



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **258 954 A1**

4(51) B 22 F 9/00

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 22 F / 292.137 8	(22)	03.07.86	(44)	10.08.88
(31)	3521/85	(32)	18.09.85	(33)	HU

(71) Állami Pénzverő, 1101 Budapest, Üllői ut 102, HU  
 (72) Bajáki, Ágnes; Király, Gábor; Orgován, László; Szöts, Krisztina, HU  
 (74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von plättchenförmigen Silberpigmenten mit aktiver Oberfläche zur elektronischen Anwendung**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von plättchenförmigen Silberpigmenten mit aktiver Oberfläche zur elektronischen Anwendung. Die wesentliche Charakteristik des Verfahrens besteht darin, daß das Silberpulver in einer Suspension von organischem Lösemittel in Gegenwart von oberflächenaktiven Zuschlagstoffen und Fettsäuren bzw. deren Derivaten in einer Kugelmühle oder Perlenmühle gemahlen wird.

### **Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung plättchenförmiger Silberpigmente mit aktiver Oberfläche zur elektronischen Anwendung, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Silberpulver in einer Suspension von organischem Lösemittel in Anwesenheit oberflächenaktiver Zuschlagstoffe und Fettsäuren bzw. deren Derivaten in einer Kugelmühle oder Perlenmühle gemahlen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Mahlprozeß bei 250°C Temperatur in einem organischen Lösemittel mit einer Viskosität von höchstens 0,003 Pa in Anwesenheit von flächenaktiven Zuschlagstoffen und Fettsäuren bzw. deren Derivaten in einer Kugelmühle erfolgt.
3. Verfahren nach einem der Punkte 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösemittel aromatische Lösemittel, vorteilhaft Benzol, Toluol oder Xylol, als Ester Ethylacetat, Methylacetat, Butylacetat, Petroleumfraktion, vorteilhafterweise Lackbenzin oder deren Gemisch verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als oberflächenaktiver Stoff das Ammoniumsalz von ungesättigter Polycarbonsäure, Ester einer Carbonsäure von hohem Molekulgewicht, Stearinsäure, Leinölsäure, organophiler Bentonit bzw. deren Gemisch verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die oberflächenaktiven Stoffe in einer Menge von 2,5–12,5% auf das Silber bezogen in dem organischen Mahlmedium gelöst werden.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Mahlprozeß 28–40 Stunden lang durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1–6, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Massenverhältnis zwischen dem Silberpulver und dem Mahlmedium in einem Bereich zwischen 3:1 und 1:1 liegt.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1–7, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Massenverhältnis zwischen den Kugeln und dem Silberpulver in einem Bereich zwischen 15:1 und 5:1 liegt.

### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung plättchenförmiger Silberpigmente mit geringer Kornabmessung, großer spezifischer Oberfläche und besonderen Flächeneigenschaften, die zur Erzeugung von in der elektronischen Industrie verwendbaren leitenden Lacken, Pasten und Klebstoffen von Produkten zum Siebdruck geeignet sind. Ein Silberpulver mit derartigen speziellen Eigenschaften kann ausschließlich durch die nachträgliche Flächenbehandlung eines, womöglich durch chemische Reduktion hergestellten Silberpulvers mit äußerst feiner Korngröße (1–3  $\mu$ ) gewonnen werden. Das zu elektronischen Zwecken erzeugte Silberpigment mit laminärer Struktur und aktivierter Oberfläche kann eingemischt für die in der elektronischen Industrie verwendeten tixotropischen Lacke, Pasten oder Klebstoffe Verwendung finden.

### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Nach einem in der US-PS 2002891 beschriebenen Verfahren ist es bereits bekannt, Al-Pulver der Korngröße von 150  $\mu$  in Petroleumfraktion, mit 3% Stearinsäure und 1% Aluminiumstearat zu mahlen, wobei das so erhaltene glänzende laminäre Aluminiumpigment zu grobkörnig ist, um für den Siebdruck verwendet werden zu können. Gemäß Offenbarung der GB-PS 1 191 204 werden leicht bearbeitbare Metalle in Wasser unter Zugabe von 2–10% Fettsäure mit größerer Kohlenstoffatomzahl gemahlen. Das als Ausgangsstoff dienende Metallpulver weist einen Durchmesser unter 4 mm auf, oder die Oberfläche der Folie unterschreitet die 5 mm<sup>2</sup>. Auch das nach diesem Verfahren gewonnene Produkt ist für den Siebdruck nicht geeignet. Entsprechend einer weiteren Lösung des Standes der Technik (EP-PS 0021439) wird Silberpulver mit der Korngröße unter 8  $\mu$  in einem wäßrigen, auf das Silber bezogenes 0,2–0,5% Fettsäure (Ölsäure, Stearinsäure, Leinölsäure oder Linolensäure) enthaltendes Medium gemahlen. Die Fettsäure chemisorbiert sich dabei an der Oberfläche des Silberpulvers in einer monomolekularen Schicht. Der Mahlprozeß erfolgt mit Hilfe von Glaskugeln mit einem Durchmesser von 3–6 mm, und zwar 48 bis 64 Stunden lang. Der Nachteil der bereits bekannten technischen Lösungen besteht darin, daß die Produktivität des Verfahrens wegen der langen Operationsdauer zu niedrig ist und das erhaltene plättchenförmige Silberpigment bleibt weit hinter den angegebenen Daten sowohl hinsichtlich der Qualität als auch des Grades der Anisometrie zurück und genügt den an die elektronische Dickschicht gestellten technologischen Ansprüchen nicht. So beträgt z. B. das gestreute Volumen des Ölsäure enthaltenden Pigments im wäßrigen Medium 2,5–4,7 g/cm<sup>3</sup>. Demgegenüber beträgt das seitens der elektronischen Dickschichttechnologie geforderte gestreute Volumen des Silberpigments 0,7–0,8 g/cm<sup>3</sup>.

### **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, sowohl die Produktivität des Verfahrens zu erhöhen als auch die Qualität der plättchenförmigen Silberpigmente zu verbessern.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung plättchenförmiger Silberpigmente mit aktiver Oberfläche zu schaffen, mit dem einerseits das Zusammenhaften der Metallpulverteilchen verhindert und andererseits flächenaktive Zuschlagstoffe der Oberfläche zugeführt werden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß das gemahlene aus annähernd isometrischen Körnern bestehende Pulver aus leicht bearbeitbaren Metallen in einer Suspension eines organischen Mediums, mit Hilfe von anion- und/oder kationaktiven oberflächenaktiven Zuschlagstoffen und Fettsäuren bzw. deren Derivaten nicht nur zur Abnahme der Korngröße, sondern auch zur bedeutenden Änderung in Form und Eigenschaften führt. Infolge der abflachenden Wirkung der Kugeln erhalten die Körner eine laminäre Struktur, wobei die Zuschlagstoffe an der Oberfläche der Plättchen adsorbierend die Qualität des Produkts verbessern, und zwar wird die Dispersität erhöht, das Produkt organophil, die Fläche stark anisometrisch und größer. Das Verhältnis der charakteristischen Dimensionen (Länge, Breite, Stärke) der hergestellten Körner liegt aufgrund elektronmikroskopischer Aufnahmen im Bereich zwischen 15:10:1 und 100:10:1.

Gemäß der Erfindung geht man bei der Herstellung des plättchenförmigen Silberpigments von einem durch chemische Reduktion hergestellten, auf eine Korngröße unter 10 µm abgesehenen Silberpulver der Reinheit 98,0% aus.

Das organische Mahlmedium besteht aus einem Lösemittel, flächenaktiven Stoffen und Fettsäure.

Das organische Lösemittel wird durch die Lösbarkeit der Zuschlagstoffe und die Viskosität des Mediums bestimmt. Die letztere soll 0,003 Pa s bei 25°C nicht überschreiten. Als besonders geeignet haben sich folgende Lösemittel erwiesen: aromatische Lösemittel, Benzol und dessen Homologe, vorteilhaft Toluol, Xylol, Ester, vorteilhaft Ethylacetat, Methylacetat, Butylacetat und deren in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzte Gemische, des weiteren Petroleumfraktionen, wie auch Lackbenzin. Die an der Oberfläche der Pigmentkörner adsorbierten oberflächenaktiven Stoffe verhindern das Zusammenkleben des Pulvers in trockenem Zustand, so daß es leicht in Lacke, Pasten und Klebstoffe eingearbeitet werden kann. Die großmolekulären flächenaktiven Stoffe verleihen dem plättchenförmigen Silberpulver einen organophilen Charakter, wodurch im Laufe der Weiterverarbeitung die mit dem Pulver in das Gemisch gelangenden Luftblasen leicht entfernt werden können und die Qualität nicht beeinträchtigen.

