

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 48 (2)

IZDAN 1 JULA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13382

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holandija.

Postupak za nanošenje prekrivnog sloja na neki predmet, naročito na površinu neke električne naprave.

Prijava od 24 jula 1935.

Važi od 1 februara 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 8 avgusta 1934 (Nemačka).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za nanošenje prekrivnog sloja na predmete.

Poznato je više postupaka kojima se mogu tela prevući nekim prekrivnim slojem.

Jedan postupak koji se mnogo za to upotrebljava je postupak koji je poznat pod nazivom „prskanje”. Ovo se prskanje može izvesti na mnoge načine na pr. prema Schoop-ovom postupku, pri kom se prska zagrejana materija, iako je moguće da se prska hladna materija. Jedna varijanta tog postupka je postupak pri kom se neki suvi prašak rasprašivanjem nanosi na neki predmet.

Iako se tim postupcima često mogu postići dobri rezultati i često je vrlo jednostavno da se razni predmeti prskanjem snabdu prekrivnim slojem ipak imaju ti postupci u mnogim slučajevima taj nedostatak, što takva obradivanja prouzrokuju znatan gubitak u materijalu. To ne važi samo za materijal koji se nanosi, nego i za disperziono sredstvo koje se uopšte upotrebljava u tim postupcima. Osim toga ti postupci zahtevaju, zbog velike količine sredstva za rastvaranje i materije koja se nanosi, upotrebu velikih aparatura kao vakuumske postrojenja, rezervoar za kiselinu i slično. Osim toga tako zvani postupak rasprašivanja ima nedostatke u higijenskom pogledu.

Još jedan postupak, koji se naročito primenjuje pri prevlačenju tankih žica kao katode za električne cevi pražnjenja

ili slično je onaj pri kom se neko telo prevlači nekim prekrivnim slojem umakanjem u neku suspenziju. I ako bi ovaj postupak, naročito u pogledu na srazmerno veliku jednostavnost izvođenja, davao više preimущества, ipak se on može primeniti samo u onim slučajevima u kojima materija koja treba da se nanese dobro prijanja uz telo. U ovim slučajevima ustanovljeno je da je prilično teško da se dobije sloj dovoljne debljine. To je samo moguće višestrukim umakanjem, ili upotrebom koncentrisanog rastvora, ili upotrebom sredstava za spajanje. Osim toga ovaj postupak a i napred pomenuti postupci prskanja i rasprašivanja imaju i taj nedostatak da je često vanredno teško dobro doziranje materijala. Važan je t. zv. galvanički postupak pri kom se elektrolizom rastvora mogu naneti određeni slojevi na pr. elektrolitičkom oksidacijom mogu se postići oksidni slojevi. Prirodno je da je ovaj postupak ograničen na vrlo određena područja primene.

Zatim je već predlagano i to u vezi sa izradom oksidnih katoda da se primeni opisana elektroliza u kombinaciji se inače poznatom pojavom kataforeze. I ovde važi da je primena tog postupka moguće samo u vrlo ograničenom području.

Još jedan poznati postupak je onaj pri kom se za nanošenje prekrivnih slojeva primenjuje kataforeza. Pri tome se polazi od postojećih koloidnih rastvora, na pr. od lateksa, kojima se eventualno dodaju određene materije, ili se spravi

koloidni rastvor, kakvi su poznati pri taloženju materija kao bariumpkarbonata iz solnih slojeva (Solen). Ovaj postupak ima taj nedostatak što za vreme kataforeze često nastaje elektroliza koja napada na pr. elektrodu na koju se taloži materija. Još jedan nedostatak sastoji se u škodljivom razvijanju gasa čime se sprečava dobro prijanjanje materije. Da bi se po mogućstvu izbeglo razvijanje gasa, potrebno je da se radi pomoću niskih napona pri kojima je vrlo dugo vreme koje je potrebno radi dobijanja određene debljine prevlake i koje u nekim slučajevima može da iznosi čak mnogo časova, a to sprečava fabričnu primenu tog postupka. Primena kataforetičnog postupka nije vrlo preimućstvena ni zbog toga, što je većinom zavisna od koncentracije koloidnih rastvora. Ove su koncentracije uopšte male tako da su i sa tog razloga vrlo dugačka vremena koja su potrebna za postizanje sloja dovoljne debljine.

Izvršili smo veliki broj opita na tom području pa smo pronašli da se napred pomenuti nedostaci mogu izbeći, ili u svakom slučaju znatno smanjiti, primenom ovog pronalaska.

