



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 003 768
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 79100342.9

⑪ Int. Cl.²: C 23 C 3/00
D 21 H 1/12

⑭ Anmeldetag: 06.02.79

⑮ Priorität: 17.02.78 DE 2806835

⑯ Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.09.79 Patentblatt 79/18

⑰ Erfinder: Ebneth, Harold, Dr.
Berta-von-Suttner-Strasse 61
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE

⑯ Metallisiertes Papier und Verfahren zu seiner Herstellung.

⑰ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung von Papier, indem man das Papier in eine saure Zinn-II-Ionen im Überschuß enthaltende kolloidale Palladium-Lösung eingibt und das so aktivierte Material mit einer Säure oder Lauge behandelt und anschließend mit einer basischen Metallsalzlösung stromlos mit Metall überzieht. Die Erfindung betrifft weiter ein metallisiertes Papier mit einem Oberflächenwiderstand, gemessen nach DIN 54 345, bei 50% r.F. und 23°C von max. 1×10^3 Ohm bei einer Schichtdicke des Metallüberzuges von 0,11 μm und von max. 3×10^1 Ohm bei einer Schichtdicke von 0,17 μm des Metallüberzuges.

A1
EP 0 003 768

- 1 -

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe TitelseiteBAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen5090 Leverkusen, Bayerwerk
Dn/Th 16. FEB. 19/8Metallisiertes Papier

Die Erfindung betrifft metallisiertes, permanent anti-statisches, den elektrischen Strom leitendes Papier und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Die Abscheidung von Metallen auf Papieroberflächen ist
5 bekannt. Bei den nassen Verfahren stellte es sich aber heraus, daß die bisher hierbei erforderlichen hohen Temperaturen von ca. 55°C und darüber, z.B. bei der Aktivierung mit ionogenen Palladiumsalzlösungen bei pH 2,0 und die hohen Temperaturen bei der Metallisierung
10 in sauren Bädern bei ca. 60°C zu Deformationen der ebenen Papierbahn führen. Nachträgliches Pressen beim Trocknen der gespülten, metallisierten Papierbahnen führte zu weiteren Deformationen, wie Faltenbildung, unterschiedliche Dicke der metallisierten Papiere etc...

Überraschenderweise wurde gefunden, daß saugfähiges Papier, wie z.B. Löschkörper, Filterpapier, Zeitungspapier usw. einfach und ohne Deformation zu metallisieren ist, wenn man anstelle der Aktivierung mit ionogenen Palladiumsalzbädern und Sensibilisierung mit sauren Zinn-II-Salzen ein salzsaures Palladiumsol bei Raumtemperatur als Katalysator verwendet und die Metallabscheidung bei Raumtemperatur mit basischen Metallsalzbädern durchführt.

10 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Metallisierung von Papier, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Papier in eine saure, Zinn-II-ionen im Überschuß enthaltene kolloidale Palladiumlösung eingibt und das so aktivierte Material mit einer Säure oder Lauge behandelt und anschließend mit einer basischen Metallsalzlösung bei Raumtemperatur stromlos mit Metall überzieht.

15 Prinzipiell kann jegliches saugfähige, d.h. wenig oder nicht geleimtes Papier oder Cellulosevlies erfindungsgemäß metallisiert werden.

20 Die Metallisierung des Papiers gestaltet sich im einzelnen wie folgt:

25 Gemäß DT-AS 1 197 720 wird mit Zinn-II-Salzen eine Aktivierungslösung von kolloidalem Palladium hergestellt. Der pH-Wert der Lösung soll immer ≤ 1 sein und es soll ein Überschuß an Zinn-II-ionen vorliegen.

Das zu aktivierende Gut wird vorzugsweise bei Raumtemperatur bei einer Verweilzeit von einigen Sekunden bis wenigen Minuten, beispielsweise 10 Sekunden bis 3 Minuten, in diesem Aktivierungsbad ohne vorherige Vorbehandlung eingetaucht. Die Behandlung kann auch mehrere Minuten betragen, ohne daß sich eine Beeinträchtigung der Metallisierung feststellen läßt.

Das so aktivierte Gut wird danach dem Aktivierungsbad entnommen und vorzugsweise bei Raumtemperatur mit Wasser 10 gespült. Gegebenenfalls wird der Spülvorgang in mehreren Stufen durchgeführt.

Anschließend wird das so behandelte Gut für etwa 30 Sekunden bis etwa 2 Minuten in einem sauren oder alkalischen Medium behandelt. Im Falle der Behandlung in einem sauren 15 Medium hat sich die Behandlung in einer 5 %igen Schwefelsäure oder ca. 20 %igen Salzsäure als ausreichend gezeigt. Vorzugsweise wird das Gut jedoch in einem alkalischen Medium behandelt. Hierbei zeigten etwa 5 %ige Natronlauge oder etwa 10 Gew.-%ige Sodalösung bei vorzugsweise Raum- 20 temperatur die besten Ergebnisse.

Anschließend wird das Gut in Wasser bei vorzugsweise Raumtemperatur kurzzeitig gespült, beispielsweise bis zu 30 Sekunden, um überschüssiges Behandlungsmedium zu entfernen.

