

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 846 789 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

10.06.1998 Patentblatt 1998/24

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 13/00**, C25B 15/00

(21) Anmeldenummer: **97121253.5**

(22) Anmeldetag: **03.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **04.12.1996 DE 19650316**

(71) Anmelder:

**BASF AKTIENGESellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Friedrich, Holger, Dr.
67240 Bobenheim-Roxheim (DE)**

• **Hoppe, Klaus-Dieter, Dr.**

67157 Wachenheim (DE)

• **Leutner, Bernd, Dr.**

67227 Frankenthal (DE)

• **Schläfer, Dieter, Dr.**

67071 Ludwigshafen (DE)

• **Hecky, Kurt**

67378 Zeiskam (DE)

(74) Vertreter:

Isenbruck, Günter, Dr. et al

Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-

Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler

& Partner

Theodor-Heuss-Anlage 12

68165 Mannheim (DE)

(54) **Verfahren zur Modifikation des Durchflusswiderstandes von Diaphragmen**

(57) In einem Verfahren zur Modifikation des Durchströmungswiderstandes eines Diaphragmas auf der Basis eines Fasermaterials wird das Diaphragma bei oder nach der Herstellung mit einer eine fluorhaltige Komponente aufweisenden Dispersion und gegebenenfalls einer eine Vorläufersubstanz von ZrO₂ enthaltenden Lösung behandelt.

EP 0 846 789 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifikation des Durchflußwiderstandes von Diaphragmen, insbesondere von Kunststoffdiaphragmen aus der Chloralkalielektrolyse.

Die Qualität eines Diaphragmas wird durch seinen Durchflußwiderstand bzw. den Durchströmungswiderstand und damit durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Sole in der Zelle durch das Diaphragma fließen kann. Je höher der Durchströmungswiderstand des Diaphragmas ist, desto weniger Sole fließt in einer Zeiteinheit durch das Diaphragma und desto höher ist im Beispiel der Chloralkalielektrolyse die Konzentration der gewonnenen Natronlauge. Auf der anderen Seite darf hierbei die Konzentration auch nicht zu hoch werden, da die Natronlauge sonst auskristallisieren kann und es damit zu verfahrenstechnischen Schwierigkeiten kommen kann. Ein als optimal erachteter Konzentrationswert liegt im Fall der Chloralkalielektrolyse bei ca. 12 bis 13 Gew.-%.

Insbesondere bei recycelten oder aufbereiteten Diaphragmen kann es vorkommen, daß die wiedergewonnenen Diaphragmen einen anderen Durchflußwiderstand als die ursprünglichen Originaldiaphragmen aufweisen. Der Durchströmungswiderstand dieser recycelten oder aufbereiteten Diaphragmen kann insbesondere niedriger sein als bei den ursprünglichen Originaldiaphragmen.

Das bedeutet, daß die während der Elektrolyse mit einem definierten Druck vom Anoden- zum Kathodenraum gedrückte Natriumchloridlösung bei Diaphragmen aus Recyclingmaterial häufig schneller durch das Diaphragma läuft, als das bei Diaphragmen aus Originalmaterial der Fall ist. Dadurch entsteht bei der Chloralkalielektrolyse eine stark verdünnte Lauge, die später unter Aufwand an Apparaten und Energie wieder aufkonzentriert werden muß. Damit liegt aber die Leistungsfähigkeit eines solchen recycelten oder aufbereiteten Diaphragmas unter der des ursprünglichen Diaphragmas. Auch bei Original-Kunststoffdiaphragmen wird ein niedrigerer Durchflußwiderstand als beispielsweise bei Asbestdiaphragmen beobachtet. Daher können die Kunststoffdiaphragmen die Asbestdiaphragmen nicht uneingeschränkt ersetzen.

In der DE-A 195 00 871 wird ein Verfahren zum Recyceln von insbesondere Kunststoffdiaphragmen beschrieben, bei dem die Fibrillen oder Fasern der Originaldiaphragmen nach dem Recyceln sowohl einen verringerten Durchmesser als auch eine verringerte Länge aufweisen. Die recycelten Fasern liefern Diaphragmen, deren Durchlässigkeit größer ist als die von Originaldiaphragmen. Es wurde daher vorgeschlagen, der Maische beim Ablegen der Diaphragmen ein Zirkoniumoxid einer bestimmten Teilchengrößenverteilung zuzumischen. Dies führt jedoch nur zur teilweisen Abdichtung der recycelten Diaphragmen.