Da bi se površina nekog tela prevukla prekrivnim slojem prema ovom pronalasku, materijal koji treba da se nanese mehaničkim putem sitno raspodeli u nekom suspenzionom sredstvu koje se ne sastoji od vode pa se pomoću kataforeze nanosi na površinu tela.

Pri tome se mogu postići mnoga preimućstva. Pri mehaničkoj raspodeli materije u suspenzionom sredstvu treba samo da se dotična materija pomeša sa nekim podesnim disperzionim sredstvom, kao na pr. alkoholom ili acetonom trljanjem ili mlevenjem, pa se već time dobija sistem koji je sposoban za katoforetično nanošenje prema ovom pronalasku. Pod izrazom „sitno raspodeljen mehaničkim putem” treba da se podrazumeva i postupak pri kom se materija najpre podvrgne mehaničkom tretiranju kao trljanju, mlevenju ili sličnom pa potom unosi u suspenziono sredstvo. Naime nije neophodno potrebno da se mehaničko tretiranje izvede zajedno sa disperzionim sredstvom.

I ako se između koloidnih rastvora i suspenzija ne može povući oštra granica ili drugim rečima i ako se ne može označiti kvalitativna razlika, postoji u praksi znatna kvantitativna razlika. Nevodene suspenzije prema ovom pronalasku moraju se pre ili za vreme kataforeze mešanjem ili mućkanjem učiniti homogene; ako se one ostave da stoje mirno, onda se suspendirana materija taloži. Ipak je utvr-

deno da se ponovnim mešanjem ili mućkanjem suspenzija uvek opet dovodi u podesno stanje. Ovom lakom mogućnošću tretiranja razlikuju se suspenzije prema ovom pronalasku u vrlo povoljnom smislu od koloidnih rastvorara. Kada se uzme neka materija na pr. bariumpkarbonat pa kada se uporedi kao vodeni koloidni rastvor prema poznatom postupku i kao alkoholna suspenzija ili kao suspenzija alkohola i acetata prema ovom pronalasku, ustanoviće se sledeće: u prvom slučaju teško će se postići rastvori već posle vrlo kratkog vremena on je neupotrebljiv, osim toga je vrlo dugo vreme koje je potrebno za nanošenje; u drugom slučaju može se lako postići suspenzija koja može da se održi za neodređeno vreme, a vreme koje je potrebno za nanošenje je vrlo kratko.

Utvrđeno je da suspenzije primenjene prema ovom pronalasku nisu samo mnogo postojanije od poznatih vodenih koloidnih rastvora a i od vodenih suspenzija, dobijenih mlevenjem ili trljanjem sa vodom, u tom smislu što su one jednostavno mućkanjem ili mešanjem uvek opet gotove, nego takode i u tom smislu što se sa suspenzijama prema ovom pronalasku mogu kataforezom vrlo brzo naneti srazmerno velike količine materije koje dobro prijanjaju. Pri tome se kod malog razmaka elektroda mogu primeniti visoki naponi. Tako se pri izvođenju ovog pronalaska kod razmaka od 1 cm između katode i anode bez ikakvih rdavih posledica mogu primeniti naponi od 50, 200 ili više volti. Zbog primene ovakvih električnih polja sa visokim naponom nastaje kataforeza u vrlo kratkom vremenu; kao što je utvrđeno, mogu se naneti u nekoliko sekunada prevlake dovoljne debljine na pr. od nekoliko desetina mikrona do nekoliko milimetara. Kod vodenih koloidalnih rastvora i kod vodenih suspenzija primenu tako visokih napona sprečava jako razvijanje gasova koje ima tu posledicu da materija dobro ne prijanja.

Izbor napona omogućava da se pri datom razmaku elektroda u velikoj meri utiče na način nahvatanja materije koja se taloži pa na taj način da se reguliše porozitet taloženja. Uprevo ova mogućnost mora se smatrati kao jedno od najvažnijih preimućstava naspram poznatim postupcima kataforeze vodenih koloidnih rastvora, jer se kod tih rastvora često dobijaju slojevi koji su suviše gusti za svrhu za koju su određeni. Prema ovom pronalasku mogu se u slučaju da se to želi postići prevlake koje potpuno odgovaraju onim koje se mogu postići prskanjem do-

tične suspenzije. Ovo važi u toliko više što se stepenom mlevenja može u širokim granicama povoljno uticati na veličinu delića koji se nanose. Pošto se osim toga polazi od kristalizovane čvrste materije koja se samo mehanički usitnjava ovde ne postoji opasnost, kao pri upotrebi rastvora spravljanih po koloidalnom postupku, da se proture strani sastojci, strani joni, neželjene količine rastvoritelja ili tako zvani zaštitni koloidi.

