



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006774A3

NUMERO DE DEPOT : 09300174

Classif. Internat. : C08J B01D

Date de délivrance le : 06 Décembre 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 24 Février 1993 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
avenue F.D. Roosevelt 50 CP 165, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

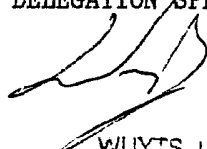
représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Place Reine
Fabiola 6/1 - B 1080 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MEMBRANE BIPOLAIRE, PROCEDE POUR SON OBTENTION ET UTILISATION DE CELLE-CI POUR LA PRODUCTION DE BASES ET D'ACIDES OU POUR LA REGULATION DU pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE.

INVENTEUR(S) : El Moussaoui Rachid, rue Jorez 9, B-1070 Bruxelles (BE); Hurwitz Henri,
avenue Gustave 13, B-1640 Rhode-St-Genèse (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Décembre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :



WUYTS L
Directeur

5

10 MEMBRANE BIPOLAIRE, PROCÉDÉ POUR SON OBTENTION
 ET UTILISATION DE CELLE-CI POUR LA PRODUCTION DE
 BASES ET D'ACIDES OU POUR LA REGULATION DU pH
 D'UNE SOLUTION AQUEUSE

Objet de l'invention

15 L'invention concerne une nouvelle membrane bipolaire, son procédé d'obtention ainsi que son utilisation pour la production de bases et d'acides ou pour la régulation du pH d'une solution aqueuse.

Etat de la technique et arrière-plan technologique à la base
20 de l'invention

 Les acides et les bases sont des composés largement utilisés dans l'industrie chimique pour la synthèse de nombreux produits.

 Les acides et les bases peuvent être produits à
25 partir de leurs sels par électrolyse ou électrodialyse.

 Sous l'effet de l'application d'un potentiel, ces procédés permettent de former dans un milieu aqueux, à partir par exemple de chlorure de sodium, de l'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude caustique (NaOH).

30 En électrodialyse, pour obtenir ces différents composants, on utilise des membranes bipolaires échangeuses d'ions.

 Différents types de membranes bipolaires ont été confectionnés. Les membranes de type bifilm sont constituées
35 de deux membranes monofonctionnelles, une membrane échangeuse cationique et une membrane échangeuse anionique accolées. Dans un autre type de membrane, un film échangeur cationique est recouvert d'un enduit comprenant des groupes échangeurs

anioniques. Les membranes bipolaires monofilms bifonctionnelles sont constituées d'une membrane polymérique comprenant une partie échangeuse cationique et une partie échangeuse anionique.

5 Dans la demande de brevet GB-2 122 543, on décrit une membrane bifilm constituée d'un film échangeur de cations et d'un film échangeur d'anions traités de manière à ce que l'interface de la membrane bipolaire constituée des deux
10 films conjoints contienne un ou plusieurs composés inorganiques susceptibles de dissocier l'eau en ses composants H^+ et OH^- .

Les composés sont constitués d'un des cations du groupe 1a au groupe 4a, des lanthanides et actinides du tableau périodique. L'anion est choisi dans le groupe des
15 tétraborates, métaborates, silicates, métasilicates, tungstates, chlorates, phosphate, sulfate, chromate, hydroxyl, carbonate, molybdate, chloroplatinate, orthovanadate et tellurate.

Le document Electrochimica Acta vol. 31, pages
20 1175-1176 (1986) décrit une méthode consistant à enduire les surfaces des membranes monofilm fonctionnalisées avant leur accollement à l'aide d'une solution contenant au moins un des électrolytes suivant: tungstate de sodium, nitrate chromique, métasilicate de sodium, trichlorure de ruthénium, sulfate
25 d'indium, sulfate céreux, chromate de sodium, chlorure stanneux, dihydrogénophosphate de sodium, nitrate de thorium et chlorure de zirconium.

Selon le document AU-B-88/2257, des membranes bipolaires peuvent être réalisées de plusieurs manières.

30 Selon un premier mode d'exécution, on soumet la membrane anionique et la membrane cationique à un prétraitement avec une solution aqueuse contenant au moins un cation monovalent ou polyvalent autre que le sodium et le potassium, la solution ayant un pH alcalin et les membranes prétraitées
35 sont ensuite disposées conjointement l'une face à l'autre.