25 Nach diesem Spülen gibt man das Gut bei etwa 16°C bis etwa 30°C in ein alkalisches Metallsalzbad, in dem der Niederschlag des Metalles auf dem Gut stattfindet.

Solche Metallsalzbäder sind vorzugsweise Bäder von Nickel-salzen, Cobaltsalzen oder deren Gemischen, Kupfersalze, Goldsalzen oder anderen Salzen, aus denen sich Metalle aus alkalischen Bädern niederschlagen lassen.

- 5 Ganz besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß ammoniakalische Nickelbäder oder natronalkalische Kupferbäder verwendet. Selbstverständlich können auch Mischungen aus Ammoniak und Natronlauge zur Aufrechterhaltung des alkalischen Milieus verwendet werden.
- 10 Solche Metallisierungsbäder sind in der Technik der stromlosen Metallabscheidung bekannt.

Als besonders vorteilhaft haben sich Bäder folgender Zusammensetzung erwiesen:

- 15 Ein Nickelbad aus 0,2 Mol/l Nickel-II-Chlorid, 0,9 Mol/l Ammoniumhydroxid (25 Gew.-%ige Lösung), 0,2 Mol/l Natriumhypophosphit und soviel freiem Ammoniak, daß der pH-Wert bei 20°C 8,9 - 9,4 beträgt oder ein Kupferbad aus 30 g/l Kupfer-II-Sulfat, 100 g/l Seignette-Salz und 50 ml/l 37 Gew.-%ige Formaldehydlösung. Dieses Kupferbad wird mit 20 Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 11 bis 12 eingestellt.

- 25 Die Verweilzeit des zu metallisierenden Gutes im beschriebenen Metallisierungsbäder hängt von der gewünschten Metallschichtdicke auf der Oberfläche des Gutes ab. Vorrangig wird die Verweilzeit zwischen 1 und 5 Minuten gewählt. Bei einer Verweilzeit von ca. 5 Minuten ließen

- 5 -

sich Schichtdicken des niedergeschlagenen Metalles von ca. $0,2 \mu\text{m}$ feststellen.

Überraschenderweise können mit der erfindungsgemäßen Metallisierung, d.h. bei Verwendung dieser Palladium-sol-
5 Aktivierungslösungen bei Raumtemperatur ohne jegliche Vorbehandlungen unter Verwendung alkalischer Metallisi-
sierungsbäder bei Raumtemperatur am metallisierten Gut Oberflächenwiderstände erhalten werden, die um Zehner-
potenzen niedriger liegen als die bei der Verwendung von
10 ionogenen Aktivierungsbädern und sauren Metallisierungs-
bädern erzielbaren.

Erfindungsgemäß kann daher metallisiertes Papier herge-
stellt werden, dessen Oberflächenwiderstand, gemessen
nach DIN 54 345, bei 50 % r.F. und 23°C max. $1 \cdot 10^3 \text{ Ohm}$
15 bei einer Schichtdicke des Metallüberzuges von $0,11 \mu\text{m}$ und $3 \cdot 10^1 \text{ Ohm}$ bei einer Schichtdicke von $0,2 \mu\text{m}$ beträgt.

Beispiel 1

Ein Löschkpapier mit einem m^2 -Gewicht von 130 g/m² wird bei Raumtemperatur in ein salzaures Bad (pH < 1) einer kolloidalen Palladiumlösung gemäß DT-AS 1 197 720 eingetaucht. Nach Verweilen unter leichter Warenbewegung zwischen 10 Sekunden und 2 Minuten wird das Gut entnommen und mit Wasser bei Raumtemperatur gespült. Danach gibt man es in eine ca. 5 %ige Natronlauge bei Raumtemperatur. Unter leichter Warenbewegung wird das Gut zwischen ca. 30 Sekunden und 2 Minuten behandelt, anschließend entnommen und dann mit Wasser ca. 30 Sekunden bei Raumtemperatur gespült. Anschließend trägt man das Gut z.B. in ein alkalisches Nickelbad in eine Lösung aus 0,2 Mol/l Nickel-II-Chlorid, 0,9 Mol/l Ammoniumhydroxid, 0,2 Mol/l Natriumhypophosphit, in das man so viel Ammoniak einleitet, daß der pH-Wert bei 20°C 8,9 beträgt.

Nach ca. 20 Sekunden beginnt sich die Oberfläche des Papiers dunkel unter Metallabscheidung zu verfärben. Nach ca. 40 Sekunden beginnt die Probe an der Oberfläche des Bades zu schwimmen unter Gasentwicklung (Wasserstoff). Nach ca. 100 Sekunden ist das Gut mit einer feinen Nickelmetallschicht bedeckt und der bekannte gelbliche Nickelmetallglanz tritt auf. Nach ca. 3 Minuten hat die Nickelschicht eine Dicke von 0,15 μ m erreicht. Das Gut wird dem Bad entnommen und bis zur Neutralreaktion gründlich mit Wasser von Raumtemperatur gespült.

