

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 528 192 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92112480.6**

51 Int. Cl.⁵: **D06M 11/83**

22 Anmeldetag: **21.07.92**

30 Priorität: **02.08.91 DE 4125601**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.93 Patentblatt 93/08

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Adel, Joerg, Dr.**
Schulstrasse 9-17
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Ziegler, Bernd, Dr.**
Ellerstadter Strasse 22
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Hahn, Erwin, Dr.**
Am Buechesenackerhang 31
W-6900 Heidelberg(De)
Erfinder: **Mermigidis, Georg**
Rotkreuzstrasse 26
W-7090 Ellwangen/Jagst(DE)

54 **Metallbeschichtete Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern.**

57 Metallbeschichtete Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern, wobei die Beschichtung erhalten wird durch zuerst ein wasserlösliches Metallsalz mit einem unedleren Metall oder Metallsalz zu reduzieren, oder zuerst ein wasserlösliches Metallsalz mit einer Hybridverbindung zu reduzieren und dann das gewünschte Metall durch Reduktion eines seiner wasserlöslichen Salze mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Komplexbildners auf die Faser aufbringt.

EP 0 528 192 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft metallbeschichtete Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Fasern, die Verwendung zur Herstellung von Verbundwerkstoffen sowie Verbundwerkstoffe, die diese Fasern enthalten.

Elektromagnetische Wellen können als Störstrahlung beispielsweise die Nachrichtenübermittlung und die elektronische Datenverarbeitung negativ beeinflussen. Es wird daher nach Materialien gesucht, die in der Lage sind störende elektromagnetischen Wellen zu reflektieren.

So hat die Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich von 10 kHz bis 10 GHz steigende Bedeutung z.B. bei der zukünftigen Entwicklung von Computergehäusen aus Kunststoff. Um Kunststoffe abschirmend auszurüsten, kann man sie mit leitfähigen Füllstoffen wie Graphit (Ruß), Metall-Pulver, -Plättchen und -Fasern sowie metallisierten Glas- oder Kohlenstofffasern versetzen.

Aus der DE-AS 27 43 768 sind mit Nickel oder Kupfer metallisierte Polyacrylnitril- und Baumwollfasern-Fasern bekannt.

In der DE-A 38 10 597 werden Verbundwerkstoffe beschrieben, die metallisierte Fasern enthalten. Als Fasern werden Glasfasern, Aramidfasern und Kohlenstofffasern verwendet, die auf herkömmliche Art, beispielsweise durch stromloses oder galvanisches Metallisieren, durch Sputtern oder Bedampfen, metallisiert werden können. Die metallisierten Fasern sind gemäß DE-A 38 10 597 mit einer polymeren Schutzschicht versehen.

Nachteilig an den bislang bekannten leitfähigen Füllstoffen für Kunststoffe sind die teilweise zu hohen spezifischen Dichten, zu niedrigen Flexibilität, nicht ausreichenden thermischen Beständigkeiten, mangelnden Flammseigenschaften sowie kostengünstigen Herstellverfahren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, metallisierte Fasern herzustellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten metallbeschichteten Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gefunden.

Außerdem wurden ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern, die Verwendung dieser Fasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen sowie Verbundwerkstoffe, die diese Fasern enthalten, gefunden.

Fasern aus Melamin-Formaldehyd-Kondensaten sowie deren Herstellung sind beispielsweise aus der DE-AS 23 64 091, der EP-B 93965 und "Chemiefasern/Textilindustrie", 40./92. Jahrgang, 12/90, T154, bekannt. In der Regel enthalten diese Fasern mindestens 80 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates, das aus

Melamin und Formaldehyd im Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd von 1:1,5 bis 1:4,5 aufgebaut ist, und zusätzlich bis zu 20 Gew.-% andere amino-, amid-, hydroxyl- oder carboxylgruppenhaltige Duroplastbildner einerseits und Aldehyde andererseits. Die Fasern kann man dann daraus nach üblichen Verfahren, wie sie beispielsweise in der oben angegebenen Literatur beschrieben ist, herstellen.

Im allgemeinen verwendet man Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern mit einem Durchmesser von 5 bis 100 µm, bevorzugt von 8 bis 20 µm. Für die Beschichtung kann man sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Faserschnitzel mit einer Länge von 1 bis 200, vorzugsweise von 1 bis 50 mm, verwenden.

Man kann aber auch aus den Fasern hergestellte flächige Gebilde wie Gewebe, Gewirke oder Vliese verwenden.

