

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 297 193 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 B 13/08  
C 25 C 7/04  
D 21 J 3/12

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 25 B / 343 335 4  
(31) 8910938

(22) 08.08.90  
(32) 10.08.89

(44) 02.01.92  
(33) FR

(71) siehe (73)  
(72) Bachot, Jean; Stutzmann, Pascal, FR  
(73) Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie, FR

**(54) Diaphragma, Verbindung eines solchen Diaphragmas mit einem Kathodenelement und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft asbestfreie Diaphragmen für Elektrolysezellen, die Verbindung dieser Diaphragmen mit einem Kathodenelement und ein Verfahren zur Herstellung solcher Diaphragmen und Verbindung solcher Diaphragmen mit einem Kathodenelement auf nassem Weg. Sie ist insbesondere auf ein mikroporöses Diaphragma gerichtet, das in-situ auf nassem Weg hergestellt werden kann und ein asbestfreies Faservlies umfaßt, dessen Fasern durch ein fluoriertes Polymer mikroverfestigt sind, wobei das Ganze gesintert ist und dieses Vlies im wesentlichen 3 bis 35 Gew.-% fluoriertes Polymeres (Faserbindemittel), 0 bis 50 Gew.-% eines Oxohydroxidgels mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe, 20 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus Polytetrafluorethylen- und Mineralfasern enthält, wobei die Mineralfasern 1 bis 80 Gew.-% dieses Gemischs ausmachen und aus den Kohlenstoff-, Graphit- Titanatfasern und ihren Gemischen ausgewählt sind, sowie gegebenenfalls dessen Verbindung mit einem Vorkathodenvlies. Diaphragmen und Kombinationen sind insbesondere in Natriumhydroxid-Chlor-Elektrolysezellen einsetzbar.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

**Patentansprüche:**

1. Mikroporöses Diaphragma, das in-situ auf nassem Weg herstellbar ist, umfassend ein asbestfreies Faservlies, dessen Fasern durch ein fluoriertes Polymeres mikroverfestigt sind, wobei das ganze gesintert ist, und dieses Vlies im wesentlichen enthält:
  - 3 bis 35 Gew.-% fluoriertes Polymeres als Faserbindemittel,
  - 0 bis 50 Gew.-% eines Oxohydroxidgels mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe,
  - 20 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus Polytetrafluorethylen- und Mineralfasern, wobei die Mineralfasern 1 bis 80 Gew.-% des Gemisches ausmachen und aus Kohlenstoff-, Graphit-, Titanatfasern und ihren Gemischen ausgewählt sind.
2. Diaphragma nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mineralfasern Titanatfasern sind, deren Gehalt im Fasergemisch mindestens 5 Gew.-% erreicht.
3. Diaphragma nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Oxohydroxidgel enthält, dessen Anteil zwischen 2 und 10 Gew.-% beträgt.
4. Diaphragma nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mineralfasern Kohlenstoff- oder Graphitfasern mit monodisperser Länge sind, deren Gehalt im Fasergemisch zwischen 1 und 10 Gew.-% beträgt.
5. Diaphragma nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Oxohydroxidgel enthält, dessen Anteil zwischen 5 und 25 Gew.-% beträgt.
6. Diaphragma nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Oxohydroxidgel mindestens eines Metalls der Gruppen IVA oder IVB enthält.
7. Diaphragma nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Oxohydroxidgel des Titans oder des Zirkoniums enthält.
8. Diaphragma nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das fluorierte Polymere, das als Faserbindemittel dient, Polytetrafluorethylen ist.
9. Diaphragma nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel 5 bis 40 Gew.-% der Untereinheit (Fasern + Bindemittel) ausmacht.
10. Kombination eines Kathodenverbundelements und eines Diaphragmas gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
11. Kombination nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kathodenelement aus der Verbindung einer durch eine stark poröse Metalloberfläche gebildeten Elementarkathode und einem mikroporösen Faservlies entsteht, das einen beträchtlichen Anteil elektrisch leitfähiger Fasern enthält, wobei diese Fasern durch ein fluoriertes Polymeres mikroverfestigt sind.
12. Kombination nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kathodenverbundelement als elektrisch leitfähige Fasern Kohlenstoff- oder Graphitfasern enthält, deren Längenverteilung monodispers ist.
13. Kombination nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das fluorierte Polymere das Faserbindemittel sowohl des Diaphragmas als auch des Vorkathodenvlieses bildet und Polytetrafluorethylen ist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Diaphragmas nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es im wesentlichen die folgenden Stufen umfaßt:
  - a) Herstellung im wesentlichen wäßrigen Milieu einer Dispersion, die Fasern, das Bindemittel auf Grundlage fluorierter Polymeren in Form von Partikeln, gegebenenfalls mindestens eine Oxohydroxidvorstufe eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe, in Form von Partikeln und gegebenenfalls Additive enthält,
  - b) Aufbringung eines Vlieses durch Filtration dieser Dispersion durch ein poröses Material unter geregelterm Vakuum,
  - c) Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
  - d) Sintern des Vlieses und
  - e) Behandlung, gegebenenfalls in-situ unter Elektrolysebedingungen, durch eine wäßrige Alkalihydroxidlösung.
15. Verfahren zur Herstellung einer Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß es im wesentlichen die folgenden Stufen umfaßt:
  - a) Aufbringung eines Vorkathodenvlieses durch Filtration einer Dispersion aus Fasern, Bindemittel in Form von Partikeln und gegebenenfalls Additiven im wesentlichen wäßrigen

