

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **88420192.2**

⑤① Int. Cl.4: **D 03 D 15/00**  
**C 25 B 13/08**

㉔ Date de dépôt: **13.06.88**

③① Priorité: **09.07.87 FR 8710094**

④③ Date de publication de la demande:  
**18.01.89 Bulletin 89/03**

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE DE FR**

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑦② Inventeur: **Hugues, Patrice**  
**45, rue Ducrocq**  
**F-59700 Marcq en Baroeul (FR)**

**Perineau, Jean-Maurice**  
**13,, Allée Coste**  
**F-94350 Villiers sur Marne (FR)**

⑦④ Mandataire: **Varnière-Grange, Monique et al**  
**RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets**  
**Chimie Centre de Recherches de Saint-Fons B.P. 62**  
**F-69192 Saint-Fons Cédex (FR)**

⑤④ **Diaphragme tissé à base de polychlorure de vinyle; un procédé pour son obtention et, son utilisation dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique.**

⑤⑦ L'invention concerne un diaphragme tissé à base de polychlorure de vinyle caractérisé en ce que :

a) il présente un ensemble de fils de chaîne et de fils de trame tissés selon une armure de toile avec un nombre de croisements par centimètre carré compris entre 270 et 350 ;

b) les fils de chaîne et les fils de trame sont constitués par un mélange de polychlorure de vinyle atactique et de polychlorure de vinyle surchloré ;

c) son épaisseur moyenne est comprise entre 0,5 et 0,7 mm et en ce que :

d) il présente une résistance élevée au froissement.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel diaphragme.

Ce diaphragme est utilisable notamment dans une cellule d'électrolyse de l'acide chlorhydrique.

## Description

**DIAPHRAGME TISSE A BASE DE POLYCHLORURE DE VINYLE ; UN PROCEDE POUR SON OBTENTION ET, SON UTILISATION DANS L'ELECTROLYSE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE**

La présente invention concerne un diaphragme tissé utile, notamment dans les procédés d'électrolyse de l'acide chlorhydrique.

L'électrolyse de l'acide chlorhydrique est un procédé bien connu (Cf. par exemple Proceedings of the Electrochemical Society Vol. 84 11 (1984) pages 259 et suivantes) pour produire notamment du chlore gazeux. Des installations existent dans la plupart des pays industriels comme moyen de valoriser l'acide chlorhydrique généré par absorption de chlorure d'hydrogène gazeux au moyen de l'eau, le chlorure d'hydrogène gazeux étant une coproduction fatale de nombreuses fabrications chimiques organiques ou minérales.

Dans ce procédé, les cellules d'électrolyse sont constituées par un assemblage du type filtre-pressé ; les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par un diaphragme le plus souvent en polychlorure de vinyle pour éviter le mélange du chlore et de l'hydrogène produit.

Si, généralement, l'électrolyseur fonctionne de manière satisfaisante, la cellule doit cependant être fréquemment arrêtée par suite du passage excessif des gaz d'un compartiment dans l'autre entraînant la formation d'un mélange explosif de chlore et d'hydrogène.

Comme cela apparaîtra à la lecture du brevet américain n° 3 855 104, le point faible de ces électrolyseurs est le diaphragme qui est une toile de polychlorure de vinyle. Si ces matériaux sont considérés comme les mieux appropriés à cet effet, ils présentent à l'usage de nombreux inconvénients parmi lesquels on citera :

- leur fragilisation par chloration au sein de la cellule d'électrolyse,
- leur tendance prononcée à se déchirer et à se percer, en particulier selon les plis horizontaux qui se forment lors du fonctionnement de l'électrolyseur,
- leur manque de résistance mécanique.

Ces inconvénients entraînent l'usure prématurée des diaphragmes qui ne sont plus à même d'assurer leur fonction de séparateur. Non seulement la pureté des gaz produits ne peut plus être assurée mais leur mélange peut atteindre une limite non tolérable pour des raisons de sécurité. Par ailleurs, le passage du chlore dans le compartiment cathodique entraîne une augmentation de la consommation énergétique.

Il était donc nécessaire de proposer de nouveaux diaphragmes tissés à base de polychlorure de vinyle permettant d'obvier aux inconvénients précités.

Il était important de proposer de nouveaux diaphragmes présentant également la plus faible chute ohmique possible.

