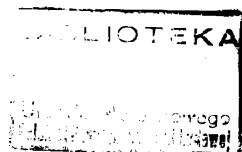


Warszawa, 27 lutego 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C 236 13/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24338.

Kl. 48-a, 14.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Nederlandy).

48a, 13/00

**Sposób wytwarzania zapomocą kataforezy powłoki na powierzchni przedmiotów,
zwłaszcza na powierzchni przyrządów elektrycznych.**

Zgłoszono 15 lipca 1935 r.

Udzielono 28 grudnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 8 sierpnia 1934 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania powłoki na powierzchni przedmiotów.

Znane są liczne sposoby, zapomocą których można powlekać przedmioty powłoką powierzchniową.

Jeden z często stosowanych sposobów polega na natryskiwaniu. Natryskiwanie może odbywać się rozmaitemi sposobami, np. sposobem Schop'a, według którego natrykuje się na gorąco, aczkolwiek możliwe jest również natryskiwanie na zimno. Odmianą tego ostatniego sposobu jest sposób nanoszenia suchego proszku na powierzchnię przedmiotu przez opylanie.

Aczkolwiek zapomocą tych sposobów

można otrzymywać dobre wyniki i często jest rzeczą bardzo łatwą pokrywanie rozmaitych przedmiotów powłoką przez natryskiwanie, to jednak sposób ten w wielu przypadkach posiada tę wadę, że pokrywanie takie jest związane ze znaczną stratą materiału. Chodzi tu nie tylko o materiał nanoszony, lecz również o środek, w którym materiał ten jest zawieszony. Sposób ten, wobec dużych ilości środka płynnego i materiału nanoszonego wymaga prócz tego wielkich instalacji, np. instalacji chłonnych, skrzyń kwasowych i t. d. Sposób opylania jest ponadto niekorzystny pod względem zdrowotnym.

Inny sposób, stosowany zwłaszcza do

pokrywania powłoką cienkich drutów, np. katod elektrycznych lamp wyładowczych i t. d., polega na tem, że przedmiot pokrywa się powłoką przez zanurzenie go w zawieszinie. Aczkolwiek sposób ten posiada liczne zalety, zwłaszcza dzięki łatwości jego przeprowadzania, to jednak może on być stosowany tylko wtedy, gdy nakładany materiał dobrze przylega do przedmiotu. W tych przypadkach trudno jest również otrzymać powłokę o dostatecznej grubości. Można to uzyskać często tylko przez wielokrotne zanurzenie lub stosowanie stężonego roztworu albo środków klejących. Oprócz tego zarówno ten sposób, jak i wspomniane wyżej sposoby natryskiwania i napyłania mają tę wadę, że prawidłowe dawkowanie materiału jest najczęściej nadzwyczaj trudne. Bardzo ważny jest tak zwany sposób galwaniczny, według którego przy pomocy elektrolizy roztworów można nakładać określone warstwy, np. przez elektrolityczne utlenianie można otrzymywać powłoki tlenkowe, ale sposób ten jednak jest siłą rzeczy ograniczony do bardziej wąskiej dziedziny.

Poza tem w przypadku wyrobu katod tlenkowych, proponowano już łączyć wspomnianą elektrolizę ze znanem zjawiskiem kataforezy. Również i w tym przypadku zastosowanie tego sposobu może być tylko bardzo ograniczone.

Inny znany sposób polega na zastosowaniu kataforezy do wytwarzania powłoki. Stosuje się przytem naturalne roztwory koloidalne, np. mleko kanczukowe, do którego ewentualnie dodaje się określonych materiałów lub też sporządza się roztwór koloidalny np. przy osadzaniu takich materiałów, jak węgiel barowy, z solanek.

Sposób ten posiada tę wadę, że podczas kataforezy występuje często elektroliza, która powoduje nagryzanie np. elektrod, na których osadzany jest materiał. Inną niedogodnością jest szkodliwe wywiązywanie się gazów, co przeszkadza dobremu

przyleganiu materiału. Aby uniknąć wywiązywania się gazów konieczne jest stosowanie niskich napięć, wskutek czego, chcąc otrzymać powłokę określonej grubości, trzeba zużyć bardzo wiele czasu, niekiedy nawet kilka godzin, co stanowi przeszkodę w stosowaniu sposobu na wielką skalę. Stosowanie kataforezy jest również nie bardzo korzystne z tego powodu, że najczęściej sprawia trudności nieodpowiednie stężenie roztworów koloidalnych. Stężenie to jest naogół małe, tak iż, chcąc uzyskać powłokę dostatecznej grubości, trzeba na to stracić bardzo dużo czasu.

