

(12)

Patentschrift

- (21) Anmeldenummer: A 1946/2004 (51) Int. Cl.⁸: **H01B 1/00** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2004-11-19
(43) Veröffentlicht am: 2008-06-15

(56) Entgegenhaltungen:
DE 1812041A1 US 3650803A
US 5650202A JP 3264678A
US 4181750A US 2004/0115432A1
US 5492613A BR 9004003A

(73) Patentanmelder:
GLASER OTTO E. DIPL.ING. DR.
A-6531 RIED I. TIROL (AT)

(72) Erfinder:
GLASER OTTO E. DIPL.ING. DR.
RIED I. TIROL (AT)

(54) **ELEKTRISCH LEITFÄHIGES HOLZ UND HOLZWERKSTOFFE SOWIE VERFAHREN ZUR
VORSEHUNG ELEKTRISCHER LEITFÄHIGKEIT BEI HOLZ UND HOLZWERKSTOFFEN**

(57) Beschrieben wird ein elektrisch leitfähiges Werkstück aus Holz bzw. elektrisch leitfähigen Werkstoffen auf Basis von Holz, welches an der Oberfläche zumindest stellenweise eine fest haftende elektrisch leitfähige Schicht aufweist, wobei die elektrisch leitfähige Schicht durch katalysatorlose Abscheidung und anschließende Reduktion von leitfähigem Metall aus einer Lösung direkt auf die Holzoberfläche vorgesehen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft elektrisch leitfähiges Holz und Holzwerkstoffe sowie ein Verfahren zur Vorsehung elektrischer Leitfähigkeit bei Holz und Holzwerkstoffen.

Allgemein setzt die Beschichtung von jeglichen Oberflächen mit Metallen eine leitfähige Oberfläche voraus, wobei für die Beschichtung selbst hauptsächlich elektrolytische Verfahren angewendet werden. Daneben gibt es noch das Tauchgalvanisieren und das Reduktionsverfahren, das bei der Beschichtung mit Kunststoffen zur Anwendung gelangt. Dabei wird Kunststoff entweder nur umhüllt oder es wird durch Anbeizen die Oberflächenrauigkeit des Kunststoffes erhöht, wodurch in weiterer Folge die Haftfestigkeit verbessert wird. Weitere Methoden bestehen darin Leitlacke auf nicht leitende Materialien aufzubringen.

Prinzipiell ist Holz an sich aufgrund seines Wassergehaltes zumindest in geringem Maße elektrisch leitfähig. Speziell beim elektrostatischen Aufbringen von anorganischen oder organischen Beschichtungen, wie Pulverbeschichtungen, auf die Oberfläche eines Gegenstandes aus Holz oder einem Holzwerkstoff stellt sich jedoch das Problem, dass sich der Wassergehalt des Holzes beim Trocknen der Beschichtung verringert und die Beschichtung durch das austretende Wasser Blasen wirft. Eine Verringerung des Wassergehaltes des Gegenstandes verringert jedoch andererseits wieder seine elektrische Leitfähigkeit, so dass das elektrostatische Aufbringen der Beschichtung erschwert bzw. unmöglich gemacht wird.

Es ist an sich bekannt, Holz oder Holzwerkstoffe zumindest stellenweise durch Aufbringen eines metallhaltigen Leitlackes (z.B. eines Silber-Leitlackes) elektrisch leitfähig zu machen. Das Aufbringen des Leitlackes ist jedoch speziell bei größeren Oberflächen langwierig, weiters haften solche Leitlacke auf Holzoberflächen manchmal nur ungenügend, so dass Gefahr besteht, dass sich eine nachfolgend auf den Leitlack aufgebrachte weitere Beschichtung zusammen mit dem Leitlack ablöst.

Die bisherigen Methoden der Beschichtung von Holz beruhen primär auf einer physikalischen Haftung auf der Oberfläche des Holzes, wobei die Bestandteile der Beschichtung entweder in gelöster Form oder in Form von Dispersionen durch verschiedenste Verfahren aufgebracht werden. Daraus resultierte eine große Reihe von Nachteilen in Bezug auf die Verwendungsmöglichkeiten des Holzes, welche Nachteile sich primär auf die Anwendung, die Lebensdauer und die Wartungsintervalle beziehen.

Die DE 1 812 041 A1 (Stauffer Chemical Company) betrifft eine saure, zum stromlosen Galvanisieren verwendete Lösung sowie ein Regenerierungsverfahren für dieselbe. Dabei muss die zu überziehende Oberfläche der zur Abscheidung verwendeten Redox-Reaktion gegenüber katalytisch sein, außerdem muss beim Galvanisieren von Holz die Oberfläche vorbehandelt werden, um Induktionsstellen für die anschließende stromlose Beschichtung (Vernickelung) vorzusehen. Als geeignete Metalle für die Schaffung derartiger Induktionsstellen werden Eisen, Kobalt, Nickel, Silber, Osmium und Palladium genannt. Lediglich auf diese Induktionsstellen wird dann in weiterer Folge stromlos abgeschieden.