La présente invention a donc pour objet un diaphragme tissé à base de polychlorure de vinyle caractérisé en ce que :

- a) il présente un ensemble de fils de chaîne et de fils de trame tissés selon une armure de toile avec un nombre de croisements par centimètre carré compris entre 270 et 350 ;
- b) les fils de chaîne et les fils de trame sont constitués par un mélange de polychlorure de vinyle atactique et de polychlorure de vinyle surchloré ;
- c) son épaisseur moyenne est comprise entre 0,5 et 0,7 mm, et en ce que :
- d) il présente une résistance élevée au froissement ;

Les diaphragmes selon l'invention présentent avantageusement une perméabilité à l'air mesurée sous 20 mm de colonne d'eau comprise entre 5 et 30 l/m<sup>2</sup>/s.

Les diaphragmes selon l'invention présentent avantageusement, en outre, une perméabilité à l'eau mesurée par le temps de passage par gravité de 800 cm<sup>3</sup> d'eau à la température de 22°C + ou - 2°C à travers 75 cm<sup>2</sup> du diaphragme, plan et disposé horizontalement, supérieure à 2 mn.

Cette perméabilité est de préférence comprise entre 3 et 10 mn.

Le coefficient d'électrolyte vrai présenté par les diaphragmes selon l'invention et mesuré à 20° C, dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 moles par litre, ou rapport entre la résistance d'un volume du diaphragme imbibé de l'électrolyte et la résistance de ce même volume d'électrolyte (R/R<sub>0</sub>) est compris entre 6 et 40 et, de préférence, entre 8 et 18.

Les diaphragmes selon l'invention présentent des fils de chaîne et des fils de trame constitués par un mélange de polychlorure de vinyle (PVC) atactique et de polychlorure de vinyle surchloré.

Par PVC surchloré, on entend des polymères de chlorure de polyvinyle chlorés connus en eux-mêmes qui peuvent être obtenus par chloration d'une suspension de chlorure de polyvinyle en présence de lumière actinique, par chloration à haute température, par chloration en présence de rayonnements chimiquement actifs ou par tout autre procédé permettant d'obtenir un polymère caractérisé par une température de transition de second ordre au moins égale à 100°C et, en particulier, de tels polymères qui présentent, en outre, un taux de chlore supérieur à 66 %.

Par PVC atactique, on entend des polymères de polychlorure de vinyle préparés par les procédés les plus courants de polymérisation, qui sont des produits thermoplastiques présentant un point de ramollissement situé vers 70° C, présentant une proportion importante d'atomes de chlore disposés au hasard sur la chaîne principale du polymère.

Des exemples de polymères de polychlorure de vinyle et de polymères de polychlorure de vinyle surchlorés peuvent être trouvés, notamment, dans le brevet français n° 1 359 178 et son premier certificat d'addition P.V.

n° 961 027, tous deux incorporés ici par référence.

Par mélange, on entend essentiellement des filaments, fils, fibres et articles similaires obtenus par filage de solutions ou de suspensions dans un milieu liquide ou par toute autre technique de filage d'un mélange d'au moins un polymère de chacune des deux catégories précitées, le filage étant suivi d'un étirage par tout moyen approprié puis d'une rétractation dans l'eau bouillante (Cf. le brevet français précité et son addition).

La proportion de PVC surchloré introduite dans le mélange de PVC atactique et de PVC surchloré est généralement supérieure à 10 % en poids tout en restant inférieure à 80 %. Lorsque le PVC surchloré utilisé présente un taux de chlore supérieur à 66 %, il représente avantageusement dans le mélange précité de 10 à 30 % en poids.

A titre d'exemple de mélanges de PVC atactique et de PVC surchloré convenant à la préparation des diaphragmes selon l'invention, on peut citer le THERMOVYL® ZC commercialisé par la société Rhovyl S.A.

Bien entendu, le mélange dont les constituants essentiels viennent d'être indiqués peut renfermer une quantité mineure, n'excédant généralement pas 10 % en poids du mélange d'un autre polymère "fibrogène" tel que le polytétrafluoroéthylène ou tout autre membre de la famille des polymères fluorés, bien connus des spécialistes.

