

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 5/22, B01D 61/44	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/09337 (43) Date de publication internationale: 28 mars 1996 (28.03.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP95/03596 (22) Date de dépôt international: 12 septembre 1995 (12.09.95) (30) Données relatives à la priorité: MI94A001905 20 septembre 1994 (20.09.94) IT (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; 33, rue du Prince-Albert, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): POSAR, Francesco [IT/IT]; Via B. Buozzi, 16, I-57013 Rosignano-Solvay (IT). (74) Mandataires: ANTHOINE, Paul etc.; Solvay (Société Anonyme), Dept. de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).		(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR MAKING A BIPOLAR MEMBRANE (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UNE MEMBRANE BIPOLAIRE (57) Abstract A method for making a bipolar membrane, wherein an anionic membrane and a cationic membrane that have previously been subjected to a conditioning pre-treatment are placed together. The anionic membrane conditioning pre-treatment involves contacting said membrane with a polyvalent metal compound and an aqueous alkali metal hydroxide solution, while the cationic membrane conditioning pre-treatment essentially involves contacting said cationic membrane with water that is substantially free of polyvalent metal and alkali metal. The resulting bipolar membrane is useful for electrodialytically preparing aqueous sodium hydroxide solutions. (57) Abrégé Procédé de fabrication d'une membrane bipolaire, selon lequel on accole une membrane anionique à une membrane cationique que l'on a au préalable soumises à un prétraitement de conditionnement, le prétraitement de conditionnement de la membrane anionique comprenant une mise en contact de celle-ci avec un composé d'un métal polyvalent et avec une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin et le prétraitement de conditionnement de la membrane cationique consistant essentiellement en une mise en contact de ladite membrane cationique avec de l'eau qui est essentiellement exempte de métal polyvalent et de métal alcalin. Utilisation de la membrane bipolaire ainsi obtenue, pour la fabrication de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium par électrodialyse.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

- 1 -

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE MEMBRANE BIPOLAIRE

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de membranes bipolaires.

Les membranes bipolaires sont des éléments constitutifs des cellules d'électrodialyse. Ces dernières sont bien connues en technique où elles sont
5 notamment utilisées pour la fabrication d'acides et de bases au départ de leurs sels.

Dans des procédés généralement utilisés pour fabriquer des membranes bipolaires on accole une membrane cationique et une membrane anionique, qui ont au préalable subi un prétraitement de conditionnement. A cet effet, dans la
10 demande internationale WO 89/01059 (UNISEARCH LIMITED), on décrit un procédé de fabrication d'une membrane bipolaire, selon lequel une membrane cationique et une membrane anionique sont soumises à un prétraitement de conditionnement identique, qui comprend leur mise en contact avec une solution aqueuse d'un sel d'un métal autre que le sodium ou le potassium et avec une
15 solution alcaline (généralement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium); les membranes recueillies du prétraitement de conditionnement sont ensuite superposées pour constituer la membrane bipolaire.

Les membranes bipolaires obtenues au moyen du procédé connu prédécrit se caractérisent généralement par une bonne cohésion mécanique et une résistance
20 électrique modérée.

Le procédé connu qui vient d'être décrit en référence à la demande internationale WO 89/01059 implique qu'avant d'accoler les deux membranes unipolaires (la membrane anionique et la membrane cationique), celles-ci soient
25 soumis à un prétraitement de conditionnement avec un sel de métal polyvalent, d'une part, et avec une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin d'autre part. Ce procédé connu nécessite de la sorte un nombre élevé d'opérations industrielles, ce qui le complique et le rend onéreux.

L'invention a pour objectif de simplifier le procédé connu précité, sans nuire aux performances des membranes bipolaires obtenues.

30 En conséquence, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une membrane bipolaire, selon lequel on accole une membrane anionique à une membrane cationique que l'on a au préalable soumises à un prétraitement de

- 2 -

conditionnement avec un milieu aqueux, le prétraitement de conditionnement de la membrane anionique comprenant une mise en contact de celle-ci avec un composé d'un métal polyvalent et avec une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin et le prétraitement de conditionnement de la membrane cationique avec le milieu aqueux consistant essentiellement en une mise en contact de ladite membrane cationique avec de l'eau qui est essentiellement exempte de métal polyvalent et de métal alcalin.