Selon un deuxième mode d'exécution, caractérisé par une scission d'un prétraitement en deux étapes, on soumet la membrane anionique et la membrane cationique à un

prétraitement avec une solution aqueuse contenant au moins un cation monovalent ou polyvalent autre que le sodium et le potassium, les membranes prétraitées sont ensuite soumises séparément à un traitement avec une solution alcaline et
5 disposées conjointement l'une face à l'autre.

Selon un troisième mode d'exécution, on soumet la membrane anionique et la membrane cationique à un prétraitement avec une solution aqueuse contenant au moins un cation monovalent ou polyvalent autre que le sodium et le potassium,
10 les membranes prétraitées sont ensuite disposées conjointement l'une face à l'autre pour former une membrane bipolaire, cette membrane bipolaire est alors traitée avec une solution alcaline.

Dans ce procédé, le prétraitement des membranes qui
15 peut être effectué à la température ambiante, est de préférence effectué à chaud à des températures s'étalant de 60°C à 100°C.

Cependant, ces types de membranes bifilms présentent l'inconvénient de posséder une interface résultant d'un
20 accollement qui doit posséder d'excellentes propriétés d'adhésion, être capable de contenir un catalyseur sous forme d'un composé inorganique, être hydrophile et présenter une très faible résistance électrique.

La confection de ce type de membrane reste donc
25 extrêmement délicate. Leur endurance est amoindrie par leurs facultés de se décoller ou de former des poches dans la région de l'interface, ce qui altère leurs performances chimiques et électriques et leur stabilité mécanique au cours de leur utilisation.

30 La demande de brevet GB-981.562 décrit un procédé de préparation d'une membrane monofilm bipolaire dans lequel les polyoléfines de la matrice polymérique de ladite membrane sont fonctionnalisées par chlorosulfonation.

La demande de brevet US-4 355 116 décrit un procédé
35 de préparation d'une membrane monofilm bipolaire dans lequel une matrice polymérique greffée styrène et réticulée par du divinylbenzène est fonctionnalisée d'un côté par une chlorosulfonation et une hydrolyse et de l'autre côté par une

chlorométhylation suivie d'une amination par une polyamine et par une amine monofonctionnelle.

La demande de brevet GB-1 588 542 décrit un procédé de traitement de la surface d'une membrane monofilm dont la
5 matrice polymérique est constituée d'un polymère d'une oléfine et de polystyrène, réticulée par du divinylbenzène. Ce traitement superficiel cherche à rendre les groupements aromatiques de ladite matrice polymérique plus accessibles à une fonctionnalisation par chlorosulfonation et hydrolyse
10 d'un côté et de l'autre côté par une chlorométhylation suivie par une amination.

Cependant, dans les membranes monofilm obtenue par ces procédés, il est difficile d'obtenir un front net entre la partie échangeuse de cations et la partie échangeuse
15 d'anions qui s'interpénètrent et créent ainsi une interface hautement résistante.

Aussi, de telles membranes monofilm présentent une résistance trop élevée pour pouvoir être utilisées de manière industrielle dans la production de base et d'acide par élec-
20 trodialyse.

Buts de la présente invention

La présente invention vise à fournir une nouvelle membrane bipolaire qui ne présente pas les inconvénients de l'état de la technique susmentionné, en particulier une
25 membrane bipolaire dépourvue de zones prédisposées à la formation de poches ou de vésicules, plus stable mécaniquement, de faible résistance électrique présentant un rendement faradique supérieur à 80% et de préférence à 90% et un potentiel de dissociation de l'eau inférieur à 1,8 V, de préfé-
30 rence à 1,3 V.

La présente invention a également pour but de mettre au point un nouveau procédé de préparation de la membrane polaire selon l'invention.

Éléments caractéristiques de l'invention

35 La présente invention concerne une membrane bipolaire monofilm, comportant une face échangeuse d'anions, une face échangeuse de cations et une interface hydrophile comprenant au moins un composé inorganique.

Avantageusement, le composé inorganique est choisi parmi le groupe constitué par les sels et/ou les hydroxydes comprenant un cation métallique monovalent ou polyvalent ou l'ion ammonium.