Als Metalle zur Beschichtung der Fasern kann man prinzipiell alle Übergangsmetalle einsetzen. Beispielhaft seien genannt: Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold, bevorzugt Molybdän, Cobalt, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold, besonders bevorzugt Nickel, Kupfer, Molybdän, Palladium, Silber, Platin und Gold.

Die Dicke der Metallbeschichtung wählt man in der Regel von 0,01 bis 1, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 µm.

Das Gewichtsverhältnis von Faser zu Metall wählt man im allgemeinen zwischen 100:1 bis 0,5:1, bevorzugt von 4:1 bis 1:1.

Die Metallbeschichtung in wäßriger Lösung nimmt man in der Regel so vor, daß man die Oberfläche der Fasern in einer ersten Stufe zuerst mit Metallkeimen versieht ("aktiviert"), und anschließend auf dieser Schicht das gewünschte Metall abscheidet. Man kann die Beschichtung auch durch Zersetzung von Übergangsmetallcarbonylverbindungen in an sich bekannter Weise wie Thermolyse (Chemical Vapor Deposition) oder Photolyse in Gegenwart der Melaminharzfasern durchführen.

Die Aktivierung oder Erstbeschichtung der Melaminfasern kann man in an sich bekannter Weise dadurch erreichen, daß man die Fasern mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend ein wasserlösliches Metallsalz und ein weiteres, unedleres Metallsalz als Reduktionsmittel, behandelt (s. z.B. WO 89/06710).

Als Metallsalze kommen beispielsweise die wasserlöslichen Salze von Palladium, Platin, Kupfer, Silber oder Gold in Betracht wie Palladiumdichlorid, Platindichlorid, Kupfer-(I)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, Silbernitrat und Gold-(III)-chlorid, bevorzugt Palladium-(II)-chlorid, Silbernitrat und Gold-(III)-chlorid.

Als Reduktionsmittel verwendet man bevorzugt Zinn-(II)-chlorid oder Titan-(III)-chlorid.

Das Metallsalz setzt man vorzugsweise in Form seiner wäßrigen Lösung in Konzentrationen von 0,1 bis 5, bevorzugt von 0,2 bis 0,5 g/l ein. Das Molverhältnis von Reduktionsmittel zu Metallsalz beträgt in der Regel 1:1 bis 4:1, bevorzugt von 1:1 bis 2:1.

Die Fasern setzt man im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,5 bis 1 Gew.-% (bezogen auf die Wassermenge) ein.

Man führt die Reaktion im allgemeinen bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck durch, man kann aber auch beispielsweise höhere Temperaturen und Drücke wählen, bevorzugt bis 95 °C und bis 500 kPa.

Der pH-Bereich zu Beginn der Aktivierung ist im allgemeinen unkritisch und hängt im wesentlichen nur von den eingesetzten Substanzen und deren jeweiliger Menge ab.

Man kann Melaminharzfasern auch dadurch aktivieren, daß man sie mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend ein wasserlösliches Metallsalz, ein Komplexmierungsmittel und eine Hydridverbindung als Reduktionsmittel, behandelt.

Hierbei stellt man im allgemeinen zunächst eine wäßrige Lösung bestehend aus dem Metallsalz und dem Komplexbildner her. Nachdem sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hat, gibt man die Fasern zu, und fügt anschließend, zweckmäßigerweise portionsweise, das Reduktionsmittel so zu, bis eine Ausfällung des Metalls an der Eintropfstelle eintritt. Danach rührt oder schüttelt man die Lösung, bis keine weitere Aufhellung der Lösung beobachtbar ist. Hierbei tritt in der Regel eine Verfärbung der Fasern ein. Im allgemeinen wiederholt man den Vorgang der Zugabe des Reduktionsmittels solange, bis keine weitere Farbvertiefung der Fasern erkennbar ist. Vorzugsweise gibt man soviel des Reduktionsmittels zu, bis der pH-Wert der Lösung um 1 bis 2 Einheiten, bevorzugt 1,25 bis 1,75 Einheiten erhöht ist.

Als Metallsalze kann man prinzipiell alle wasserlöslichen Übergangsmetallsalze einsetzen. Beispielshaft seien genannt: Cobalt-(II)-chlorid, Nickel-(II)-chlorid, Palladium-(II)-chlorid, Platin-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, Silbernitrat und Gold-(III)-chlorid, bevorzugt Nickel-(II)-chlorid, Palladium-(II)-chlorid, Platin-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, Silbernitrat und Gold-(III)-chlorid, besonders bevorzugt Palladium-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, Silbernitrat und Gold-(III)-chlorid.

