

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 25077**

---

⑭ Procédé pour rendre mouillables des séparateurs de cellules électrolytiques en polymères hydrophobes et séparateurs obtenus.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 J 7/00; B 01 F 17/42; C 08 J 5/18;  
C 25 B 1/46, 13/08.

⑯ Date de dépôt..... 26 novembre 1980.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : *EUA, 3 mars 1980, n° 126.598.*

⑳ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 36 du 4-9-1981.

---

㉑ Déposant : HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP., résidant aux EUA.

㉒ Invention de : Christine A. Lazarz, Ursula I. Keller et Edward H. Cook Jr.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,  
26, av. Kléber 75116 Paris.

La présente invention se rapporte aux séparateurs de cellules électrolytiques et elle concerne plus particulièrement des procédés de fabrication de séparateurs qui serviront à remplacer les diaphragmes en  
5 amiante, spécialement dans des cellules utilisées pour l'électrolyse de saumures d'halogénures de métaux alcalins. Plus particulièrement encore, elle concerne un procédé applicable après la fabrication pour traiter des séparateurs polymères de cellules électrolytiques,  
10 contenant habituellement un polymère fluoré, qui de manière inhérente sont hydrophobes et ne sont pas mouillables par les liquides de la cellule.

Le chlore est produit presque entièrement par des procédés électrolytiques, principalement à partir  
15 de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins. Dans l'électrolyse de telles solutions ou saumures, du chlore est produit à l'anode et un hydroxyde de métal alcalin, comme de l'hydroxyde de sodium ou de potassium, est produit à la cathode, en même temps que de l'hydrogène. Comme les produits obtenus à l'anode et à la cathode doivent être maintenus séparés de manière à empêcher des réactions entre eux, on a réalisé de nombreux  
20 types de cellules pour effectuer cette séparation. Ces types ont utilisé en général soit un diaphragme, soit une électrode intermédiaire de mercure pour séparer  
25 l'anolyte et le catholyte.

Dans des cellules à diaphragme, la saumure est introduite de manière continue dans la cellule et s'écoule à partir du compartiment anodique à travers un  
30 diaphragme en amiante dans le compartiment cathodique, qui contient, par exemple, une cathode de fer. Pour ré-

duire au minimum la diffusion vers l'arrière et la migration, on maintient une vitesse d'écoulement telle que seulement une partie du sel présent soit électrolysée. Les ions hydrogène forment de l'hydrogène gazeux à la cathode, laissant des ions hydroxyle dans le compartiment cathodique. La solution de catholyte, qui contient de l'hydroxyde de sodium et du chlorure de sodium inaltéré, est ensuite évaporée pour donner l'hydroxyde. Au cours de cette évaporation, une grande partie du chlorure de sodium précipite et est séparée, dissoute et renvoyée à la cellule électrolytique, souvent sous la forme d'une solution aqueuse ou de saumure introduite dans le compartiment à anolyte. Ainsi, le rôle du diaphragme est de maintenir une concentration avantageusement forte d'alcali dans le catholyte, de réduire au minimum la migration par diffusion des ions hydroxyle dans l'anolyte et de maintenir le chlore séparé de l'hydrogène et de l'hydroxyde de métal alcalin. Le diaphragme doit aussi avoir une résistance électrique minimale de manière à diminuer la consommation d'énergie durant l'électrolyse.

Il a été courant d'utiliser comme diaphragme de choix un matériau à amiante déposé, toutefois l'amiante n'a pas été entièrement satisfaisant. Les diaphragmes d'amiante ont une durée de vie relativement courte et l'amiante est devenu suspect de présenter des risques pour la santé. En conséquence, des succédanés synthétiques pour l'amiante ont été produits à partir de polymères fluorés, comme de polytétrafluoroéthylène. Un petit nombre de tels diaphragmes à base de polymères fluorés sont décrits dans les brevets des E.U.A. n° 3 890 417, 3 281 511 et 3 556 161.

Bien que les diaphragmes en polymères fluorés aient une meilleure durée prévisible de vie en service et ne présentent pas pour la santé les mêmes dangers

potentiels que l'amiante, ils présentent néanmoins l'inconvénient d'être hydrophobes et ne sont pas mouillables par la liqueur de la cellule. La mouillabilité constitue un problème en ce qu'il est difficile d'obtenir  
5 les caractéristiques désirées d'écoulement de l'électrolyte à travers le diaphragme s'il est hydrophobe. De plus, si un diaphragme se "démouille" en service, la cellule devient impropre à toutes les applications pratiques.

10 Jusqu'à présent, d'autres ont utilisé des agents tensio-actifs et de nombreux autres additifs à des diaphragmes polymères pour essayer de résoudre le problème de mouillabilité. Toutefois, les résultats dans de nombreux cas ont été moins que satisfaisants.  
15 Par exemple, le brevet des E.U.A. n° 4 126 535 suggère l'addition d'agents tensio-actifs fluorés à l'anolyte de la cellule de manière à provoquer le passage à travers le diaphragme. Ce procédé in situ de mouillage de diaphragmes polymères dans la cellule avec des agents  
20 tensio-actifs entraîne des difficultés opératoires parce que des composants internes de la cellule, par exemple les électrodes, deviennent revêtus de l'agent tensio-actif. De plus, les agents tensio-actifs dans de nombreux cas sont des agents moussants et leur accumu-  
25 lation dans la cellule a pour effet que la mousse se rassemble dans les collecteurs de gaz et les collecteurs d'alcali caustique qui se bouchent. Comme résultat, avant le début d'une opération, on doit vider la cellule et la balayer avec de grands volumes d'eau.