On entend désigner par membrane cationique une feuille mince, non poreuse, sélectivement perméable aux cations et imperméable aux anions. Les membranes cationiques utilisables dans le procédé selon l'invention doivent être en une matière inerte vis-à-vis des solutions aqueuses acides ou basiques. Des membranes cationiques utilisables dans le procédé selon l'invention sont par exemple des feuilles en polymère fluoré contenant des groupements fonctionnels dérivés d'acides sulfoniques, d'acides carboxyliques ou d'acides phosphoniques ou des mélanges de tels groupements fonctionnels, ces groupements jouant le rôle de sites cationiques fixes de la membrane. Des exemples de membranes de ce type sont celles connues sous le nom RAIPORE (PALL RAI) et sous la marque MORGANE (SOLVAY), en particulier les membranes RAIPORE R-4010, MORGANE CDS et MORGANE CRA.

Par définition, une membrane anionique est une feuille mince, non poreuse, sélectivement perméable aux anions et imperméable aux cations. Des membranes anioniques utilisables dans le procédé selon l'invention sont des feuilles en un matériau polymérique inerte vis-à-vis des solutions aqueuses acides ou basiques et comprenant des groupements d'ammonium quaternaire jouant le rôle de sites anioniques fixes. Les membranes RAIPORE R-1030, RAIPORE R-4030 et MORGANE ADP constituent des exemples de membranes anioniques utilisables dans le procédé selon l'invention.

Les membranes bipolaires sont des membranes qui présentent, sur une face, les propriétés d'une membrane cationique et, sur l'autre face, les propriétés d'une membrane anionique.

L'épaisseur des membranes anionique et cationique va conditionner les propriétés mécaniques et électrochimiques de la membrane bipolaire obtenue à l'issue du procédé selon l'invention. L'épaisseur optimum des membranes anionique et cationique va résulter d'un compromis entre une résistance mécanique suffisante (propriété favorisée par les grandes épaisseurs) et une faible résistance électrique transversale (propriété favorisée par les faibles épaisseurs). En pratique, l'épaisseur des membranes anionique et cationique est généralement

supérieure à 10 μm , de préférence au moins égale à 20 μm . Elle est généralement inférieure à 250 μm et excède rarement 200 μm , les épaisseurs les plus adéquates étant généralement de 30 à 150 μm .

Dans le procédé selon l'invention, le métal polyvalent est avantageusement sélectionné parmi les éléments de transition. Le chrome, le fer, le nickel, le rhodium, le zirconium et le ruthénium sont préférés. Le chrome convient particulièrement bien.

Le composé de métal polyvalent est de préférence un sel inorganique. Celui-ci peut avantageusement être sélectionné parmi les chlorures, les nitrates, les phosphates et les sulfates. Les chlorures sont préférés et, parmi ceux-ci, le chlorure chromique est spécialement recommandé. On utilise avantageusement du chlorure chromique hydraté, le chlorure chromique hexahydraté étant préféré.

Dans le prétraitement de conditionnement de la membrane anionique, la mise en contact de ladite membrane anionique avec le composé de métal polyvalent a pour fonction de substituer une partie au moins des co-ions de la membrane anionique par des ions du métal polyvalent. Les ions du métal polyvalent sont généralement des anions complexes. On cherche généralement à incorporer dans la membrane anionique une quantité de cations du métal polyvalent supérieure à 10 (de préférence au moins égale à 20) et inférieure à 100 (de préférence n'excédant pas 50) mg par m^2 de la face de la membrane anionique destinée à venir en contact avec la membrane cationique, les valeurs de 25 à 40 mg/m^2 convenant généralement bien.

La mise en contact de la membrane anionique avec le composé de métal polyvalent peut avantageusement être effectuée en mettant en oeuvre une solution aqueuse du composé de métal polyvalent, dont on imprègne ensuite la face de la membrane anionique, qui est destinée à toucher la membrane cationique dans la membrane bipolaire. Pour imprégner ladite face de la membrane anionique avec ladite solution aqueuse, on peut par exemple opérer par badigeonnage de la membrane au moyen d'une brosse, par pulvérisation de la solution sur la membrane ou par immersion de celle-ci dans un bain de la solution. Dans cette forme de réalisation de l'invention, la solution aqueuse du composé de métal polyvalent peut être indifféremment une solution acide, une solution basique ou une solution de pH neutre. Les solutions basiques sont préférées, en particulier celles dont le pH est au moins égal à 10, de préférence à 12. La concentration de la solution aqueuse n'est pas critique, les solutions concentrées étant toutefois préférées. En pratique, on recommande d'utiliser des solutions aqueuses dont la concentration en composé de métal polyvalent est au moins égale à 0,1 (de

- 4 -

préférence à 0,5) mole/l. La concentration maximum admissible de la solution aqueuse du composé de métal polyvalent est celle qui correspond à la saturation et elle dépend dès lors de divers paramètres tels que la nature du composé de métal polyvalent, la température de la solution et la valeur du pH de celle-ci. On
5 préfère mettre en oeuvre des solutions à une température voisine de la température ambiante, par exemple de 15 à 35 °C.