5 De préférence, ledit composé inorganique est choisi parmi les sels ou les hydroxydes des éléments des colonnes 1a à 2a, des éléments de transition, des éléments appartenant aux groupes des lanthanides, des éléments appartenant aux groupes des actinides du tableau de Mendeleev et/ou un mélange d'entre eux.

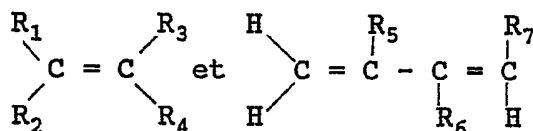
De préférence, ledit composé inorganique est un dérivé du groupe constitué par les sels et/ou les hydroxydes de titane, de zirconium, de vanadium, de niobium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de ruthénium, d'osmium, de cobalt, de rhodium, de nickel, de palladium, de cuivre, d'argent, de zinc, de cadmium, de lanthane, de cérium, de thorium et/ou un mélange d'entre eux.

Le sel est avantageusement formé à partir d'un ou de plusieurs oxyanions.

20 De préférence, ce sel est choisi parmi le groupe constitué par les tétraborates, les métaborates, les silicates, les métasilicates, les tungstates, les chlorates, les phosphates, les sulfates, les nitrates, les chromates, les carbonates, les molybdates, les chloroplatinates, les orthovanadates, les tellurates et/ou un mélange d'entre eux.

Avantageusement, le monofilme de la membrane selon l'invention est une matrice polymérique constituée de polymères dérivés des monomères choisis parmi le groupe constitué par

30



dans lesquels R_1 à R_7 sont des substituants choisis parmi le groupe constitué par l'hydrogène, le chlore, le fluor, les radicaux alkyl de 1 à 5 atomes de carbone, les radicaux phényl, les copolymères de ceux-ci ainsi que les polymères et/ou copolymères chlorés et/ou fluorés de ceux-ci. De

35

préférence, le polymère est choisi parmi le groupe constitué par le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le Téflon® (polytétrafluoroéthylène ou PTFE), le poly(vinylène-difluorure) (PVDF), l'éthylène-tétrafluoroéthylène (ETFE),
5 le polypropylène (PP), le poly(fluoroéthylène propylène) (PFEP) et/ou un mélange d'entre eux.

Avantageusement, le ou les polymères de la matrice polymérique sont greffés par du styrène et réticulés par du divinylbenzène (DVB).

10 Selon l'invention, la face échangeuse de cations de la membrane est obtenue par chlorosulfonation et hydrolyse en milieu basique et la face échangeuse d'anions de la membrane est obtenue par chlorosulfonation et amination, avec formation d'un composé d'ammonium quaternaire.

15 De préférence, 92 à 50% de la membrane selon l'invention constitue la face échangeuse de cations et est chlorosulfonée et hydrolysée par une solution basique et 8% à 50% de la membrane selon l'invention constitue la face échangeuse d'anions et est chlorosulfonée et aminée avec formation d'ammonium quaternaire.
20

Avantageusement, la membrane selon l'invention comprend un ou plusieurs composés inorganiques introduits au niveau de l'interface de la région échangeuse de cations et de la région échangeuse d'anions de la membrane par électro-dialyse, par diffusion et/ou par conditionnement.
25

La membrane selon l'invention possède de préférence une épaisseur comprise entre 50 et 150 microns.

L'invention concerne également un nouveau procédé de préparation d'une membrane selon l'invention dans lequel
30 on soumet une membrane monofilm constituée d'une matrice polymérique à un traitement de chlorosulfonation sur les deux faces, de préférence par trempage de la membrane dans une solution d'acide chlorosulfonique dans un solvant organique, suivi d'un traitement d'amination d'une des faces de la
35 membrane, de préférence par écoulement d'une solution contenant une diamine, une polyamine ou un mélange de plusieurs polyamines par formation d'une fonction sulfonamide suivi d'une quaternisation des groupes aminés restants; l'autre

face subissant une hydrolyse en milieu basique, de préférence par une solution de NaOH ou de KOH; on fait ensuite pénétrer au niveau de l'interface de la région échangeuse de cations et de la région échangeuse d'anions de ladite membrane un ou
5 plusieurs composés inorganiques du type précité par diffusion, par électrodialyse et/ou par conditionnement.