In der DE-C 36 29 820 wird ein Verfahren zur Her-

stellung eines asbestfreien Originaldiaphragmen beschrieben, bei dem organische Polymerfasern, -fibrillen oder -filamente mit funktionellen Gruppen beige-mischt werden, um die gewünschten Durchlässigkeitseigenschaften des Diaphragmas zu unterstützen. Dadurch wird die Durchlässigkeit des Diaphragmas erhöht.

In der DE-C 41 43 172 wird ein Verfahren zum Herstellen von Chlor und Alkalihydroxid beschrieben. Zur Erreichung der gewünschten Durchlässigkeit des Diaphragmas und der Stromausbeute wird ausreichend mineralischer Ton zugesetzt.

In der DE-A 41 43 173 wird ein flüssigkeitsdurchlässiges Diaphragma für Chloralkali-Elektrolysezellen beschrieben, das aus Fasermaterial hergestellt ist mit mindestens einer auf der Anodenseite abgelagerten, durch Zementbindung gebundenen Deckschicht aus teilchenförmigem, anorganischem, feuerfestem Material. In den Zwischenräumen der Fasermatrix des Diaphragmas kann auch noch teilchenförmiges Zirkoniumoxid eingelagert sein.

In der EP-B 0 412 917 werden ein Kunststoffdiaphragma und dessen Herstellungsverfahren sowie die Verbindung eines solchen Diaphragmas mit einem Kathodenelement beschrieben.

In der WO 97/05300 ist ein Verfahren zur Verminderung der Permeabilität eines Diaphragmas beschrieben, bei dem ein im Anolyten lösliches amphoter Material wie eine Aluminiumverbindung dem Anolyten einer Chloralkali-Diaphragmazelle beim Anfahren der Zelle zugefügt wird. Zudem können auch nicht-amphotere anorganische Materialien, die die Permeabilität des Diaphragmas ändern, zugefügt werden. Beispiele derartiger Verbindungen sind Magnesiumverbindungen, Zirkoniumverbindungen, Tone und deren Gemische.

In der US 4,680,101 ist beschrieben, daß ein polymeres Metalloxid, wie Polytitansäure, Polyzirkonsäure und Polysiliciumsäure auf ein Diaphragma abgeschieden werden kann, um die Permeabilität zu beeinflussen. Die Zugabe kann während des Betriebs der Elektrolysezelle erfolgen.

In der WO 93/16217 sind Diaphragmen für Elektrolysezellen und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Dabei werden PTFE-Fasern, eine PTFE-Dispersion und Talk auf eine Gitterstruktur abgelagert, um nach dem Trocknen und Sintern Diaphragmen zu erhalten.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wirtschaftlicheres und zuverlässigeres Verfahren zur Modifikation des Durchströmungswiderstandes von Diaphragmen, insbesondere von recycelten Kunststoffdiaphragmen aus der Chloralkalielektrolyse und derart recycelte Diaphragmen bereitzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Modifikation des Durchströmungswiderstandes eines Diaphragmas auf der Basis eines Fasermaterials, bei dem das Diaphragma bei oder nach der Herstellung mit einer fluorhaltigen Komponente aufweisenden bzw.