- Milieu unter geregelttem Vakuum durch eine aus einer Metalloberfläche mit einer Maschenweite oder Perforationen zwischen 20 µm und 5 mm bestehenden Elementarkathode,
- b) Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
  - c) Filtration einer Dispersion im wesentlichen wäßrigen Milieu aus Polytetrafluorethylenfasern, Mineralfasern, ausgewählt aus den Kohlenstoff-, Graphit-, Titanatfasern und ihren Gemischen, Bindemittel auf fluorierter Polymergrundlage in Form von Partikeln, gegebenenfalls mindestens einer Oxohydroxidvorstufe mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe, in Form von Partikeln und gegebenenfalls Additiven durch das Vorkathodenvlies unter geregelttem Vakuum,
  - d) Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
  - e) Sintern des ganzen und
  - f) Behandlung, gegebenenfalls in-situ unter Elektrolysebedingungen, durch eine wäßrige Alkalihydroxidlösung.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxohydroxidvorstufe ausgewählt wird aus den Metallsalzen der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe, die so wenig wie möglich löslich in Wasser sind und deren Anion aus den Phosphat-, Pyrophosphat-, Hydrogenphosphat- oder Polyphosphatanionen, gegebenenfalls durch ein Alkalimetall substituiert, und Silikat ausgewählt ist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorstufe  $\alpha$ -TiP oder  $\alpha$ -ZrP ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Trockenextrakt der zur Aufbringung des Diaphragmas bestimmten Suspension als wesentliche Bestandteile umfaßt:
- 30 bis 80 Gew.-% Fasern (Gemisch aus PTFE- und Mineralfasern)
  - 0 bis 50 Gew.-% mindestens einer Oxohydroxidgelvorstufe
  - 3 bis 35 Gew.-% PTFE (Bindemittel)-Pulver und
  - 5 bis 40 Gew.-% Siliciumdioxid.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Stufe zur Herstellung der Suspension, die zur Aufbringung des Diaphragmas dient, eine Stufe zur Herstellung der PTFE-Fasern durch deren mechanisches Rühren in einem wäßrigen Milieu vorangeht.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel für das Vorkathodenvlies und das Diaphragma Polytetrafluorethylen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft Diaphragmen für Elektrolysezellen, die Verbindung solcher Diaphragmen mit einem Kathodenelement und ein Verfahren zur Herstellung solcher Diaphragmen und zur Verbindung solcher Diaphragmen mit einem Kathodenelement.

Sie betrifft insbesondere Diaphragmen für Chlor-Soda-Elektrolysezellen, die auf nassem Weg hergestellt werden können, auf der Grundlage thermoplastischer Fasern und asbestfrei.

Seit sehr langer Zeit verwendet man Asbestfasern als übliches Material zur Herstellung von Diaphragmen, die in Elektrolysezellen eingesetzt werden. Diese Diaphragmen werden durch Abscheiden von in einer wäßrigen Aufschlämmung enthaltenen Asbestfasern auf eine für Elektrolyten durchlässige Kathode gebildet, wobei das Abscheideverfahren unter Vakuum durchgeführt wird. So ist in der FR-PS 2 213 805 vorgeschlagen worden, mikroporöse Trennelemente durch Abscheiden einer Asbestschicht herzustellen und diese Beschichtung durch ein fluoriertes Polymeres zu verstärken. Die Porosität einer solchen Beschichtung kann durch Zugabe eines porenbildenden Mittels gemäß der Lehre der FR-PS 2 229 739 besser geregelt werden. Dem Fachmann ist es wohlbekannt, daß für diese Herstellungsart der mikroporösen Trennelemente durch Abscheiden einer Fasern und ein Bindemittel enthaltenden wäßrigen Aufschlämmung unter Vakuum ein sehr großes Interesse sowohl von der technischen als auch von der wirtschaftlichen Seite her besteht. Jedoch ist die Qualität der so erhaltenen Trennelemente nicht vollständig befriedigend wegen der Notwendigkeit des Einsatzes von Asbestfasern. Tatsächlich enthält, ungeachtet der beim Umgang mit diesem für die menschliche Gesundheit gefährlichen Produkt verbundenen Risiken, die dem Asbest eigene ungenügende chemische Stabilität verschiedene Nachteile wie eine zu kurze Lebensdauer der Trennelemente und Schwierigkeiten bei der Veränderung der Arbeitsbedingungen der Elektrolysezelle, beispielsweise durch eine Erhöhung der Stromstärke.

In der EP-A-132425 sind Kathodenelemente vorgeschlagen worden, Verbundmaterialien, die aus der Verbindung einer Elementarkathode, bestehend aus einer stark porösen Metalloberfläche wie einem Metallgitter mit einer Maschenweite zwischen 20 µm und 5 mm, und einem Vlies erhalten werden, das Fasern und ein Bindemittel enthält, wobei die Verbindung und die Umhüllung durch Absaugen einer im wesentlichen elektrisch leitfähige Fasern und ein fluoriertes Polymeres enthaltenden Suspension unter geregelttem Vakuum direkt durch diese Elementarkathode hindurch erhalten werden, gefolgt von einer Trocknung und anschließendem Schmelzen des Bindemittels. Solche Verbundmaterialien sind in der Lage, die Kathode einer Elektrolysezelle zu bilden und können mit einem Diaphragma verbunden sein, wobei das Diaphragma direkt auf nassem Weg auf dem Verbundmaterial hergestellt werden kann.

Es sind sowohl für die Verbundmaterialien selbst als auch für ihr Herstellungsverfahren verschiedene Verbesserungen vorgenommen worden.

In der EP-A-214066 sind Materialien vorgeschlagen worden, die Kohlenstoffasern mit einer monodispersen Längenverteilung enthalten, Materialien, deren Qualität und Eigenschaften sehr deutlich verbessert sind, was sich durch ein viel besseres Verhältnis Leistung/Dicke ausdrückt.

In der EP-A-296076 sind elektroaktive Materialien, die ein elektrokatalytisches Mittel in ihrer Masse einheitlich verteilt enthalten, vorgeschlagen worden, wobei das Mittel aus den Raney-Metallen und den Raney-Legierungen, aus denen der größte Teil des (der) leicht entfernbaren Metalls (Metalle) entfernt worden ist, ausgewählt ist.

Die Gesamtheit der vorgeschlagenen Kathodenelemente, die eine günstige Stromverteilung sichern, ist geeignet, in einer Elektrolysezelle mit einer Membran oder einem Diaphragma zwischen den Anoden- und Kathodenabteilen eingesetzt zu werden. Ergänzende technische Einzelheiten können in den vorgenannten europäischen Patentanmeldungen gefunden werden, die hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen werden, um eingehendere Ausführungen zu diesen Kathodenelementen zu vermeiden.

Ebenfalls seit langem hat man vorgeschlagen, mikroporöse Trennelemente auf Grundlage thermoplastischer Stoffe nach klassischen Verfahren der Formgebung plastischer Stoffe wie Kneten, Mahlen, Kalandrieren und/oder Sintern herzustellen. So hat man in den FR-PSen 2 280 435 und 2 280 609 die Herstellung mikroporöser Trennelemente auf der Grundlage fluorierter Polymerer vorgeschlagen. Jedoch sind die so erhaltenen ebenen Diaphragmen schwierig in den Zellen anzubringen, deren Kathodenelemente komplexe Geometrien aufweisen, und sie sind sehr schwierig benetzbar. Diese Trennelemente, deren Herstellungskosten relativ sehr hoch geblieben sind, konnten nicht in befriedigender Weise weiterentwickelt werden.

