

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 79101289.1

⑥ Int. Cl.²: **C 23 C 3/00**
D 06 Q 1/04

⑳ Anmeldetag: 30.04.79

③① Priorität: 11.05.78 DE 2820502

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.79 Patentblatt 79/25

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: BAYER Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: Ebneith, Harold, Dr.
Berta-von-Suttner-Strasse 61
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑤④ Metallisierte aromatische Polyamidfasern; Verfahren zur Metallisierung von Polyamiden.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung von Fasern, Fäden oder textilen Flächengebilden aus Aramiden, wobei diese in eine saure Zinn-II-Ionen im Überschuß enthaltende kolloidale Palladiumlösung eingegeben werden, das so aktivierte Material mit einer Säure oder Lauge behandelt und anschließend in einer basischen Metallsalzlösung bei Raumtemperatur stromlos mit Metall überzogen wird. Die Erfindung betrifft ferner metallisierte, Fasern, Fäden oder textile Flächengebilde aus aromatischen Polyamiden, die einen Oberflächenwiderstand, gemessen nach DIN 54 345, bei 50% r.F. und 23°C von maximal $1 \times 10^3 \Omega$ bei einer Schichtdicke des Metallüberzuges von 0,11 μm und von maximal $3 \times 10^1 \Omega$ bei einer Schichtdicke des Metallüberzuges von 0,19 μm , aufweisen.

EP 0 005 731 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Dn/AB

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Metallisierte Aramidfasern

Die Erfindung betrifft metallisierte, permanent-antistatische, den elektrischen Strom leitende textile Flächengebilde aus Aramiden (d.h. aromatischen Polyamiden).

5 Vollaromatische oder aromatische Heterocyclenstrukturen aufweisende Polyamide oder Copolyamide, die sich erfindungsgemäß vorteilhaft in Form von Fasern, Fäden, Garnen oder daraus hergestellten Flächengebilden metallisieren lassen, sind beispielsweise in den folgenden Druckschriften beschrieben:

10 US 3 287 324, DAS 1 420 681,
US-PS 2 989 495, US-PS 3 006 899, US-PS 3 354 127,
US-PS 3 380 969, US-PS 3 349 061, NL-PS 6 809 916,
GB-PS 718 033, DE-OS 1 811 411, DE-OS 1 946 789,
DE-AS 2 219 703, DE-OS 2 219 646, DE-OS 1 817 952,
1 5 DE-OS 1 810 426, DE-OS 1 795 541.

Grundsätzlich sind für die Metallisierung alle
hochtemperaturstabilen organischen Fasern und orga-
nische Fasern mit hohem E-Modul geeignet, die bei-
spielsweise in Ullmanns Encyclopädie der technischen
5 Chemie, 4. Auflage, Band 11, S. 339-353, beschrieben
sind.

Selbstverständlich lassen sich auch solche voll-
aromatischen, gegebenenfalls Heterocyclen ent-
haltenden Polyamide oder Copolyamide vorteilhaft
10 metallisieren, die basische oder saure Gruppen einge-
baut enthalten. Derartige modifizierte Polyamide sind
bekannt und zum Zwecke der besseren Anfärbbarkeit
mit ionischen Farbstoffen hergestellt worden. Beispiels-
weise sind solche Polyamide in folgenden Patent-
15 schriften beschrieben worden:

BE-PS 708 043, US-PS 3 386 965, US-PS 3 380 969,
DE-OS 2 000 927.

Die Abscheidung von Metallen auf Oberflächen von Poly-
amiden ist bekannt. Es war aber bisher mit ionogenem
20 System nur bei Temperaturen von ca. 50°C und darüber
möglich, Metall - z.B. Nickel oder Kupfer - auf
der Oberfläche von Polyamiden mit relativ geringer
Abriebfestigkeit abzuscheiden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Aramide her-
vorragend zu metallisieren sind, wenn man ein salz-
saures Palladiumsol bei Raumtemperatur als Kataly-
sator verwendet und die Metallabscheidung bei Raum-
25

temperatur mit basischen Metallsalzbädern durchführt.