fluorhaltige Dispersion und gegebenenfalls einer eine Vorläufersubstanz von ZrO_2 enthaltenden Lösung behandelt wird. Die Behandlung kann z.B. durch Tauchen erfolgen oder indem man eine wäßrige Lösung, die die Dispersion enthält, die eine fluorhaltige Komponente aufweist, vor dem Einschalten des Stromes (der Elektrolyse) durch das Diaphragma laufen läßt, wobei das Diaphragma von der Anodenseite zur Kathodenseite durchströmt wird. Auf diese Weise kann das bevorzugt recycelte Diaphragma abgedichtet werden und so der Durchströmungswiderstand des Diaphragmas erhöht werden. Dies ist insofern überraschend, als der mittlere Porendurchmesser im Diaphragma aus recycelten Fasern (bestimmt mit Quecksilberporosimetrie nach DIN 66133) mehr als $1\text{ }\mu\text{m}$, oftmals sogar 6 bis $20\text{ }\mu\text{m}$, beträgt und deshalb anzunehmen war, daß die Dispersionsteilchen einer fluorhaltigen Dispersion durch das Diaphragma durchlaufen würden. Damit kann der Durchflußwiderstand sowohl des Originaldiaphragmas als auch besonders bevorzugt des recycelten Diaphragmas genauer eingestellt, insbesondere erhöht werden. Die Vorläufersubstanz von ZrO_2 kann insbesondere $ZrOCl_2$, $Zr(OR)_4$, wobei R ein C_{1-12} -Alkylrest ist, und/oder $ZrCl_4$ sein.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren vorgesehen, bei dem die eine fluorhaltige Komponente aufweisende Dispersion bei Wiederherstellung des Diaphragmas aus Fasern, insbesondere der Maische, zugesetzt wird. Bei der Herstellung von recycelten Diaphragmen werden beispielsweise die zerkleinerten und gewaschenen Fasern in eine Maische weiterverarbeitet, aus der bevorzugt durch Vakuumablagerung Diaphragmen erzeugt werden. Bei der Maische handelt es sich dabei bevorzugt um eine wäßrige Aufschlämmung der Fasern, die ein Verdickungsmittel, Natriumchlorid, Natronlauge, Bakteriozide, verschiedene Tenside und Entschäumer enthalten können. Bevorzugt kann dieser Maische die fluorhaltige Dispersion unter Rühren zugesetzt werden. Die durch Vakuumablagerung erhaltenen Diaphragmen weisen gegenüber Diaphragmen, die ohne fluorhaltige Dispersion hergestellt wurden, eine deutlich verringerte Durchlässigkeit auf.

Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Behandlung des Diaphragmas während der Elektrolyse, vorzugsweise einer Chloralkalielektrolyse. Auf diese Weise ist es möglich, den Durchströmungswiderstand eines Diaphragmas zu modifizieren, ohne daß dieses recycelt, d.h. ausgebaut, zerkleinert, gewaschen, aufgeschlämmt und wieder abgelagert werden muß. Es können somit auch die Durchströmungswiderstände wiederaufbereiteter Diaphragmen *in situ* eingestellt werden. Besonders bevorzugt ist es auch möglich, den Durchströmungswiderstand eines schon bei der Herstellung oder dem Recycelschritt mit fluorhaltiger Dispersion behandelten Diaphragmas anschließend, insbesondere auch während der Elektrolyse, auf diese

Weise nochmals nachträglich genauer einzustellen. Dazu wird die Dispersion bevorzugt mit einem wäßrigen Medium verdünnt und die entstandene Dispersion bzw. die zirkoniumhaltige Lösung auf das Diaphragma gegeben, so daß sie beispielsweise langsam durchlaufen kann. Es ist besonders bevorzugt, das Diaphragma während der Elektrolyse mit der Dispersion bzw. der zirkoniumhaltigen Lösung zu behandeln, wobei man die Dispersion bzw. Lösung in den Solezulauf der Zelle bzw. in den Anolyten gibt. Die so behandelte Sole wird während der Elektrolyse bevorzugt durch das Diaphragma gedrückt, wobei die Durchflußgeschwindigkeit innerhalb kurzer Zeit, d.h. weniger Minuten bis mehrerer Stunden, auf den gewünschten Wert eingestellt, bevorzugt verringert, werden kann.

Bevorzugt enthält die Dispersion als fluorhaltige Komponente ein Fluorpolymer, d.h. ein organisches fluorhaltiges Polymer, wie besonders bevorzugt PVDF (Polyvinylidendifluorid), PFA (Perfluoralkoxypolymere) oder Polychlortrifluorethylen, insbesondere bevorzugt PTFE (Polytetrafluorethylen). Insbesondere bevorzugt ist die Dispersion eine wäßrige Dispersion und weist bevorzugt eine Feststoffkonzentration von 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 50 bis 70 Gew.-%, auf. Dieser Feststoffgehalt ist bei der PTFE-Dispersion der PTFE-Gehalt.