Kao što je već pomenuto pri upotrebi podjednake veličine delića a pri podesnom izboru brzine kojom se sloj nanosi može se, u pogledu gustoće i izgleda dobijenih katarforetičnih taloga, postići isti rezultat kao pri prskanju sa podjednakom veličinom delića. Pri primeni višeg napona ili gušće koncentracije, uopšte pri povisivanju brzine kojom se materija katarforetički nanosi, postaje hrapaviji dobijeni sloj a pri smanjenoj brzini (niži napon, niža koncentracija) postaje sloj glaci. Izbor napona, koncentracije i razmaka elektroda dozvoljava vrlo tačno doziranje materije koja se nanosi. Ustanovljeno je da pri konstantnoj koncentraciji i pri konstantnim električnim odnosima raste količina taložene materije u potpuno proporcionalnom odnosu sa vremenom katarforeze. Zatim je utvrđeno da se količine taložene u podjednakim razmacima vremena pri podjednako koncentraciji odnose međusobno kao primenjeni naponi. Očigledno je da ovo vrlo jednostavno doziranje znači veliki napredak naspram nanošenju umakanjem ili rasprašivanjem ili prskanjem. Osim toga pri postupku prema ovom pronalasku ne nastaje nikakav gubitak u materijalu.

Postupak prema ovom pronalasku može se primeniti u različitim područjima. Tako se na pr. mogu proizvoljni delovi električnih cevi pražnjenja ili sijalice snabdeti prevlakom prema ovom pronalasku. Jedna važna primena sastoji se u tome da se rešetke i anode prevuku određenim materijama na pr. cirkonijumom, cirkonijumovim oksidom, ugljenikom ili sličnim. Osim toga može se ovaj pronalazak primeniti kod direktno i indirektno grejanih katoda, koliko za nanošenje emisijonih materija i njihovih jedinjenja toliko za nanošenje izolacionih slojeva za indirektno grejane katode. U tom drugom slučaju pruža postupak prema ovom pronalasku vrlo jednostavno sredstvo za nanošenje više slojeva jedan na drugi. Po sebi se razume da je pri tome potrebno da upotrebljene materije imaju isti smisao punjenja za katarforezu.

Drugo polje primene je na pr. izra-

da pločastih kondenzatora kod kojih se materije koje služe kao dielektrikum mogu naneti na jednostavan način pomoću ovog pronalaska.

Još jedno polje primene su na pr. električne sijalice kod kojih se mogu naneti određene materije na žarnu žicu ili na druge delove sijalice. Postupak prema ovom pronalasku može se primeniti sa naročitim preimućstvom za nanošenje fosforescentnih ili fluorescentnih materija. Ovo je osim toga vrlo opširno područje primene materija koje kao na pr. napred pomenuta fosforescentna materija, otprilike kalcium-sulfid, ne mogu da se dobiju u koloidnom rastvoru pa se zbog toga ne mogu naneti poznatim katarforetičkim putem.

Takode je važna mogućnost nanošenja mešavina, što se sa koloidnim rastvorima ne može lako izvesti. Isto tako se mogu upotrebiti mešoviti kristali određenog sastava. I ako iz napred izloženog jasno proizlazi veliki broj mogućnosti koje se mogu postići ovim pronalaskom, ipak postoje još mnoga druga područja u kojima je moguća primena ovog pronalaska. Tako se mogu navesti radi primera nanošenje materija na unutrašnji zid Ulbricht-ove lopte za fotometričke svrhe, nanošenje materija na unutrašnji zid fotoćelija, izrada otpornih slojeva, prevlačenje predmeta lakom, strujovodnim materijama i t. d.

Ovaj je pronalazak opisan detaljnije pomoću nekoliko izvedenih primera u kojima su opisani različiti oblici izvođenja postupka prema ovom pronalasku.

Može se anoda ili rešetka neke emisijonice cevi pomoću ovog postupka prevući materijama kao na pr. cirkonijum-oksdom radi sprečavanja sekundarne emisije. U tu se svrhu izvesna količina cirkonijum-oksida, kakav se može dobiti u sitnom stanju iz $ZrOCl_2$ zagrevanjem, samelje i istrlja sa alkoholom pa se suspenzija dobijena na taj način podvrgava katarforezi. Proizlazi da su delići pozitivni pa dobro prijanjaju uz elektrode koje se u toj suspenziji nalaze kao katode.