Außerdem gestattet der einfache Ersatz von Asbestfasern in zur Herstellung von Diaphragmen mittels Abscheidung unter Vakuum bestimmten Aufschlämmungen durch Fasern eines Materials wie Polytetrafluorethylen (PTFE), was ein sehr attraktiver Weg zur Herstellung von mikroporösen Trennelementen wäre, insbesondere für Zellen, deren Kathodenelemente eine komplexe Geometrie aufweisen, es nicht, befriedigende mikroporöse Trennelemente zu erhalten. Tatsächlich schrumpft die PTFE-Faserbeschichtung während des Sinterns sehr stark, die Regelmäßigkeit und die Feinheit der Porosität sind ungenügend, und die Hydrophilie der Faserbeschichtung ist labil.

Kürzlich ist in der US-PS 4 680 101 die Herstellung eines modifizierten Diaphragmas vorgeschlagen worden durch Imprägnierung eines vorgeformten Diaphragmas (Matrize) mittels einer Lösung eines teilweise hydrolysierten Metallalkoxids, das vor der Hydrolyse durch die Formel  $M(OR)_4$  wiedergegeben wird, worin M Titan, Zirkonium, Silicium oder Aluminium bedeutet und R ein 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltender Alkylrest ist, in einem organischen Lösungsmittel. Das so imprägnierte Diaphragma wird anschließend auf 90 bis 150°C zur Vernetzung des Polymermetalloxids erhitzt.

Die Matrix selbst wird gebildet durch Filtration einer faserförmigen Polytetrafluorethylen und gegebenenfalls eine Lösung eines Sulfonsäuregruppen enthaltenden perfluorierten Ionenaustauschers in Ethanol enthaltenden Aufschlämmung auf eine Kathode unter Vakuum mit anschließender Trocknung des ganzen unter Vakuum bei 120 bis 130°C in einem Ofen. Der perfluorierte Ionenaustauscher bewirkt die Benetzbarkeit eines solchen Diaphragmas.

Nach der Bildung dieser Matrix und vorzugsweise nach ihrer Imprägnierung, um sie mit polymerem Metalloxid zu versorgen, wurde vorgeschlagen, in das schon gebildete Diaphragma ein anorganisches Gel wie z. B. ein Oxidgel des Magnesiums, des Zirkoniums oder des Titans oder ein Zirkonylphosphatgel einzubauen, wobei solche Gele in der Lage wären, die Durchlässigkeit eines solchen Diaphragmas für Flüssigkeiten zu reduzieren und dem Diaphragma Ionenaustauschereigenschaften zu verleihen. Diese imprägnierten Diaphragmen, deren prinzipieller Vorteil unbestritten ist, weisen jedoch verschiedene Nachteile und insbesondere einen Mangel an Homogenität und eine schwierig zu kontrollierende Permeabilität auf.

Darüber hinaus ist das Herstellungsverfahren sehr komplex, was mit den industriellen Anforderungen kaum vereinbar ist. Es ist jetzt gefunden worden, daß es möglich ist, asbestfreie mikroporöse Trennelemente auf nassem Weg herzustellen durch Absaugen einer Fasern auf Basis fluorierter Polymere enthaltenden wäßrigen Aufschlämmung durch einen porösen Träger unter Vakuum und somit ein mikroporöses Trennelement herzustellen, das die vorherbeschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Die vorliegende Erfindung hat deshalb ein mikroporöses Diaphragma zum Gegenstand, das geeignet ist, in-situ auf nassem Weg hergestellt zu werden, und ein asbestfreies Faservlies enthält, dessen Fasern durch ein fluoriertes Polymeres mikroverstärkt sind, wobei das Ganze gesintert ist, und dieses Vlies im wesentlichen enthält:

- 3 bis 35 Gew.-% fluoriertes Polymeres als Faserbindemittel,
- 0 bis 50 Gew.-% eines Oxohydroxidgels mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- oder der Actinidenreihe,
- 20 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus Polytetrafluorethylen- und Mineralfasern, die Mineralfasern machen 1 bis 80 Gew.-% dieses Gemisches aus und sind ausgewählt aus Kohlenstoff-, Graphit-, Titanatfasern und ihren Gemischen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Verbindung eines solchen Diaphragmas mit einem Kathodenverbundelement. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung solcher Diaphragmen, das im wesentlichen die folgenden Stufen umfaßt:

- a) Herstellung einer Dispersion im im wesentlichen wäßrigen Milieu, enthaltend die Fasern, das Bindemittel auf Grundlage fluorierter Polymeren in Form von Partikeln, gegebenenfalls mindestens eine Oxohydroxidvorstufe wenigstens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe in Partikelform und gegebenenfalls Additive,
- b) Aufbringung eines Vlieses mittels Filtration dieser Dispersion durch ein poröses Material unter geregelterm Vakuum,
- c) Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
- d) Sintern des Vlieses und
- e) Behandlung, gegebenenfalls in-situ unter Elektrolysebedingungen, mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.

Das betreffende poröse Material (Träger) kann ein Kathodenverbundelement sein, das Verfahren ermöglicht somit, eine erfindungsgemäße Verbindung herzustellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen, das im wesentlichen die folgenden Stufen umfaßt:

- a) Abscheidung eines vorkathodischen Vlieses durch Filtration einer Dispersion von Fasern, Bindemittel in Form von Partikeln und gegebenenfalls von Additiven im im wesentlichen wäßrigen Milieu unter geregelterm Vakuum durch eine Elementarkathode, die aus einer eine Maschenweite oder Perforationen zwischen 20µm und 5mm aufweisenden Metalloberfläche besteht,
- b) Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
- c) Filtration einer Dispersion aus Polytetrafluorethylenfasern, aus Kohlenstoff-, Graphit-, Titanatfasern und ihren Gemischen ausgewählten Mineralfasern, Bindemittel auf Basis fluorierter Polymeren in Form von Partikeln, gegebenenfalls mindestens einer Oxohydroxidvorstufe mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe in Form von Partikeln und gegebenenfalls Additiven im im wesentlichen wäßrigen Milieu durch ein vorkathodisches Vlies unter geregelterm Vakuum,
- d) Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
- e) Sintern des ganzen und
- f) Behandlung, gegebenenfalls in-situ unter Elektrolysebedingungen, mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen weisen eine günstige Formstabilität, eine feine und regelmäßige Porosität und eine permanente Benetzbarkeit auf. Die erfindungsgemäßen Diaphragmen besitzen darüber hinaus sehr niedrige Arbeitsspannungen, was einen weiteren Vorteil der vorliegenden Erfindung darstellt.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen sind in der Lage, durch klassische, in der Industrie eingesetzte Verfahren der Abscheidung einer Suspension durch Absaugen unter Vakuum erhalten zu werden und gestatten eine effektive Arbeitsweise (sehr erhöhte Stromausbeute, reduzierte Arbeitsspannung) der sie enthaltenden Salzlösungszellen bei erhöhten Stromdichten, die 40A/dm<sup>2</sup> und mehr erreichen können. Darüber hinaus gestatten sie, mit erhöhten Natriumhydroxidkonzentrationen (im Bereich von 140 bis 200g/l oder höher) im Katholyten zu arbeiten, was den für die nachfolgende Konzentration des Sodas benötigten Energieverbrauch herabsetzt.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen umfassen ein asbestfreies Vlies. Unter Vlies versteht man eine Anordnung oder eine dreidimensionale Schichtung, deren Dicke deutlich geringer ist als die anderen Dimensionen, wobei diese Anordnung gegebenenfalls zwei parallele Oberflächen aufweisen kann. Diese Vliese können verschiedene Formen aufweisen, die im allgemeinen durch die Geometrie der Kathodenelemente, mit denen sie verbunden sein können, bestimmt werden. Bei ihrem Einsatz als mikroporöse Diaphragmen in Natriumchlorid-Elektrolysezellen beträgt z. B. ihre Dicke gewöhnlich zwischen 0,1 und 5 mm, die eine ihrer großen Abmessungen, die ungefähr der Höhe des Kathodenelements entspricht, kann 1 m erreichen und die andere große Abmessung, die ungefähr dem Umfang des betreffenden Elements entspricht, wird gewöhnlich einige 10 m betragen.

Die Fasern des Vlieses sind mikroverfestigt in dem Sinne, daß sie gewissermaßen miteinander vor allem durch ein dreidimensionales Netz diskreter Punkte verbunden sind, was dazu beiträgt, der Umhüllung gleichzeitig eine feine und regelmäßige Porosität und eine sehr hohe Festigkeit zu geben.

Diese erfindungsgemäßen Vliese (oder Faserschichtungen) sind asbestfrei und umfassen im wesentlichen wie zu Beginn der vorliegenden Beschreibung dargelegt:

- 3 bis 35 Gew.-% fluoriertes Polymeres als Faserbindemittel,
- 0 bis 50 Gew.-% eines Oxohydroxidgels mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe,
- 20 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus Polytetrafluorethylen- und Mineralfasern, wobei die Mineralfasern 1 bis 80 Gew.-% dieses Gemisches bilden und aus den Kohlenstoff-, Graphit- und Titanatfasern und ihren Gemischen ausgewählt sind.

Unter fluorierten Polymeren versteht man Homopolymere oder Copolymere, die wenigstens teilweise von olefinischen Monomeren abgeleitet sind, die vollständig mit Fluoratomen oder vollständig durch eine Kombination aus Fluor- und wenigstens einem Chlor-, Brom- oder Jodatome pro Monomerem substituiert sind.

Beispiele fluorierter Homo- oder Copolymerer sind die von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Chlortrifluorethylen und Bromtrifluorethylen abgeleiteten Polymeren und Copolymeren.

Solche fluorierte Polymere können auch bis zu 75 Mol.-% Baueinheiten enthalten, die von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, die wenigstens so viele Fluoratome wie Kohlenstoffatome enthalten wie beispielsweise Vinyliden(di)fluorid und die Vinyl- und Perfluoralkylester wie Perfluoralkoxyethylen.

Natürlich kann man im Rahmen der Erfindung mehrere solcher oben definierten fluorierten Homo- oder Copolymeren einsetzen. Es ist selbstverständlich, daß man den erfindungsgemäßen Rahmen nicht verläßt, wenn man diesen fluorierten Polymeren eine geringe Menge, beispielsweise bis zu 10 oder 15 Gew.-% Polymere, deren Molekül keine Fluoratome enthält wie beispielsweise Polypropylen, zusetzt.

Polytetrafluorethylen ist das für die erfindungsgemäßen Diaphragmen bevorzugte Bindemittel.

Das hier als Bindemittel für die Faseranordnung eingesetzte fluorierte Polymere kann in den betreffenden Diaphragmen in Mengen vorhanden sein, die bezogen auf den Fasergehalt und den Charakter der verschiedenen Bestandteile dieser Diaphragmen in weiten Grenzen variabel sind.

Um jedoch eine gute Verfestigung des Ganzen zu gewährleisten, wird das Bindemittel vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% in der Untereinheit (Fasern + Bindemittel) vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen enthalten außerdem 20 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus Polytetrafluorethylen (PTFE)- und Mineralfasern, deren Verhältnis und Charakter zu Beginn der vorliegenden Beschreibung konkretisiert worden ist.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten PTFE-Fasern können verschiedene Abmessungen aufweisen, ihr Durchmesser (D) beträgt im allgemeinen zwischen 10 und 500µm und ihre Länge (L) ist so, daß das Verhältnis L/D zwischen 5 und 500 liegt. Vorzugsweise verwendet man PTFE-Fasern, deren durchschnittliche Abmessungen zwischen 1 und 4 mm in der Länge und zwischen 5 und 200µm für den Durchmesser betragen. Ihre Herstellung ist in der US-PS 4444640 beschrieben und

dieser PTFE-Fasertyp ist dem Fachmann bekannt. Wie nachstehend in der vorliegenden Beschreibung deutlich wird, erweist es sich als vorteilhaft, diese PTFE-Fasern einer vorhergehenden Behandlung zu unterziehen zur Verteilung der Fasern und zur Begrenzung der möglichen Aggregatbildung. Die erfindungsgemäßen Diaphragmen enthalten ebenfalls Mineralfasern, die aus den Kohlenstoff-, Graphit-, Titanfasern und ihren Gemischen ausgewählt sind, wobei der Mineralfaseranteil 1 bis 80 Gew.-% der Fasergesamtheit ausmacht.