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

Die Metallisierung des aromatischen Polyamids gestaltet sich im einzelnen wie folgt:

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 wenigen Sekunden bis wenigen Minuten, beispielsweise 30 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 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 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 Raumtemperatur die besten Ergebnisse.

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

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 Nickelsalzen, Cobaltsalzen oder deren Gemischen, Kupfersalzen, Goldsalzen oder anderen Salzen, aus denen sich Metalle aus alkalischen Bädern niederschlagen lassen.

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.

Solche Metallisierungsbäder sind in der Technik der stromlosen Metallabscheidung bekannt.

Als besonders vorteilhaft haben sich Bäder folgender Zusammensetzung erwiesen.

- 5 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 bis 9,4 be-
trägt oder ein Kupferbad aus 30 g/l Kupfer-II-Sulfat,
10 100 g/l Seignette-Salz und 50 ml/l 37 Gew.-%ige
Formaldehydlösung. Dieses Kupferbad wird mit Natrium-
hydroxid auf einen pH-Wert von 11 bis 12 eingestellt.

- 15 Die Verweilzeit des zu metallisierenden Gutes im
beschriebenen Metallisierungsbad hängt von der ge-
wünschten Metallschichtdicke auf der Oberfläche des
Gutes ab. Vorzugsweise wird die Verweilzeit zwischen
1 und 5 min. gewählt. Bei einer Verweilzeit von ca.
5 min. ließen sich Schichtdicken des niederge-
schlagenen Metalles von ca. 0,2 µm feststellen.

- 20 Erfindungsgemäß kann so ein metallisiertes Aramid
hergestellt werden, dessen Oberflächenwiderstand,
gemessen nach DIN 54 345, bei 50 % r.F. und 23°C max.
1 . 10³ Ohm bei einer Schichtdicke des Metallüberzuges
von 0,11 µm und 2 . 10¹ Ohm bei einer Schichtdicke von
25 0,2 µm beträgt. Dabei liegt hier der Durchgangs-
widerstand bei 9 . 10² Ohm x cm².

Bei einer Nickelschichtdicke von ca. 0,55 µm liegt der
Oberflächenwiderstand bei 2 . 10¹ Ohm, der Durchgangs-
widerstand bei 3 . 10² Ohm x cm².

Beispiel 1

Ein Fasergarngewebe aus Poly-p-Phenylterephthalamid-Stapelfasern wurde bei Raumtemperatur in ein salzsaures Bad ($\text{pH} \leq 1$) einer kolloidalen Palladiumlösung gemäß
5 DT-AS 1 197 720 eingetaucht. Nach Verweilen unter leichter Warenbewegung zwischen 2,5 und 3 min. wurde das Gut entnommen und mit Wasser bei Raumtemperatur gespült. Danach gab man es in eine ca. 5 %ige Natron-
10 lauge bei Raumtemperatur. Unter leichter Warenbewegung wurde das Gut zwischen 60 s und 2 min. behandelt, anschließend entnommen und mit Wasser ca. 30 s bei Raumtemperatur gespült. Anschließend trug man das Gut z.B. in ein alkalisches Nickelbad aus 0,2 Mol/l Nickel-II-Chlorid, 0,9 Mol/l Ammoniumhydroxid, 0,2 Mol/l
15 Natriumhypophosphit, in das man so viel Ammoniak einleitete, daß der pH-Wert bei 20°C 8,9 betrug, ein.

Nach ca. 20 s begann sich die Oberfläche des Aramidgewebes dunkel unter Metallabscheidung zu verfärben. Nach ca. 30 s begann die Probe an der Oberfläche des
20 Bades zu schwimmen unter Gasentwicklung (Wasserstoff). Nach ca. 100 s war das Gut mit einer feinen Nickelmetallschicht bedeckt und der bekannte gelbliche Nickelmetallglanz trat auf. Nach ca. 5 min hatte die Nickelschicht eine Dicke von $0,19 \mu\text{m}$ erreicht. Das Gut wurde dem
25 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, betrug $2 \cdot 10^1$ bei einer Nickelschichtdicke von $0,19 \mu\text{m}$. Der Durchgangswiderstand,

- 7 -

gemessen nach DIN 54 345 bei 50 % F. und 23°C, betrug $3 \cdot 10^2 \text{ Ohm} \times \text{cm}^2$.