Als Komplexmierungsmittel kann man in der Regel organische Komplexbildner verwenden wie Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate, beispielsweise Zitronensäure, Tri-Natriumcitrat, Natriumacetat, Salicylsäure, Kalium-Natrium-Tartrat, Bernsteinsäure, Glycin, L-Asparaginsäure, L-Glutaminsäure, Al-

kohole oder Alkoholderivate, beispielsweise Glycerin, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, 3-Amino-1-propanol, Mannit, sowie Acetylaceton, 2-Propanthiol, Acetessigsäureethylester, Ethylendiamintetraacetat ("EDTA"), Biuret oder Kronenether wie 15-Crown-5 und 18-Crown-6, bevorzugt Zitronensäure, Tri-Natriumcitrat, Glycin, besonders bevorzugt Zitronensäure.

Als Hydridverbindung bei der Aktivierung setzt man im allgemeinen Natriumborhydrid oder den Boran-Dimethylamin-Komplex, vorzugsweise Natriumborhydrid ein.

Das Metallsalz kann man in einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1, vorzugsweise von 0,05 bis 0,2 g/l einsetzen.

Die Fasern setzt man im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,5 bis 1 Gew.-% (bezogen auf die Wassermenge) ein.

Die Menge des Komplexmierungsmittels beträgt in der Regel von 100 bis 400, vorzugsweise von 100 bis 200 mol-% (bezogen auf das Metallsalz).

Die Menge des Reduktionsmittels wählt man im allgemeinen in einem Bereich von 100 bis 400, bevorzugt von 100 bis 200 mol-% (bezogen auf das Metallsalz).

Die Reaktion führt man in der Regel in einem Temperaturbereich von 10 bis 50 °C, bevorzugt von 15 bis 35 °C unter Atmosphärendruck durch.

Der pH-Wert zu Beginn der Reaktion ist im wesentlichen abhängig vom gewählten Metallsalz und ist in der Regel kleiner als pH 7.

Die Dauer der Aktivierung ist unkritisch. Man wählt sie in der Regel im Bereich von 30 bis 300, bevorzugt von 60 bis 120 min.

Verwendet man ein Kupfersalz, so bildet sich in der Regel auf der Faseroberfläche zunächst eine Schicht aus Cu-(I)-oxid aus, welches man gewöhnlich mit einer basischen, wäßrigen Reduktionslösung zu metallischem Kupfer weiterreduziert. Als Reduktionsmittel verwendet man dabei bevorzugt eine Hydridverbindung. Bei der Reduktion zum Metall tritt in der Regel eine Verfärbung der Fasern ein. Im allgemeinen wiederholt man den Vorgang der Zugabe der Reduktionslösung solange, bis keine weitere Farbvertiefung der Fasern erkennbar ist.

Als Hydridverbindung bei der Reduktion von Cu-(I)-oxid setzt man im allgemeinen Natriumborhydrid oder den Boran-Dimethylamin-Komplex, vorzugsweise Natriumborhydrid ein.

Als Base in der Lösung zur Reduktion von Cu-(I)-oxid verwendet man im allgemeinen ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Hydroxid oder -Oxid wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumoxid, Magnesiumhydroxid oder Calciumhydroxid, bevorzugt Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Menge der Hydridverbindung in der Lösung zur Reduktion von Cu-(I)-oxid wählt man ge-

wöhnlich im Bereich von 1 bis 5 g/l Wasser. Die Menge der Base wählt man in der Regel im Bereich von 0,1 bis 1 g/l Wasser.

Die Reduktion des Cu-(I)-oxids führt man in der Regel in einem Temperaturbereich von 10 bis 50, bevorzugt von 15 bis 35 °C unter Atmosphärendruck durch.

Den pH-Wert der Lösung zur Reduktion des Cu-(I)-oxids wählt man im allgemeinen im Bereich von 7 bis 14, bevorzugt von 10 bis 12.

In der Regel wählt man die Dauer der Cu-(I)-oxid-Reduktion im Bereich von 30 bis 300, bevorzugt von 60 bis 120 min.

Die eigentliche Beschichtung der Melaminharzfasern nimmt man im allgemeinen so vor, daß man die nach den oben beschriebenen Methoden vorbehandelten Melamin-Harzfasern mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend ein wasserlösliches Metallsalz, ein Komplexmierungsmittel und ein Reduktionsmittel, behandelt.

Hierzu stellt man in der Regel zuerst eine Lösung aus dem wasserlöslichen Metallsalz in Wasser her und gibt dann den Komplexbildner zu. Anschließend stellt man im allgemeinen den für die Reduktion günstigen pH-Wert ein und fügt dann das Reduktionsmittel, bevorzugt als wäßrige Lösung, zu. Danach kann man die Melaminharz-Fasern zugeben, wobei die Zugabe der Fasern diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen kann.