Die Kohlenstoff- oder Graphitfasern werden in Form von Filamenten verwendet, deren Durchmesser im allgemeinen kleiner ist als 1 mm und vorzugsweise zwischen  $10^{-6}$  und 0,1 mm liegt und deren Länge größer als 0,5 mm und vorzugsweise zwischen 1 und 20 mm ist.

Vorzugsweise weisen die Kohlenstoff- oder Graphitfasern eine monodisperse Längenverteilung auf, d. h. eine solche Längenverteilung, bei der die Länge von mindestens 80% und vorteilhaft von mindestens 90% der Fasern der durchschnittlichen Faserlänge  $\pm$  etwa 20% und vorzugsweise  $\pm$  etwa 10% entspricht. Falls sie vorhanden sind, machen die Kohlenstofffasern vorteilhaft maximal 10 Gew.-% der Fasergesamtheit aus.

Die Titanatfasern sind als Fasermaterialien bekannt. So sind die Kaliumtitanatfasern handelsüblich erhältlich. Andere von Kaliumoctatitanat  $K_2Ti_8O_{17}$  durch teilweises Ersetzen der Titanionen mit der Oxidationszahl 4 durch Metallkationen mit einer Oxidationszahl 2 wie z. B. Kationen des Magnesiums und des Nickels oder mit einer Oxidationszahl 3 wie Kationen des Eisens oder des Chroms und durch Ladungsausgleich mit Alkaliionen wie Natrium- und Kaliumkationen abgeleitete Fasern sind in der FR-PS-2555 207 beschrieben.

Weitere solche Titanatfasern, wie die aus Kaliumtetratitanat ( $K_2Ti_4O_9$ ) oder von ihm abgeleitete, können ebenfalls eingesetzt werden.

Während die Titanatfasern ohne größere Nachteile bis zu 80 Gew.-% des eingesetzten Fasergemisches ausmachen können, wenn man Kohlenstoff- oder Graphitfasern verwendet, ist es jedoch bevorzugt, daß ihr Anteil im Fasergemisch 10 Gew.-% nicht überschreitet.

Insbesondere können Gemische aus in ihrer Natur unterschiedlichen Mineralfasern eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen können außerdem 0 bis 50 Gew.-% eines Oxohydroxidgels mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe enthalten. Vorzugsweise beträgt der Gelgehalt 20 bis 25 Gew.-% und für eine bessere Herstellung mindestens 3 Gew.-%.

Das betreffende Gel wird sowohl über die Oberfläche als auch über die Dicke der erfindungsgemäßen Diaphragmen gleichmäßig verteilt.

Der Gehalt an Gel, das anfänglich mit Natriumchlorid, Natriumhydroxid und Wasser getränkt wird, wird nach Kontakt mit einer wäßrigen 140 g/l Natriumhydroxid und 160 g/l Natriumchlorid enthaltenden Lösung bei 85°C, nach Abkühlung auf 25°C, Waschen mit Wasser und 24stündigem Trocknen bei 100°C bestimmt.

Von den Metallen der zuvor aufgezählten Gruppen und Perioden des Periodensystems kann man als Beispiele Titan, Zirkonium, Thorium, Cer, Zinn, Tantal, Niob, Uran, Chrom und Eisen nennen. Insbesondere können Gemische dieser Metalle oder dieser Metalle mit Alkalimetallen wie Natrium oder Kalium in den erfindungsgemäßen Diaphragmen vorhanden sein.

Eine erste Klasse besonders vorteilhafter Diaphragmen enthält als Mineralfasern Titanatfasern, insbesondere aus Kaliumtitanat, deren Gehalt im Fasergemisch mindestens 5 Gew.-% erreicht, und einen Anteil an einem oben beschriebenen Metalloxohydroxidgel von vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.-%.

Eine zweite Klasse besonders vorteilhafter Diaphragmen enthält als Mineralfasern Kohlenstoff- oder Graphitfasern mit monodisperser Längenverteilung, deren Gehalt im Fasergemisch zwischen 1 und 10 Gew.-% beträgt und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% des oben beschriebenen Metalloxohydroxidgels beträgt.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen enthalten vorteilhaft ein Oxohydroxidgel mindestens eines Metalls der Gruppen IVA und IVB.

Vorzugsweise enthalten sie ein Oxohydroxidgel des Titans oder des Zirkoniums.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen sind durch ihre wesentlichen Bestandteile definiert worden. Selbstverständlich können diese Materialien versch. andere Additive in geringeren Mengen enthalten, die im allgemeinen 5 Gew.-% nicht überschreiten und entweder gleichzeitig oder nacheinander im Verlauf der einen oder der anderen Phase ihrer Verarbeitung zugegeben werden können. So können sie Spuren grenzflächenaktiver oder oberflächenaktiver Mittel, porenerbildender Mittel, deren Aufgabe die Regelung der Porosität des Diaphragmas ist, und/oder Verdickungsmittel enthalten, obwohl solche Mittel während der Herstellung des Diaphragmas grundsätzlich zersetzt oder entfernt werden.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen weisen vorteilhaft ein Gewicht pro Flächeneinheit zwischen 0,4 und 3 kg/m<sup>2</sup> und vorzugsweise zwischen 0,9 und 1,9 kg/m<sup>2</sup> auf.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verbindung eines Kathodenverbundelements und eines zuvor beschriebenen Diaphragmas.

Die betreffenden Kathoden (oder Vorkathoden)-Verbundelemente werden durch Verbindung einer aus einer stark porösen Metalloberfläche gebildeten Elementarkathode und eines mikroporösen Faservlieses erhalten, das einen hohen Anteil elektrisch leitfähiger Fasern enthält, die durch ein fluoriertes Polymeres mikroverfestigt sind.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Kathoden (oder Vorkathoden)-Elemente enthalten als elektrisch leitfähige Fasern Kohlenstoff- oder Graphitfasern. Vorzugsweise weisen diese Fasern eine monodisperse Längenverteilung auf. Obwohl das fluorierte Polymere, das als Bindemittel für das Vorkathodenvlies dient, aus den zu Beginn der vorliegenden Beschreibung definierten fluorierten Polymeren ausgewählt sein kann, verwendet man vorzugsweise Polytetrafluorethylen. Diese Kathoden (oder Vorkathoden)-Verbundelemente sind in den zuvor genannten europäischen Patentanmeldungen beschrieben und werden hiermit durch Bezugnahme aufgenommen.