La mise en contact de la membrane anionique avec le composé de métal polyvalent peut être exécutée indifféremment à la température ambiante ou à haute température, celle-ci devant toutefois rester inférieure à la température de
10 dégradation thermique de la membrane anionique. La durée du traitement doit être suffisante pour incorporer le nombre souhaité d'ions de métal polyvalent dans la membrane anionique. Elle va dès lors dépendre de nombreux paramètres tels que le composé de métal polyvalent sélectionné, la température et, lorsque le composé de métal polyvalent est mis en oeuvre à l'état d'une solution aqueuse, la
15 concentration de celle-ci.

Selon l'invention, le prétraitement de conditionnement de la membrane anionique comprend également sa mise en contact avec une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin. Le métal alcalin n'est pas critique. Le sodium et le lithium sont cependant préférés, le lithium s'étant révélé spécialement avantageux.

20 La mise en contact de la membrane anionique avec la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin peut par exemple être réalisée par pulvérisation de la solution sur la face de la membrane anionique, qui est destinée à toucher la membrane cationique dans la membrane bipolaire, ou par badigeonnage de ladite face avec la solution. Un moyen préféré consiste à immerger la membrane dans
25 un bain de la solution.

Bien que ne souhaitant pas être liés par une explication théorique, les inventeurs pensent que la mise en contact de la membrane anionique avec la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin a pour fonction de former des hydroxydes métalliques avec les ions de métal polyvalent qui sont présents dans la
30 membrane anionique. Il s'impose dès lors, conformément à l'invention, de mettre en oeuvre une quantité théorique au moins suffisante de la solution d'hydroxyde de métal alcalin pour former des hydroxydes métalliques avec une fraction substantielle des ions de métal polyvalent de la membrane anionique, ladite fraction étant généralement au moins égale à 50, de préférence à 90 % des
35 ions de métal polyvalent, présents dans la membrane anionique.

La quantité optimum à mettre en oeuvre pour ce qui concerne la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin va dès lors dépendre de divers paramètres

tels que la quantité d'ions de métal polyvalent dans la membrane anionique, la nature du métal polyvalent, notamment sa valence, la concentration de la solution et sa température et elle peut être déterminée dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire. En pratique, on obtient généralement de bons résultats avec des solutions d'hydroxyde de métal alcalin contenant au moins 0,5 (de préférence 0,8) mole d'hydroxyde de métal alcalin par litre, la teneur maximum admissible correspondant à la saturation. Des teneurs de 0,8 à 1,2 mole d'hydroxyde de métal alcalin par litre conviennent généralement bien. Bien que des solutions à la température ambiante puissent convenir, on préfère mettre en oeuvre des solutions chaudes, par exemple à une température de 50 à 90 °C.

Dans le prétraitement de conditionnement de la membrane anionique, la mise en contact de celle-ci avec la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin peut être exécutée en même temps que sa mise en contact avec le composé de métal polyvalent, en utilisant à cet effet, une solution aqueuse du composé de métal polyvalent et d'hydroxyde de métal alcalin. On préfère toutefois, selon l'invention, que la mise en contact de la membrane avec la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin suive sa mise en contact avec le composé de métal polyvalent, la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin étant alors exempte de composé de métal polyvalent. Ce mode d'exécution préféré du prétraitement de la membrane anionique peut comprendre un lavage optionnel de celle-ci avec de l'eau déminéralisée, entre sa mise en contact avec le composé de métal polyvalent et sa mise en contact avec la solution d'hydroxyde de métal alcalin, de même qu'après la mise en contact avec la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin. Le lavage est généralement effectué à la température ambiante, bien que des températures plus basses ou plus élevées puissent également convenir.

