

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 528 192 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.11.1996 Patentblatt 1996/46

(51) Int Cl.⁶: **D06M 11/83, C23C 18/28**

(21) Anmeldenummer: **92112480.6**

(22) Anmeldetag: **21.07.1992**

(54) **Metallbeschichtete Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern**

Metal-coated melamine-formaldehyde fibers

Fibres en résine melamine-formaldéhyde revêtues de métal

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

(30) Priorität: **02.08.1991 DE 4125601**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.1993 Patentblatt 1993/08

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Adel, Joerg, Dr.**
W-6700 Ludwigshafen (DE)
• **Ziegler, Bernd, Dr.**
W-6700 Ludwigshafen (DE)
• **Hahn, Erwin, Dr.**
W-6900 Heidelberg (DE)
• **Mermigidis, Georg**
W-7090 Ellwangen/Jagst (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 803 097

EP 0 528 192 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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-B-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.

Die US-A-4,803,097 beschreibt ein Verfahren zur Aufbringung einer Metallschicht auf natürliche oder künstliche Materialien, wobei das zu beschichtende Material (a) zunächst einer Ozonatmosphäre ausgesetzt, dann (b) mit einem Lösungsmittel im basischen Milieu konditioniert, anschließend (c) mit einem Oxidationsmittel in Kontakt gebracht, (d) daraufhin mit einer Metallschicht versehen, und (e) schließlich erhitzt wird. Vor dem Aufbringen der Metallschicht muß das zu beschichtende Material mit Edelmetallkeimen aktiviert werden.

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 wurde ein Verfahren zur Herstellung metallbeschichteter Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gefunden, durch

Ia Aktivieren der Faseroberflächen durch Behand-

lung der Fasern mit einer wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ausgenommen Edelmetallsalz, und ein unedleres Metall oder Metallsalz als Reduktionsmittel enthält, oder

Ib Aktivieren der Faseroberflächen durch Behandlung der Fasern mit einer wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ausgenommen Edelmetallsalz, ein Komplexmierungsmittel und eine Hydridverbindung als Reduktionsmittel enthält,

II gegebenenfalls weitere reduzierende Behandlung mit Reduktionsmitteln zur Überführung abgegebener niedriger Oxidationsstufen in den metallischen Zustand

III anschließendes Beschichten der aktivierten Fasern durch Behandlung der Fasern mit einer wässrigen Lösung, wie ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ein Komplexmierungsmittel und ein Reduktionsmittel enthält.

Außerdem wurden Fasern, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, 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-B-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. Beispielsweise 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 be-

vorzugt 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, ausgenommen Edelmetallsalz und ein weiteres, unedleres Metallsalz als Reduktionsmittel, behandelt (s. z.B. WO-A-89/06710).

Als Metallsalze kommen beispielsweise die wasserlöslichen Salze von Kupfer in Betracht wie Kupfer-(I)-chlorid und Kupfer-(II)-sulfat.

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, ausgenommen Edelmetallsalz 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 ausgenommen Edelmetallsalze einsetzen. Beispielfhaft seien genannt: Cobalt-(II)-chlorid, Nickel-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, bevorzugt Nickel-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-sulfat, besonders bevorzugt Kupfer-(II)-sulfat.

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, Alkohole oder Alkoholderivate, beispielsweise Glycerin, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, 3-Amino-1-propanol, Mannit, sowie Acetylacetone, 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, 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 50 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 gewöhnlich 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 Nikkel-(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, Na-

triumhypophosphit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder Hydrazin. Bevorzugt verwendet man Natriumborhydrid zur Reduktion von Kupfer und Nickel, Formaldehyd zur Reduktion von Kupfer und Silber,

5 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 Alkalimetallhydroxiden 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 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 Endlosfasern (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. Beispielsweise 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 Flammseigenschaften 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. 1 cm 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 Elektrodenpaars 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, κ_{Faser} , gemäß der Gleichung 1 bestimmen:

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

Der Querschnitt der Fasern wurde mittels der Dich-

te $\rho_m = 2,42 \text{ g/cm}^3$, 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 Reaktionse-

(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:	$2 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$.
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.-%.

fen in den metallischen Zustand

III anschließendes Beschichten der aktivierten Fasern durch Behandlung der Fasern mit einer wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ein Komplettierungsmittel und ein Reduktionsmittel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliches Übergangsmetallsalz ein Nickelsalz oder ein Kupfersalz einsetzt.

