

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 066 073**

**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82103265.3

(22) Anmeldetag: 19.04.82

(51)

Int. Cl.<sup>3</sup>: **H 05 B 3/34**

**H 05 B 3/06, D 06 Q 1/04**

**D 06 M 11/00**

(30) Priorität: 30.04.81 DE 3117247

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.12.82 Patentblatt 82 49

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT SE

(71)

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

(72)

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

(72)

Erfinder: Giesecke, Henning, Dr.  
Kalk Mülheimer Strasse 400  
D-5000 Köln 80(DE)

(72)

Erfinder: Wolf, Gerhard Dieter, Dr.  
Wilhelm-Busch-Strasse 29  
D-4047 Dormagen 5(DE)

(54) Mit elektrischen Leitkontakten versehene metallisierte textile Flächengebilde und ihre Herstellung.

(57) Mit elektrischen Leitkontakten versehene metallisierte textile Flächengebilde, deren Leitkontakte funktionssicher angebracht sind, lassen sich auf einfache Weise herstellen, indem man in textile Flächengebilde Kupferdrähte einwebt, einstrickt, einnadelt oder einwirkt, die Oberfläche dieses mit Kupferdrähten versehenen textilen Flächengebildes mit einer in einem organischen Lösungsmittel homogen verteilten organometallischen Verbindung von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente benetzt, das organische Lösungsmittel entfernt, die an der Oberfläche haftende organo-metallische Verbindung reduziert und anschließend die Oberfläche in bekannter Weise stromlos metallisiert.

EP 0 066 073 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Jo/KÜ-c

27. 04. 81

Mit elektrischen Leitkontakten versehene metallisierte textile Flächengebilde und ihre Herstellung

Es ist bekannt, daß Leitkontakte als Zuführorgane von elektrischem Strom bei Flächenheizelementen aus niederohmigem Material, beispielsweise aus Metall, bestehen. So verwendet man z.B. bei Thermoheizfolien beidseitig  
5 Kupferbänder, die entweder auf das leitfähige Material, z.B. graphit- oder rußhaltige Polymermischungen, aufschweißt, aufgenäht oder aufgepreßt werden. Die Verwendung solcher elektrischer Kontaktelemente ist nur für Objekte geeignet, die keiner dauerelastischen  
10 Belastung unterworfen sind.

Es ist bekannt, daß auch die mehrlitzigen Heizdrähte von elektrisch heizbaren Automobilsitzen partiell oder ganz brechen können. Unter Umständen kann dies zu örtlicher Überhitzung und zu Schmelzbränden  
15 führen. Somit sind auch mehrlitzige Kupferdrähte als Kontaktierungsmaterial ungeeignet.

Es ist weiterhin aus DE-OS 2 919 819 bekannt, daß textilelastische, den Strom leitende, metallisierte textile Flächengebilde vorteilhaft als Flächenheiz-

elemente gegenüber starren Gebilden oder Folien  
sind, weil sie, ohne beschädigt zu werden, geknickt,  
gefaltet, gerollt oder gereckt werden können. Dabei  
steigt die elektrische Leitfähigkeit mit der Zu-  
5 nahme der Schichtdicke der Metallschicht.

Bei der Durchführung von Dauerstauchversuchen nach  
DIN 53574 mit Heizelementen aus vernickelten  
textilen Flächengebilden nach DE-OS 2 919 819  
zeigte sich immer wieder, daß als Kontaktierungs-  
10 material verwendete Bänder, Gewirke, Gewebe oder  
Geflechte aus Kupfer, verzinnem Kupfer oder Edel-  
stahl versagten. Oft trat schon nach einer sehr ge-  
ringen Anzahl von Knickungen bzw. Stauchungen Unter-  
brechung des Stromflusses durch Bruch dieser  
15 Kontaktelemente ein.

Es ist weiterhin aus der Deutschen Patentanmeldung  
P 30 49 626.5 bekannt, als Leitkontakte stark metalli-  
sierte textile Flächengebilde, wie metallisierte  
Gewebe, Gestricke, Gewirke, Vliese, Filze, Papiere  
20 oder ähnlich aufgebaute, z.B. textil-elastische  
Objekte zu verwenden.

Mit diesen Leitkontakten konnten die Nachteile,  
die durch Bruch herkömmlicher Leitkontakte eintraten,  
vermieden werden, jedoch war das funktionssichere  
25 Anbringen der Leitkontakte nach der Deutschen Patent-  
anmeldung P 30 49 626.5 schwierig und aufwendig.

Es wurde nämlich beobachtet, daß bei dynamisch belasteten Heizgeweben die Stauchbelastung, wenn sie auf die Leitkontakte trifft, eine Schwächung des elektrischen Kontaktes bewirkt. Es entsteht eine  
5 örtliche, nicht ausreichende Flächenkontaktierung. Dabei entsteht eine unkontrollierbare, punktförmige Überhitzung, die im Extremfall zum Versagen des Leitkontaktes führt.