30 Dans le brevet des E.U.A. n° 4 170 540 et sa "continuation-in-part" n° 064 616 du 7 août 1979, deux des trois inventeurs sont aussi des co-inventeurs de l'invention faisant l'objet de la présente demande de brevet. Les contenus de ces documents ne sont pas re-  
35 connus comme constituant une antériorité à l'encontre

de la présente demande de brevet, mais on s'y réfère  
comme étant intéressants. Ils enseignent tous deux l'u-  
tilisation comme additifs d'agents tensio-actifs fluo-  
rés en tant que lubrifiants durant la fabrication de  
5 diaphragmes en PTFE microporeux. Après laminage, les  
feuilles de matière pour diaphragmes sont séchées pour  
élimination des constituants volatils des additifs lu-  
brifiants, cela étant suivi d'un frittage à température  
élevée, habituellement au-dessus du point de fusion  
10 cristallin du polymère. L'utilisation de températures  
élevées pour séchage et frittage en combinaison avec  
l'utilisation d'un acide pour enlever par strippage  
l'agent porogène du diaphragme élimine la majeure par-  
tie des propriétés de mouillage désirées qui peuvent  
15 avoir résulté de l'utilisation d'agents tensio-actifs  
durant la phase de fabrication.

Les brevets des E.U.A. n° 3 930 886,  
4 089 758, 4 126 536 et 4 153 530 décrivent l'addition  
de charges hydrophiles au séparateur, comprenant du  
20 bioxyde de titane, du bioxyde de silicium, du sulfate  
de baryum, du titanate de potassium et de l'oxyde de  
zirconium. L'addition de charges spéciales au sépara-  
teur comme agents mouillants durant la phase de fabri-  
cation n'a pas donné de résultats uniformes cohérents.

25 Le brevet des E.U.A. n° 4 012 541 décrit  
l'utilisation d'un agent tensio-actif non-ionique du  
type acétal pour mouiller des diaphragmes constitués  
de polymères hydrophobes. Bien que les résultats finaux  
semblent satisfaisants, on conserve le diaphragme indé-  
30 finiment dans l'agent tensio-actif pour éviter qu'il ne  
se dessèche et on l'enlève de la solution juste avant  
installation.

Le brevet des E.U.A. n° 4 125 451 décrit des  
diaphragmes pour cellules à chlore-alcali formés à par-  
35 tir de fibres polymères d'hydrocarbures fluorés qui

sont d'abord dispersées dans un milieu d'acétone aqueuse avec des agents tensio-actifs de manière à former une bouillie. Les fibres en suspension sont déposées directement sur un tamis de cathode sous la forme d'un réseau poreux de fibres sans la nécessité d'un collage spécial. Les agents tensio-actifs utilisés pour mettre en suspension les fibres de fluoropolymère sont d'un type anionique ou non-ionique et peuvent être fluorés ou non, y compris ceux disponibles sous des marques d'agents tensio-actifs fluorés telles que FLUORAD FC-126 ou FC-170 et ZONYL, FSN, FSA ou FSP. Apparemment en raison de la haute porosité du diaphragme, l'alcali caustique est produit à raison de seulement 98 g/l avec un rendement du courant de 81 %. Dans de telles conditions, avec un diaphragme si poreux que la concentration de l'alcali caustique ne peut pas augmenter jusqu'à des niveaux commercialement acceptables, la mouillabilité n'est pas considérée comme un facteur important ayant une influence sur les performances du diaphragme.

On a donc découvert que l'on peut maintenant donner à des diaphragmes à base de polymères des caractéristiques de comportement commercialement acceptables qui sont au moins équivalentes à celles de diaphragmes du type amiante. On peut soumettre les diaphragmes en fluoropolymères à un traitement ultérieur après la fabrication de manière à obtenir un rendement élevé du courant, par exemple des rendements du courant d'au moins 85 % quand on effectue la mesure dans une cellule à chlore-alcali à une concentration d'hydroxyde de sodium de 150 g/l. Le procédé amélioré donne des propriétés de "mouillabilité permanente" à une matière sensiblement hydrophobe ayant des micropores creux en particulier dans des diaphragmes soumis à des températures élevées pendant des laps de temps prolongés durant la

fabrication. L'application d'une couche mince d'agent tensio-actif fluoré sur les surfaces intérieures et extérieures du diaphragme donne des propriétés de mouillabilité permanente exigeant seulement l'exposition à de l'eau chauffée ou à d'autres solutions aqueuses pour activation avant montage de la cellule ou démarrage de la cellule. Pour les buts de la présente invention, l'expression "mouillabilité permanente" doit être comprise comme signifiant qu'un séparateur après avoir été monté dans une cellule à chlore-alcali restera stable et ne perdra pas sa tendance à être mouillé par le contenu de la cellule après avoir été activé, de sorte que les surfaces ne deviendront pas complètement sèches. On a découvert qu'aussi longtemps que les surfaces des parois des pores restent humides soit par contact direct avec les liquides de la cellule soit du fait de l'humidité de la cellule, les propriétés de mouillabilité ne seront pas perdues. A la différence d'autres procédés, les diaphragmes traités selon la présente invention peuvent être séchés pour stockage et expédition sans perdre leurs propriétés de mouillabilité et un traitement ultérieur par des agents chimiques ou des additifs peut être éliminé.

Un but principal de la présente invention est donc de fournir un procédé amélioré pour donner des propriétés de mouillabilité à des séparateurs microporeux pour cellules électrolytiques qui de manière inhérente sont hydrophobes.

Un autre but de la présente invention est de fournir un moyen pour donner des propriétés de mouillabilité à des séparateurs microporeux à base de polymères fluorés sans exiger une utilisation concomitante dans les cellules électrolytiques.

Un autre but encore de la présente invention est de préparer des diaphragmes microporeux en polymères

fluorés qui présenteront des caractéristiques de comportement au moins équivalentes à celles de diaphragmes en amiante qui ne se "démouillent" pas en service.

5 D'autres buts, particularités et avantages de l'invention résulteront encore de la description ci-après.

D'une façon générale, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un séparateur polymère hydrophobe pour cellule électrolytique mouillable par le  
10 contenu de la cellule, selon lequel (a) avant installation dans la cellule, on met en contact les surfaces du séparateur avec un agent tensio-actif fluoré formant sur elles une pellicule hydrophile et (b) on inactive  
15 les surfaces hydrophiles du séparateur, les rendant inertes par séchage, ces surfaces pouvant être réactivées ultérieurement par mise en contact avec des solutions aqueuses au-dessus de la température ambiante.