Le prétraitement de la membrane cationique consiste, pour l'essentiel, à mettre celle-ci en contact avec de l'eau. L'eau mise en oeuvre doit être essentiellement exempte de métal polyvalent et de métal alcalin. L'expression "essentiellement exempte de métal polyvalent et de métal alcalin" signifie que l'eau mise en oeuvre peut éventuellement contenir des métaux polyvalents et/ou des métaux alcalins, mais en des quantités suffisamment faibles pour que ces métaux n'affectent pas les propriétés des membranes. Le cas échéant, la teneur de l'eau en métal polyvalent et/ou en métal alcalin doit être inférieure à 10^{-6} mole/l, de préférence à 10^{-7} mole/l. En pratique, on utilise de l'eau distillée ou de l'eau déminéralisée du commerce ou industrielle.

Le prétraitement de la membrane cationique a pour fonction d'imprégner la membrane cationique d'eau. A cet effet, l'eau peut être appliquée sur la

membrane cationique par badigeonnage au moyen d'une brosse, ou par pulvérisation. Un moyen préféré consiste à immerger la membrane cationique dans un bain d'eau déminéralisée. L'eau doit être mise en oeuvre en une quantité au moins suffisante pour imprégner la totalité de la membrane cationique. La

5 quantité minimum d'eau à mettre en oeuvre va dépendre du moyen utilisé pour le prétraitement de conditionnement de la membrane cationique et elle peut être déterminée aisément par des essais de routine au laboratoire. En pratique, il s'est révélé souhaitable de régler la quantité d'eau mise en oeuvre pour qu'à l'issue du

10 prétraitement, la membrane anionique contienne plus de 0,005 (de préférence au moins 0,008) kg d'eau par m² de la face de la membrane cationique, qui est destinée à toucher la membrane anionique dans la membrane bipolaire. En général, la quantité d'eau qui imprègne la membrane cationique à l'issue du prétraitement n'excède pas 0,1 (de préférence 0,08) kg/m².

L'eau mise en oeuvre au prétraitement de la membrane cationique peut

15 éventuellement contenir des additifs favorables à l'imprégnation de la membrane cationique, notamment des agents tensioactifs. Le cas échéant, ces additifs doivent être exempts de métal polyvalent et de métal alcalin.

Le prétraitement de conditionnement de la membrane cationique peut éventuellement comprendre un traitement supplémentaire ne comportant pas sa

20 mise en contact avec une solution aqueuse. On préfère toutefois, selon l'invention, que le prétraitement de la membrane cationique soit essentiellement constitué de sa mise en contact avec de l'eau, tel qu'exposé plus haut.

Tous moyens appropriés peuvent être mis en oeuvre pour accoler la membrane cationique à la membrane anionique. Un moyen préféré, selon une

25 forme de réalisation particulière de l'invention, consiste à appliquer les deux membranes l'une sur l'autre, à l'état humide, en évitant la formation de poches d'air entre les deux membranes. A cet effet, dans cette forme de réalisation de l'invention, la membrane anionique est immergée dans un bain d'eau déminéralisée, à l'issue de son prétraitement de conditionnement. On peut opérer à la

30 température ambiante ou à haute température, à condition que celle-ci reste inférieure à la température de dégradation thermique de la membrane anionique ou de la membrane cationique.

La membrane bipolaire recueillie à l'issue du procédé selon l'invention doit de préférence être conservée à l'état humide, avant son utilisation dans une

35 cellule d'électrodialyse.

Comparé au procédé connu décrit plus haut, en référence à la demande internationale WO 89/01059 (UNISEARCH LIMITED), le procédé selon

- 7 -

l'invention présente l'avantage d'une plus grande simplicité en ce qui concerne le prétraitement de la membrane cationique. Il s'ensuit une utilisation moindre de réactifs, notamment de métal polyvalent et d'hydroxyde de métal alcalin et, par voie de conséquence, une diminution du coût de fabrication de la membrane bipolaire.

La membrane bipolaire obtenue au moyen du procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus est bien adaptée à la décomposition électrochimique de l'eau et elle peut dès lors être utilisée dans les techniques d'électrodialyse mettant en oeuvre des solutions aqueuses. Elle trouve ainsi une utilisation pour la fabrication de solutions aqueuses d'hydroxyde de métal alcalin (spécialement d'hydroxyde de sodium) par électrodialyse de solutions aqueuses de sels de métaux alcalins, tels que du chlorure, du carbonate ou du sulfate de métal alcalin.

L'invention concerne dès lors également un procédé de fabrication d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin par électrodialyse d'une solution aqueuse d'un sel de métal alcalin, selon lequel on exécute l'électrodialyse en présence d'une membrane bipolaire obtenue au moyen du procédé conforme à l'invention, défini plus haut.