Un dernier aspect de l'invention concerne l'utilisation de la membrane bipolaire selon l'invention pour la production d'acide et de base ou pour la régulation du pH
10 d'une solution aqueuse.

Brève description des figures

- La figure 1 représente de manière schématique la formation d'acide et de base par une membrane selon l'invention, disposée entre une anode et une cathode dans une solution aqueuse d'un sel.
15
- La figure 2 représente schématiquement une cellule à trois compartiments comprenant des membranes bipolaires selon l'invention pour la production d'acide et de base.

20 Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

La présente invention repose sur l'intérêt que présente une membrane bipolaire comportant une face échangeuse de cations et une face échangeuse d'anions réalisée sous forme d'un monofilmm.

25 Cette membrane comporte entre la face échangeuse de cations (A) et la face échangeuse d'anions (B) une interface hydrophile (C) comprenant un ou plusieurs composés inorganiques.

Une membrane bipolaire monofilmm selon l'invention
30 et représentée de manière schématique à la figure 1 peut être placée entre une anode et une cathode dans une solution aqueuse comportant un sel (MX) de manière à former de l'acide (HX) et de la base (MOH).

La matrice polymérique du monofilmm formant la
35 membrane est constituée d'éthylènetétrafluoroéthylène (ETFE) greffé par du styrène ($T_g=48,5\%$) et réticulé par du divinylbenzène (DVB) ($Tr=5\%$) provenant de la société MORGANE (Paris, France).

La fonctionnalisation de cette matrice est effectuée dans les étapes suivantes:

- gonflement de la membrane plongée dans un solvant organique (CCl_4) à température ambiante pendant une durée de 24 heures;
5
- chlorosulfonation des deux faces de la membrane plongée dans une solution d'acide chlorosulfonique (HClSO_3) dans CCl_4 à 10% et à température ambiante. La durée de chlorosulfonation est de 10 heures sous agitation magnétique;
10
- rinçage du film chlorosulfoné plongé dans un solvant organique (éther anhydre) pendant 3 à 4 heures;
15
- amination d'une face de la membrane en laissant couler une certaine quantité (1 ml/4 cm^2 de surface de la membrane) d'une diamine $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NCH}_3\text{CH}_3$ à température ambiante et pendant 30 minutes;
20
- quaternisation de l'amine tertiaire par rinçage de la membrane dans du méthanol, puis par trempage de celle-ci dans une solution de 5 à 10% de CH_3I dans le méthanol, à température ambiante sous agitation magnétique pendant six heures;
25
- hydrolyse de l'autre face de la membrane.
La membrane chlorosulfonée, aminée et quaternisée sur une face est conditionnée dans une solution de NaOH (10%) à température ambiante pendant 12 heures puis celle-ci est conditionnée deux fois pendant 6 heures dans de l'HCl 1N et pendant 6 heures dans du NaOH 10%.

La membrane ainsi obtenue est une membrane bipolaire dont la partie échangeuse de cations comporte des sulfonates et la partie échangeuse d'anions comporte des ammoniums quaternaires.
30

La capacité d'échange de la membrane est exprimée pour chacune des couches par le nombre de sites échangeurs d'ions, par gramme de la membrane bipolaire.

En vue de réaliser le conditionnement, la membrane bipolaire est traitée dans une solution d'un sel de Ni^{2+} , de Co^{2+} , de Cr^{3+} , de Rh^{3+} , de Zr^{3+} , de Ce^{3+} , de Ru^{3+} ou un mélange d'entre eux de 5% à 15% en poids par volume d'eau distillée.
35

Cette incorporation est complétée par exemple par

un procédé d'électrodialyse ou d'équilibrage à chaud dans une solution alcaline, de préférence NaOH 10%.

Le temps de conditionnement est de 20 heures.

Après le conditionnement, on gonfle la membrane
5 dans une solution de 10% de NaOH en poids par volume d'eau distillée à une température de 70°C pendant 30 minutes.

La différence de potentiel transmembranaire enregistrée à des valeurs de 100 mA/cm² est de 2,3 V.

Le rendement faradique en milieu NaCl 1M sous
10 agitation et à 100 mA/cm² est de 85%.

Selon une autre forme d'exécution préférée de l'invention, une membrane (présentant un taux de greffage par du styrène de 64%) est préparée selon le même mode opératoire que dans l'exemple précédent tout en portant la durée de
15 chlorosulfonation à 15 heures.