Rohe Gewebe, die eingewebte Kupferdrähte, die auch  
10 verzinnt sein können, enthalten, lassen sich zwar zum Zwecke der chemischen Metallisierung, z.B. Vernickelung auf herkömmlichem Wege sowohl mit ionogenen als auch mit kolloidalen Edelmetallkatalysatoren aktivieren, wobei die eingewebten Metalldrähte als  
15 elektrische Zuführungskontakte, die den elektrischen Strom gleichmäßig der ganzen Fläche des metallisierten Gewebes zuführen und damit eine gleichmäßige Erwärmung der textilen Flächenheizelemente ermöglichen, dienen, jedoch werden durch die sauren ionogenen  
20 und kolloidalen Aktivierungsbäder kleine Mengen von Metall z.B. Kupfer während der Aktivierungsbehandlung des textilen Flächengebildes abgelöst und reichern sich in ionogener Form im Edelmetall-Aktivatorbad an. Dadurch wird die Aktivität des Edelmetallkatalysators geschwächt und seine Wieder-  
25 verwertbarkeit stark eingeschränkt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dieser Nachteil nicht auftritt, wenn man die organometallische Aktivierung des eingewebte, eingestrickte, eingenadelte  
30 oder eingewirkte Kupferdrähte enthaltenden textilen

Flächengebilde mit einer in einem organischen Lösungsmittel homogen verteilten organometallischen Verbindung von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente benetzt, das  
5 organische Lösungsmittel entfernt und die an der zu metallisierenden Oberfläche haftende organometallische Verbindung reduziert.

Diese organometallische Verbindung kann in dem organischen Lösungsmittel beispielsweise gelöst oder  
10 dispergiert sein, es kann sich auch um eine Anreicherung der organometallischen Verbindungen in dem Lösungsmittel handeln.

Anschließend kann dann die Oberfläche in bekannter Weise stromlos metallisiert werden.

15 Es kommen grundsätzlich alle organometallischen Verbindungen in Frage, mit denen zum Zwecke der stromlosen Metallisierung die Substrate hinreichend aktiviert werden können. Ohne den Umfang der Erfindung einzuschränken, empfiehlt sich jedoch bei der Durch-  
20 führung des Verfahrens im technischen Maßstab, folgende Bedingungen einzuhalten:

1. die verwendeten metallorganischen Verbindungen sollten an der Luft und gegenüber Feuchtigkeit stabil sein. Sie sollten in organischen Lösungsmittel gut lös-  
25 lich, in Wasser aber schwer löslich sein. Sie sollten außerdem mit gebräuchlichen Reduktionsmitteln zu einer bei der stromlosen Metallisierung katalytisch wirksamen Verbindung reduzierbar sein.

- 5 -

2. Die Lösungen der metallorganischen Verbindungen in organischen Lösungsmitteln sollten an der Luft und gegenüber Feuchtigkeit stabil sein.
3. Das organische Lösungsmittel sollte leicht entfern-  
5 bar sein.
4. Bei der Reduktion der organometallischen Verbindung dürfen keine Liganden frei werden, die die Metallisierungsbäder vergiften.
5. Die reduzierten aktiven Keime sollten in wässriger  
10 Lösung fest an der Oberfläche haften, um eine Zersetzung der Bäder durch eingeschleppte Metalle zu verhindern.

Das erfindungsgemäß neue Verfahren wird im allgemeinen folgenderweise durchgeführt:

- 15 Eine metallorganische Verbindung von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Cu, Ag, Au, Co, Ni, Pd und Pt, wobei als organischer Bestandteil Olefine, Nitrile oder 1.3-Dicarbonylverbindungen Verwendung finden, ganz be-  
20 sonders Verbindungen des zweiwertigen Palladiums und Platins mit Olefinen, z.B. Butadienpalladiumdichlorid, mit Nitrilen, z.B. Diacetonitrilpalladiumdichlorid, Diacetonitrilplatindichlorid oder Dibenzonitrilpalladiumdichlorid, ferner Acetylacetone des zweiwertigen  
25 Palladiums und Platins sowie Olefinkomplexe des ein-

wertigen Golds, z.B. Dicyclopentadien-Gold(I)-chlorid, werden in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Selbstverständlich können auch Mischungen der oben genannten Verbindungen eingesetzt werden. Die Konzen-  
5 tration an metallorganischer Verbindung soll zwischen 0,01 g und 10 g pro Liter betragen, kann aber in besonderen Fällen auch darunter oder darüber liegen.

Als organische Lösungsmittel sind besonders polare protische und aprotische Lösungsmittel wie Methylen-  
10 chlorid, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Aceton, Methylethylketon, Butanol, Ethylenglykol, Dioxan und Tetrahydrofuran geeignet.