La réactivation des surfaces hydrophiles peut être effectuée avant ou après assemblage final de la  
20 cellule, mais en tout cas avant mise en fonctionnement de la cellule. Par exemple, après que le séparateur a été monté sur la partie métallique de la cathode d'une cellule à chlore-alcali, la cathode équipée peut être plongée dans un bain contenant des solutions aqueuses,  
25 telles qu'une saumure d'halogénure de métal alcalin, de la liqueur diluée de cellule (alcali caustique) ou de l'eau. En raison des propriétés hydrophiles de la pellicule d'agent tensio-actif fluoré, les surfaces du séparateur restent humides pendant plus d'une heure, et dans  
30 de nombreux cas pendant plusieurs heures après qu'on a enlevé du bain la cathode équipée, même quand elle est exposée aux conditions atmosphériques ambiantes. Comme les surfaces du séparateur restent mouillées et/ou humides après enlèvement du bain, dans la plupart des cas  
35 on dispose d'un temps suffisant pour monter la cathode

sur l'anode, fermer la cellule et l'installer dans le circuit de cellule sans perte des propriétés de mouillabilité. A ce moment, la cellule peut être immédiatement remplie de saumure saturée comme première étape de mise  
5 en fonctionnement de la cellule.

Comme autre procédé pour réactiver les surfaces hydrophiles d'un séparateur en PTFE poreux pour cellule, la cathode équipée peut être installée sur l'ensemble d'anodes et la cellule peut être fermée  
10 avant réactivation des surfaces hydrophiles du séparateur. Les propriétés de mouillabilité du séparateur peuvent être ensuite réactivées in situ par circulation d'eau ou de saumure chauffée à travers la cellule fermée. Ce procédé de réactivation in situ des propriétés de  
15 mouillabilité d'un séparateur polymère poreux pour cellule est utilisé avant application à la cellule d'une tension de décomposition, ou en d'autres termes avant mise en fonctionnement proprement dit de la cellule.

Dans la description des présents séparateurs,  
20 on se réfère principalement au polytétrafluoroéthylène (PTFE). Toutefois, c'est seulement pour des raisons de commodité et cela ne doit pas être considéré comme limitant l'éventail des polymères qui peuvent être utilisés. Les polymères utilisables pour des cellules électrolytiques, qui pour les buts de la présente invention  
25 comprennent des piles à combustible et des cellules à chlore-alcali utilisées pour l'électrolyse de saumures d'halogénures de métaux alcalins, sont très divers. Presque tous ces polymères présentent des résistances  
30 variables au mouillage par le contenu des cellules électrolytiques et ils comprennent tant des homopolymères que des copolymères, la seule limitation réelle étant qu'ils doivent être capables de résister à l'environnement corrosif interne d'une cellule électrolytique. Bien qu'un large éventail de polymères thermo-  
35

plastiques aient des propriétés appropriées pour utilisation comme diaphragmes dans des cellules, des homopolymères et copolymères contenant du fluor conviennent particulièrement bien. En plus du polytétrafluoroéthylène, d'autres polymères fluorés satisfaisants sont le fluorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinylidène, le polychlorotrifluoroéthylène, le polyfluoroéthylène-propylène, un polyfluoroalcoxyéthylène et des copolymères tels que de chlorotrifluoroéthylène plus éthylène. Des polymères ne contenant pas de fluor sont PVC, un PVC post-chloré, le polyéthylène, le polypropylène, etc. On doit comprendre, toutefois, que bien que les polymères de ce dernier groupe puissent être utilisés comme séparateurs dans des cellules, leur durée de vie prévisible est habituellement plus courte que celle des polymères fluorés, et ils sont donc moins préférés.

Le procédé décrit n'est pas limité à une utilisation à propos de séparateurs polymères préparés par des procédés spéciaux quelconques, mais s'applique à tous les séparateurs de ce genre, qu'ils soient préparés par lessivage d'additifs, étirage biaxial, attaque à cheminement, coulée en dispersion, coulée à inversion de phase ou rabotage, etc. Les séparateurs qui ont un niveau relativement élevé de micropores tortueux sont spécialement adaptables, car le procédé assure un mouillage complet tant des surfaces extérieures du séparateur que des parois intérieures des pores.

Le procédé de mouillage de séparateurs polymères, par exemple en PTFE, selon la présente invention donne des propriétés de mouillabilité permanentes et stables à un groupe de matières relativement hydrophobes et comprend l'étape selon laquelle après la fabrication du séparateur, mais avant son installation dans une cellule électrolytique, on met en contact les surfaces du séparateur avec un agent tensio-actif fluo-

ré de manière qu'une pellicule de l'agent se dépose et adhère aux surfaces extérieures et aux parois des pores intérieurs du séparateur. On sèche ensuite le séparateur de manière à évaporer tout agent tensio-actif en excès et le vésicule de l'agent tensio-actif adhérent aux surfaces. En séchant le séparateur, on rend inactive la pellicule hydrophobe, permettant ainsi des opérations faciles de façonnage, de fermeture, d'installation ou de réintroduction du séparateur dans une cellule électrolytique. De même, en raison des caractéristiques inertes du séparateur quand il est dans un état séché, on obtient des avantages supplémentaires qui permettent une plus grande flexibilité concernant le stockage, l'inventaire ou une forme commode pour le transport sans qu'on ait à se préoccuper de pertes possible des propriétés de mouillabilité. Avant ou après le montage final de la cellule, mais avant la mise en fonctionnement de la cellule, les surfaces du séparateur monté et installé sont mises en contact avec des solutions aqueuses chauffées, habituellement des solutions de saumure de chlorure de sodium ou de l'eau ou une solution diluée d'un alcali caustique pour activer les propriétés de mouillabilité de la pellicule hydrophobe.

