



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234 070

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 25 08 83  
(21) (PV 6187-83)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> B 05 D 1/04

(40) Zveřejněno 14 05 84  
(45) Vydáno 01 10 86

(75)

Autor vynálezu FALDYNA ANTONÍN ing., PARDUBICE,  
TURINSKÝ KAREL ing., PRAHA

(54) Způsob chemické úpravy práškových anorganických látek

Vynález řeší způsob chemické úpravy povrchů anorganických látek určených pro nanášení v elektrickém poli.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se povrch částic práškových anorganických látek impregnuje acetylacetonátem hlinitým v množství 0,1 až 15 % hmot. vztaženo na hmotnost prášku.

Vynález se týká chemické úpravy anorganických prášků určených pro nanášení v elektrickém poli.

Základními požadavky na vlastnosti prášků pro nanášení v elektrickém poli jsou vysoký měrný odpor, za minimum se pokládá  $10^{12}$  ohm.cm, a vhodné mechanické vlastnosti, umožňující dávkování a pneumatický transport.

Anorganické práškové látky, používané k vytváření luminiscenčních a rozptylných vrstev, smaltů a povlaků ze skleněných frit, těmto nárokům většinou nevyhovují. Mají nedostatečný měrný odpor, např. kysličník cíničitý nebo nízkotavná skla s velkým obsahem alkálií, jsou navlhavé, čímž vzrůstá jejich povrchová vodivost, nepříznivě ovlivňující nabíjení. Vzhledem k větší měrné hmotnosti, požadavkům na malou porositu nanesené vrstvy nebo malou plošnou<sup>hmotnost</sup> pokrytí a v některých případech s ohledem na soudržnost s pokrývaným povrchem pouze van der Waalsovými silami, jsou často nanášeny prášky s velikostí 0,1 až 10 mikrometrů. Částice s touto velikostí, zvláště u navlhavých látek, se shlukují a nelze je reprodukovatelně dávkovat a nanášet. Dále praxe vyžaduje nanášet i polydisperzní vícetřídkové směsi látek s rozdílnou dielektrickou konstantou a rozdílnou elektrickou vodivostí, například smalty nebo směsi luminoforů.

Pro uvedené nepříznivé vlastnosti pro nanášení v elektrickém poli se anorganické prášky chemicky upravují, povrch částic se impregnuje s cílem zvýšit povrchový měrný odpor prášku, potlačit shlukování částic a tím zlepšit mechanické vlastnosti a zvýšit soudržnost nanesené vrstvy s podkladem, pokud nelze prášek natavit.

K impregnaci jsou používány organické kyseliny, jako ky-

selina palmitová, kyselina stearová nebo jejich soli, organicko-křemičité sloučeniny, kyselina boritá nebo její soli, fosforečnany, dusičnan vápenatý, dusičnan hlinitý. Organické kyseliny a jejich soli, organokřemičité sloučeniny zvyšují měrný povrchový odpor nebo zlepšují mechanické vlastnosti anorganických prášků, ale jejich rozkladné produkty, vznikající při následném tepelném zpracování nanesené vrstvy, nepříznivě ovlivňují například luminiscenční vlastnosti nanesených vrstev, nebo tato impregnační činidla snižují soudržnost vrstvy s podkladem.

Ve vodě rozpustné anorganické sloučeniny, jako kyselina boritá nebo její soli, fosforečnany, dusičnan vápenatý, dusičnan hlinitý, zvyšují soudržnost nanesené vrstvy s podkladem, ale také zvyšují povrchovou vodivost částic nebo vlivem navlhavosti zhoršují mechanické vlastnosti prášků.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob chemické úpravy práškových anorganických látek, určených pro nanášení v elektrickém poli, podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se povrch částic práškových anorganických látek impregnuje acetylacetonátem hlinitým v množství 0,1 až 15% hmot., vztaženo na hmotnost práškových anorganických látek.