Selbstverständlich können auch Gemische obiger Lösungs-  
15 mittel und Verschnitte mit anderen Lösungsmitteln, wie Benzin, Ligroin, Toluol, usw. verwendet werden.

Mit diesen Lösungen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Oberflächen der zu metallisierenden Substrate benetzt, wobei die Einwirkungsdauer vor-  
20 zugsweise 1 Sekunde bis 1 Minute beträgt. Besonders geeignet sind dazu Verfahren wie das Eintauchen des Substrats in die Lösungen oder das Besprühen von Substratoberflächen mit den Aktivierungslösungen. Selbstverständlich ist es bei dem neuen Verfahren  
25 auch möglich, die Aktivierungslösungen durch Stempeln, Aufdrucken oder Aufwalzen aufzubringen.

Als textile Flächengebilde eignen sich z.B. Gewebe, Gewirke, Gestricke und Vliese aus Polyamid, Polyester, Polyalkylen, Polyacrylnitril, Polyvinylhalogeniden, Baumwolle und Wolle, sowie deren Mischungen oder Mischpolymerisaten.

Nach der Benetzung wird das organische Lösungsmittel entfernt. Dabei werden niedrig siedende Lösungsmittel bevorzugt durch Verdampfen, z.B. im Vakuum entfernt. Bei höher siedenden Lösungsmitteln sind andere Verfahren, wie Extraktion mit einem Lösungsmittel, in dem die organometallischen Verbindungen unlöslich sind, angebracht.

Die so imprägnierten Oberflächen müssen anschließend durch Reduktion aktiviert werden. Dazu können bevorzugt die in der Galvanotechnik üblichen Reduktionsmittel, wie Hydrazinhydrat, Formaldehyd, Hypophosphit oder Borane verwendet werden. Natürlich sind auch andere Reduktionsmittel möglich. Bevorzugt wird die Reduktion in wässriger Lösung durchgeführt. Es sind aber auch andere Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Kohlenwasserstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können auch Suspensionen oder Aufschlämmungen der Reduktionsmittel verwendet werden.

Die so aktivierten Oberflächen können direkt zur stromlosen Metallisierung eingesetzt werden. Es kann aber auch erforderlich sein, die Oberflächen durch Spülen von den Reduktionsmittelresten zu reinigen.



Vorzugsweise wird die Reduktion im Metallisierungsbad gleich mit dem Reduktionsmittel der stromlosen Metallisierung durchgeführt.

5 Als Metallisierungsbäder kommen bevorzugt Bäder mit Nickelsalzen, Cobaltsalzen, Eisensalzen oder deren Gemische mit Kupfersalzen, Gold- und Silbersalzen in Betracht. Derartige Metallisierungsbäder sind in der Technik der stromlosen Metallisierung bekannt.

10 Als Kupferdrähte sind alle Produkte geeignet, die sich einweben, einstricken, einnadeln oder einwirken lassen. Besonders geeignet sind Drähte, die eine Seele aus Polyester-Filamentgarn besitzen und mit geplättetem Kupfer mehrlitzig umwunden sind. Diese Kupferdrähte kann man direkt als Metallfäden ein-  
15 weben, über Strickmaschinen einstricken, einnadeln oder über Wirkmaschinen einwirken.

Sie bleiben überraschenderweise textilelastisch und zeigen eine nicht erwartete hohe Dauerstauchfestigkeit, d.h. praktisch keine Dauerstauchermüdung.

20 Vorteile der Erfindung liegen insbesondere bei der Herstellung von dynamisch belasteten Heizmatten zur Beheizung von Automobilsitzen und bei der Herstellung von beheizbarer Kleidung, beheizbaren Nierengurten, Taucheranzügen, Handschuhen, die leicht durch vorher  
25 programmierte Formate erzeugt werden, indem man an den vorher festgelegten Stellen die metallischen Elemente z.B. Kupferdrähte einwebt oder einstrickt. Eine nachträgliche Beschichtung mit Polyurethanen oder PVC,

- Gummierung oder Imprägnierung mit den unterschiedlichsten Beschichtungsmaterialien auf kontinuierlichen Beschichtungsmaschinen mit Rakeln ist leicht durchzuführen, da das Aufbringen des Beschichtungsmaterials mit einem Rakel keine Unterbrechung durch das nachträglich aufgebraute Leitelement erleidet. Die Beschichtung der vorher kontaktierten metallisierten textilen Flächenelemente kann mit hoher Geschwindigkeit erfolgen.
- 10 Auch können voll beschichtete rohe Heizelemente nachträglich dadurch elektrisch kontaktiert werden, indem man z.B. den elektrischen Zuführungsdraht einfach auf die Stelle des Gewebes aufnietet, an der die eingewebten metallischen Drähte oder metallisierten Garne
- 15 sich befinden. Ein besonderer Vorteil ist, daß die elektrischen Leitelemente in der Kleidung nicht mehr gespürt oder gefühlt werden. Besonders wichtig ist dieser Effekt bei der Beheizung von Glasaquarien, Rohren und Bauteilen im Flugzeugbau, bei beheizbaren
- 20 Traktorensitzen usw.