On applique l'agent tensio-actif sur le séparateur de préférence sous une dépression et aux températures ambiantes. Un vide typiquement de 25 mm de mercure est très avantageux pour assurer l'imprégnation et la distribution de l'agent tensio-actif dans les pores du séparateur et le dépôt d'une pellicule sur les surfaces des parois des pores. L'application peut être complète en un temps aussi court que de trente minutes, mais généralement un laps de temps de 1 heure et de jusqu'à deux heures est admissible. Selon la présente invention, la quantité d'agent tensio-actif fluoré qu'on

utilise pour rendre mouillables des séparateurs polymères poreux dépend principalement de facteurs tels que des considérations économiques et le temps sous vide. Généralement, les concentrations appropriées des solutions d'agent tensio-actif fluoré varient entre de  
5 larges limites et peuvent être par exemple aussi basses que de 0,1 pour cent et aussi élevées que de 100 pour cent en poids d'ingrédient actif. Si l'agent tensio-actif fluoré est peu coûteux, on peut utiliser des concentrations allant jusqu'à 100 pour cent en poids du  
10 moment que la viscosité de la solution est assez faible pour permettre l'imprégnation des micropores internes du séparateur, et la pellicule d'agent tensio-actif séchera sans des cycles de séchage d'une durée excessive. On doit éviter aussi un aspect cireux sur les  
15 surfaces du séparateur, pouvant se produire avec des solutions très concentrées d'agent tensio-actif. Au lieu de la surface d'aspect translucide désirée, une surface cireuse peut être une cause de difficultés dans la manipulation et le transport du séparateur et  
20 peut aussi donner des propriétés inférieures de mouillabilité.

On peut réduire la concentration de la solution d'agent tensio-actif fluoré à 3 pour cent en poids  
25 tout en maintenant le vide à 73,66 cm de Hg pendant 3 heures. Un mouillage complet se produira encore quand on abaisse la concentration de l'agent tensio-actif fluoré à un niveau aussi bas que de 0,1 pour cent, toutefois le temps sous vide doit être accru et porté  
30 à 48 heures pour assurer un mouillage complet. Ainsi, la concentration d'agent tensio-actif fluoré qu'on utilise est déterminée par des considérations économiques, à mettre en balance avec le temps nécessaire pour appliquer l'agent tensio-actif. Un dépassement des  
35 temps indiqués pour le dépôt sous vide n'endommagera

pas le séparateur, mais assurera un mouillage complet des surfaces du séparateur.

Les agents tensio-actifs utilisés sont de préférence des composés fluorés capables de donner  
5 des propriétés de mouillabilité sensiblement permanentes aux séparateurs en PTFE poreux. Bien que des agents tensio-actifs non-fluorés puissent être utilisés dans le procédé en post-fabrication décrit ici, leur utilisation est moins préférée en raison de leur degré infé-  
10 rieur de permanence des propriétés de mouillabilité. On a découvert que des séparateurs traités par de tels agents ont tendance à se "démouiller" après des périodes d'utilisation dans un environnement de cellule à chlore-alcali, ce qui à son tour entraîne de plus  
15 hautes tensions de la cellule et de plus grandes hauteurs d'électrolyte.

Les agents tensio-actifs fluorés selon la présente invention peuvent comprendre des types anioniques, cationiques, non-ioniques et amphotères, iso-  
20 lément ou en mélange. Les agents tensio-actifs fluorés typiques comprennent ceux disponibles sous la marque Fluorad 3M. Ce groupe d'agents tensio-actifs fluorés disponibles dans le commerce constituant des spécialités comprend des membres tels que "FC-134" du type ca-  
25 tionique, l'agent tensio-actif fluoré anionique "FC-128" et des types non-ioniques identifiés par les marques "FC-430" et "FC-170". Fluorad FC-170 est spécialement avantageux en raison de sa miscibilité avec l'eau, l'isopropanol ou des mélanges alcool-eau.  
30 FC-170 est un mélange, constituant une spécialité, de dérivés fluorés de polyoxyéthylène alcools à base de groupes alcoyle contenant 38,3 % de carbone, 31,3 % de fluor et 5,3 % d'hydrogène, en poids.

D'autres agents tensio-actifs fluorés utiles  
35 disponibles dans le commerce sont ceux disponibles en

provenance de DuPont sous la marque Zonyl. Comme exemples de telles matières, on peut citer Zonyl FSB (agent tensio-actif fluoré amphotère qui est une bétaine fluoroalcoylée, Zonyl FSC (amine tertiaire cationique qui est à base de diméthylsulfate d'ammonium quaternaire fluoroalcoylé) et Zonyl FSP (agent tensio-actif fluoré anionique qui est un fluoroalcoyl phosphate d'ammonium).

Les matières tensio-actives fluorées particulièrement préférées pour utilisation en vue de l'obtention d'une mouillabilité permanente de séparateurs en polymères fluorés selon l'invention sont non-ioniques et ont des chaînes d'hydrocarbure perfluorées dans leur structure. Ces matières peuvent être considérées comme ayant la formule  $F_3C(CF_2)_mCH_2CH_2O(CH_2OCH_2O)_nH$ , dans laquelle m va de 5 à 9 et n est 11 environ. L'agent tensio-actif fluoré ci-dessus est disponible sous la marque Zonyl FSN de DuPont. Avantagement, dans cette formule, m est 7 ou environ 7. Toutefois, on peut aussi utiliser d'autres éthers perfluorés à base de glycol du type poly(oxyde d'alcoylène inférieur) du type illustré, y compris ceux dans lesquels m va de 3 à 19 et n va de 6 à 19, de préférence de 7 à 13. Les divers composés représentés par cette formule auront leurs portions perfluoroalcoyle et poly(oxyde d'éthylène) choisies de manière à former une pellicule satisfaisante de l'agent tensio-actif sur les parois extérieures et les parois des pores intérieurs du séparateur, l'agent tensio-actif étant sous la forme d'un liquide ou étant tel qu'il soit suffisamment soluble, émulsionnable ou dispersable dans un milieu liquide, tel que de l'eau ou un alcool inférieur, par exemple l'isopropanol.

Au lieu d'utiliser la portion perfluoroalcoyle du composé de la formule ou de la description générale assez large donnée ci-dessus, on peut utiliser une por-

tion d'hydrocarbure partiellement fluoré ou une portion fluorochloro ou fluorobromo. Généralement, toutefois, il est préféré que la portion hydrocarbyle ou autre portion lipophile aliphatique de l'agent tensio-actif ait au moins la moitié de l'hydrogène qui pourrait être présent sur ses atomes de carbone remplacée par des atomes de fluor. De tels agents tensio-actifs peuvent être formés par éthoxylation de l'alcanol fluoré correspondant, par exemple d'un perfluoroalcoyl-éthanol. Dans certains cas, l'agent tensio-actif peut aussi être complètement ou presque complètement fluoré. Par exemple, on envisage que l'on utilisera des perfluoroalcanols ayant des chaînes de carbone de longueur similaire à celles mentionnées ci-dessus.