Bei einem weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren weisen die Feststoffe der fluorhaltigen Komponente der Dispersion eine Größenverteilung mit Maxima im Bereich von 0,1 bis 0,5, bevorzugt 0,15 bis 0,4, insbesondere bevorzugt von 0,2 bis 0,3 μm auf. Dispersionen mit Feststoffpartikeln solchen Durchmessers erscheinen bislang für das Abdichten von mittleren Porendurchmessern der recycelten Diaphragmen im Bereich von 6 bis $20\text{ }\mu\text{m}$ als nicht geeignet. Es war anzunehmen, daß diese Dispersionsteilchen durch das Diaphragma hindurchlaufen würden. Es wurde jedoch gefunden, daß derartige Dispersionen einsetzbar sind. Die Porendurchmesserverteilung im Originaldiaphragma kann Maxima bei 0,2 bis 0,5 μm und ein kleineres Maximum bei 8 bis $20\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Bei Diaphragmen aus recyceltem Material kann zwar auch noch ein Maximum des Porendurchmessers bei 0,2 bis 0,5 μm liegen, hauptsächlich wird ein solches Diaphragma jedoch durch Poren mit Durchmessern charakterisiert, die zwei Maxima - beispielsweise bei 10 bis $40\text{ }\mu\text{m}$ und bei 100 bis $300\text{ }\mu\text{m}$ - aufweisen. Diese größeren Poren werden hauptsächlich für die im Vergleich zu den Originaldiaphragmen größere Durchlässigkeit von Diaphragmen aus recyceltem Material verantwortlich gemacht. Es wurde gefunden, daß mit Teilchen, die einen Durchmesser von unter $1\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, eine Abdichtung des Diaphragmas erfolgen kann.

Bei einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Dispersion vor Verwendung mit wäßriger Lösung, bevorzugt Natriumchloridlösung, verdünnt. Damit ist es möglich, das Durchfluß- und Vermischungsverhalten

der Dispersion den Gegebenheiten des zu behandelnden Diaphragmas anzupassen.

Bei einem weiteren bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung enthält die Dispersion 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, eines bevorzugt nichtionischen Tensides. Durch das Tensid kann die Stabilität der Dispersion eingestellt werden. Das Diaphragma kann ebenfalls in einem zusätzlichen Schritt (nochmals) mit einem Tensid behandelt werden, um das Oberflächenverhalten des Diaphragmas nochmals nachzustellen. Außerdem kann hierdurch die Benetzbarkeit erhöht werden.

Bei einem weiteren bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung weist die Dispersion einen pH-Wert von 4 bis 11, besonders bevorzugt von 8 bis 10 auf.

Wird die Dispersion bereits bei der Herstellung des Diaphragmas eingesetzt, so beträgt bei einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel die Menge an eingesetztem Feststoffanteil der Dispersion, insbesondere die Menge an eingesetztem PTFE bezogen auf das Fasermaterial des Diaphragmas 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%. Die Gewichtsprozentangaben beziehen sich hierbei auf Gewicht an reinem Feststoffanteil bzw. PTFE pro Fasergewicht.

Wenn das fertige Diaphragma erstmals oder nochmals mit der Dispersion behandelt wird, dann beträgt in einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung die Menge an eingesetztem Feststoffanteil der Dispersion, insbesondere die Menge an eingesetztem PTFE, bezogen auf die Diaphragmafläche, 30 bis 500 g/qm Diaphragmafläche, bevorzugt 50 bis 300 g/qm, insbesondere bevorzugt 100 bis 200 g/qm.

Die Aufgabe der Erfindung wird insbesondere auch mit einem Diaphragma gelöst, das durch die erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt bzw. behandelt worden ist.

Im folgenden werden Beispiele angegeben, in denen die Erfindung weiter veranschaulicht werden soll und in denen weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung beschrieben und erläutert sind.

In den Figuren werden Diagramme aus den Beispielen gezeigt, wobei

Fig. 1 das Durchflußdiagramm gemäß Beispiel 3 veranschaulicht und

Fig. 2 das Durchflußdiagramm gemäß Beispiel 4 veranschaulicht.

In Fig. 1 ist der Durchfluß D (in l/m^2h) einer Sole (300g/l NaCl) durch ein Diaphragma vor und nach der Behandlung mit 60%iger PTFE-Dispersion gegen die Zeit Z (in Stunden) dargestellt. Zu den mit Pfeilen markierten Zeiten wurden jeweils $42g/m^2$ PTFE-Dispersion zugegeben.