Daraus ergibt sich, daß die betreffende Kombination gewissermaßen eine Anordnung von drei Schichten ist, d. h. der Elementarkathode, einem ersten, elektrisch leitfähigen Fasern enthaltenden Faservlies, wobei dieses Vlies die eigentlichen, in diesen europäischen Patentanmeldungen beschriebenen Eigenschaften aufweist, und dem Diaphragma, wobei diese Anordnung ein kohärentes Ganzes bildet.

Wie zu Beginn der vorliegenden Beschreibung angegeben, betrifft die vorliegende Erfindung außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen, wie sie oben beschrieben sind.

Das Verfahren zur Herstellung der betreffenden Diaphragmen umfaßt im wesentlichen die folgenden Stufen:

- Herstellung einer Dispersion, im wesentlichen im wäßrigen Milieu, enthaltend Fasern, Bindemittel auf Basis eines fluorierten Polymeren in Form von Partikeln, gegebenenfalls wenigstens eine Oxohydroxidvorstufe mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und der Actinidenreihe in Partikelform und gegebenenfalls Additive,
- Aufbringung eines Vlieses durch Filtration dieser Dispersion durch ein poröses Material unter geregelterm Vakuum,
- Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung der so gebildeten Vlieses,
- Sintern des Vlieses und
- Behandlung, gegebenenfalls in-situ unter Elektrolysebedingungen, mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.

Unter einem im wesentlichen wäßrigen Milieu versteht man ein Milieu, das keine anderen organischen Verbindungen enthält, als die vorstehend aufgezählten Bestandteile und Additive wie grenzflächenaktive und oberflächenaktive Stoffe und Verdickungsmittel. Somit enthält das betreffende Milieu kein organisches Lösungsmittel.

Wenn auch an sich die Gegenwart organischer Lösungsmittel selbst nicht schädlich ist, so besteht doch ein Vorteil sowohl des vorliegenden Verfahrens als auch der erfindungsgemäßen Diaphragmen darin, daß die Gegenwart organischer Lösungsmittel bei der Herstellung dieser Diaphragmen nicht nötig ist und daß es aus diesem Grund nicht erforderlich ist, eine zusätzliche Stufe zur Verdampfung dieses Lösungsmittels vorzusehen. Dieser Vorteil ist überraschend, wenn man den hydrophoben Charakter der fluorierten Polymerpulver und -fasern und insbesondere des PTFE kennt.

Unter Oxohydroxidvorstufen eines der Metalle der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe versteht man die so wenig wie möglich in Wasser löslichen Salze dieser Metalle, deren Anion ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend die Phosphat-, Pyrophosphat-, Hydrogenphosphat- oder Polyphosphatanionen, die gegebenenfalls durch ein Alkalimetall substituiert sind, und Silikat.

Als Beispiele für im Rahmen des vorliegenden Verfahrens nützliche Salze kann man nennen:

- Titanphosphat ( $\alpha$ -TiP)
- Zirkoniumphosphat ( $\alpha$ -ZrP)
- Cerphosphat
- $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2$
- $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$
- $\text{TiP}_2\text{O}_7$
- $\text{TaH}(\text{PO}_4)_2$
- $\text{NbOPO}_4$
- $\text{UO}_2\text{HPO}_4$
- $\text{Cr}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$
- $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$
- die Verbindungen der Formel



worin:

- M ein Natrium- oder Lithiumatom bedeutet
- x eine Zahl ist, die Null oder kleiner als 3 sein kann.

Diese Vorstufen werden in Partikelform zugegeben. Sie können in Form eines Pulvers mit einer Korngröße von im allgemeinen kleiner als  $500\ \mu\text{m}$  oder in Faserform, deren Abmessungen im allgemeinen zwischen  $0,1$  und  $5\ \mu\text{m}$  für den Durchmesser und zwischen  $3\ \mu\text{m}$  und  $3\text{mm}$  für die Länge betragen, zugegeben werden.

Das Bindemittel auf Basis fluorierter Polymere liegt im allgemeinen in trockener Pulverform oder in wäßriger Dispersion (Latex) vor, deren Trockenextrakt 30 bis 80 Gew.-% ausmacht.

Es ist dem Fachmann wohl bekannt, daß die betreffende Dispersion oder Suspension im allgemeinen stark verdünnt ist und der Gehalt an Trockenstoffen (Fasern, Bindemittel, Vorstufen und Additive) im Bereich von 1 bis 15 Gew.-% des ganzen liegt, um die Handhabbarkeit im industriellen Maßstab zu erleichtern.

Außerdem können verschiedene Additive der Dispersion zugegeben werden, insbesondere grenzflächenaktive oder oberflächenaktive Mittel wie Octoxynol (Triton X-100®), porenbildende Mittel wie Siliciumdioxid und Verdickungsmittel wie natürliche oder synthetische Polysaccharide.

Es versteht sich, daß die Dispersion sämtliche wesentlichen Bestandteile des vorgenannten Diaphragmas mit Ausnahme des Oxohydroxidgels enthält, aber gegebenenfalls sind Vorläufer des Gels im zuvor beschriebenen Sinne vorhanden.

Die relativen Mengen der wesentlichen Diaphragmabestandteile, die der Dispersion zugegeben werden, sind leicht durch den Fachmann aufgrund der Tatsache zu bestimmen, daß sie ungefähr den im Diaphragma selbst vorhandenen Mengen entsprechen, mit Ausnahme der porenbildenden Mittel, die im Prinzip durch Einwirkung beispielsweise des elektrolytischen Natriumhydroxids und der Vorstufe des Oxohydroxidgels entfernt werden. Tatsächlich wird die Vorstufe vollständig in Oxohydroxidgel umgewandelt, deren „aktiver“ Teil, nach dem Waschen und Trocknen des Gels erhalten, 10 bis 90 Gew.-% der zugegebenen Vorstufe ausmacht.

Der Fachmann wird ebenso selbst in der Lage sein, mittels einfacher Versuche die Menge der in dem wäßrigen Milieu zu dispergierenden Trockensubstanzen zu bestimmen, in Abhängigkeit des an dem porösen Material, durch das die Dispersion unter den Bedingungen des geregelten Vakuums filtriert wird, zu beobachtenden Endgehalts.

Im allgemeinen enthält der Trockenextrakt der Suspension als wesentliche Bestandteile:

- 30 bis 80 Gew.-% Fasern (Gemisch aus PTFE- und Mineralfasern)
- 0 bis 50 Gew.-% mindestens einer Oxohydroxidgelvorstufe
- 3 bis 35 Gew.-% PTFE- (Bindemittel) Pulver und
- 5 bis 40 Gew.-% Siliciumdioxid.