A la place des composés du type éther de la formule donnée ci-dessus, on peut utiliser d'autres analogues non-ioniques, tels que des esters, qui peuvent être formés par polyéthoxylation d'un acide carboxylique inférieur perfluoroalcoylé.

Les lubrifiants tensio-actifs fluorés du type Zonyl FSN pour la présente demande de brevet sont habituellement fournis sous une forme liquide à une concentration d'environ 20-50 % de matières solides en solution dans l'isopropanol ou dans de l'isopropanol aqueux. Le système de solvant peut être remplacé par d'autres solvants et mélanges de solvants compatibles, mais l'isopropanol est préféré. Quand de l'eau est présente, le rapport en poids de l'isopropanol à l'eau sera compris habituellement entre 1:1 et 1:50, par exemple entre 1:5 et 1:20, ces intervalles étant valables aussi pour des systèmes eau-éthanol.

Après que les surfaces du séparateur ont été complètement traitées par l'agent tensio-actif, on sèche le séparateur de manière à évaporer toute solution en excès. Cette étape peut être conduite à la

température ambiante, ou on peut accélérer le séchage en plaçant le séparateur dans un four à circulation d'air chaud à une température comprise entre 30°C environ et 80°C environ. Le séchage n'a pas d'influence défavorable sur les propriétés de mouillabilité, mais a plutôt pour effet d'inactiver les surfaces hydrophiles du séparateur, les rendant inertes, éliminant ainsi le besoin d'un traitement chimique supplémentaire par l'utilisateur final. Les séparateurs peuvent être emballés pour transport et/ou stockage jusqu'à ce qu'on en ait besoin pour installation ultérieure dans des cellules. Il n'y a pas d'exigences spéciales concernant leur stockage, en dehors du fait qu'il faut les maintenir dans un état sec. Ceux qui font fonctionner les installations peuvent facilement inventorier les séparateurs traités jusqu'à ce qu'un remplacement devienne nécessaire, réduisant ainsi au minimum les arrêts coûteux. Toutefois, en variante, après que les propriétés de mouillabilité ont été inactivées par séchage, les séparateurs peuvent aussi être facilement coupés et enfermés selon le modèle désiré pour convenir à un type donné de cellule. Cela peut être effectué, par exemple, par un certain nombre de procédés comprenant celui décrit dans la demande de brevet E.U.A. n° 075 489 déposée le 14 septembre 1979.

Avant mise en fonctionnement de la cellule, on utilise des solutions chauffées à des températures d'au moins 50°C pour réactiver les propriétés de mouillabilité du séparateur. Cela peut s'effectuer, par exemple, en plongeant la cathode d'une cellule électrolytique ayant des séparateurs installés, fixés, dans un bain contenant une solution aqueuse chauffée, ou, avant mise en fonctionnement de la cellule, en utilisant un procédé de réactivation in situ en introduisant une solution aqueuse dans une cellule complètement

assemblée et fermée. La réactivation est habituellement complète en une période d'une à deux heures, toutefois le temps réel d'exposition ou de contact nécessaire pour activer complètement les propriétés de mouillabilité du séparateur sera inversement proportionnel à la température de la solution de réactivation. Les solutions utilisées sont de préférence aqueuses et comprennent par exemple des saumures contenant jusqu'à environ 300 grammes par litre d'halogénure de métal alcalin ou une liqueur diluée de cellule contenant un alcali caustique. Les saumures plus concentrées, telles que celles couramment utilisées dans la production d'hydroxyde de sodium et de potassium contenant jusqu'à 320 grammes par litre de chlorure de sodium ou de potassium, même d'une haute alcalinité (pH 12 environ), sont satisfaisantes aussi. On a noté parfois que des saumures aqueuses ayant des teneurs en sel de plus de 300 grammes par litre produisent une courte période de hauteur élevée de charge d'électrolyte du côté anolyte de la cellule, ce qui peut être dû à un effet analogue à un "bouchage" des pores qui limite pendant une courte période le libre passage de l'électrolyte après la mise en fonctionnement de la cellule.

Les exemples non limitatifs suivants montreront bien comment le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre.

#### Exemple 1

On prépare une feuille de séparateur microporeux par un procédé décrit dans le brevet des E.U.A. n° 4 170 540, comprenant les étapes selon lesquelles (a) on forme une feuille contenant de la poudre de PTFE 6A de la qualité Teflon<sup>(R)</sup> de DuPont, du carbonate de calcium comme agent porogène et l'agent tensio-actif fluoré Zonyl<sup>(R)</sup> FSN, (b) on fritte la feuille, (c) on enlève l'agent porogène par lessivage dans l'acide

chlorhydrique et (d) on rince à l'eau et on sèche à l'air le séparateur. On place la feuille de PTFE microporeux dans une cuve cylindrique contenant 3 % en poids d'agent tensio-actif fluoré non-ionique Zonyl FSN dans de l'eau. La cuve est remplie de liquide aux deux tiers environ. Il reste un peu d'alcool résiduel, car l'agent tensio-actif est vendu sous la forme d'une solution alcoolique (50 % en poids de FSN). La feuille de PTFE poreux est maintenue par un dispositif de fixation de manière qu'elle soit complètement immergée dans la solution. On ferme la cuve de manière étanche et on applique un vide de 66,04 cm de mercure à la phase vapeur au-dessus du liquide. Le liquide est à la température ambiante. On maintient le vide jusqu'à ce que la majeure partie de l'air soit évacuée de la structure microporeuse, ce qui demande une heure environ. Durant l'application initiale du vide, on observe une formation importante de mousse causée par le dégagement rapide d'air à la surface de la cuve. Une fois que la majeure partie de l'air a été évacuée des pores, toutes les surfaces, tant extérieures qu'intérieures, sont revêtues de l'agent tensio-actif. On supprime le vide et on fait couler le liquide hors de la cuve. On sèche le séparateur microporeux en faisant passer de l'air sur la surface à 30°C. Après 20 heures environ, le séparateur microporeux semble sec. L'échantillon séché peut être conservé jusqu'à ce qu'on en ait besoin pour utilisation comme matière pour diaphragme dans une cellule électrolytique.