La capacité échangeuse d'ions de la couche cationique est de $C_c = 2,16$ meq/g.

La capacité échangeuse d'ions de la couche anionique est de $C_a = 0,35$ meq/g.

20 Cette membrane est ensuite traitée pour y incorporer un composé inorganique (catalyseur) intervenant dans l'étape de la dissociation de l'eau.

L'incorporation du composé inorganique s'effectue par conditionnement selon le même mode opératoire que précédemment décrit suivi par un procédé d'électrodialyse ou par
25 un procédé d'équilibrage à chaud dans une solution alcaline NaOH 10%.

Dans un procédé d'électrodialyse, la membrane obtenue est conditionnée dans une solution de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
30 0,1 M pendant 24 heures et à température ambiante. Après le conditionnement, on désorbe le Cr^{3+} adsorbé dans l'eau distillée sous agitation pendant 3 heures.

La membrane bipolaire selon l'invention est placée dans un électrodialyseur à deux compartiments avec la face
35 échangeuse de cations dirigée vers une anode et la face échangeuse d'anions dirigée vers une cathode.

Le compartiment anionique contient une solution de HCl 0,1N et le compartiment cationique contient une solution

de KOH 0,1N.

L'électrodialyse s'effectue à une densité de courant de 10 mA/cm² pendant 10 minutes.

La différence de potentiel transmembranaire à
5 100 mA/cm² est stable à des valeurs inférieures à 2 V.

Dans le cas où l'incorporation du composé inorganique s'effectue par équilibrage à chaud (70°C), la différence de potentiel transmembranaire enregistrée à des valeurs de 100 mA/cm² se situe en-dessous de 1,3 V et généralement à 1,1
10 V. Le rendement faradique en milieu NaCl 1M et à 100 mA/cm² est égal ou supérieur à 80%, à 150 mA/cm² en milieu NaOH 20% du côté anodique et HCl 4% du côté cathodique est supérieur à 92%. Les propriétés de la membrane restent constantes pendant une durée d'expérience de plusieurs semaines.

15 La membrane bipolaire selon l'invention présente le double avantage de posséder une importante résistance mécanique et une faible résistance électrique.

En effet, il apparaît que lorsque un ou plusieurs composés inorganiques sont incorporés (comme catalyseur) au
20 niveau de l'interface de la face échangeuse de cations et de la face échangeuse d'anions, dans une membrane monofilm bipolaire, il est possible de réduire de manière importante la résistance électrique de ladite membrane.

La membrane bipolaire selon l'invention présente
25 l'avantage d'être plus résistante mécaniquement et plus aisément manipulable qu'une membrane double film préparée selon les procédés de l'état de la technique.

La membrane selon l'invention permet également de garantir une bonne perméabilité de l'eau de la solution
30 externe vers l'interface centrale hydrophile comportant le ou les composés inorganiques.

Cet interface hydrophile possède avantageusement une faible épaisseur de manière à permettre une dissociation plus efficace de l'eau suivie d'une diffusion des ions H⁺ et
35 OH⁻ vers les solutions externes.

La membrane bipolaire monofilm décrite ci-dessus a l'avantage d'être obtenue par simple chlorosulfonation sur toute son épaisseur et de présenter une interface nette

accueillante au catalyseur, entre la partie sulfonamide, ultérieurement convertie en sites ammonium, et la partie sulfonatée, selon un procédé de synthèse peu coûteux et sans difficultés majeures.

- 5 De plus, la membrane bipolaire monofilm selon l'invention présente un rendement énergétique comparable, sinon meilleur que celui d'une membrane bipolaire double film de l'état de la technique.

- 10 La production d'acide et de base peut être obtenue par des membranes bipolaires selon l'invention introduites dans des cellules classiques à trois compartiments disposés entre une anode et une cathode comme représenté à la figure 2.

- 15 Chaque membrane bipolaire (BPM) selon l'invention encadre une membrane échangeuse d'anions (AEM) et une membrane échangeuse de cations (CEM) entre lesquelles se trouve une solution aqueuse de sel (MX). L'acide (HX) et la base (MOH) sont formées dans les compartiments situés entre les membranes bipolaires et les membranes échangeuses d'anions
20 et de cations.