3. Metallbeschichtete Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern, erhältlich durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2.

4. Verwendung der metallbeschichteten Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß Anspruch 3 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen.

5. Verbundwerkstoffe mit metallbeschichteten Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß Anspruch 3 mit einem Faseranteil von 1-40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbundwerkstoffe.

6. Verwendung von wasserlöslichen Kupfer- und Nickelsalzen zur Aktivierung von Oberflächen von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern bei der Herstellung von metallbeschichteten Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

1. Verfahren zur Herstellung metallbeschichteter Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern durch

Ia Aktivieren der Faserflächen durch Behandlung der Fasern mit einer wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ausgenommen Edelmetallsalz, und ein unedleres Metall oder Metallsalz als Reduktionsmittel enthält, oder

Ib Aktivieren der Faserflächen durch Behandlung der Fasern mit einer wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ausgenommen Edelmetallsalz, ein Komplettierungsmittel und eine Hydridverbindung als Reduktionsmittel enthält,

II gegebenenfalls weitere reduzierende Behandlung mit Reduktionsmitteln zur Überführung abgeschiedener niederer Oxidationsstufen

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung metallbeschichteter Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern durch

Ia Aktivieren der Faserflächen durch Behandlung der Fasern mit einer wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ausgenommen Edelmetallsalz, und ein unedleres Metall oder Metallsalz als Reduktionsmittel enthält, oder

Ib Aktivieren der Faserflächen durch Behandlung der Fasern mit einer wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ausgenommen Edelmetallsalz, ein Komplettierungsmittel und eine Hydridverbindung als Reduktionsmittel enthält,

II gegebenenfalls weitere reduzierende Behandlung mit Reduktionsmitteln zur Überführung abgeschiedener niederer Oxidationsstufen in den metallischen Zustand

III anschließendes Beschichten der aktivierten Fasern durch Behandlung der Fasern mit einer

wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz, ein Komplexierungsmittel und ein Reduktionsmittel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliches Übergangsmetallsalz ein Nickelsalz oder ein Kupfersalz einsetzt.
3. Verwendung der metallbeschichteten Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen.
4. Verwendung von wasserlöslichen Kupfer- und Nickelsalzen zur Aktivierung von Oberflächen von Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern bei der Herstellung von metallbeschichteten Melamin-Formaldehyd-Harz-Fasern.

Claims

Claims for the following Contracting States : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

1. A process for the production of metal-coated melamine/formaldehyde resin fibers by

Ia activating the fiber surfaces by treating the fibers with an aqueous solution which contains a water-soluble transition metal salt, with the exception of noble metal salts, and a nonnoble metal or metal salt as a reducing agent, or

Ib activating the fiber surfaces by treating the fibers with an aqueous solution which contains a water-soluble transition metal salt, with the exception of noble metal salts, a complexing agent and a hydride compound as a reducing agent,

II if required carrying out a further reducing treatment with reducing agents for converting deposited lower oxidation states into the metallic state and

III then coating the activated fibers by treating the fibers with an aqueous solution which contains a water-soluble transition metal salt, a complexing agent and a reducing agent.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the water-soluble transition-metal salt used is a nickel salt or a copper salt.
3. A metal-coated melamine-formaldehyde resin fiber obtainable by a process as claimed in claim 1 or 2.
4. Use of the metal-coated melamine-formaldehyde resin fibers as claimed in claim 3 for the production of composite materials.

5. A composite material containing metal-coated melamine-formaldehyde resin fibers as claimed in claim 3, having a fiber content of 1 to 40 % by weight, based on the total weight of the composite material.

6. Use of a water-soluble copper or nickel salt for activating surfaces of melamine/formaldehyde resin fibers in the production of metal-coated melamine/formaldehyde resin fibers.