Stwierdzono na podstawie bardzo licznych badań w tej dziedzinie, że wspomniane niedogodności mogą być usunięte, przynajmniej w bardzo znacznej części, przez zastosowanie sposobu według wynalazku niniejszego.

Przed pokrywaniem powierzchni przedmiotu powłoką materiał, z którego wytwarza się powłokę, rozdrabnia się mechanicznie w cieczy zawiesinowej, nie będącej wodą, i nanosi się zapomocą kataforezy na powierzchnię przedmiotu.

Zalety takiego sposobu są bardzo liczne. Przy mechanicznem rozprowadzaniu materiału w cieczy zawiesinowej należy tylko ten materiał zmieszać z odpowiednią cieczą, np. alkoholem lub acetonem, przez tarcie lub mielenie, przez co otrzymuje się już zawiesinę, nadającą się do kataforetycznego nanoszenia jej. W związku z tem należy zaznaczyć, że mechaniczne rozdrabnianie materiału może być uskuteczniarne nietylko w cieczy zawiesinowej przez tarcie, mielenie i t. d., ale również materiał ten można najpierw rozdrobnić, a następnie umieścić w cieczy zawiesinowej.

Aczkolwiek pomiędzy roztworami koloidalnymi i zawiesinami nie można przeprowadzić ostrej granicy lub, inaczej mówiąc, nie można wyznaczyć żadnej różnicy jakościowej, to jednak w praktyce zachodzi bardzo znaczna różnica ilościowa. Zawie-

siny według wynalazku muszą być doprowadzone do stanu jednorodnego przed lub podczas kataforezy przez mieszanie lub wstrząsanie, gdyż jeżeli pozostawi się zawieszinę w spokoju, to materiał zawieszony osadza się. Stwierdzono jednak, że ponowne wstrząsanie lub mieszanie zawiesziny doprowadza ją zawsze znowu do odpowiedniego stanu. Taka łatwość manipulowania odróżnia zawiesziny według wynalazku bardzo korzystnie od roztworów koloidalnych. Jeżeli np. użyć węglanu barowego w koloidalnym roztworze wodnym według znanego sposobu i w zawieszinie alkoholowej lub alkoholowo - acetonowej według wynalazku, to w pierwszym przypadku roztwór otrzymuje się z wielkim trudem i staje się on po krótkim czasie bezużyteczny, przy czym nanoszenie trwa bardzo długo, a w drugim przypadku zawieszinę można otrzymać bardzo łatwo, jest ona trwała przez czas nieograniczony, a nanoszenie trwa bardzo krótko.

Stwierdzono, że zawiesziny według wynalazku są nie tylko znacznie trwalsze od znanych wodnych roztworów koloidalnych i nawet od zawieszin wodnych, otrzymywanych przez mielenie i tarcie, w tem znaczeniu, że zawsze mogą być ponownie doprowadzone do pierwotnego stanu przez wstrząsanie lub mieszanie, lecz również i to, że przy pomocy zawieszin według wynalazku można uzyskać bardzo szybko powłoki, zawierające stosunkowo duże ilości dobrze przylegającego materiału. Przytem pomimo niewielkiej odległości pomiędzy elektrodami można stosować wysokie napięcia, a więc np. przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku niniejszego, gdy odległość pomiędzy katodą i anodą wynosi 1 cm, można stosować bez obawy napięcia 50, 200 woltów i nawet większe. Dzięki zastosowaniu pól elektrycznych wysokiego napięcia kataforeza przebiega w bardzo krótkim okresie czasu tak, iż w ciągu kilku sekund otrzymuje się powłoki o dostatecz-

nej grubości, np. o grubości kilkudziesięciu mikronów lub nawet kilku milimetrów. W wodnych roztworach koloidalnych, jak również w zawieszinach wodnych przy użyciu tak wysokich napięć zachodziłoby bardzo silne wywiązywanie się gazów, które uniemożliwiłoby dobre przyleganie materiału.