Acetylacetonát hlinitý lze připravit přímo v suspenzi anorganických práškových látek ve vodě reakcí dusičnanu hlinitého, acetylacetonu a vodného roztoku amoniaku, kdy se vznikající acetylacetonát vlivem nerozpustnosti ve vodě a heterogenní nukleaci vylučuje převážně na povrchu suspendovaných částic nebo lze napřed připravit acetylacetonát hlinitý a vysušený anorganický prášek impregnovat buď roztokem acetylacetonátu hlinitého v organických rozpouštědlech, např. acetonu, etanolu nebo toluenu nebo acetylacetonát mechanicky přimísit a směs za sucha zhomogenizovat, např. mletím v kulovém mlýnu.

První způsob je nejvýhodnější, není třeba používat organická rozpouštědla, předem připravovat acetylacetonát hlinitý, lze impregnaci navázat přímo na přípravu nanášené látky, pokud je vyráběna reakcí nebo operací ve vodě a je možno před vlastní impregnací rozrušit shluky částic, například mletím v kulovém mlýnu nebo působením ultrazvuku.

Zbývající způsoby jsou vhodné pro impregnaci látek hygroskopických nebo látek podléhajících hydrolýze.

Podle vynálezu je vhodné, jestliže se suspenze před, nebo v průběhu impregnace vystaví působení ultrazvuku o kmitočtu 18 až 35 kHz po dobu 05 až 30 minut.

Impregnace acetylacetonátem hlinitým zlepšuje mechanické vlastnosti prášků, při nanášení v elektrickém poli lze použít násypku, protože impregnovaná anorganická prášková látka v zásobníku nemostuje, nebo fluidní zásobník, prášky lze reprodukovatelně dávkovat, nanášené množství je možno odměřit váhově, objemově nebo dózovat pneumaticky. Měrný povrchový odpor vzroste o 4 až 5 řádů.

Vrstvy nanesené v elektrickém poli jsou vždy porézní, objemová hmotnost prášku ve vrstvě bez následného tepelného zpracování - slnutí, natavení na podklad - zdaleka nedosahuje měrné hmotnosti nanášené látky v kompaktním, například polykrystalickém stavu. Uvádí se, že limitní objemová hmotnost vrstvy, dosažitelná při nanášení v elektrickém poli, odpovídá objemové hmotnosti volně sypaného prášku. Impregnace povrchu anorganických prášků acetylacetonátem hlinitým potlačuje shlukování částic do porézních struktur, tím zvyšuje sypanou hmotnost prášků a umožňuje nanášení hutnějších vrstev ve srovnání s prášky neimpregnovanými.

Impregnace nepůsobí chemicky nepříznivě na vlastnosti nanášené látky, nebyly například pozorovány změny světelného toku u luminoforové vrstvy, přičemž luminiscence je zvláště citlivá na příměsi nebo chemické vlivy.

Impregnace anorganických prášků acetylacetonátem hlinitým zjednodušuje skladování. Mnohé prášky, neupravované nebo impregnované ve vodě rozpustnými látkami, je třeba bezprostředně před nanášením sušit. Po impregnaci podle vynálezu toto sušení odpadá, například bylo možno nanášet v elektrickém poli impregnovanou směs luminoforů po několikaměsíčním skladování v polyetylenové láhvi v korozivním prostředí chemického provozu, bez dalších úprav.

Během tepelného zpracování nanesené vrstvy při teplotách 150 až 500 °C acetylacetonát hlinitý podle rychlosti ohřevu, dosažené teploty, složení a tlaku okolní atmosféry buď vytěká nebo se rozloží na kysličník hlinitý.

V případě potřeby lze acetylacetonát hlinitý z impregno-

vaného prášku odstranit extrakcí acetonem, etanolem nebo aromatickými uhlovodíky, žíháním na vzduchu, pokud nevádí stopy kysličníku hlinitého vzniklého rozkladem, nebo zahřátím na 150 až 200 °C za sníženého tlaku, kdy acetylacetonát hlinitý vytěká bez rozkladu.