Beispiel 2

5 Ein Filamentgarngewebe aus einem Aramid wie in Beispiel 1 wurde bei Raumtemperatur in ein salzsaures Bad ($\text{pH} \approx 1$) einer kolloidalen Palladiumlösung gemäß DT-AS 1 197 720 eingetaucht. Nach Verweilen unter leichter Warenbewegung bei etwa 3 min. wurde das Gut entnommen und mit Wasser bei Raumtemperatur
10 gespült. Danach gab man es in eine ca. 5 %ige Natronlauge bei Raumtemperatur. Unter leichter Warenbewegung wurde das Gut zwischen ca. 45 s und 2 min. behandelt, anschließend entnommen und dann mit Wasser ca. 20 s bei Raumtemperatur gespült. Anschließend
15 trug man das Gut in eine Nickel-Lösung, wie in Beispiel 1 beschrieben, ein.

Nach ca. 20 s begann sich die Oberfläche des Aramid-Filamentgarngewebes dunkel unter Abscheidung von metallischem Nickel zu verfärben. Nach etwa 30 s
20 war das Gut mit einer Metallschicht überzogen und schwamm unter Wasserstoffgasentwicklung an der Badoberfläche. Nach ca. 5 min war eine Nickelschicht in einer Dicke von 0,2 μm abgeschieden. Das vernickelte Gut wurde dem Bad entnommen und bis zur Neutralisierung gründlich mit Wasser bei Raumtemperatur
25 gespült. Anschließend wurde schonend bei Raumtemperatur getrocknet.

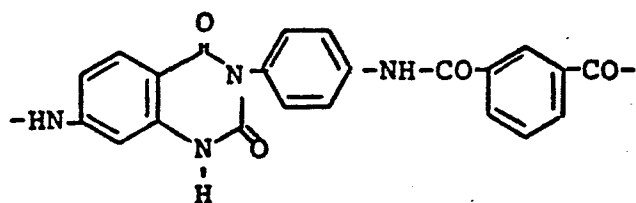
Der Oberflächenwiderstand gemäß DIN 54 345 bei 50 % r.F. und 23°C, gemessen in Ohm, betrug $1 \cdot 10^1$. Der Durch-

- 8 -

gangswiderstand, gemessen nach DIN 54 345 bei 50 %
r.F. und 23°C betrug $2 \cdot 10^2 \text{ Ohm} \times \text{cm}^2$.

Beispiel 3

5 Ein Fasergarngewebe aus einem Aramid der wieder-
kehrenden Struktureinheit



10 wurde 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 bei etwa 3 min wurde das Gut
entnommen und mit Wasser bei Raumtemperatur gespült.
Danach gab man es in eine ca. 5 %ige Natronlauge bei
Raumtemperatur. Unter leichter Warenbewegung wurde
das Gut zwischen ca. 30 s und 2 min. behandelt,
15 anschließend entnommen und dann mit Wasser ca. 30 s
bei Raumtemperatur gespült. Anschließend trug 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,
20 in das man so viel Ammoniak einleitete, daß der pH-
Wert bei 20°C 8,9 betrug, ein.

Nach ca. 30 s begann sich die Oberfläche des Gewebes dunkel unter Metallabscheidung zu verfärben. Nach ca. 40 s begann die Probe an der Oberfläche des Bades zu schwimmen unter Gasentwicklung (Wasserstoff). Nach
5 ca. 100 s war das Gut mit einer feinen Nickelmetallschicht bedeckt und der bekannte gelbliche Nickelmetallglanz trat auf. Nach ca. 5 min. hatte die Nickelschicht eine Dicke von $0,19 \mu\text{m}$ erreicht. Das Gut wurde dem Bad entnommen und bis zur Neutralreaktion gründlich mit
10 Wasser von Raumtemperatur gespült.

Der Oberflächenwiderstand gemäß DIN 54 345 bei 50 % r.F. und 23°C , gemessen in Ohm, betrug $7 \cdot 10^1$ bei einer Nickelschichtdicke von ca. $0,19 \mu\text{m}$. Der Durchgangswiderstand, gemessen nach DIN 54 345 bei 50 % r.F.
15 und 23°C , betrug $9 \cdot 10^2 \text{ Ohm} \times \text{cm}^2$.