Le séparateur séché après avoir été installé comme diaphragme dans une cellule à chlore-alcali est activé in situ après la fin de l'assemblage de la cellule par introduction d'eau chaude dans la cellule à 70°C pendant 90 minutes environ. On fait couler l'eau chaude hors de la cellule et le séparateur restera

mouillable tant que l'humidité relative à l'intérieur de la cellule restera au-dessus de 90 %.

#### Exemple II

On fabrique un séparateur microporeux selon  
5 les étapes (a) à (d) de l'exemple I. Toutefois, au lieu de sécher à l'air le séparateur dans l'étape finale après rinçage, on place la feuille de PTFE dans une cuve contenant l'agent tensio-actif fluoré cationique "FLUORAD" FC-134 de 3M Company. L'agent tensio-actif est utilisé sous la forme d'une solution à 2,5 %  
10 diluée au moyen de quantités égales d'eau et d'alcool isopropylique. On applique une pellicule de l'agent tensio-actif sur le séparateur tout en maintenant une pression réduite constante de 73,66 cm de mercure pendant 3 heures. Le séparateur a un aspect translucide avec une couleur rouille-orangé qui sèche à l'air en une heure environ. On donne au séparateur la forme voulue, on le soude thermiquement et on le fixe sur la cathode en acide d'une cellule à chlore-alcali du type  
20 Hooker H4 et on l'active en le faisant descendre dans un bain d'eau maintenu à une température constante de 70°C. pendant 90 minutes. On enlève la cathode et on la fait descendre sur un ensemble d'anodes constitué d'anodes dimensionnellement stables, on scelle l'ensemble et on l'installe dans un circuit de cellule sans perte  
25 des propriétés de mouillabilité.

#### Exemple III

On plonge environ 65 m<sup>2</sup> de séparateur microporeux préparé par le procédé de l'exemple I dans un  
30 agent tensio-actif non fluoré constitué d'une solution à 5 % de Triton X-301/6-1577 L-2-47/5/6198 WN (fourni par Rohm and Haas) dans de l'eau distillée. On applique à la matière pendant trois heures un vide correspondant à une pression de 73,66 cm de mercure. On enlève ensuite  
35 la matière du récipient sous vide. Elle est complètement

mouillée comme on le voit par son aspect translucide  
 et on la laisse sécher. Une fois sèche, on la fixe sur  
 une cathode H 4. Une fois qu'elle est complètement mon-  
 tée sur la cathode, on remouille la matière en plon-  
 geant la cathode dans une cuve d'eau à 70°C pendant  
 5 90 minutes. On laisse refroidir l'eau à environ 50°C  
 avant d'enlever la cathode. Une fois la cathode enlevée  
 du bain, la matière ne semble pas être complètement  
 remouillée, en raison de l'absence d'un état de surface  
 10 mat, translucide, d'un aspect terne uniforme.

Tandis qu'on prépare la cathode pour montage  
 sur l'ensemble d'anodes, on note que le séparateur  
 microporeux commence à sécher en moins d'une heure.  
 Cela est rendu visible par de grandes taches sèches  
 15 blanches apparaissant sur le diaphragme. Pour détermi-  
 ner l'effet de ce "séchage" apparaissant après une  
 heure d'exposition à l'air, un échantillon de sépara-  
 teur microporeux, mouillé comme indiqué ci-dessus en  
 utilisant du Triton X-301, est placé dans une cellule  
 20 de laboratoire et on fait fonctionner cette dernière à  
 9,7 A/cm<sup>2</sup> pendant cinq jours. Le Tableau I ci-après  
 montre qu'une perte de mouillabilité se produit, comme  
 on le voit par l'élévation de la tension et l'accrois-  
 sement de la hauteur de charge d'anolyte.

25

Tableau I

Temps écoulé depuis le dé- but de l'opé- ration (jours)	Tension à 9,7 A/cm <sup>2</sup>	Hauteur de charge d'a- nolyte (cm)	Température de l'anolyte, °C
initialement	3,80	4,74	70
30 1	4,20	9,19	72
2	4,27	11,09	71
4	4,45	17,78	69
5	4,50	21,89	68

Exemples IV à VII

Une matière pour séparateur microporeux est rendue mouillable par le procédé décrit en utilisant plusieurs agents tensio-actifs différents de la 5 3M Company. Le Tableau II indique les résultats obtenus.