Dobierając napięcie przy danej odległości elektrod, można zmieniać w szerokich granicach przebieg osiadania materiału i w ten sposób można dobierać porowatość osadu. Właśnie taka możliwość dobierania porowatości powłoki jest zaletą, której nie posiadają znane sposoby kataforezy wodnych roztworów koloidalnych, gdyż z roztworów tych otrzymuje się często powłoki, które do pewnych celów są zbyt gęste. Sposobem według wynalazku można w razie potrzeby otrzymywać powłoki, odpowiadające całkowicie tym powłokom, jakie mogą być otrzymane przez natryskiwanie odpowiednich zawieszin. Jest to ważne tembardziej, że, zmieniając stopień zmielenia, można zmieniać dowolnie wielkość nanoznaczonych cząstek. Ponieważ prócz tego stosuje się krystaliczny materiał stały, który jest rozdrobiony tylko mechanicznie, przeto nie zachodzi tu obawa, jak przy użyciu solanek, przygotowanych sposobem koloidalnym, że obce składniki, obce jony, zajmą niepożądane ilości rozpuszczalnika, tworząc tak zwane koloidy ochronne.

Jak już wspomniano, przy użyciu tej samej wielkości cząstek przy odpowiednim doborze szybkości powstawania powłoki otrzymuje się ten sam wynik, co i przy natryskiwaniu cząstek tej samej wielkości, jeżeli chodzi o gęstość i wygląd otrzymanych powłok kataforetycznych przy użyciu wyższego napięcia lub większego stężenia. Naogół przy zwiększaniu szybkości nanożenia materiału sposobem kataforetycznym otrzymywana powłoka jest bardziej chropowata, przy mniejszej zaś szybkości (niższem napięciu i mniejszem stężeniu)

otrzymuje się powłokę gładszą. Dobór napięcia, stężenia i odległości elektrod umożliwia bardzo dokładne dawkowanie nanoszonego materiału. Stwierdzono, że przy stałym stężeniu i w stałych warunkach elektrycznych ilość osadzonego materiału wzrasta ściśle proporcjonalnie do czasu kateforezy. Stwierdzono poza tem, że ilości materiału, osadzone w jednakowych okresach czasu przy tem samym stężeniu, są proporcjonalne do napięć. Jest rzeczą jasną, że takie bardzo proste regulowanie stanowi bardzo znaczny postęp. Oprócz tego przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku nie zachodzą wcale straty materiału.

Sposób według wynalazku może być stosowany w różnych dziedzinach. A więc np. dowolne części elektrycznych lamp wydawczych lub żarowych mogą być powlekane sposobem według wynalazku. Ważnem zastosowaniem wynalazku jest powlekanie siatek i anod określonymi materiałami, np. cyrkonem, tlenkiem cyrkonu, węglem i t. d. Oprócz tego sposób według wynalazku może być zastosowany przy wytwarzaniu bezpośrednio i pośrednio żarowych katod zarówno do nanoszenia materiałów emitujących i ich związków, jak również do nanoszenia warstw izolacyjnych na katody, żarzone pośrednio. W ostatnim wymienionym przypadku sposobem według wynalazku można bardzo łatwo wytworzyć kilka powłok jedna na drugiej. Oczywiście jest rzeczą konieczną, aby stosowane materiały miały ten sam znak ładunków przy kateforezie.

Inną dziedziną zastosowania wynalazku jest np. wyrób kondensatorów płytkowych, w których materiały dielektryczne mogą być nanoszone z łatwością sposobem według wynalazku niniejszego.