Vynález je blíže objasněn na příkladech provedení:

#### Příklad 1

Suspenze směsi luminoforů pro vysokotlaké Hg výbojky, připravená sedmihodinovým mletím 2 kg luminoforů ve 3 litrech destilované vody v kulovém porcelánovém mlýnu, se vystaví pětiminutovému působení ultrazvuku o kmitočtu 20 kHz. Suspenze se přelije do skleněného reakčního kotlíku, k suspenzi se za stálého míchání postupně přidá:

- a/ roztok 80 g dusičnanu hlinitého,  $\text{Al/NO}_3/3.9 \text{H}_2\text{O}$  p.a., v 800 ml destilované vody
- b/ 68 ml acetylacetonu p.a.
- c/ 55 ml vodného roztoku amoniaku (26%), zředěného 200 ml destilované vody.

Z reakčních složek vzniká přímo v suspenzi acetylacetonát hlinitý, reakce proběhne během 10 až 15 minut kvantitativně. Suspenze má po skončení reakce vzhledem k malému stechiometrickému přebytku amoniaku slabě alkalickou reakci, pH 7,5 až 8.

Suspenze se vakuově zfiltruje, z filtračního koláče se vymyjí destilovanou vodou dusičnan amonný a stopy acetylacetonu a amoniaku. Impregnovaná směs luminoforů se suší 6 hodin při teplotě 140 až 145 °C na vzduchu za atmosférického tlaku. Vysušené luminofory se melou za sucha 1 hodinu v porcelánovém kulovém mlýnu. Umletá směs impregnovaných luminoforů se přešeje přes sadu sít s velikostí ok 180, 100 a 80 mikrometrů.

Množství vzniklého acetylacetonátu hlinitého odpovídá 3,4% hmot. z hmotnosti luminoforů.

#### Příklad 2

100 g kysličníku hlinitého (gama-modifikace) se suspenduje v roztoku 40 g předem připraveného acetylacetonátu hlinitého v 1 litru acetonu, suspenze se vystaví 15 minutovému působení ultrazvuku o kmitočtu 20 kHz.

Suspenze se vakuově zfiltruje, filtrační koláč se usuší při teplotě 100 až 120 °C na vzduchu za atmosférického tlaku. Usušený, impregnovaný kysličník hlinitý se uvede do práškového stavu rozmixováním v rychloběžném mixeru.

Obsah acetylacetonátu hlinitého je nutno stanovit dodatečně zhmotnostního úbytku po vyhřátí impregnovaného kysličníku hlinitého na 200 až 220 °C ve vakuu, obsah je závislý na velikosti a povrchu impregnovaných částic, tloušťce filtračního koláče a množství zadržného impregnačního roztoku.

### Příklad 3

250 g střepů sodnovápenatého skla bylo mleto 48 hodin v kulovém mlýnu, v lihu. Umletá fritá byla zfiltrována na Büchnerově nálevce, usušena, rozetřena v třecí misce a přesáta přes síto s velikostí ok 100 mikrometrů.

200 g vysušené frity bylo impregnováno 20 g práškového acetylacetonátu hlinitého, dvouhodinovým mletím v kulovém mlýnu za sucha. Nakonec byla fritá přesáta přes síta s velikostí ok 100 a 80 mikrometrů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

234 070

1. Způsob chemické úpravy práškových anorganických látek, určených pro nanášení v elektrickém poli, vyznačující se tím, že se povrch částic práškových anorganických látek impregnuje acetylacetonátem hlinitým v množství 0,1 až 15% hmot., vztaženo na hmotnost práškových anorganických látek.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se acetylacetonát hlinitý připravuje přímo v suspenzi práškové anorganické látky ve vodě nebo v kapalně fázi, sestávající z vody a organického rozpouštědla, mísícího se z vodou, například acetonu, etanolu.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se prášková anorganická látka impregnuje roztokem acetylacetonátu hlinitého v organickém rozpouštědle, například acetonu, etanolu, acetylacetonu, chloroformu, benzenu, toluenu.
4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že se suspenze před nebo v průběhu impregnace vystaví působení ultrazvuku o kmitočtu 18 až 35 kHz po dobu 0,5 až 30 minut.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se vysušená prášková anorganická látka smísí s acetylacetonátem hlinitým v pevné fázi a směs se za sucha zhomogenizuje.