van een materiaal, zoals glas of polypropeen, dat inert is voor het gebruikte oplosmiddel en

waarin de vezels omkapseld zijn door het bindmiddel, dat de hars aan de vezels bevestigt.

8. Vast polymeer elektrolyt, dat een driefase-struktuur bevat, welke omvat een poreus, gewezen of niet geweven, inert, vezelsubstraat, een film die fijne deeltjes bevat van een ionenuitwisselaarhars en een organisch bindmiddel, dat de deeltjes aan het vezelsubstraat aan elkaar bindt.

9. Ionenuitwisselmembraan volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de ionenuitwisselaarhars een kationenuitwisselaarhars is.

10. Vast polymeer elektrolyt volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de ionenuitwisselaarhars een verknoopt gesulfoneerd polystyreen is.

11. Vast polymeer elektrolyt volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de ionenuitwisselaarhars een verknoopt gesulfoneerd polyfenyleensulfide is.

12. Vast polymeer elektrolyt volgens conclusie 8, 9, 10 of 11, met het kenmerk, dat de ionenuitwisselaarhars deeltjes een grootte hebben van -325 mesh en het vezelsubstraat bestaat uit een copolymeer van vinylchloride en acrylonitril, uit polypropeen of uit glasvezels.