Als Metallsalz kann man prinzipiell alle wasserlöslichen Übergangsmetallsalze einsetzen. Beispielfhaft seien genannt: Cobalt-(II)-chlorid, Nickel-(II)-chlorid, Palladium-(II)-chlorid, Platin-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, Silbernitrat und Gold-(III)-chlorid, bevorzugt Nickel-(II)-chlorid, Palladium-(II)-chlorid, Platin-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, Silbernitrat und Gold-(III)-chlorid, besonders bevorzugt Palladium-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, Silbernitrat und Gold-(III)-chlorid.

Als Komplexmierungsmittel verwendet man im allgemeinen Tartrate wie Kalium-Natrium-Tartrat, Dikaliumtartrat, Dinatriumtartrat, Kaliumtartrat, Natriumtartrat oder Diammoniumtartrat, Tri-Natriumcitrat sowie EDTA.

Als Reduktionsmittel nimmt man in der Regel Formaldehyd, zweckmäßig in Form einer wäßrigen Lösung, Natriumborhydrid, Boran-Dimethylamin-Komplex, Natriumhypophosphit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder Hydrazin. Bevorzugt verwendet man Natriumborhydrid zur Reduktion von Kupfer und Nickel, Formaldehyd zur Reduktion von Kupfer und Silber, Boran-Dimethylamin-Komplex und Natriumhypophosphit zur Reduktion von Nickel.

Die Wahl des pH-Bereiches hängt im wesentlichen von der Wahl des Reduktionsmittels ab. So wählt man im allgemeinen bei der Reduktion mit Formaldehyd einen pH-Bereich von 10 bis 14, wobei man die Lösung in der Regel mit Alkalimetallh-

ydroxiden oder -oxiden, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, basisch macht. Bei der Reduktion mit Hypophosphit und mit Boran-Dimethylamin-Komplex wählt man bevorzugt einen pH-Bereich von 5 bis 10. Die Einstellung des pH-Wertes nimmt man hierbei im allgemeinen mit in diesen Bereichen üblichen Puffersystemen, z.B. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ oder Essigsäure/Natriumacetat, vor. Bei der Reduktion mit Natriumborhydrid arbeitet man gewöhnlich in einem pH-Bereich von 7 bis 14, wobei man die Reduktionslösung in der Regel mit Alkalimetallhydroxiden oder -oxiden, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, basisch macht.

Das Metallsalz kann man in einem Konzentrationsbereich von 5 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 50 g/l einsetzen.

Die Fasern setzt man im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,3 bis 1 Gew.-% (bezogen auf die Wassermenge) ein.

Die Menge des Komplexmierungsmittels beträgt in der Regel 100 bis 400, vorzugsweise 100 bis 200 mol-% (bezogen auf das Metallsalz).

Die Menge des Reduktionsmittels wählt man im allgemeinen in einem Bereich von 100 bis 400, bevorzugt von 100 bis 200 mol-% (bezogen auf das Metallsalz).

Die Wahl der Temperatur hängt im allgemeinen vom jeweiligen Metall ab. In der Regel kann man die Metallisierung in einem Temperaturbereich von 15 bis 95, bevorzugt von 15 bis 35 °C und unter Atmosphärendruck durchführen. Bevorzugt für die Metallisierung mit Nickel ist ein Temperaturbereich von 60 bis 95 °C, und für die Metallisierung mit Silber ein Temperaturbereich von 50 bis 80 °C.

Die Dauer der Metallisierung hängt im wesentlichen von der gewünschten Schichtdicke und von den gewählten Konzentrationen der Ausgangsstoffe ab. Man wählt sie in der Regel im Bereich von 30 bis 300, bevorzugt von 60 bis 120 min.

Die Metallisierung der Melaminharzfasern mit Übergangsmetallcarbonylverbindungen kann man durch Thermolyse oder Photolyse der Carbonylverbindung durchführen.

Vorzugsweise zersetzt man hierbei die Carbonylverbindung in Gegenwart der Fasern in einer inerten Atmosphäre zu Metall und Kohlenmonoxid, indem man zweckmäßig die Carbonylverbindung beispielsweise durch Sublimation oder Verdampfen in den Gaszustand bringt und dann auf der Oberfläche der Faser durch Thermolyse zersetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß man die Carbonylverbindung außerhalb des Reaktionsgefäßes unter Inertgas sublimiert oder verdampft, wobei ein Gasstrom eines inerten Gases wie Stickstoff, Helium oder Argon die gasförmige Carbonylverbindung in das Reaktionsgefäß an die Oberfläche der Fasern transportiert. Das inerte Gas, nicht zersetzte Carbonylverbindung und Koh-

lenmonoxid läßt man durch eine Öffnung im Reaktionsgefäß entweichen.