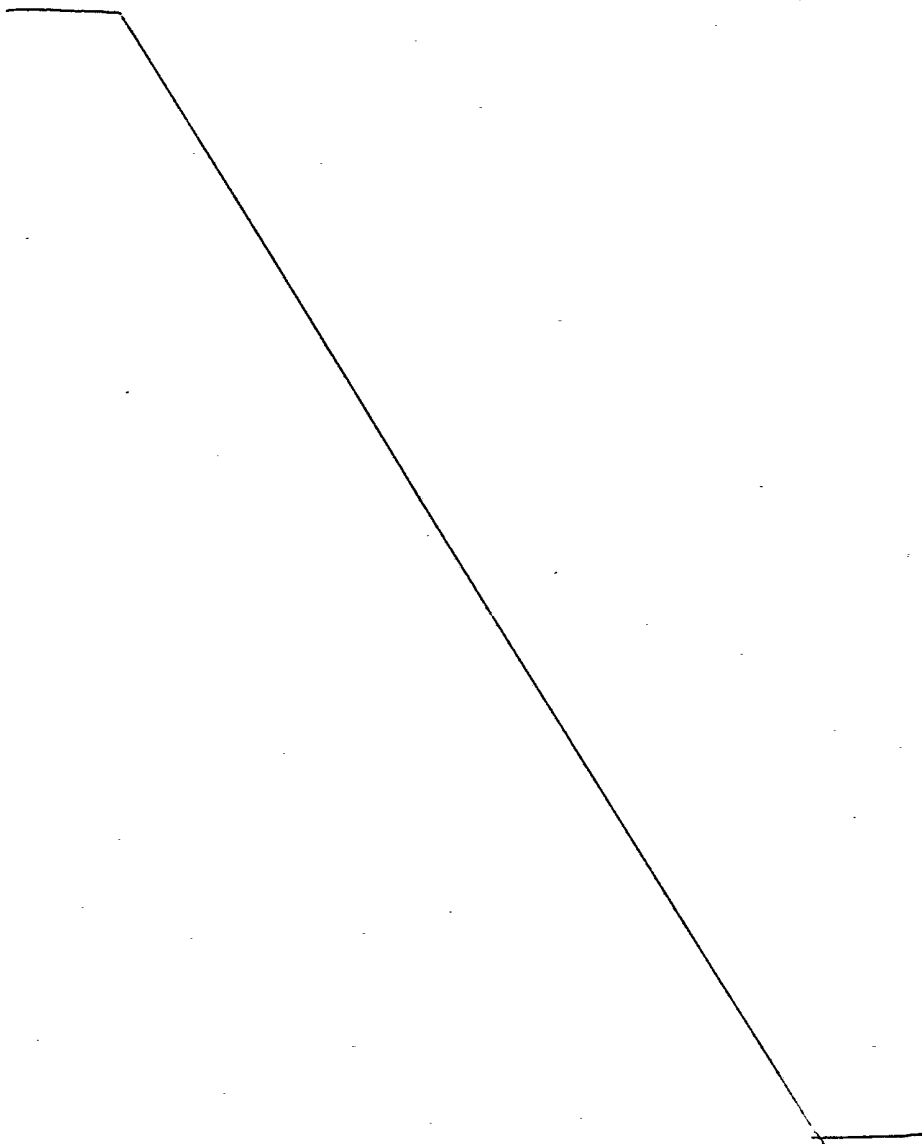


Tableau II

Exemple	Agent tensio-actif Solution à 2,5 %	Solvant	3 heures à une pression de 73,66 cm de Hg	Remouillage dans de l'eau à 70°C pendant 90 minutes, refroidie à 50°C avant enlèvement
IV	Fluorad FC-134 Cationique	1/1 alcool iso- propylique/eau	remouillage complet effectués, on laisse sécher	remouillage complet effec- tué, devient sec en 3 heu- res d'exposition à l'air
V	Fluorad FC-128 Anionique	"	"	remouillage complet effec- tué, commence à sécher en 1 heure 1/2 d'exposition à l'air
VI	Fluorad FC-430 Non-ionique	"	"	remouillage complet effec- tué, commence à sécher en 1 heure 1/2 d'exposition à l'air
VII	Fluorad FC-1700 Non-ionique	eau distillée	"	remouillage complet effec- tué, reste mouillé après 2 heures d'exposition à l'air

Exemple VIII

On mouille une matière pour séparateur micro-  
poreux en utilisant une solution à 2,5 % de Fluorad  
FC-128 sous un vide correspondant à une pression de  
5 73,66 cm de Hg pendant 3 heures. Avant de la laisser  
sécher à l'air, on rince brièvement la matière dans  
l'eau et on l'installe dans une cellule de laboratoire,  
que l'on fait fonctionner à  $9,7 \text{ A/cm}^2$ . Il se produit  
une formation considérable de mousse dans le comparti-  
10 ment à anolyte durant les 45 minutes initiales de fonc-  
tionnement. Après cessation de la formation de mousse,  
la cellule se stabilise à 3,40 volts avec une hauteur  
de charge d'anolyte de 4,75 cm. Le lendemain, la cellule  
continue à fonctionner de manière stable à 3,64 volts  
15 avec une hauteur de charge d'anolyte de 5,08 cm.

Exemple IX

Une quantité de matière suffisante pour cou-  
vrir plusieurs cathodes H 4 est rendue mouillable en  
utilisant le procédé décrit dans l'exemple III en uti-  
20 lisant une solution à 3 % d'agent tensio-actif fluoré  
Zonyl<sup>(R)</sup> FSN produit par DuPont. Après séchage, la ma-  
tière est montée sur les cathodes. On active le mouil-  
lage en soumettant la matière traitée à des solutions  
aqueuses chaudes de saumure ayant des concentrations  
25 différentes. Les résultats obtenus sont présentés dans  
le Tableau III ci-dessous. Dans tous les cas, un re-  
mouillage complet se produit dans les solutions de  
saumure à 70°C. Après 90 minutes, on utilise la matière  
dans une cellule à chlore-alcali fonctionnant à  
30  $9,7 \text{ A/cm}^2$ .

Tableau III

Concentration de NaCl (grammes par litre)	100		100		150	
	Tension volts	Hauteur de charge	Tension volts	Hauteur de charge	Tension volts	Hauteur de charge
Initialement	4,85	2,0	4,88	2,0	5,00	2,0
1 heure	4,08	4,0	4,03	3,62	4,10	4,5
2 heures	3,80	3,0	3,77	2,12	3,80	2,75
1 jour	4,06	4,75	4,12	3,25	4,06	4,25
2 jours	4,06	3,75			4,00	2,87
Temp. °C	25	25	25	25	25	25
Temp. °C	55	55	57	57	55	55
Temp. °C	69	69	71	71	69	69
Temp. °C	70	70	71	71	73,5	73,5
Temp. °C	71	71			73	73

Concentration de NaCl (grammes par litre)	150		200		200	
	Tension volts	Hauteur de charge	Tension volts	Hauteur de charge	Tension volts	Hauteur de charge
Initialement	4,88	2,0	4,80	2,0	4,60	2,0
1 heure	3,87	3,00	4,24	5,50	3,87	4,25
2 heures	3,59	2,37	3,67	3,0	3,58	2,87
1 jour	3,93	3,87	3,75	3,75	3,83	3,62
2 jours			3,82	3,37		
Temp. °C	25	25	25	25	25	25
Temp. °C	57	57	56	56	57	57
Temp. °C	73	73	73	73	74	74
Temp. °C	73	73	76	76	76	76
Temp. °C	73	73			75	75

Concentration de NaCl  
(grammes par litre)

Fonctionnement de la  
cellule

Initialement

1 heure

2 heures

1 jour

2 jours

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C

Temp. °C



- REVENDICATIONS -

1 - Un procédé pour rendre un séparateur polymère hydrophobe de cellule électrolytique mouillable par le contenu d'une cellule électrolytique, caractérisé en ce que (a) avant installation dans la cellule, on met en contact les surfaces du séparateur avec un agent tensio-actif fluoré lui donnant des propriétés hydrophiles et (b) on inactive les propriétés hydrophiles du séparateur par séchage, ces propriétés pouvant être réactivées par mise en contact des surfaces du séparateur avec des solutions aqueuses au-dessus de la température ambiante.