In Fig. 2 ist der Durchfluß (D in l/m^2h) einer Sole (300g/l NaCl) durch ein Recyclingdiaphragma in Abhängigkeit

der Zeit (Z in Stunden) und der Zugabe von PTFE-Dispersion (zu den mit Pfeilen markierten Zeiten zweimal je $42g/m^2$ und danach zweimal je $84g/m^2$ Dispersion) angegeben.

Beispiel 1

Herstellung von Diaphragmen mit Recyclingfasern mit Zusatz von PTFE-Dispersion in die Fasermasse

Zur Herstellung von Diaphragmen wird ein gemäß DE-A 195 00 871 erhaltenes feuchtes Fasermaterial mit einem Feststoffgehalt von 76,2 % eingesetzt. Die ebenfalls eingesetzte Maischelösung erhält man, indem 12,5 kg Wasser mit 26,25 g Verdickungsmittel auf Basis eines Polysaccharids, 26,25 g Proxel® GXL (ICI, Bakteriozid mit Wirkstoff 1,2-Benzisothiazolin-3-on) und 3,1 g des Siliconentschäumers DC10010A (von Dow Corning) versetzt und mit dem Ultraturrax homogenisiert werden.

Die Maische wird erhalten, indem man

434 g Maischelösung,
1 g Zonyl® FSN (DuPont, nichtionisches Fluortensid),
34,4 g NaCl und
37 g Recyclingfasern

15 Minuten kräftig rührt und den pH-Wert mit 50%iger NaOH auf pH 11,3 einstellt.

Anschließend wird unter Rühren eine vorher hergestellte Suspension aus

- 5 g ZrO_2 , CF Super HM®
(unstabilisiertes ZrO_2 mit ca. 10% der Teilchen $< 5 \mu m$, ca. 50% der Teilchen $< 1,1 \mu m$, ca. 90% der Teilchen $< 3,9 \mu m$; von Z-Tech)
- 3 g PTFE-Dispersion, 60%ig, Hostaflon® TFX 5050
(60%ige PTFE-Dispersion mit ca. 5% eines nichtionischen Netzmittels, einem pH-Wert von 9 und einer Teilchengröße mit Maxima bei ca. $0,2 \mu m$; von Höchst)

in 15 g VE-Wasser zugegeben.

Die Fasermasse ist für ein kreisförmiges Testdiaphragma der Fläche $75 cm^2$ ($d = 9,8 cm$) berechnet. In eine kleine Ablageapparatur wird ein Fe-Streckmetallkathodengitter mit einem darüber befindlichen feinmaschigen Nylonnetz eingespannt. Anschließend wird die oben beschriebene homogenisierte Fasermasse aufgeschüttet und 30 Min. lang ohne Unterdruck durch das Nylonnetz laufen gelassen. Die Menge durchgelaufener Maischelösung liegt bei 170 - 210 ml. Anschließend wird die Ablagevorrichtung mittels Membranpumpe mit einem Unterdruck beaufschlagt.

Durchflußmessung:

Zeit in min	Druck in mbar
0	normal
1	980
5	940
9	850
13	850
17	740
20	640
25	530
30	500
35	200
40	200

Nach Durchsaugen der Maischelösung, bleibt das Diaphragma noch für 90 Min. an der Absaugung. Nach 140 Min. beträgt der angelegte Unterdruck ca. 310 mbar.

Das so erhaltene Diaphragma wurde wie folgt behandelt:

- Trocknen des abgelegten Diaphragmas 6h bei 95°C
- Aufheizen von 95°C bis 320°C in ~ 1,5h
- Halten der Temperatur auf 320°C 1,5h
- Aufheizen von 320°C bis 360°C in 1h
- Abkühlen bei geschlossenem abgeschalteten Ofen

Anschließend wurde das Diaphragma 30 Min. lang mit 4%iger Zonyllösung behandelt. Zur Messung der Durchlässigkeit wurde eine Natriumchloridlösung (300 g/l) mit konstanter Flüssigkeitssäule von 22 cm auf das Diaphragma gestellt. Der Durchfluß der Solelösung durch das Diaphragma betrug nach 1 h 16 l/m²h und nach 10h 23 l/m²h.