L'invention s'applique spécialement à la fabrication de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium par électrodialyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium, par exemple au moyen de la techniques décrite dans le brevet US-A-4238305.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention.

Dans les exemples, on a utilisé des membranes cationiques RAIPORE R-4010 (PALL RAI) et des membranes anioniques RAIPORE R-4030 (PALL RAI). Les membranes cationiques RAIPORE R-4010 sont des membranes en polymère fluoré portant des groupements fonctionnels dérivés d'acide sulfonique et les membranes anioniques RAIPORE R-4030 sont des membranes en polymère portant des groupements fonctionnels dérivés d'ammonium quaternaire.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

On a fait subir à la membrane anionique un prétraitement de conditionnement comprenant les étapes successives suivantes :

- une immersion dans une solution aqueuse basique de trichlorure chromique hexahydraté (contenant 50 g de trichlorure chromique hexahydraté et 2 moles d'hydroxyde de sodium par litre) à la température ambiante, pendant 24 heures;
- un lavage par immersion dans un bain d'eau déminéralisée à la température ambiante, pendant 15 minutes;
- une immersion dans une solution aqueuse molaire d'hydroxyde de sodium à

- 8 -

70 °C, pendant 15 minutes;

- un lavage par immersion dans un bain d'eau déminéralisée à la température ambiante, pendant quelques secondes.

La membrane cationique a subi un prétraitement de conditionnement qui a consisté exclusivement en une immersion dans un bain d'eau déminéralisée pendant 1 heure à la température ambiante.

A l'issue des prétraitements respectifs de la membrane anionique et de la membrane cationique, on a appliqué celles-ci l'une sur l'autre à l'état humide et sous faible pression, de manière à former une membrane bipolaire.

Pour évaluer les performances de la membrane bipolaire ainsi obtenue, on a utilisé une cellule de mesure électrochimique divisée en quatre compartiments successifs par la membrane bipolaire à tester, disposée verticalement, et deux membranes cationiques de marque NAFION (DU PONT), disposées verticalement, de part et d'autre de la membrane bipolaire. Dans les deux compartiments d'extrémité de la cellule, on a disposé respectivement une anode et une cathode en nickel. La membrane bipolaire a été orientée dans la cellule, de manière que sa face anionique soit dirigée vers l'anode. Dans les deux compartiments d'extrémité, on a fait circuler une solution à 10 % en poids d'hydroxyde de sodium. Dans le compartiment médian comprenant la face anionique de la membrane bipolaire, on a fait circuler une solution aqueuse 1M d'hydroxyde de sodium et, dans le compartiment médian comprenant la face cationique de la membrane bipolaire, on a fait circuler une solution aqueuse 1M d'acide chlorhydrique. Les compartiments de la cellule ont été maintenus à la température ambiante.

L'anode et la cathode de la cellule ont été raccordées aux bornes d'une source de courant continu, réglée de manière à générer, dans la cellule, un courant de 1,0 kA par m² de surface de la membrane bipolaire. On a mesuré, au moyen de capillaires de Luggin, la différence de potentiel entre les deux faces de la membrane bipolaire. Celle-ci s'est stabilisée à 0,88 V.

Exemple 2 (de comparaison)

Dans cet essai, la membrane anionique et la membrane cationique ont été soumises chacune à un prétraitement de conditionnement identique à celui subi par la membrane anionique à l'exemple 1.

On a mesuré la différence de potentiel entre les deux faces de la membrane bipolaire, de la manière et dans les conditions exposées à l'exemple 1. La différence de potentiel s'est stabilisée à 0,90 V.

Une comparaison des exemples 1 et 2 fait apparaître que la membrane

- 9 -

bipolaire obtenue au moyen du procédé simplifié de l'exemple 1 (conforme à l'invention) présente des performances au moins comparables à celles de la membrane bipolaire obtenue au moyen du procédé antérieur connu (exemple 2).