Als Übergangsmetallcarbonylverbindungen kommen Chromhexacarbonyl, Molybdänhexacarbonyl, Wolframhexacarbonyl, Eisenpentacarbonyl, Eisenenneacarbonyl, Mangandecacarbonyl, Cobaltotacarbonyl und Nickeltetracarbonyl in Betracht, bevorzugt Molybdänhexacarbonyl und Wolframhexacarbonyl, besonders bevorzugt Molybdänhexacarbonyl.

Die Temperatur an der Faseroberfläche wählt man im allgemeinen im Bereich der Zersetzungstemperatur der Carbonylverbindung als Untergrenze und der Zersetzungstemperatur der Faser als Obergrenze. In der Regel liegen dabei die Temperaturen im Bereich von 100 bis 250, bevorzugt von 150 bis 240 °C.

Die Temperatur zur Sublimation oder Verdampfung der Carbonylverbindung hängt im wesentlichen von der Art des Metalls und dem Druck ab. Diese Werte sind bekannt (s. z.B. CRC Handbook of Chemistry and Physics 71st Edition, 1990-1991). Beispielsweise erhitzt man dabei Molybdänhexacarbonyl bevorzugt auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 120 °C, bevorzugt von 70 bis 90 °C.

Die Menge der Carbonylverbindung hängt im wesentlichen von der gewünschten Schichtdicke auf der Faser, dem Durchmesser und der Menge der Faser ab. In der Regel verwendet man von 0,1 bis 30, bevorzugt von 1 bis 20 mmol Carbonylverbindung pro g Faser.

Die Reaktion führt man im allgemeinen bei Normaldruck durch.

Die Reaktionsdauer wählt man in der Regel im Bereich von 15 bis 300, vorzugsweise von 60 bis 120 min.

Die erfindungsgemäßen metallbeschichteten Melamin-Harzfasern kann man in an sich üblicher Weise zusammen mit anderen polymeren Formmassen wie Thermoplasten und Duroplasten zu Verbundwerkstoffen verarbeiten.

Zur Herstellung von Verbundwerkstoffen mit Thermoplasten arbeitet man nach an sich bekannten Verfahren. Beispielsweise kann man den Thermoplast in einem heizbaren Mischaggregat aufschmelzen und in die Schmelze die erfindungsgemäßen metallisierten Melamin-Harzfasern als Endlofasern (rovings) oder als Faserschnitzel (chopped strang) einarbeiten. Anschließend kann man die Schmelze als Strang extrudieren, spritzgießen oder pressen.

Die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit Duroplasten erfolgt in der Regel ebenfalls nach üblichen Methoden, beispielsweise indem man die erfindungsgemäßen Melaminharzfasern mit den flüssigen Ausgangsmaterialien imprägniert und anschließend härtet.

Als Polymermatrix können alle bekannten Thermoplasten und Duroplasten sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Beispielhaft seien genannt Polyamide, Polyvinylchlorid, Polyolefine, Polyester, aromatische Polyether, ungesättigte Polyesterharze und Polyurethane.

Den Anteil der erfindungsgemäßen Melamin-Harzfasern wählt man in der Regel im Bereich von 1 bis 40, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Verbundwerkstoffs.

Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe können außerdem noch die üblichen Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Schlagzähmodifizierer, Antioxidantien, Gleitstoffe, Füllstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente sowie Ruß und/oder Graphit enthalten.

Die erfindungsgemäßen Melaminharz-Fasern zeichnen sich gegenüber bekannten metallisierten Fasern oder Metallfasern durch ihr geringes spezifisches Gewicht, ihre hohe Flexibilität, ihre kostengünstige Herstellung, ihre ausgezeichneten Flamm-schutzeigenschaften sowie ihre sehr gute thermische Beständigkeit aus.

Beispiele

Die Metallgehaltsbestimmungen der Fasern in den folgenden Versuchen erfolgte mittels Atomabsorptionsspektroskopie.

Die Leitfähigkeit wurde mit einer Vierpunktemethode an Einzelfasern bestimmt. Hierzu wurde mittels zweier Platinelektroden (Paar A), die einen Abstand von ca. 1cm voneinander hatten und mit der Faseroberfläche verbunden waren, ein Strom von 100 mA durch die Faser geleitet. In dem Bereich zwischen den beiden Elektroden wurden dann zwei weitere Elektroden (Paar B) im Abstand von 0,33 cm voneinander angebracht. Mittels des Elektrodenpaares B wurde die Spannung U gemessen.