Sposób według wynalazku niniejszego daje się również stosować przy wytwarzaniu elektrycznych lamp żarowych, w których na włókno żarowe lub inne części lam-

py mają być nałożone określone materiały. Sposób według wynalazku nadaje się doskonale do nanoszenia materiałów fosforyzujących lub fluoryzujących. Stanowi to bardzo ogólną dziedzinę zastosowania materiałów, które, jak wspomniany wyżej materiał fosforyzujący, np. siarczek wapnia, nie mogą być otrzymane w roztworach koloidalnych i wskutek tego nie mogą być nanoszone znany sposób kateforetycznym. Ważną również dziedziną jest nakładanie mieszanin, co przy użyciu roztworów koloidalnych jest trudne do osiągnięcia. Można również stosować kryształki mieszane o określonym składzie. Aczkolwiek z powyższego wynika wyraźnie wielka liczba możliwości zastosowania wynalazku, to jednak istnieje jeszcze wiele innych dziedzin, w których możliwe jest zastosowanie sposobu według wynalazku. Wymienić tu można np. nanoszenie substancji na wewnętrzną ściankę kuli Ulbrychta do fotometrii, nanoszenie materiału na wewnętrzną ściankę komórek fotoelektrycznych, wyrób warstewek oporowych, powlekanie przedmiotów lakierem, materiałami przewodzącymi i t. d.

Sposób według wynalazku może być stosowany do powlekania anod lub siatek lamp nadawczych materiałami w rodzaju np. tlenku cyrkonu w celu uniemożliwienia emisji wtórnej. W tym celu pewną ilość tlenku cyrkonu, który otrzymuje się w stanie czystym przez ogrzanie $ZrOCl_2$, miele się lub rozciera się z alkoholem, a zawiesinę, otrzymaną w ten sposób, poddaje się kateforezie. Okazuje się, że cząstki są dodatnie i przylegają dobrze do elektrod, będących w tej zawieszynie katodą.

Do nanoszenia tlenku magnezowego na anodę, która powinna mieć wielką zdolność promieniowania ciepła, można zastosować również zawiesinę tlenku magnezu w alkoholu, otrzymaną przez tarcie lub mielenie. Również i w tym przypadku okazuje się, że cząstki są dodatnie i mocno przylegają.

do katody. W podobny sposób można również powlekać ściankę kuli Utbrychta tlenkiem magnezu.

W innym zastosowaniu węglan magnezu rozprowadza się mechanicznie w alkoholu i zawiesinę, otrzymaną w ten sposób, poddaje się kataforezie. Okazuje się, że katoda przy napięciu 50 V pokrywa się w ciągu 5 sekund powłoką o grubości 2,3 mm. Węglan magnezu, otrzymany w ten sposób, w razie potrzeby może być przetworzony przez ogrzanie na tlenek magnezu.

Nanoszenie węglanu barowego sposobem według wynalazku uskutecznia się w sposób następujący.

Węglan barowy rozciera się lub miele w alkoholu, acetonie lub metyloetyloketonie tak, iż powstaje zawiesina. Na 100 g węglanu barowego bierze się np. 200 cm³ alkoholu. Przy użyciu zawiesiny o zawartości 1,2 g węglanu barowego w 10 cm³ alkoholu i 30 cm³ acetonu otrzymuje się bardzo dobre wyniki. Gdy katodą jest rurka niklowa, to okazuje się, że przy napięciu 150 woltów, gdy odległość pomiędzy anodą i katodą wynosi 1 cm, otrzymuje się w ciągu 10 sekund powłokę o grubości kilkadziesiąt mikronów. Przy napięciu 50 woltów powłoka jest cieńsza. Bardzo cienkie powłoki otrzymuje się np. przy użyciu 1,2 g węglanu barowego, zawieszonego w 10 cm³ alkoholu i 90 cm³ acetonu, przy napięciu 50 woltów w przeciągu 10 — 30 sekund. Przy użyciu alkoholu, jako cieczy zawiesinowej, nie jest konieczną rzeczą stosowanie alkoholu absolutnego, gdyż stosunkowo drobne ilości wody, pochodzące z atmosfery lub znajdujące się w zawiesinie z innych przyczyn, nie przeszkadzają w wykonywaniu sposobu według wynalazku.

Jako inny przykład można podać nanoszenie substancji fosforyzującej, np. siarczku wapnia, przyczem siarczek wapnia miele się lub przeciera się z acetonem tak, iż powstaje zawiesina. Okazuje się, że cząstki są ujemne i dobrze przylegają do ano-

dy. Chcąc powlec włókno żarówki elektrycznej fluorkiem wapnia, materiał ten należy rozetrzeć lub zemleć z alkoholem aż do otrzymania zawiesiny i następnie poddać kataforezie. Okazuje się, że cząstki są dodatnie i przylegają dobrze do włókna żarowego, włączonego jako katoda.