Beispiel 4

Ein Fasergarngewirke aus Poly-m-Phenylenisophthalamid-Spinnfasern wurde bei Raumtemperatur in ein salzsaures Bad ($\text{pH} \approx 1$) einer kolloidalen Palladiumlösung gemäß
20 DT-AS 1 197 720 eingetaucht. Nach Verweilen unter leichter Warenbewegung bei etwa 2 min wurde das Gut entnommen und mit Wasser bei Raumtemperatur gespült.

Danach gab man es in eine ca. 5 %ige Natronlauge bei Raumtemperatur. Unter leichter Warenbewegung wurde das
25 Gut zwischen ca. 30 s und 2 min behandelt, anschließend

entnommen und dann mit Wasser ca. 30 s bei Raumtemperatur gespült. Anschließend trug man das Gut z.B. in ein alkalisches Nickelbad aus 0,2 Mol/l Nickel-II-Chlorid, 0,9 Mol/l Ammoniumhydroxid, 0,2 Mol/l Natriumhypophosphit, in das man so viel Ammoniak einleitete, daß der pH-Wert bei 20°C 8,9 beträgt, ein.

Nach ca. 5 s begann sich die Oberfläche des Gewirkes dunkel unter Metallabscheidung zu verfärben. Nach ca. 20 s begann die Probe an der Oberfläche des Bades zu schwimmen unter Gasentwicklung (Wasserstoff). Nach ca. 45 s war das Gut mit einer feinen Nickelmetallschicht bedeckt und der bekannte gelbliche Nickelmetallglanz trat auf. Nach ca. 5 min hatte die Nickelschicht eine Dicke von 0,19 µm erreicht. Das Gut wurde 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, betrug $4 \cdot 10^2$ bei einer Nickelschichtdicke von ca. 0,19 µm.

Beispiel 5

Ein erfindungsgemäß vernickeltes Aramid-Fasergarngewebe mit einer Nickelschicht von 0,7 µm in den Abmessungen 40 x 33 cm und beidseitigen Kupferkontaktleisten besaß einen Widerstand von $2,5 \Omega$. Dieses metallisierte Fasergarngewebe kann als mit Niedrigspannung betriebenes Flächenheizelement verwendet werden, wobei die nach-

- 11 -

folgend aufgeführten Oberflächentemperaturen gemessen wurden

Spannung Volt	Stromst. (Ampere)	Oberflächentemperatur °C
12	5,5	80
18	8	120
24	10	180
36	13	250
38	14	270

5 Hierbei wurde keine Veränderung der Nickelschicht und des Aramidgewebes beobachtet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Metallisierung von Polyamiden,
dadurch gekennzeichnet, daß man Fasern, Fäden oder
ein textiles Flächengebilde aus Aramiden in eine
saure, Zinn-II-ionen im Überschuß enthaltende
kolloidale Palladiumlösung eingibt, das so ak-
tivierte Material mit einer Säure oder Lauge
behandelt und anschließend mit einer basischen
Metallsalzlösung bei Raumtemperatur stromlos mit
Metall überzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß in dem Metallisierungsbad bei Raumtemperatur
gearbeitet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß ammoniakalisch-alkalisch ver-
nickelt oder verkupfert wird,
4. Verfahren an den Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß natronalkalisch verkupfert wird.
5. Metallisiertes aromatisches Polyamid, 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 $0,11 \mu\text{m}$ und von max. $3 \cdot 10^1$ Ohm bei einer
Schichtdicke von $0,19 \mu\text{m}$ des Metallüberzuges.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENDERICHT

0005731

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 1289

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	<u>DE - A - 2 743 768 (BAYER)</u> * Seite 4, Zeile 20 *	1	C 23 C 3/00 D 06 Q 1/04
	--		
A	<u>US - A - 3 733 213 (JACOB)</u> * Spalte 2, Zeile 25 *		
	--		
AD	<u>DE - B - 1 197 720 (SHIPLEY)</u> -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 23 C 3/00 D 06 Q 1/04
			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
 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	23-08-1979	NGUYEN THE NGHIEP	