Aus den bekannten Größen - Strom I, Abstand der Elektroden (Paar B) l, Querschnitt des Leiters q - und der gemessenen Spannung U, kann man dann die spezifische Leitfähigkeit der Faser, χ_{Faser} , gemäß der Gleichung 1 bestimmen:

$$\chi_{\text{Faser}} = I \cdot l / (U \cdot q) \quad \text{Gleichung 1}$$

Der Querschnitt der Fasern wurde mittels der Dichte $\rho_m = 2,42 \text{ g/cm}^3$, der eingewogenen Menge m und der Länge der Faser gemäß Gleichung 2 berechnet:

$$q = m / (\rho_m \cdot l_{\text{Faser}}) \quad \text{Gleichung 2}$$

Beispiel 1

Herstellung Kupfer-beschichteter Melaminharzfasern

(a) Aktivierung der Melaminharzfasern

Zu einer Lösung aus 0,063 g (0,25 mmol) Kupfer-(II)-sulfat-pentahydrat, 0,053 g (0,25 mmol) Zitronensäure und 200 ml Wasser wurden 1 g Melaminharzfasern (Basofil® O, BASF) gegeben. Anschließend wurde die Lösung während 30 min unter Rühren portionsweise mit 1,47 g (0,4 mmol) einer 1 gew.-%igen Natriumborhydrid-Lösung versetzt, wobei eine Farbänderung der Fasern von weiß nach gelbbraun beobachtet wurde. Danach wurden die Fasern mit Wasser gewaschen. Der pH-Wert bei Reaktionsbeginn betrug 3,1 und 4,6 bei Reaktionsende.

(b) Reduktion der Kupfer-(I)-oxid-Schicht

Die nach (a) erhaltenen Fasern wurden eine Stunde lang in eine Lösung aus 1,0 g (26 mmol) Natriumborhydrid, 0,1 g (2,5 mmol) Natriumhydroxid und 300 ml Wasser gelegt. Danach wurden die Fasern mit Wasser gewaschen.

(c) Verkupferung der Melaminharzfasern

Eine Mischung aus 4,32 g (17,3 mmol) Kupfer-(II)-sulfat-pentahydrat, 9,66 g (34 mmol) Kaliumnatriumtartrat, 0,95 g (23,8 mmol) Natriumhydroxid und 300 ml Wasser wurde mit einer Mischung aus 4,4 g (54 mmol) einer 37 gew.-%igen Formalin-Lösung und 43 ml (107 mmol) einer 10 gew.-%igen Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Anschließend wurden die unter (b) erhaltenen Fasern zugegeben und zwei Stunden unter leichtem Rühren verkupfert. Danach wurden die verkupferten Fasern mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Cu-Gehalt:

52 Gew.-%.

Leitfähigkeit:

$2 \cdot 10^4$ S/cm.

Zum Vergleich:

Leitfähigkeit einer nicht beschichteten Faser: 10^{-12} S/cm.

Beispiel 2

Herstellung Nickel-beschichteter Melaminharzfasern

(a) Aktivierung der Melaminharzfasern

Zu einer Lösung von 0,25 mmol Nickel-(II)-chlorid-Hexahydrat, 0,25 mmol Zitronensäure und 200 ml dest. Wasser wurde, nach dem sich ein konstanter pH-Wert von 3,24 eingestellt hatte, 1 g Melaminfasern (Basofil® O, BASF) gegeben.

Nach vollständiger Benetzung der Melaminharzfasern wurden 1,47 g (0,4 mmol) einer 1 gew.-%igen Natriumborhydridlösung tropfenweise so zugegeben, daß jeweils nach Schwarzfärbung der Eintropfstelle die Zugabe unterbrochen und danach die Lösung langsam gerührt wurde, bis die Schwarzfärbung verschwunden war. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die Lösung hellgrau war und einen pH-Wert von 4,7 hatte. Danach wurden die Fasern mit destilliertem Wasser gewaschen.

(b) Vernickelung der Melaminharzfasern

Zu einer Lösung aus 9,853 g (33,5 mmol) Tri-Natriumcitrat-5,5-hydrat, 4,948 g (92,5 mmol) Ammoniumchlorid, 1,087 g (10,26 mmol) Natriumhypophosphit und 60 ml dest. Wasser wurden 4,454 g (18,7 mmol) Nickel-(II)-chlorid-Hexahydrat, gelöst in 40 ml dest. Wasser, gegeben. Danach wurden 9,976 g einer 25 gew.-%igen Ammoniaklösung hinzugefügt. Die Lösung wurde dann auf 96 °C erhitzt. Anschließend wurde 1 g der unter (a) erhaltenen Melaminharzfasern in die Lösung gegeben und 90 min bei 96 °C gerührt. Dann wurden die vernickelten Fasern zuerst mit dest. Wasser, anschließend mit Ethanol gewaschen und schließlich an der Luft getrocknet. Die grauen, metallisch glänzenden Fasern hatten einen Nickelgehalt von 38 Gew.-%.