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'une membrane bipolaire, selon lequel on accole une membrane anionique à une membrane cationique que l'on a au préalable soumises à un prétraitement de conditionnement avec un milieu aqueux, caractérisé en ce que le prétraitement de conditionnement de la membrane anionique comprend une mise en contact de celle-ci avec un composé d'un métal polyvalent et avec une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin et en ce que le prétraitement de conditionnement de la membrane cationique avec le milieu aqueux consiste essentiellement en une mise en contact de ladite membrane cationique avec de l'eau qui est essentiellement exempte de métal polyvalent et de métal alcalin.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur de l'eau en métal polyvalent et/ou en métal alcalin est inférieure à 10^{-6} mole/l.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la mise en contact de la membrane cationique avec l'eau comprend une immersion de ladite membrane cationique dans un bain d'eau déminéralisée.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on règle la quantité d'eau pour qu'à l'issue du prétraitement de la membrane cationique, celle-ci contienne au moins 0,008 kg d'eau par m^2 de la face de la membrane cationique, qui est destinée à toucher la membrane anionique dans la membrane bipolaire.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans le prétraitement de la membrane anionique, le métal polyvalent est mis en oeuvre à l'état d'une solution aqueuse basique d'un sel dudit métal polyvalent.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la mise en contact de la membrane anionique avec le métal polyvalent précède sa mise en contact avec la solution aqueuse d'hydroxyde de métal polyvalent.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, le métal polyvalent mis en oeuvre dans le prétraitement de la membrane anionique comprend du chrome.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé de

- 11 -

métal polyvalent mis en oeuvre dans le prétraitement de la membrane anionique comprend du trichlorure chromique hexahydraté.

- 5 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin mise en oeuvre dans le prétraitement de la membrane anionique comprend de l'hydroxyde de sodium et/ou de lithium.

- 10 10 - Procédé de fabrication d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin par électrodialyse d'une solution aqueuse d'un sel de métal alcalin, caractérisé en ce qu'on exécute l'électrodialyse en présence d'une membrane bipolaire obtenue au moyen d'un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 95/03596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J5/22 B01D61/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,89 01059 (UNISEARCH LTD) 9 February 1989 cited in the application see the whole document ---	1
A	EP,A,0 459 820 (TOKUYAMA SODA KK) 4 December 1991 see claims ---	1
A	US,A,4 238 305 (GANCY ALAN B ET AL) 9 December 1980 cited in the application see claims ---	10
A	GB,A,2 122 543 (UNISEARCH LTD) 18 January 1984 see claims; figures -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 January 1996

Date of mailing of the international search report

15 January 1996 (15.01.96)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jonge, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/EP 95/03596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8901059	09-02-89	AT-T- 111165	15-09-94
		AU-B- 611197	06-06-91
		AU-B- 2255788	01-03-89
		CA-A- 1336898	05-09-95
		DE-D- 3851435	13-10-94
		DE-T- 3851435	27-04-95
		EP-A- 0368924	23-05-90
		FI-B- 93699	15-02-95
		FI-C- 93699	26-05-95
		JP-T- 3505894	19-12-91
		US-A- 5227040	13-07-93
EP-A-0459820	04-12-91	CA-A- 2043583	01-12-91
		JP-A- 4228591	18-08-92
		US-A- 5221455	22-06-93
US-A-4238305	09-12-80	NONE	
GB-A-2122543	18-01-84	AU-B- 1615983	05-01-84
		JP-A- 59047235	16-03-84

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
 PCT/EP 95/03596

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 C08J5/22 B01D61/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,89 01059 (UNISEARCH LTD) 9 Février 1989 cité dans la demande voir le document en entier ---	1
A	EP,A,0 459 820 (TOKUYAMA SODA KK) 4 Décembre 1991 voir revendications ---	1
A	US,A,4 238 305 (GANCY ALAN B ET AL) 9 Décembre 1980 cité dans la demande voir revendications ---	10
A	GB,A,2 122 543 (UNISEARCH LTD) 18 Janvier 1984 voir revendications; figures -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 Janvier 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15-01-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Jonge, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. internationale No

PCT/EP 95/03596

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-8901059	09-02-89	AT-T- 111165	15-09-94
		AU-B- 611197	06-06-91
		AU-B- 2255788	01-03-89
		CA-A- 1336898	05-09-95
		DE-D- 3851435	13-10-94
		DE-T- 3851435	27-04-95
		EP-A- 0368924	23-05-90
		FI-B- 93699	15-02-95
		FI-C- 93699	26-05-95
		JP-T- 3505894	19-12-91
		US-A- 5227040	13-07-93
EP-A-0459820	04-12-91	CA-A- 2043583	01-12-91
		JP-A- 4228591	18-08-92
		US-A- 5221455	22-06-93
US-A-4238305	09-12-80	AUCUN	
GB-A-2122543	18-01-84	AU-B- 1615983	05-01-84
		JP-A- 59047235	16-03-84