La membrane bipolaire monofilm selon l'invention peut être également utilisée pour la régulation du pH d'une solution aqueuse.

REVENDICATIONS

1. Membrane bipolaire monofilm comportant une face échangeuse d'anions, une face échangeuse de cations et une interface hydrophile comprenant un ou plusieurs composés
5 inorganiques.

2. Membrane bipolaire selon la revendication 1 caractérisée en ce que le composé inorganique est choisi parmi le groupe constitué par les sels et/ou les hydroxydes comprenant un cation métallique monovalent ou polyvalent ou
10 l'ion ammonium.

3. Membrane bipolaire selon la revendication 2 caractérisée en ce que le composé inorganique est choisi parmi le groupe constitué par les sels et/ou les hydroxydes des éléments des colonnes 1a et 2a, des éléments de transition, des éléments appartenant aux groupes des lanthanides,
15 des éléments appartenant aux groupes des actinides du tableau de Mendeleev et/ou un mélange d'entre eux.

4. Membrane bipolaire selon la revendication 2 ou 3 caractérisée en ce que le composé inorganique est choisi
20 parmi le groupe constitué par les sels et/ou les hydroxydes de titane, de zirconium, de vanadium, de niobium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de ruthénium, d'osmium, de cobalt, de rhodium, de nickel, de palladium, de cuivre, d'argent, de zinc, de cadmium, de lanthane,
25 de cérium, de thorium et/ou un mélange d'entre eux.

5. Membrane bipolaire selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisée en ce que le sel est formé à partir d'un ou de plusieurs oxyanions.

6. Membrane bipolaire selon la revendication 5
30 caractérisée en ce que le sel est choisi parmi le groupe constitué par les tétraborates, les métaborates, les silicates, les métasilicates, les tungstates, les chlorates, les phosphates, les sulfates, les nitrates, les chromates, les carbonates, les molybdates, les chloroplatinates, les ortho-
35 vanadates, les tellurates et/ou un mélange d'entre eux.

7. Membrane bipolaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le monofilm est une matrice polymérique.

8. Membrane bipolaire selon la revendication 7 caractérisée en ce que la matrice est constituée de polymères choisis parmi le groupe constitué par le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, le polytétrafluoroéthylène, le poly(vinylènedifluorure), l'éthylènetétrafluoroéthylène, le polystyrène, le polypropylène, le poly(fluoroéthylène propylène) et/ou un mélange d'entre eux.

9. Membrane bipolaire selon la revendication 7 ou 8 caractérisée en ce que les polymères de la matrice polymérique sont greffés par du styrène.

10. Membrane bipolaire selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisée en ce que les polymères de la matrice polymérique sont réticulés par du divinylbenzène.

11. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que 92 à 50% de la membrane constitue la face échangeuse de cations et est chlorosulfonatée et hydrolysée par une solution basique et en ce que 8% à 50% de la membrane constitue la face échangeuse d'anions et est chlorosulfonatée et aminée avec formation d'ammonium quaternaire

12. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs composés inorganiques introduits au niveau de l'interface de la région échangeuse de cations et de la région échangeuse d'anions de la membrane par électrodialyse, par diffusion et/ou par conditionnement.

13. Membrane bipolaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que son épaisseur est comprise entre 50 et 150 microns.

14. Procédé de préparation d'une membrane bipolaire monofilmm selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on fait pénétrer dans une membrane monofilmm bifonctionnelle un ou plusieurs composés inorganiques au niveau de l'interface de la région échangeuse d'anions et de la région échangeuse de cations, par électrodialyse, par diffusion et/ou par conditionnement.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que la membrane monofilmm est obtenue en soumettant une

membrane monofilm constituée d'une matrice polymérique à un traitement de chlorosulfonation sur les deux faces suivi d'un traitement d'amination d'une des faces de la membrane et d'une quaternisation, l'autre face subissant une hydrolyse
5 en milieu basique; on fait ensuite pénétrer au niveau de l'interface de la région échangeuse de cations et de la région échangeuse d'anions de ladite membrane, un ou plusieurs composés inorganiques selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, par diffusion, par électrodialyse et/ou
10 par conditionnement.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que le traitement de chlorosulfonation s'effectue par trempage de la membrane dans une solution d'acide chlorosulfonique dans un solvant organique.