Beispiel

- In ein Polyester-Baumwollgewebe (65/35), Nm 100/2, Leinwandbindung mit je 24 Fäden in Kette und Schuß werden im Abstand von 30 cm Kupferleitstreifen zusammen mit den Kettfäden eingewebt. Der eingewebte Kupferleitstreifen ist 0,5 - 0,6 cm breit und besteht aus 12 Kupferlitzen mit je 16 Einzelfäden, die einen Durchmesser von 0,05 mm aufweisen. Das Gewebe wurde entschlichtet und beidseitig gesengt.
- 10 Ein aus diesem Gewebe ausgeschnittenes quadratisches Element mit einer Kantenlänge von 31 cm, das entlang gegenüberliegender Kanten die beschriebenen Kupferleitstreifen enthält, wurde 30 Sekunden in eine Lösung von 0,1 g Butadienpalladiumdichlorid pro Liter Chloroform getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und dann 20 Minuten in einem alkalischen Vernickelungsbad vernickelt. Das Vernickelungsbad enthielt 30 g/l Nickelchlorid, 3 g/l Dimethylaminboran und 10 g/l Zitronensäure und wurde mit Ammoniak auf pH 8,1 eingestellt. Es wurde ein metallisch glänzendes Stoffstück mit einer Metallaufgabe von 25 g Nickel pro m<sup>2</sup> erhalten. Der elektrische Widerstand eines Quadrats von 10 x 10 cm in Schußrichtung betrug 3,2 Ohm.
- 25 Durch Verbinden der Kupferleitstreifen mit einer 12 Volt Stromquelle erwärmte sich das Gewebestück gleichmäßig auf eine Temperatur von 55°C.

Patentansprüche

1. Metallisierte textile Flächengebilde, die als elektrische Leitkontakte eingewebte, eingestrickte, eingenadelte oder eingewirkte Kupferdrähte  
5 enthalten.
2. Metallisierte textile Flächengebilde nach Anspruch 1, die stromlos chemisch metallisiert wurden.
3. Metallisierte textile Flächengebilde nach Anspruch 2, die vor der stromlosen chemischen Metallisierung mit einer organometallischen Verbindung von Ele-  
10 menten der 1. und 8. Nebengruppe des Perioden- systems der Elemente aktiviert wurden.
4. Metallisierte textile Flächengebilde nach Anspruch 1, die als Kupferdrähte mit geplättetem Kupfer mehr-  
15 litzig umwundene Polyesterfilamentgarne besitzen.
5. Verfahren zur Herstellung von metallisierten tex- tilen Flächengebilden, die als elektrische Leit- kontakte Kupferdrähte enthalten, dadurch gekenn- zeichnet, daß man in ein textiles Flächengebilde Kupferdrähte einwebt, einstrickt, einnadelte oder  
20 einwirkt, die Oberfläche dieses mit Kupferdrähten versehenen textilen Flächengebildes mit einer in einem organischen Lösungsmittel homogen verteil- ten organometallischen Verbindung von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der  
25 Elemente benetzt, das organische Lösungsmittel entfernt, die an der Oberfläche haftende organo- metallische Verbindung reduziert und anschließend die Oberfläche in bekannter Weise stromlos me- tallisiert.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Benetzungsdauer der mit der in einem organischen Lösungsmittel homogen verteilten organometallischen Verbindung 1 Sekunde bis 1 Minute beträgt.
7. Verwendung der metallisierten textilen Flächengebilde gemäß Anspruch 1, zur Herstellung beheizbarer Kleidung und dynamisch belastbarer Heizmatten.

0066073



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 3265

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	FR-A-2 277 495 (KURARAY) * Ansprüche; Seite 2, Zeile 23 - Seite 11 *	1,2,4	H 05 B 3/34 H 05 B 3/06 D 06 Q 1/04 D 06 M 11/00
A	--- US-A-3 234 031 (ZIRNGIEBL) * Insgesamt *	1,5	
A	--- DE-B-2 320 714 (RHONE-POULENC) * Ansprüche *	1,7	
X	--- DE-A-2 537 342 (I.C.I.) * Ansprüche *	1,7	
A	--- US-A-3 060 303 (SKOGLUND) * Insgesamt *	1,2,7	
A	--- BE-A- 694 695 (ROMANIEC) * Insgesamt *	1,2,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
	-----		D 06 M D 06 Q H 05 B D 03 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-09-1982	
		Prüfer HELLEMANS W.J.R.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			