Claims for the following Contracting State : ES

1. A process for the production of metal-coated melamine/formaldehyde resin fibers by

Ia activating the fiber surfaces by treating the fibers with an aqueous solution which contains a water-soluble transition metal salt, with the exception of noble metal salts, and a nonnoble metal or metal salt as a reducing agent, or

Ib activating the fiber surfaces by treating the fibers with an aqueous solution which contains a water-soluble transition metal salt, with the exception of noble metal salts, a complexing agent and a hydride compound as a reducing agent,

II if required carrying out a further reducing treatment with reducing agents for converting deposited lower oxidation states into the metallic state and

III then coating the activated fibers by treating the fibers with an aqueous solution which contains a water-soluble transition metal salt, a complexing agent and a reducing agent.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the water-soluble transition-metal salt used is a nickel salt or a copper salt.
3. Use of the metal-coated melamine-formaldehyde resin fibers as claimed in claim 1 for the production of composite materials.
4. Use of a water-soluble copper or nickel salt for activating surfaces of melamine/formaldehyde resin fibers in the production of metal-coated melamine/formaldehyde resin fibers.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

1. Procédé de fabrication de fibres en résine mélami-

ne-formaldéhyde métallisées par

la activation des surfaces des fibres par traitement des fibres par une solution aqueuse qui contient un sel de métal de transition hydrosoluble, à l'exclusion d'un sel de métal précieux, et un métal ou sel de métal commun servant de réducteur, ou

Ib activation des surfaces des fibres par traitement des fibres par une solution aqueuse qui contient un sel de métal de transition hydrosoluble, à l'exclusion d'un sel de métal précieux, un agent de complexation et un composé de type hydrure servant de réducteur,

II éventuellement, traitement supplémentaire de réduction par des réducteurs, afin de faire passer à l'état métallique les dépôts de faible degré d'oxydation,

III enduction subséquente des fibres activées, par traitement des fibres par une solution aqueuse qui contient un sel de métal de transition hydrosoluble, un agent de complexation et un réducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, comme sel de métal de transition hydrosoluble, un sel de nickel ou un sel de cuivre.

3. Fibres en résine mélamine-formaldéhyde métallisées, obtenues par le procédé selon la revendication 1 ou 2.

4. Utilisation des fibres en résine mélamine-formaldéhyde métallisées selon la revendication 3 pour la fabrication de matériaux composites.

5. Matériaux composites contenant des fibres en résine mélamine-formaldéhyde métallisées selon la revendication 3, ayant une teneur en fibres de 1 à 40% en poids par rapport au poids total du matériau composite.

6. Utilisation de sels de cuivre et de nickel hydrosolubles pour l'activation de surfaces de fibres en résine mélamine-formaldéhyde dans la fabrication de fibres en résine mélamine-formaldéhyde métallisées.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé de fabrication de fibres en résine mélamine-formaldéhyde métallisées par

la activation des surfaces des fibres par traitement des fibres par une solution aqueuse qui contient un sel de métal de transition hydrosoluble, à l'exclusion d'un sel de métal précieux,

et un métal ou sel de métal commun servant de réducteur, ou

Ib activation des surfaces des fibres par traitement des fibres par une solution aqueuse qui contient un sel de métal de transition hydrosoluble, à l'exclusion d'un sel de métal précieux, un agent de complexation et un composé de type hydrure servant de réducteur,

II éventuellement, traitement supplémentaire de réduction par des réducteurs, afin de faire passer à l'état métallique les dépôts de faible degré d'oxydation,

III enduction subséquente des fibres activées, par traitement des fibres par une solution aqueuse qui contient un sel de métal de transition hydrosoluble, un agent de complexation et un réducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, comme sel de métal de transition hydrosoluble, un sel de nickel ou un sel de cuivre.

3. Utilisation des fibres en résine mélamine-formaldéhyde métallisées selon la revendication 1 pour la fabrication de matériaux composites.

4. Utilisation de sels de cuivre et de nickel hydrosolubles pour l'activation de surfaces de fibres en résine mélamine-formaldéhyde dans la fabrication de fibres en résine mélamine-formaldéhyde métallisées.