15 17. Procédé selon la revendication 15 ou 16 caractérisé en ce que le traitement d'amination s'effectue par écoulement d'une solution contenant une diamine, une polyamine ou un mélange de plusieurs polyamines sur une des faces de la membrane.

20 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 caractérisé en ce que l'hydrolyse en milieu basique s'effectue par une solution de NaOH ou de KOH.

19. Utilisation de la membrane bipolaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la production
25 d'acide et de base.

20. Utilisation de la membrane bipolaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la régulation du pH d'une solution aqueuse.

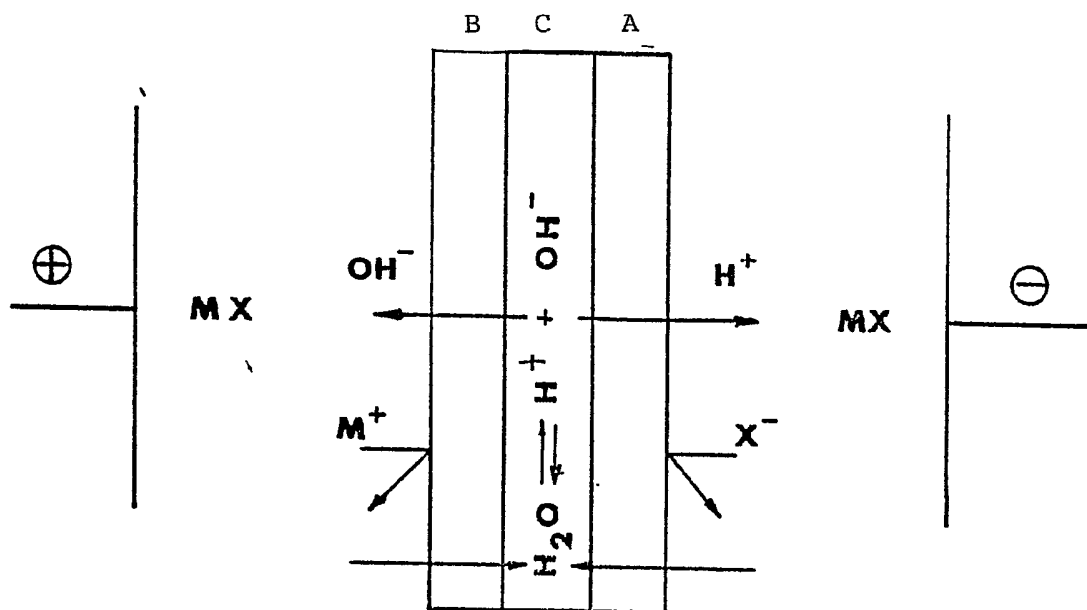


FIG. 1

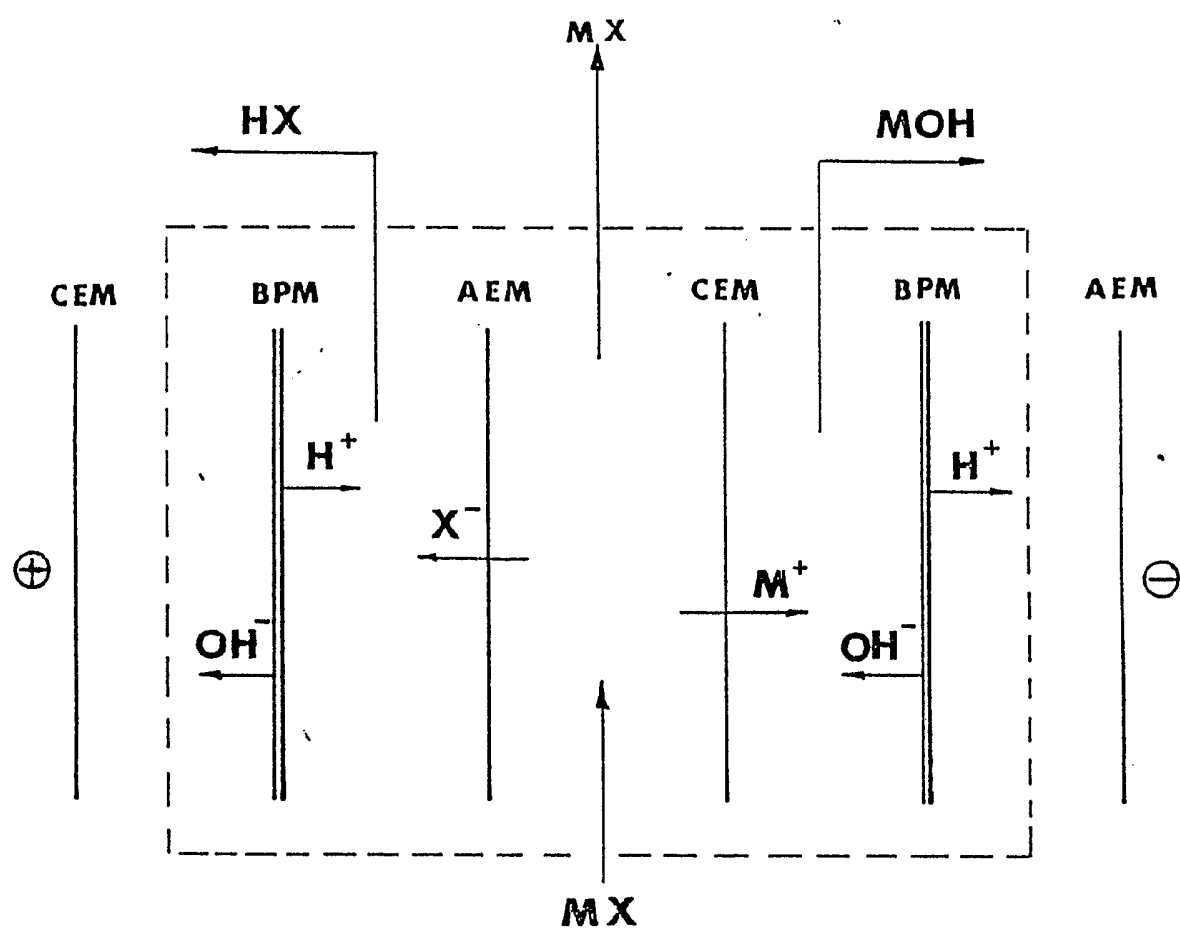


FIG. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4251
BE 9300174

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	GB-A-2 122 543 (UNISEARCH LIMITED) * le document en entier * ----	1-20	C08J5/22 B01D69/12 B01D61/44
A	WO-A-89 01059 (UNISEARCH LIMITED) * le document en entier * ----	1-20	
D	& AU-D-2 255 788 ----		
A	EP-A-0 459 820 (TOKUYAMA SODA KABUSHIKI KAISHA) * le document en entier * ----	1-20	
D,A	US-A-4 355 116 (LESTER T. C. LEE ET AL.) ----		
D,A	GB-A-1 588 542 (ALLIED CHEMICAL CORPORATION) ----		