Ces mélanges peuvent donner naissance à des fils dont le taux de retrait mesuré à 110° C dans l'air sec est de l'ordre de 9 % (ou moins).

Le nombre de croisements dans l'armure toile constitue l'une des caractéristiques essentielles des diaphragmes selon l'invention. En effet, lorsque celui-ci est inférieur à 270 par centimètre carré, le tissu est trop perméable et, lorsque ce tissu est utilisé comme diaphragme dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique le passage du chlore dans l'hydrogène est prohibitif. Par contre, lorsque celui-ci est supérieur à 350, la chute ohmique devient trop importante.

Le nombre de croisements par centimètre carré est avantageusement compris entre 310 et 340.

L'épaisseur moyenne du diaphragme est comprise entre 0,5 et 0,7 mm

Si l'épaisseur est inférieure à 0,5 mm, la résistance mécanique du tissu n'est pas satisfaisante.

L'épaisseur est avantageusement inférieure à 0,7 mm pour limiter l'encombrement et la résistance électrique.

Comme indiqué en tête du présent mémoire, les diaphragmes selon l'invention présentent avantageusement une perméabilité à l'air mesurée sous 20 mm de colonne d'eau comprise entre 5 et 30 l/m<sup>2</sup>/s. La mesure est effectuée selon le protocole décrit dans la norme AFNOR G 07-111 d'avril 1973.

Ces diaphragmes peuvent, également, présenter en outre une perméabilité à l'eau supérieure à 2 mn et, de préférence comprise entre 3 et 10 mn. Le mode de mesure de cette perméabilité consiste essentiellement à déterminer le temps de passage par gravité de 800 cm<sup>3</sup> d'eau à la température de 22° C (à + ou - 2° C près) à travers 75 cm<sup>2</sup> du diaphragme, plan et disposé horizontalement.

Les diaphragmes selon la présente invention présentent en outre une résistance élevée au froissement ; cette résistance au froissement du produit thermofixé (au sens donné dans la suite du présent mémoire) peut se définir par un test de pliure comme suit :

- un échantillon de toile (2 x 6 cm) est plié en 2 par pression entre le pouce et l'index, le pli est marqué en le serrant fortement. En le relâchant, l'échantillon conserve la marque de la pliure et garde une forme en "V". Si l'angle est supérieur à 90°, le produit a été thermofixé ; si l'angle reste aigu, le produit n'a pas été thermofixé.

Les diagrammes selon la présente invention présentent avantageusement 23 fils (à + ou - 0,5 fils près) de chaîne par centimètre et de 13,5 à 15 fils (à + ou - 0,5 fils près) de trame par centimètre.

Comme indiqué en tête du présent mémoire, la présente invention a, également, pour objet un procédé de fabrication desdits diaphragmes, le procédé comprenant :

a) le tissage selon une armure toile d'un ensemble de fils de chaîne et d'un ensemble de fils de trame avec un nombre de croisements par centimètre carré compris entre 255 et 350, les fils de chaîne et les fils de trame étant un filé numérométrique 20 en deux brins retordus d'un mélange de polychlorure de vinyle atactique et de polychlorure de vinyle surchloré et présentant un taux de retrait mesuré à 110° C dans l'air sec inférieur ou égal à 9 % suivi de

b) la thermofixation de la toile en atmosphère sèche à une température comprise entre 110 et 120° C.

Dans l'armure de tissage de la toile non-thermofixée, le nombre de croisements par centimètre carré est légèrement inférieur à celui donné pour le tissu thermofixé, pour tenir compte du fait que la thermofixation constituant l'étape (b) du procédé cause un serrage supplémentaire de la toile.

Le tissage est avantageusement réalisé avec un nombre de fils de chaîne par centimètre de 23 (à + ou - 0,5 près) et un nombre de fils de trame par centimètre de 12,5 à 15 (à + ou - 0,5 près).

Les fils de chaîne comme ceux de la trame se présentent sous forme de filés numérométriques 20 en deux brins retordus, le retordage assurant d'une part une bonne mise en oeuvre lors de filature et d'autre part un contrôle de la perméabilité du tissu fini.

Le retordage est, en général, compris entre 430 et 470 T/m et, de préférence entre 440 et 460 T/m.

La thermofixation de la toile est conduite en atmosphère sèche à une température comprise entre 110 et 120° C.