Beispiel 2

Ein Testdiaphragma wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt und der Durchfluß bestimmt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden aber nur 1 g PTFE-Dispersion eingesetzt.

5

Zeit in h	Menge d. Sole in l/h*m ²
10	128
21	133

10

Beispiel 3

Ein Testdiaphragma wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt und der Durchfluß bestimmt. Bei der Herstellung der Fasermasse wurde keine PTFE-Dispersion eingesetzt, sondern das Diaphragma wurde mit PTFE-Dispersion nachbehandelt. Dazu wurden während der Messung des Testdiaphragmas 2 x 42 g PTFE-Dispersion Hostaflon® TFX5050 pro m² in den Zulauf der Sole gegeben. Das Diaphragma, welches vor der Behandlung einen Durchfluß von ca. 85 l/h*m² aufwies, hatte danach eine Durchlässigkeit von ca. 55 l/h*m².

In Fig. 1 ist dieser Testverlauf veranschaulicht. Auf der X-Achse ist die Zeit und auf der Y-Achse der Durchfluß dargestellt. Deutlich kann erkannt werden, daß bei Zugabe der PTFE-Dispersion der Durchfluß absinkt.

Beispiel 4

Ein entsprechend Beispiel 3 hergestelltes und mit insgesamt 252 g/m² PTFE-Dispersion behandeltes Diaphragma wies vor der Behandlung eine Durchlässigkeit von ca. 60 l/h*m² und nach der Behandlung von ca. 28 l/h*m² auf.

In Fig. 2 ist dieser Testverlauf veranschaulicht. Der Testverlauf aus Fig. 1 wurde fortgeführt, und deutlich ist auch hier zu erkennen, daß durch nochmalige Zugabe von PTFE-Dispersion der Durchflußwiderstand nochmals erhöht werden konnte. Während nach den ersten drei Zugaben der PTFE-Dispersion immer wieder ein Abfallen des Durchflußwiderstandes beobachtet werden konnte, bleibt der Durchflußwiderstand nach der letzten Zugabe auf hohem Niveau und erhöht sich noch mit der Zeit.

45

Beispiel 5

Entsprechend Beispiel 1 wurde eine Elektrolysezelle von De Nora mit einer Elektrodenfläche von 700 cm² mit einem Diaphragma beschichtet. Die eingesetzten Mengen an Beschichtungsmaterial wurden dazu entsprechend der Elektrodenfläche vergrößert. Die Zelle wies nach dem Anfahren der Elektrolyse einen Soledurchfluß von 5,5 l/h auf. Nach der Behandlung mit 2 mal 15 g PTFE-Dispersion Hostaflon® TFX 5050 verringerte sich der Durchfluß auf 3,8 l/h.

55

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Modifizierung des Durchflußwiderstandes eines Diaphragmas ist

wirtschaftlicher und zuverlässiger als bekannte Verfahren. Mit ihm kann auch nach der Herstellung der Durchflußwiderstand auf einen gewünschten Bereich eingestellt werden.

setzter fluorhaltiger Komponente der Dispersion, bezogen auf die Diaphragmafläche, 30 bis 500 g/m² Diaphragmafläche beträgt.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifikation des Durchströmungswiderstandes eines Diaphragmas auf der Basis eines Fasermaterials, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Diaphragma bei oder nach der Herstellung mit einer eine fluorhaltige Komponente aufweisenden Dispersion und gegebenenfalls einer eine Vorläufersubstanz von ZrO₂ enthaltenden Lösung behandelt wird. 10
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma während einer Elektrolyse behandelt wird. 20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion als fluorhaltige Komponente ein Fluorpolymer enthält. 25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine wäßrige Dispersion ist und die fluorhaltige Komponente in einer Feststoffkonzentration von 20 bis 80 Gew.-% enthält. 30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion die fluorhaltige Komponente als Feststoff mit einer Größenverteilung mit Maxima im Bereich von 0,10 bis 0,5 µm enthält. 35
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion vor der Verwendung mit einer Natriumchloridlösung verdünnt wird. 40
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion 0,1 bis 10 Gew.-% eines Tensids enthält. 45
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma auf der Basis eines Fasermaterials ein Kunststoffdiaphragma für die Chloralkalielektrolyse ist. 50
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an eingesetzter fluorhaltiger Komponente innerhalb der Dispersion, bezogen auf das Fasermaterial des Diaphragmas, 0,1 bis 30 Gew.-%, beträgt. 55
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an einge-