D,A	GB-A-981 562 (THE PRIME MINISTER, REPRESENTING THE STATE OF ISRAEL, ET AL.) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 Novembre 1993		TARRIDA TORRELL, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
T : théorie ou principe à la base de l'invention			
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date			
D : cité dans la demande			
L : cité pour d'autres raisons			
.....			
& : membre de la même famille, document correspondant			
X : particulièrement pertinent à lui seul			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			
A : arrière-plan technologique			
O : divulgation non-écrite			
P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4251
BE 9300174

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-11-1993

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2122543	18-01-84	AU-A- 1615983 JP-A- 59047235	05-01-84 16-03-84

WO-A-8901059	09-02-89	AU-B- 611197 AU-A- 2255788 EP-A- 0368924 JP-T- 3505894 US-A- 5227040	06-06-91 01-03-89 23-05-90 19-12-91 13-07-93

AU-D-2255788	01-03-89	AU-B- 611197 WO-A- 8901059 EP-A- 0368924 JP-T- 3505894 US-A- 5227040	06-06-91 09-02-89 23-05-90 19-12-91 13-07-93

EP-A-0459820	04-12-91	CA-A- 2043583 JP-A- 4228591 US-A- 5221455	01-12-91 18-08-92 22-06-93

US-A-4355116	19-10-82	AUCUN	

GB-A-1588542	23-04-81	AUCUN	

GB-A-981562		US-A- 3388080	