Für eine gute Ausführung der vorliegenden Erfindung beträgt der PTFE-Pulvergehalt 5 bis 40 Gew.-% der Gesamtanordnung (PTFE-Pulver und Fasern). Weiterhin beträgt für eine gute Ausführung der vorliegenden Erfindung der Gewichtsgehalt mindestens einer Oxohydroxidgelvorstufe in diesem Trockenextrakt zwischen 3 und 40%.

Das Vlies wird danach durch Filtration der Dispersion im geregelten Vakuum durch ein poröses Material gebildet, wie z. B. ein Gewebe oder Gitter, deren Maschenweite, Perforationen oder Porosität zwischen 1 µm und 2 mm betragen kann.

Die Vakuumregelung kann kontinuierlich oder stufenweise von Atmosphären- bis zum Enddruck (0,01 bis 0,5 bar absolut) erfolgen.

Nach Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses wird das ganze gesintert. Das Sintern wird auf bekannte Weise bei einer Temperatur über dem Schmelz- oder Erweichungspunkt des fluorierten Polymeren, des Bindemittels in diesem Vlies, durchgeführt. Auf diese Stufe, die die Verfestigung der Umhüllung ermöglicht, folgt anschließend eine Behandlungsstufe, durch die das Vlies in Kontakt mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung und insbesondere mit einer elektrolitischen Natriumhydroxidlösung gebracht wird.

Dieses In-Kontakt-Bringen kann in-situ durchgeführt werden, d. h., während des Einbringens des verfestigten Vlieses in die Elektrolysezelle, im Kontakt mit der Elektrolysenatriumhydroxidlösung.

Die Behandlung wird vorteilhaft im Kontakt mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung durchgeführt, deren Konzentration zwischen 40 und 200 g/l beträgt und bei einer Temperatur zwischen 20 und 95°C.

Die zuvor definierten Oxohydroxidgelvorstufen können verschiedene Umwandlungen im Verlauf der verschiedenen Bearbeitungsstufen des Diaphragmas und insbesondere eine zerstörungsfreie Umwandlung während des Sinterprozesses erfahren, d. h. dies führt nur zu Verlusten an Hydratwasser- oder Konstitutionswassermolekülen, wobei sie durch die vorstehend beschriebene Verfahrensstufe in ein frisches Oxohydroxidgel des betreffenden Metalles umgewandelt werden, das mit dem Elektrolyten und Wasser imprägniert ist.

Die Eigenschaften eines solchen Diaphragmas werden wesentlich verbessert.

Darüber hinaus besteht ein Vorteil des vorliegenden Verfahrens in der Tatsache, daß eine zusätzliche Imprägnierstufe der Fasermatrix unnötig ist. Außerdem erleichtert die Verwendung von Vorstufen in Pulverform die Durchführung sehr.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens geht der Herstellung der Suspension oder Dispersion ein Schritt zur Herstellung der PTFE-Fasern durch mechanisches Rühren in im wesentlichen wäßrigen Milieu voran.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird die Filtration der Dispersion oder Suspension durch ein Kathoden- (oder Vorkathoden-) Element gemäß der vorliegenden Beschreibung durchgeführt.

Durch Anwendung einer solchen Variante ist es möglich, eine Verbindung Diaphragma-Vorkathoden-Element herzustellen.

Eine solche Verbindung weist bemerkenswerte Kohärenzeigenschaften auf und vereinigt die Vorteile, die das

Vorkathodenelement und die erfindungsgemäßen Diaphragmen mit sich bringen.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen umfassend im wesentlichen die folgenden Stufen:

- a) Abscheidung eines Vorkathodenvlieses durch Filtration einer Dispersion aus Fasern, Bindemittel in Form von Partikeln, und gegebenenfalls Additiven in einem im wesentlichen wäßrigen Milieu durch eine aus einer Maschenweite oder Perforationen zwischen 20 µm und 5 mm aufweisenden Metalloberfläche gebildeten Elementarkathode unter geregelterm Vakuum,
- b) Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
- c) Filtration einer Dispersion aus Polytetrafluorethylenfasern, aus Kohlenstoff-, Graphit-, Titanatfasern und ihren Gemischen ausgewählten Mineralfasern, Bindemittel auf Basis fluorierter Polymere in Partikelform, gegebenenfalls mindestens einer Oxohydroxidvorstufe mindestens eines Metalls der Gruppen IVA, IVB, VB und VIB des Periodensystems oder der Lanthaniden- und Actinidenreihe in Partikelform und gegebenenfalls Additiven im im wesentlichen wäßrigen Milieu durch ein Vorkathodenvlies unter geregelterm Vakuum,
- d) Entfernung des flüssigen Milieus und gegebenenfalls Trocknung des so gebildeten Vlieses,
- e) Sintern des ganzen und
- f) Behandlung gegebenenfalls in-situ unter Elektrolysebedingungen mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung.

Ein solches Verfahren weist den Vorteil auf, daß es zur Herstellung von Verbindungen mit großer Festigkeit führt. Ein anderer Vorteil besteht in der großen Einfachheit der Anwendung aufgrund der Tatsache, daß eine einzige Sinterstufe zur Herstellung der Verbindungen mit großer Festigkeit ausreicht, und der Tatsache, daß eine einzige Stufe die Entfernung der Porenbildner sowohl aus dem Vorkathodenvlies als auch aus dem Diaphragma gestattet und zur Bildung von frischem Oxohydroxidgel des betreffenden Metalls führt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform dieses Verfahrens verwendet man als Bindemittel für das vorkathodische Vlies und das Diaphragma PTFE.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

#### Beispiele

Man stellt unter Rühren eine Suspension her aus:

- A – enthärtetem Wasser, dessen Menge so berechnet wird, daß etwa 4 l Suspension erhalten werden;
- B – 100 g Polytetrafluorethylenfasern, die in Form eines Gemisches aus 200 g Natriumchlorid und wie nachfolgend beschrieben vorbehandelten PTFE-Fasern (50/50 in Gewicht) zugegeben werden;
- C – 25 g PTFE in Latexform mit etwa 65 Gew.-% Trockenextrakt;
- D – 1,2 g Octoxynol in Form einer wäßrigen Lösung mit 40 g/l;
- E – 30 g ausgefällttem Siliciumdioxid in Form von Partikeln mit einer mittleren Korngröße von 3 µm, deren B.E.T.-Oberfläche 250 m<sup>2</sup>/g beträgt;
- F – Graphitfasern, deren Durchmesser etwa 10 µm und deren mittlere Länge 1,5 mm betragen, in der in der nachfolgenden Tabelle (I) beschriebenen Menge;

- G – Kalliumtitanatfasern mit einem Durchmesser von 0,2 bis etwa 0,5µm und einer Länge von 10 bis etwa 20µm, in der in der nachfolgenden Tabelle (I) beschriebenen Menge;
- H – Titanphosphatpulver (α-TiP) mit einem mittleren Durchmesser von 0,5µm oder Zirkoniumphosphat mit einem mittleren Durchmesser von 1µm, in der in der folgenden Tabelle (I) beschriebenen Menge;
- I – 1,5g Xanthangummi.