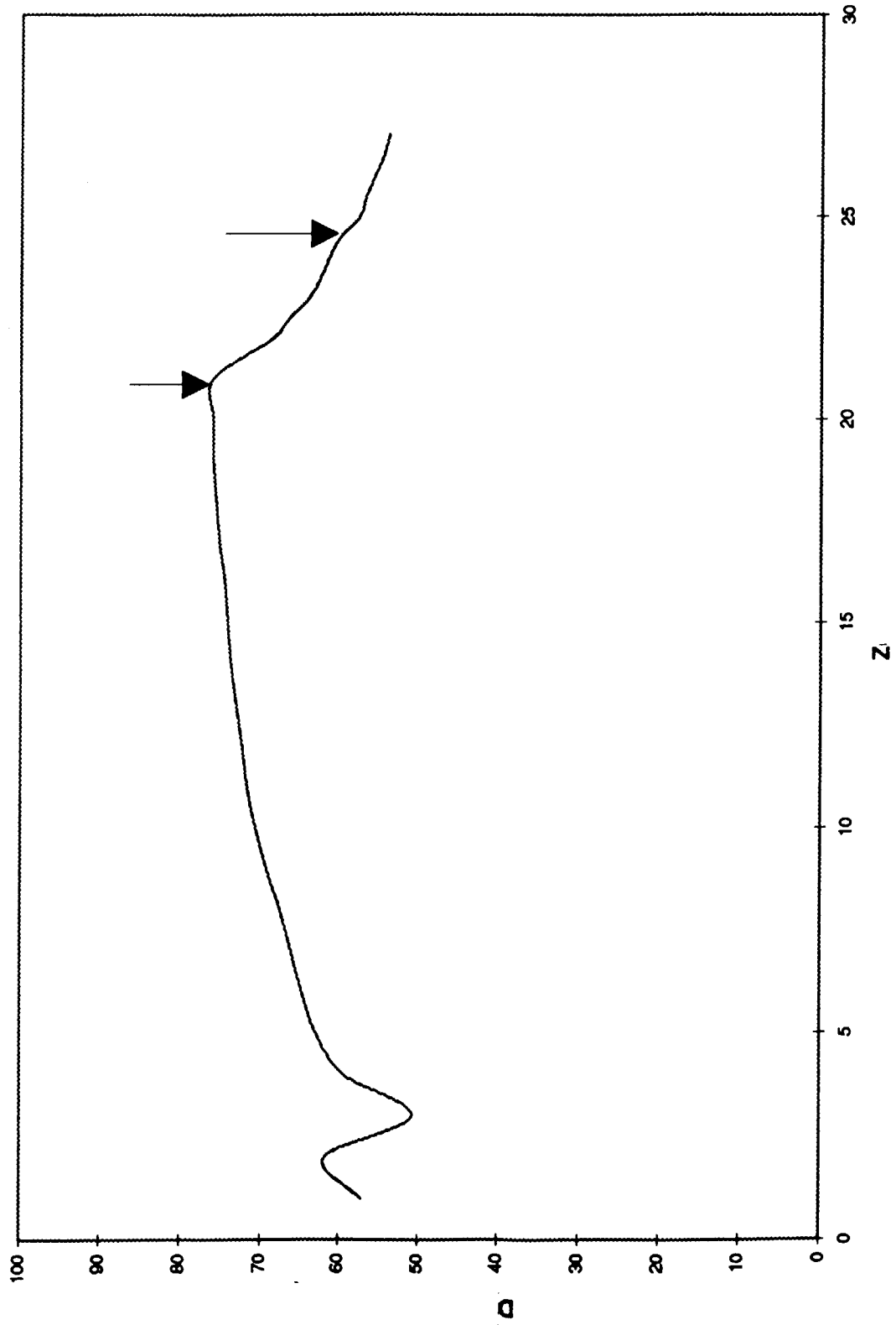


Fig. 1

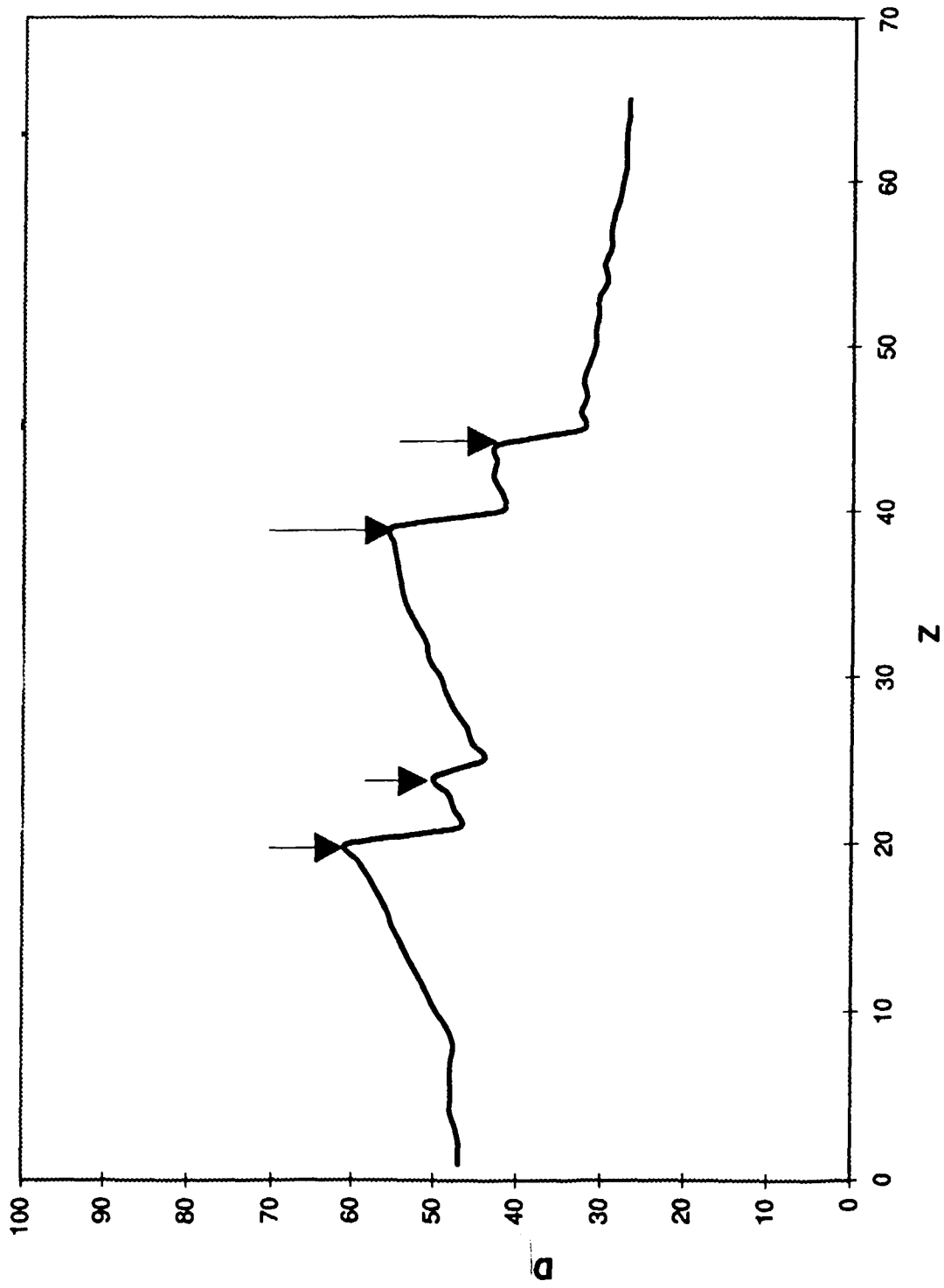


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 12 1253

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 5 266 350 A (NEAL A. GROB) * Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 21 * * Spalte 3, Zeile 22 - Zeile 57 * * Spalte 4, Zeile 33 - Spalte 5, Zeile 4 * * Spalte 9; Beispiel 1 * ---	1-5,7,8	C25B13/00 C25B15/00
A	EP 0 412 917 A (RHONE-POULENC CHIMIE) * Seite 11; Ansprüche 1,6-9,15 * -----	1,3,4,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12.Februar 1998	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)