Par atmosphère sèche, on entend une atmosphère ouverte ou fermée dont la teneur en eau ou en liquide est maintenue la plus basse possible compte tenu des contraintes usuellement rencontrées dans l'industrie.

Cette atmosphère est avantageusement celle d'un four à air chaud ou d'un four à gaz.

La température précise à laquelle cette opération doit être conduite est dictée par la nature des fibres et est

comprise entre 110 et 120°C.

Le temps de séjour à la température choisie est généralement supérieur à 1 mn et inférieur à 10 mn. Il est de préférence inférieur à 5 mn.

Les exemples ci-après illustrent la présente invention.

5

# EXEMPLES

10 On a réalisé 7 diaphragmes (exemples 1 à 7) en tissant selon une armure de toile un ensemble de fils de chaîne et un ensemble de fils de trame, les deux ensembles de fils étant un filé numérométrique 20 en deux brins retordus à 450 T/m réalisé en Thermovyl® ZC (chlorofibres commercialisées par la société RHOVYL S.A.) puis en maintenant le tissu pendant un temps (t) à la température de 115°C (sauf indication contraire) dans un four, le tissu étant, le cas échéant, tendu entre des pinces sur ses deux lisières.

15 On a également réalisé un diaphragme (essai témoin a) en tissant selon une armure de toile un ensemble de fils de chaîne et un ensemble de fils de trame, les deux ensembles de fils étant un filé analogue à celui réalisé dans les exemples 1 à 7 à ceci près qu'il est réalisé en Fibravyl® LX (chlorofibres commercialisées par la société RHOVYL S.A. n'ayant pas subi de rétractation dans l'eau bouillante après étirage et présentant un taux de retrait de 55 % à 100°C dans l'eau bouillante).

20 Ce tissu a alors été maintenu tendu à 115°C dans un four pendant 1,25 mn.

Les 8 diaphragmes ainsi réalisés ont été utilisés dans un ensemble de cellules d'électrolyse de l'acide chlorhydrique. Les électrodes sont en graphite rainuré. Les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

- température : 70° C ;
- concentration de l'acide chlorhydrique : 20 % ;
- 25 - distance interpolaire : 7 mm ;
- profondeur des rainures : 10 mm.

Les gaz sont analysés en sortie de l'électrolyseur par chromatographie en phase gazeuse.

Les conditions particulières, les caractéristiques des diaphragmes utilisés et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après dans lequel :

30 A : représente le nombre de fils de chaîne par centimètre et le nombre de fils de trame par centimètre dans le tissu thermofixé.

La perméabilité à l'eau est exprimée en mn, la perméabilité à l'air en 1/m<sup>2</sup>/s ; elles sont mesurées comme cela a été indiqué dans le corps du présent mémoire.

(Cl<sub>2</sub>) % désigne le pourcentage de chlore dans l'hydrogène.

35 U représente la tension de l'électrolyseur exprimée en volt par élément sous 12 kA(y compris la chute ohmique dans les structures).

Au bout de 3 heures de fonctionnement, on observe une combustion des toiles dans l'essai témoin (a).

40

45

50

55

60

65

| N°<br>Ex.   | t<br>mn | maintien<br>du<br>tissu | A         | Perméabilité |            | R/R <sub>0</sub> | (Cl <sub>2</sub> )<br>% | U    |
|-------------|---------|-------------------------|-----------|--------------|------------|------------------|-------------------------|------|
|             |         |                         |           | à<br>l'eau   | à<br>l'air |                  |                         |      |
| 1           | 1,25    | tendu                   | 23 x 14   | ~ 3,5        | 20         | 8                | 4,5                     | 2,1  |
| 2           | (*)     | tendu                   | 23 x 13   | 2,5          | 24         | 11               | 5                       | 2,1  |
| 3           | 1,25    | libre                   | 23 x 14   | 5,0          | 18         | 25               | 3,5                     | 2,35 |
| 4           | 1,25    | tendu                   | 23 x 14,5 | 2,5          | 20         | N.D.             | 5                       | N.D. |
| 5           | 1,25    | libre                   | "         | 8,0          | 15         | 28               | 3                       | 2,40 |
| 6           | 1,36    | libre                   | 23,5 x 14 | ~ 4,5        | 10         | 10               | 2,5                     | 2,10 |
| 7           | 1,50    | libre                   | "         | ~ 5,5        | 8          | 18               | 2                       | 2,20 |
| témoin<br>a | 1,25    | tendu                   | 23 x 14   | 15           | 18         | 60               | 3                       | 3,6  |