Beispiel 3

Herstellung Kupfer-beschichteter Melaminharzfasern

(a) Aktivierung der Melaminharzfasern mit Palladium-(II)-chlorid Zu einer Lösung aus 4,5 mg (0,025 mmol) Palladium-(II)-chlorid, 0,053 g (0,25 mmol) Zitronensäure und 200 ml Wasser wurden 1 g Melaminharzfasern (Basofil® O, BASF) gegeben. Durch Zugabe von 0,7 ml einer 10 gew.-%igen Salzsäurelösung wurde ein pH-Wert von 2,4 eingestellt. Anschließend wurde die Lösung während 30 min unter Rühren portionsweise mit 1,47 g (0,4 mmol) einer 1 gew.-%igen Natriumborhydrid-Lösung versetzt, wobei eine Farbänderung der Fasern von weiß nach grau beobachtet wurde. Danach wurden die Fasern mit Wasser gewaschen. Der pH-Wert betrug 3,9 bei Reaktionsende.

Pd-Gehalt: 0,16 Gew.-%

(b)/(c) Anschließend wurde wie unter Beispiel 1 (b) und (c) verfahren, mit dem Unterschied, daß die Verkupferungsdauer 90 min betrug.

Cu-Gehalt: 55 Gew.-%.

Beispiel 4

Herstellung Kupfer-beschichteter Melaminharzfasern

(a) Aktivierung der Melaminharzfasern mit Silbernitrat

Zu einer Lösung aus 4,3 mg (0,025 mmol) Silbernitrat, 0,053 g (0,25 mmol) Zitronensäure und 200 ml Wasser wurden 1 g Melaminharzfasern (Basofil® O, BASF) gegeben (pH-Wert: 7,9). Anschließend wurde die Lösung während 30 min unter Rühren portionsweise mit 1,47 g (0,4 mmol) einer 1 gew.-%igen Natriumborhydrid-Lösung versetzt, wobei eine Farbänderung der Fasern von weiß nach grau beobachtet wurde. Danach wurden die Fasern mit Wasser gewaschen. Der pH-Wert betrug 9,4 bei Reaktionsende.

Ag-Gehalt: 0,31 Gew.-%

(b)/(c) Anschließend wurde wie unter Beispiel 1 (b) und (c) verfahren, mit dem Unterschied, daß die Verkupferungsdauer 180 min betrug.

Cu-Gehalt: 55 Gew.-%.

Beispiel 5

Herstellung Kupfer-beschichteter Melaminharzfasern

(a) Aktivierung der Melaminharzfasern mit Tetrachlorogold-(III)-säure

Zu einer Lösung aus 8,5 mg (0,025 mmol) Tetrachlorogold-(III)-säure, 0,053 g (0,25 mmol) Zitronensäure und 200 ml Wasser wurden 1 g Melaminharzfasern (Basofil® O, BASF) gegeben (pH-Wert: 3,5). Anschließend wurde die Lösung während 30 min unter Rühren portionsweise mit 1,47 g (0,4 mmol) einer 1 gew.-%igen Natriumborhydrid-Lösung versetzt, wobei eine Farbänderung der Fasern von weiß nach grau beobachtet wurde. Danach wurden die Fasern mit Wasser gewaschen. Der pH-Wert betrug 5,0 bei Reaktionsende.

Au-Gehalt: 0,18 Gew.-%

(b)/(c) Anschließend wurde wie unter Beispiel 1 (b) und (c) verfahren, mit dem Unterschied, daß die Verkupferungsdauer 140 min betrug.

Cu-Gehalt: 50 Gew.-%.

Beispiel 6

Herstellung Kupfer-beschichteter Melaminharzfasern

(a) Aktivierung der Melaminharzfasern mit Zinn-(II)-chlorid und Palladium-(II)-chlorid

Zu einer Lösung aus 5,0 g Zinn-(II)-chlorid, 4,2

ml einer 38 gew.-%igen Salzsäurelösung und 5 l dest. Wasser wurden 10 g Melaminfasern (Basofil® O, BASF) gegeben. Nach 5 min wurden die Fasern mit dest. Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurden die so vorbehandelten Fasern 5 min in eine Lösung aus 0,05 g Palladium-(II)-chlorid, 20 ml einer 10 gew.-%igen Salzsäurelösung und 5 l dest. Wasser getaucht. Anschließend wurden die Fasern mit dest. Wasser gewaschen und bei 150 °C getrocknet.