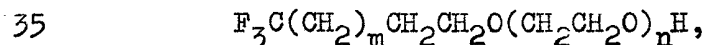
2 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le séparateur est constitué de polytétrafluoroéthylène et l'agent tensio-actif fluoré est choisi parmi les types anionique, cationique et non-ionique.

3 - Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif fluoré est appliqué sur le séparateur sous vide.

4 - Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les propriétés hydrophiles du séparateur sont réactivées in situ après installation dans la cellule par introduction d'une solution aqueuse dans la cellule à une température d'au moins 50°C.

5 - Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les propriétés hydrophiles du séparateur sont réactivées après installation du séparateur sur la cathode de la cellule par mise en contact de cette cathode avec une solution aqueuse à une température d'au moins 50°C.

6 - Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif fluoré est un agent d'un type non-ionique ayant la formule



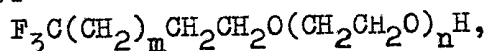
dans laquelle m va de 3 à 19 et n va de 6 à 19.

7 - Un procédé pour mouiller de façon permanente un séparateur polymère hydrophobe poreux pour cellule, caractérisé en ce que (a) avant installation  
 5 dans une cellule électrolytique, on met les surfaces du séparateur en contact avec un agent tensio-actif fluoré de manière qu'une pellicule de l'agent adhère aux surfaces extérieures et aux parois des pores intérieurs du séparateur; (b) on sèche le séparateur; (c) on  
 10 installe le séparateur dans une cellule électrolytique tandis qu'il est dans un état séché; (d) avant mise en fonctionnement de la cellule, on mouille le séparateur en introduisant dans la cellule de l'eau ou de la saumure chauffée; et (e) on introduit une solution concentrée de saumure dans la cellule et on commence à faire  
 15 fonctionner la cellule.

8 - Un procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le séparateur est constitué de polytétrafluoroéthylène et l'agent tensio-actif fluoré  
 20 est choisi parmi ceux des types anionique, cationique et non-ionique.

9 - Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif fluoré est appliqué sur le séparateur sous vide.

25 10 - Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif fluoré est un agent d'un type non-ionique ayant la formule



dans laquelle m va de 3 à 19 et n va de 6 à 19.

30 11 - Un procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif non-ionique est présent dans une solution aqueuse d'un alcool inférieur.

12 - Dans un procédé de fabrication d'une matière en feuille pour formation d'un séparateur utilisable dans une cellule électrolytique comprenant les  
 35

étapes selon lesquelles a) on forme la feuille comprenant un polymère fluoré hydrophobe, un additif porogène et un lubrifiant; b) on fritte la matière en feuille et c) on élimine l'additif porogène, le perfectionnement caractérisé en ce que

5 A) avant installation dans la cellule, on met en contact les surfaces de la matière en feuille avec un agent tensio-actif fluoré de manière à rendre les surfaces extérieures et les parois des pores intérieurs  
10 mouillables par le contenu d'une cellule à chlore-alcali et B) on inactive les propriétés de mouillabilité du séparateur par séchage, ces propriétés de mouillabilité étant susceptibles de réactivation par mise en  
15 contact des surfaces du séparateur avec des solutions aqueuses au-dessus de la température ambiante.

13 - Un procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le séparateur est constitué de polytétrafluoroéthylène et l'agent tensio-actif fluoré de (A) est une matière de la formule

20 
$$F_3C(CH_2)_mCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$$
 dans laquelle m va de 3 à 19 et n va de 6 à 19.

14 - Un procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif fluoré est une matière de la formule :

25 
$$F_3C(CH_2)_mCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$$
 dans laquelle m va de 5 à 9 et n est 11 environ.

15 - Un procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les propriétés de mouillabilité du séparateur sont réactivées in situ après installation dans la cellule par introduction dans la cellule  
30 d'eau ou de saumure à une température supérieure à 50°C.

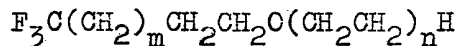
16 - Un procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les propriétés de mouillabilité  
35 du séparateur sont réactivées après installation du

séparateur sur la cathode de la cellule par mise en contact de cette cathode avec de l'eau ou de la saumure à une température d'au moins 50°C.

5 17 - Un séparateur obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1, 6, 7 ou 12.

18 - Un procédé pour rendre un séparateur microporeux hydrophobe mouillable par le contenu d'une cellule à chlore-alcali, caractérisé en ce que

10 a) on applique une pellicule de solution d'agent tensio-actif fluoré sur un séparateur fabriqué préalablement, cette solution contenant un composé actif de la formule :



dans laquelle m va de 5 à 9 et n est 11 environ,

15 b) on élimine du séparateur toute solution en excès de manière que les surfaces soient sensiblement sèches et

20 c) après installation sur la cathode d'une cellule, on met les surfaces du séparateur en contact avec de la saumure ou de l'eau chauffée.

19 - Un procédé pour activer les propriétés de mouillabilité d'un séparateur polymère microporeux ayant été traité préalablement par une solution d'agent tensio-actif fluoré et séché avant installation  
25 dans une cellule électrolytique, caractérisé en ce qu'après l'installation dans la cellule on met les surfaces du séparateur en contact avec des solutions aqueuses.

30 20 - Un procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on traite les surfaces du séparateur avec de l'eau chauffée.

21 - Un procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on traite les surfaces du séparateur avec une solution de saumure chauffée.

35 22 - Un séparateur obtenu par le procédé selon la revendication 19.