(\*) : 10 secondes à 90°C

N.D. : Non Déterminé

## Revendications

5

1) Diaphragme tissé à base de polychlorure de vinyle caractérisé en ce que :

- a) il présente un ensemble de fils de chaîne et de fils de trame tissés selon une armure de toile avec un nombre de croisements par centimètre carré compris entre 270 et 350 ;  
 10 b) les fils de chaîne et les fils de trame sont constitués par un mélange de polychlorure de vinyle atactique et de polychlorure de vinyle surchloré  
 c) son épaisseur moyenne est comprise entre 0,5 et 0,7 mm et en ce que :  
 d) il présente une résistance élevée au froissement.

15 2) Diaphragme selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il présente une perméabilité à l'air mesurée sous 20 mm de colonne d'eau comprise entre 5 et 30 l/m<sup>2</sup>/s.

3) Diaphragme selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il présente une perméabilité à l'eau mesurée par le temps de passage par gravité de 800 cm<sup>3</sup> d'eau à la température de 22°C (à + ou - 2°C près) à travers 75 cm<sup>2</sup> du diaphragme, plan et disposé horizontalement, supérieure à 2 mn.

20 4) Diaphragme selon la revendication 3 caractérisé en ce qu'il présente une perméabilité à l'eau mesurée par le temps de passage par gravité de 800 cm<sup>3</sup> d'eau à la température de 22°C (à + ou - 2°C près) à travers 75 cm<sup>2</sup> du diaphragme, plan et disposé horizontalement, comprise entre 3 et 10 mn.

5) Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente dans l'armure de toile un nombre de croisements par centimètre carré compris entre 310 et 340.

25 6) Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente 23 fils (à + ou - 0,5 fils près) de chaîne par centimètre et de 13,5 à 15 fils (à + ou - 0,5 fils près) de trame par centimètre.

7) Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un coefficient d'électrolyte vrai, mesuré à 20°C dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 moles par litre compris entre 6 et 40.

30 8) Diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un coefficient d'électrolyte vrai, mesuré à 20°C dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 moles par litre compris entre 8 et 18.

9) Procédé de fabrication d'un diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend :

35 a) le tissage selon une armure toile d'un ensemble de fils de chaîne et d'un ensemble de fils de trame avec un nombre de croisements par centimètre carré compris entre 255 et 350, les fils de chaîne et les fils de trame étant un filé numérométrique 20 en deux brins retordus, d'un mélange de polychlorure de vinyle atactique et de polychlorure de vinyle surchloré et présentant un taux de retrait mesuré à 110°C dans l'air sec, inférieur ou égal à 9 % suivi de :

40 b) la thermofixation de la toile en atmosphère sèche à une température comprise entre 110 et 120°C.

10) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le tissage selon une armure toile est réalisé avec un nombre de croisements par centimètre carré compris entre 295 et 340.

45 11) Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le nombre de fils de chaîne par centimètre est de 23 (à + ou - 0,5 près) et en ce que le nombre de fils de trame par centimètre est de 12,5 à 15 (à + ou - 0,5 près).

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la thermofixation de la toile est réalisée dans un four à air chaud, la durée d'exposition du tissu à la température de thermofixation étant supérieure à 1 mn.

50 13) Utilisation d'un diaphragme selon l'une quelconque des revendications précédentes dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique.

55

60

65



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0192

| 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.4)       |
| A   | FR-A- 877 468 (I.G. FARBENINDUSTRIE AG)<br>* Résumé *<br>---                    | 1   | D 03 D 15/00<br>C 25 B 13/08               |
| A   | GB-A-1 176 649 (FARBENFABRIKEN BAYER AG)<br>---                                 |   |  |
| A   | FR-A-1 508 922 (FARBENFABRIKEN BAYER AG)<br>-----                               |   |  |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) |
|   |   |   | D 03 D<br>C 25 B                           |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>18-10-1988 | Examineur<br>VAN GELDER P.A.               |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |   |  |