Za nanošenje magnezijumovog oksida na neku anodu koja treba da ima veliku moć zračenja toplote može se takode poći sa suspenzije magnezijumovog oksida u alkoholu koja je dobijena trljanjem ili mlevenjem. I u ovom slučaju proizlazi da su delići pozitivni pa odlično prijanjaju uz katodu. Na sličan način može se zid neke Ulbricht-ove lopte prevući magnezijum-oksdom.

Prema jednom primeru izvođenja unese se magnezijumov karbonat mehanič-

kim putem u alkohol pa se na taj način dobijena suspenzija podvrgava kataforezi. Proizlazi da se katoda pri naponu od 50 V za vreme od 5 sekunada prevlači slojem od 2 do 3 mm. Magnezium-karbonat dobijan na ovaj način može se u slučaju potrebe zagrevanjem, pretvoriti u magneziumov oksid.

Nanošenje bariumovog karbonata pomoću postupka prema ovom pronalasku vrši se na sledeći način: Bariumov karbonat se tako istrlja ili samelje u alkoholu, acetonu ili metil-etil-ketonu da nastaje suspenzija. Na pr. samelje se 100 g bariumovog karbonata sa 200 cm³ alkohola. Dobijaju se vrlo dobri rezultati suspenzijom od 1,2 g barium-karbonata u 10 cm³ alkohola i 30 cm³ acetona. Kada se kao katoda upotrebljava cevčica od nikla, onda proizlazi da se pri naponu od 150 V i pri razmaku od 1 cm između anode i katode može dobiti za vreme od 10 sekunada sloj do debljine od nekoliko desetica mikrona. Pri naponu od 50 V taj je sloj tanji a vrlo tanki slojevi dobijaju se na pr. upotrebom 1,2 gr barium-karbonata suspendovanog u 10 cm³ alkohola i 90 cm³ acetona pri naponu od 50 V za vreme od 10 do 30 sekunada. Radi povisivanja čvrstoće može se umakanjem u razredeni rastvor saponlaka ili kolodijuma postići tanka prevlaka takve materije. Pri upotrebi alkohola kao suspenzionog sredstva nije potrebno da se upotrebi apsolutni alkohol, srazmerno male količine vode koje dopru iz atmosfere ili drugim putem u suspenziju ne smetaju za izvođenje ovog postupka.

Drukčiji primer je nanošenje neke fosforescentne materije na pr. kalcium-sulfida; pri tome se kalciumsulfid samelje ili istrlja sa acetonom pa se na taj način suspenduje. Proizlazi da su delci negativni pa dobro prijanjaju uz anodu. Da bi se neka žarna žica električne sijalice prevukla nekom materijom za hvatanje na prim. kalciumfluoridom onda se ta mate-

rija samelje ili istrlja sa alkoholom u suspenziju pa se podvrgava kataforezi. Proizlazi da su delci pozitivni pa dobro prijanjaju uz žicu koja je vezana kao katoda,

Za nanošenje strujovodnih slojeva na primer za prevlačenje cirkoniumom elektrode neke električne cevi pražnjenja samelje se ili istrlja cirkoniumov prašak sa acetonom pa se na taj način suspenduje. Utvrđeno je da se pri razmaku elektroda od 1 cm i pri naponu od 200 V posle 1 minuta dobija crni sloj cirkoniuma koji vrlo dobro prijanja uz katodu.

Osim za izolacione i sprovodne materije može se ovaj pronalazak primeniti i za polusprovodnike. Na pr. može se kod suvih usmerača iz neke suspenzije taložiti neka polusprovodna materija na izolacionu opnu koja se nalazi na jednoj elektrodi. Na pr. može se poći od volframskog sulfida koji se mehaničkim putem suspenduje u acetonu. Pri naponu od 200 V i pri razmaku elektroda od 1 cm može se posle nekoliko minuta na izolacionoj opni koja se nalazi na katodi dobiti odgovarajući sloj. Proizlazi da je izolaciona opna koja se nalazi na elektrodi dovoljno porozna tako da se pri tom naponu dobije dobar talog.

Patentni zahtev:

Postupak za prevlačenje tela prekrivnim slojem, naznačen time, što se materijal, koji treba da se nanese, a koji se eventualno može sastojati iz više materija u vidu mešavine ili u obliku mešovitih kristala, mehaničkim putem sitno raspodeli u nekom suspenzionom sredstvu, koje se ne sastoji od vode, pa se pomoću kataforeze nanosi na površinu tela, pri čem se u slučaju potrebe nanošenja više slojeva od raznih materija isti nanose na neko jezgreno telo jedan za drugim.