Die so aktivierten Fasern wurden dann zu einer Mischung aus 43,2 g Kupfer-(II)-sulfat-pentahydrat, 96,6 g Kaliumnatriumtartrat, 9,5 g Natriumhydroxid und 3 l Wasser gegeben. Dann wurde die Verkupferung mit einer Mischung aus 44 g einer 37 gew.-%igen Formalin-Lösung und 300 ml einer 10 gew.-%igen Natriumhydroxid-Lösung gestartet, wobei die Natriumhydroxid-Lösung tropfenweise zugegeben wurde. Nach 40 min wurden die verkupferten Fasern mit Wasser und Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Cu-Gehalt: 50 Gew.-%.

Beispiel 7

Herstellung Molybdän-beschichteter Melaminfasern

Die verwendete Versuchsanordnung bestand im wesentlichen aus zwei über eine Gasleitung verbundenen Glaskolben mit jeweils zwei Öffnungen. Der eine Kolben A diente zur Verdampfung des Carbonyls, im anderen Kolben B befand sich die zu metallisierende Faser. Über den Gaseinlaß im Kolben A wurde Reinststickstoff eingeleitet, über die Gasleitung zu Kolben B weitergeleitet und über den Gasauslaß im Kolben B ausgetragen.

Kolben B wurde mit 2,05 g Melaminfasern (Basofil® O, BASF), Kolben A mit 8,75 g Molybdänhexacarbonyl beschickt. Anschließend wurde Kolben B auf 240 °C erhitzt und die gesamte Apparatur 1 h mit 200 l/h Reinststickstoff gespült. Danach wurde der Stickstoffstrom auf 400 l/h erhöht und Kolben A auf 80 °C erhitzt. Hierdurch wurde gasförmiges Molybdänhexacarbonyl zu den 240 °C heißen Fasern transportiert und dort thermolysiert. Nach 2 h wurde der Versuch beendet.

Mo-Gehalt: 19,9 Gew.-%

Leitfähigkeit: 1,1 S/cm

Patentansprüche

1. Metallbeschichtete Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern.
2. Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die

Metallschicht aus einem Metall besteht, das ausgewählt ist aus der Gruppe von Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Palladium, Silber, Wolfram, Platin und Gold.

3. Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern im wesentlichen ein Melamin-Formaldehyd-Kondensat enthalten, das aus Melamin und Formaldehyd im Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd von 1:1,5 und 1:4,5 aufgebaut ist. 10
4. Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschicht zwischen 0,01 und 1 µm dick ist. 15
5. Verfahren zur Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, indem man ihre Oberfläche zuerst mit einer Metallschicht vorbehandelt und sie anschließend mit dem gewünschten Metall beschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern 20
 - (Ia) zuerst ein wasserlösliches Metallsalz mit einem unedleren Metall oder Metallsalz reduziert, oder 25
 - (Ib) zuerst ein wasserlösliches Metallsalz mit einer Hydridverbindung in Gegenwart eines Komplexbildners in saurem Milieu reduziert, 30
 - (II) und daß man dann das gewünschte Metall durch Reduktion eines seiner wasserlöslichen Salze mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Komplexbildners auf die Faser aufbringt. 35
6. Verfahren zur Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern mittels Chemical Vapor Deposition beschichtet. 40
7. Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. 45
8. Verbundwerkstoffe gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Faseranteil 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beträgt. 50
9. Verbundwerkstoffe gemäß den Ansprüchen 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Matrix thermoplastische oder duroplastische 55

Polymere verwendet.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern, indem man ihre Oberfläche zuerst mit einer Metallschicht vorbehandelt und sie anschließend mit dem gewünschten Metall beschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern
 - (Ia) zuerst ein wasserlösliches Metallsalz mit einem unedleren Metall oder Metallsalz reduziert, oder
 - (Ib) zuerst ein wasserlösliches Metallsalz mit einer Hydridverbindung in Gegenwart eines Komplexbildners in saurem Milieu reduziert,
 - (II) und daß man dann das gewünschte Metall durch Reduktion eines seiner wasserlöslichen Salze mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Komplexbildners auf die Faser aufbringt.
2. Verfahren zur Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern mittels Chemical Vapor Deposition beschichtet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 2480

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-4 803 097 (FRAENKEL et al.) * Insgesamt * -----	1	D 06 M 11/83
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 06 Q D 06 M C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-11-1992	Prüfer HELLEMANS W.J.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			