Wenn als oberflächenaktiver Stoff organophiler Bentonit, vorteilhafterweise durch Ionenaustausch mit kationaktiven Tensiden apolar gestellter Montmorillonit verwendet wird, kann der Widerstand des aus dem plättchenförmigen Silberpigment hergestellten Lackes, der Paste oder des Klebstoffes sowie die Geschwindigkeit der Präzipitation des Silbers mit hohem spezifischem Gewicht reduziert werden. Sollte als oberflächenaktiver Stoff ungesättigte Fettsäure verwendet werden, fördert diese das Aufschwimmen der Plättchen auf die Oberfläche des kolloidalen Mediums des Lacks oder der Paste, wodurch in der daraus hergestellten leitenden Pastenschicht oben eine an Pigment reiche und daher gut leitende, unten aber an Bindemittel angereicherte und daher auf die Grundfläche gut haftende Schicht entsteht.

Als flächenaktiver Stoff kann auch noch das Ammoniumsalz von ungesättigten Polycarbonsäuren mit hoher Kohlenstoffatomzahl (C<sub>15</sub>-C<sub>25</sub>) oder deren mit niedrigen Alkoholen gebildete Ester, vorteilhaft Butylester, verwendet werden. Die Flächenbehandlung erfolgt in einer Kugelmühle oder Perlenmühle. Um zu erreichen, daß im Laufe der Behandlung nicht ein Mahlprozeß, sondern ein abflachender und plättchenbildender Prozeß stattfindet, ist die entsprechende Wahl der Behandlungsumstände, wie die materielle Qualität der Kugeln, deren Abmessungen, Massenverhältnis Kugeln-Ag-Pulver, Rauminhalt der Trommel und deren Umdrehungszahl sowie die Behandlungsdauer von äußerster Wichtigkeit.

Die Flächenbehandlung in der Kugelmühle erfolgt mit Stahlkugeln Ø bis 10 mm unter Einhaltung eines Massenverhältnisses Kugel:Ag-Pulver im Bereich zwischen 15:1 und 5:1 sowie eines Massenverhältnisses organisches Medium:Ag-Pulver im Bereich zwischen 3:1 und 1:1. Die Flächenbehandlung kann vorteilhaft in einer drehenden Trommel mit einer Umdrehungszahl von 90-140 U/min und einem Rauminhalt von 5 dm<sup>3</sup> bei einer Behandlungsdauer von 28 bis 40 Stunden, vorzugsweise 32-36 Stunden, erfolgen.

Nach durchgeführter Flächenbehandlung wird das plättchenförmige Pigment mit dem im Mahlmedium verwendeten Lösemittel gewaschen, mit Aceton gespült und bei höchstens 50°C getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Produkt enthält noch immer eine geringe Menge von aufgerauhten Körnern, so daß es zum Siebdruck erst nach einer entsprechenden Korngrößentrennung verwendet werden kann.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

In eine Mahltrommel mit einem Rauminhalt von 5l werden 2500g Stahlkugeln Ø 6mm, durch chemische Reduktion erzeugtes Silberpulver mit der Korngröße unter 3µm in einer Menge von 400g, das 1:1 Gemisch von Toluol-Ethylacetat, in der Menge von 150g sowie 10g organophiler Bentonit und 25g Palmitinsäure eingefüllt. Das Gemisch wird 36 Stunden lang gemahlen, mit einem Gemisch aus Toluol-Ethylacetat gewaschen, mit Aceton zweimal durchgespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

### Beispiel 2

In eine Mahltrommel mit einem Faßvermögen von 5l werden 4000g Stahlkugeln Ø 10mm, 400g durch chemische Reduktion hergestelltes Silberpulver mit einer Korngröße von max. 3µm, ein Gemisch von Toluol-Ethylacetat in der Menge von 250g und in einem Mischverhältnis von 1:3, 15g Rizinolsäure-Ethylester und 10g Stearinsäure eingefüllt. Die Mahldauer beträgt 32 Stunden. Es wird mit Toluol-Ethylacetatgemisch gewaschen und mit Aceton zweimal gespült. Das Produkt wird bei Raumtemperatur getrocknet.

### Beispiel 3

In eine Mahltrommel von 5l werden 3500g Stahlkugeln Ø 8mm, 300g durch chemische Reduktion erzeugtes Silberpulver mit einer Korngröße unter 3µm, 150g Lackbenzin, 10g Stearinsäure und 10g organophiler Bentonit eingefüllt. Die Mahldauer beträgt 32 Stunden. Es wird mit Lackbenzin gewaschen und zweimal mit Aceton gespült. Die Trocknung erfolgt bei 40°C.