Do nanoszenia cząstek przewodzących, np. powlekania elektrody elektrycznej lampy wyładowczej cyrkonem, proszek cyrkonowy miele się lub rozciera się z acetonem i utrzymuje się w ten sposób zawiesinę. Stwierdzono, że przy odległości elektrod 1 cm i napięciu 200 woltów po upływie jednej minuty otrzymuje się czarną powłokę cyrkonową, przylegającą bardzo dobrze do katody.

Oprócz materiałów izolacyjnych i przewodzących przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku można stosować również półprzewodniki. W suchych np. prostownikach można osadzać z zawiesiny materiał na warstewkę izolacyjną, znajdującą się na elektrodzie. W tym celu można stosować np. siarczek wolframu, zawieszony mechanicznie w acetonie. Przy napięciu 200 woltów i odległości elektrod 1 cm po kilku minutach można otrzymać odpowiednią powłokę na warstewce izolacyjnej, znajdującej się na katodzie. Okazuje się, że warstewka izolacyjna, znajdująca się na elektrodzie, jest dostatecznie porowata tak, iż przy tem napięciu otrzymuje się dobry osad.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania zapomocą kataforezy powłoki na powierzchni przedmiotów, zwłaszcza na powierzchni przyrządów elektrycznych, znamienny tem, że jako elektrolitu używa się zawiesiny materiału, z którego się wytwarza powłokę, rozdrobionego dokładnie mechanicznie w cieczy zawiesinowej, którą nie może być woda.

2. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza

w zastosowaniu do powlekania części elektrycznych lamp wyładowczych, znamienny tem, że jako nanoszony materiał, z którego wytwarza się powłokę na elektrodzie lampy wyładowczej, stosuje się tlenek cyrkonu lub cyrkon.

3. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do powlekania części elektrycznych lamp wyładowczych, znamienny tem, że jako materiał nanoszony, z którego wytwarza się powłokę na elektrodzie lampy, stosuje się węgiel.

4. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do powlekania części elektrycznych lamp wyładowczych, znamienny tem, że jako materiał nanoszony, z którego wytwarza się powłokę na katodzie lampy, stosuje się materiał emitujący lub związek takiego materiału.

5. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do powlekania części elektrycznych lamp wyładowczych, znamienny tem, że jako nanoszony materiał, z którego wytwarza się powłokę na grzejniku pośrednio żarzonej katody, stosuje się materiał izolacyjny.

6. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do obróbki włókna żarowego żarówki, znamienny tem, że jako nanoszony materiał, z którego wytwarza się powłokę na włóknie żarowym, stosuje się materiał chwytny.

7. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do wyrobu płytkowych kondensatorów, znamienny tem, że jako nanoszony materiał, z którego wytwarza się powłokę na płytkach kondensatora, stosuje się materiał dielektryczny.

8. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do obróbki kulek Ulbrichta,

znamienny tem, że jako nanoszony materiał, z którego wytwarza się powłokę na wewnętrznej ścianie kulki Ulbrichta, stosuje się tlenek magnezu.

9. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do powlekania części elektrycznych lamp wyładowczych, znamienny tem, że jako materiał nanoszony, z którego wytwarza się powłokę na elektrodzie lampy, stosuje się substancję promieniującą.

10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako nanoszony materiał, z którego wytwarza się powłokę na przewodzącym podłożu, stosuje się materiał fluoryzujący.

11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na ciało podstawowe (rdzenio-we) nakłada się kilka warstw, przyczem te warstwy wytwarza się z różnych materiałów.

12. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do powlekania przedmiotów z materiału przewodzącego materiałem przewodzącym, znamienny tem, iż przed powlekaniem przedmiot pokrywa się cienką warstwą izolacyjną.

13. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako materiał, rozdrobniony w cieczy zawiesinowej, stosuje się mieszaninę różnych materiałów.

14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako materiał, rozdrobniony w cieczy zawiesinowej, stosuje się kilka materiałów w postaci kryształów mieszanych.

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken.
Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.