Der Oberflächenwiderstand gemäß DIN 54 345 bei 50 % r.F. und 23°C, gemessen in Ohm, beträgt $3 \cdot 10^1$ bei einer

Nickelschichtdicke von $0,17 \mu\text{m}$. Der Durchgangswiderstand gemessen nach DIN 54 345 bei 50 % r.F. und 23°C gemessen beträgt $2 \cdot 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$.

Beispiel 2

- 5 Löschpapier mit einem m^2 -Gewicht von 130 g/ m^2 wird bei Raumtemperatur in ein salzsaures Bad ($\text{pH} \leq 1$) einer kolloidalen Palladiumlösung gemäß DT-AS 1 197 720 eingetaucht. Nach Verweilen unter leichter Warenbewegung zwischen 30 Sekunden und 2 Minuten wird das Gut entnommen und mit
- 10 Wasser bei Raumtemperatur gespült. Danach gibt man es in eine ca. 5 %ige Natronlauge bei Raumtemperatur. Unter leichter Warenbewegung wird das Gut zwischen ca. 45 Sekunden bis 2 Minuten behandelt, anschließend entnommen und dann mit Wasser ca. 2 Sekunden bei Raumtemperatur gespült. Anschließend trägt man das Gut in eine Lösung aus einem alkalischen Kupferbad, das einen pH-Wert bei 23°C von 12 hat. Nach ca. 20 Sekunden beginnt sich die Oberfläche des Papiers dunkel unter Abscheidung von metallischem Kupfer zu verfärben. Nach etwa 50 Sekunden
- 15 ist das Gut mit einer kupferfarbenen Metallschicht überzogen und schwimmt unter Wasserstoffgasentwicklung an der Badoberfläche. Nach ca. 5 Minuten ist eine Kupferschicht in einer Dicke von $0,2 \mu\text{m}$ abgeschieden. Das verkupferte Gut wird dem Bad entnommen und bis zur Neutralisierung
- 20 gründlich mit Wasser bei Raumtemperatur gespült. Anschließend wird schonend bei Raumtemperatur getrocknet, um eine oberflächliche Oxidation des Kupfers zu vermeiden. Der Oberflächenwiderstand gemäß DIN 54 345 bei 50 % r.F. und 23°C , gemessen in Ohm, beträgt $1 \cdot 10^1$. Der Durchgangs-
- 25 widerstand gemessen nach DIN 54 345 bei 50 % r.F. und 23°C gemessen beträgt $2 \cdot 10^2 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Metallisierung von Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man das Papier in eine saure, Zinn-II-⁺ im Überschuß enthaltene kolloidale Palladium-lösung eingibt und das so aktivierte Material mit einer Säure oder Lauge behandelt und anschließend mit einer basischen Metallsalzlösung bei Raumtemperatur stromlos mit Metall überzieht.
5
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Metallisierungsbad bei Raumtemperatur gearbeitet wird.
10
- 3) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ammoniakalisch-alkalisch vernickelt oder verkupfert wird.
15
- 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß natronalkalisch verkupfert wird.
15
- 5) Metallisiertes Papier, gekennzeichnet durch einen Oberflächenwiderstand, gemessen nach DIN 54 345, bei 50 % r.F. und 23°C von max. $1 \cdot 10^3$ Ohm bei einer Schichtdicke des Metallüberzuges von 0,11 μ m und von max. $3 \cdot 10^1$ Ohm bei einer Schichtdicke von 0,17 μ m des Metallüberzuges.
20



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003768

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 0342

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<p><u>DE - B - 1 197 720</u> (SHIPLEY)</p> <p>* Das ganze Dokument *</p> <p>--</p> <p>G.G. GAWRILOV: "Chemische (stromlose) Vernicklung", 1974, E.G. Leuze Verlag, Saulgaw/Würtl</p> <p>* Seiten 151,152,159-161,187-188 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 438 798</u> (D.W. BAUDRAND et al.)</p> <p>* Patentanspruch 1; Spalte 1, letzter Absatz; Spalte 2, Zeilen 1-42; Spalte 3, Zeilen 31-75; Spalte 4, Zeilen 1-33 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 2 202 777</u> (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES)</p> <p>* Seite 1 ; Seite 2, Absatz 1; Seiten 4-7,16 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 1 621 326</u> (M.W.O'MARA et al.)</p> <p>* Seiten 1-16 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 2 111 137</u> (KALLE)</p> <p>* Ansprüche 1,2,18-22; Seite 9, drei letzte Absätze; Seiten 10-14 *</p> <p>--</p> <p>./. .</p>	1,4	C 23 C 3/00 D 21 H 1/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.?)
			C 23 C 3/00 D 21 H 1/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<p><i>p</i></p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	18.05.1979	NESTBY	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>GB - A - 604 644 (MARCONI'S WIRELESS TELEGRAPH CO)</p> <p>* Seite 1, Zeilen 78-92; Seite 2, Zeilen 15-118; Seite 5, Zeilen 54-57 *</p> <p>-----</p>	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. ²)