Die mit Natriumchlorid imprägnierten PTFE-Fasern werden zuvor durch Mischen mit einer Lösung aus einem Liter Wasser behandelt, enthaltend etwa 100g eines Gemisches aus etwa 50Gew.-% PTFE-Fasern und 50Gew.-% Natriumchlorid. Diese Verfahrensstufe wird gegebenenfalls derart wiederholt, daß man die gewünschte Menge an PTFE-Fasern erhält. Die Lösung(en) wird (werden) anschließend in einen Behälter gefüllt, der die zur Suspensionsherstellung notwendige restliche Wassermenge enthält.

Praktisch wird das Gesamtwasservolumen derart berechnet, daß der Gewichtsprozentgehalt an Trockensubstanz  $(B + C + E + F + G + H)/A$  etwa 4,5% beträgt.

Man gibt anschließend schrittweise die verschiedenen Bestandteile des vorgenannten Gemischs unter Rühren zu.

Man rührt 30 Minuten.

Man läßt die Lösung 48 Stunden lang stehen.

Man entnimmt das erforderliche Lösungsvolumen in der Weise, daß es die Trockenextraktmenge enthält, die man für das Abscheiden zur Diaphragmabildung (in der Größenordnung von 1,4 kg/m<sup>2</sup>) berechnet hat.

Die Suspension wird erneut 30 Minuten lang vor ihrem Einsatz gerührt.

Die Filtration wird durch die Volumenkathode (zuvor nach Beispiel 7 der EP-A-296076 hergestellt) unter geregelterm Vakuum wie folgt durchgeführt:

- 1 Minute bei einem Vakuum von -5 bis -10 mbar relativem Unterdruck, bezogen auf Atmosphärendruck
- Erhöhung des Vakuums um 50 mbar/min
- 15 Minuten Trocknung bei maximalem Vakuum (etwa -800 mbar Unterdruck, bezogen auf Atmosphärendruck).

Der Verbundstoff wird anschließend nach gegebenenfalls Trocknung bei 100°C und/oder zwischenzeitliche Temperaturstabilisierung gesintert, indem die Kathodenanordnung und das Diaphragma 7 Minuten auf 350°C erwärmt werden. Die Materialien der Beispiele 1 und 2 wurden nach der folgenden Variante des Verfahrens hergestellt:

- Man mischt die Bestandteile A, B und C 30 Minuten lang unter Rühren,
- man gibt die anderen Bestandteile zu und rührt das ganze 30 Minuten lang,
- man behandelt das ganze durch, gegebenenfalls wiederholtes Mischen der 1-l-Lösungen, bevor man die Suspension 48 Stunden lang ruhen läßt.

Es wurden danach die Eigenschaften der verschiedenen Verbundmaterialien, deren Herstellung oben beschrieben wurde, in einer Elektrolysezelle bestimmt, die die folgenden Parameter aufwies und deren Arbeitsbedingungen nachfolgend beschrieben sind:

- Anode aus gewalztem und gestrecktem Titan mit TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> beschichtet
- Kathodenelement aus gewalztem und geflochtenem kohlenstoffarmen Stahl, 2mm Drähte, Maschenweite 2mm, bedeckt mit dem Vorkathodenvlies und dem Diaphragma.
- Entfernung Anode--Kathodenelement: 8mm
- aktive Oberfläche der Elektrolysezelle: 0,5 dm<sup>2</sup>
- Verbundzelle vom Druckfiltertyp
- Stromdichte: 25 A dm<sup>-2</sup> (sofern nichts gegenteiliges vermerkt ist).
- Temperatur: 85°C
- Arbeitsweise mit konstantem anodischen Chlorid 4,8 mol · l<sup>-1</sup>
- Titer des elektrolytischen Sodas: 120 oder 200 g/l.

Die besonderen Bedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (I) dargestellt:

- RF: Faraday-Ausbeute
- ΔU: Anschlußklemmenspannung der Elektrolysezelle bei der jeweiligen Stromdichte.
- Leistung (kWh/TCI<sub>2</sub>) = Energieverbrauch des Systems in Kilowattstunde pro Tonne hergestelltes Chlor.

Tabelle I

Beisp. Nr.	PTFE-Gehalt in Latexform	Mineralfasern (g)		Vorstufen (g)		Abscheidungs-gew. kg/m <sup>2</sup>	ΔU Volt	RF (%)	Konzentration NaOH g/l	Leistung kWh/TCI <sub>2</sub>
		F (Graphit)	G Kaliumtitanat	α-TiP	α-ZrP					
1	25	2,5	0	0	0	1,88	4,2	90	120	3530
2	25	2,5	0	60	0	1,53	3,25	89 82,5	120 200	2760 2980
3	25	2,5	35	0	0	1,55	3,15	96 86	120 200	2480 2770
4	25	3,5	30	0	0	1,40	3,25	55 88	140 200	2585 2790
5	20	0	20	0	0	1,28	3,2	96 88	130 200	2520 2750
6	20	0	20	20	0	1,45	3,25	97,5 92	120 200	2520 2670
7	20	0	20	0	20	1,34	3,10	97,5 87,5	130 200	2405 2680

Die Materialien der Beispiele 5 und 6 sind bei Stromdichten zwischen 30 und 40 A/dm<sup>2</sup> geprüft worden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II dargestellt:

Tabelle II

Beisp. Nr.	Dichte A/dm <sup>2</sup>	$\Delta U$ Volt	RF (%)	Konzentration NaOH	Leistung kWh/TCl <sub>2</sub>
5	30	3,40	88	200	2 920
	35	3,60	88,5		3 075
	40	3,75	88		3 265
6	30	3,53	91,5	200	2 915
	35	3,75	91,5		3 098
	40	3,95	91,5		3 265