Die US 3 650 803 A (Lin) betrifft ein ähnliches Verfahren; das Substrat (z.B. Holz) wird vorbehandelt (hier mit einer Phosphorverbindung, gefolgt von Behandlung mit einem Metallsalz bzw. einer Metallkomplexlösung), anschließend erfolgt eine stromlose Abscheidung eines Metalls.

Die US 5 650 202 (Mammone et al.) beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung von Platin auf nicht-leitende Substrate (genannt wird Glas), wobei das Substrat in eine Suspension von hydrophobiertem Ruß in Chlorplatinsäure getaucht und die Chlorplatinsäure anschließend mittels Formaldehyd zu Platin reduziert wird.

Die JP 3264678 A hat eine leitfähige Paste zum Gegenstand, wobei flache Kupferpartikel mit einem Aspektverhältnis von etwa 5 zuerst in eine wässrige Lösung von Ascorbinsäure oder Oxalsäure und dann in Ammoniak getaucht werden. Dieses Pulver wird dann mit Silber strom-

los beschichtet. Das derart erhaltene Pulver ist zum Einsatz in einer leitfähigen Paste geeignet.

Die US 4 181 750 betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Metall auf einer Oberfläche, wobei die Oberfläche mit einer sensibilisierenden Lösung eines reduzierbaren Salzes eines Nicht-Edelmetalls beschichtet und selektiv behandelt wird, um das Metallsalz zur Bildung von nicht leitfähigen metallischen Nuclei zu reduzieren. Die Nuclei dienen dann als katalytische Zentren für eine weitere stromlose Metallabscheidung.

Die US 2004/0115432 A1 betrifft ein farbiges Effektmaterial, welches aus einer Vielzahl von eingekapselten Substratplättchen besteht, welche jeweils mit einer hochreflektierenden Silberschicht beschichtet sind. Derartige Plättchen können beispielsweise aus Mica, Aluminium-Oxid, Wismut-Oxychlorid, Bor-Nitrid, Glasflocken, Eisenoxyd-beschichtetes Mica oder Glas, Silikon-Dioxid und Titan-Dioxid-beschichtetes Mica oder Glas bestehen.

Die US 5 492 613 betrifft ein Verfahren zur Abscheidung einer metallischen Schicht auf der Oberfläche von verschiedenen leitfähigen Materialien, wie beispielsweise Holz. Dabei wird die Oberfläche des Substrats zuerst einer Vorbehandlung unterzogen, und danach mit einer stark sauren Lösung enthaltend oxidierbare Metallionen behandelt. Erst nachdem die Oberfläche mit dieser ersten Metallschicht, welche eine katalytische Aktivität aufweist, behandelt wurde, wird eine weitere Lösung aufgebracht, welche Ionen des abzuscheidenden Metalls enthält. Erst nach Abscheiden dieser zweiten Metallschicht wird die Oberfläche des Materials leitfähig.

Die BR 9 004 003 A schließlich beschreibt eine Beschichtung verschiedener Substrate durch Aufbringen eines Beschichtungsfluids und anschließender Reduktion des derartig beschichteten Substrats durch Hitze in einem Gasofen, vorzugsweise in einer reduzierenden Atmosphäre, oder in einem Elektroofen, gegebenenfalls im Vakuum. Das Beschichtungsfluid besteht dabei zu 5-20% aus Feststoffen und 80-95% Lösungsmittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, an der Oberfläche von Werkstücken aus Holz oder Holzwerkstoffen eine fest haftende elektrisch leitfähige Schicht zu schaffen.

Wenn im Zuge der vorliegenden Erfindung der Ausdruck „Holz“ verwendet wird, so sind darunter auch Werkstoffe auf Basis von Holz (Holzwerkstoffe) zu verstehen, wie beispielsweise Holzverbundwerkstoffe, Holzfaserplatten, Holzspanplatten und dergleichen, welche aufgrund ihres Wassergehaltes zumindest in geringem Maße elektrisch leitfähig sind.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun ein elektrisch leitfähiges Werkstück aus Holz bzw. Werkstoffen auf Basis von Holz vorgesehen, welches an der Oberfläche zumindest stellenweise eine fest haftende elektrisch leitfähige Schicht aufweist, wobei die elektrisch leitfähige Schicht durch katalysatorlose Abscheidung und anschließende Reduktion von leitfähigem Metall aus einer Lösung direkt auf die Holzoberfläche vorgesehen ist.

Vorzugsweise ist das Metall dabei ausgewählt aus Silber oder Zinn.

In weiterer Folge kann dann die elektrisch leitfähige Schicht an der Oberfläche des Werkstückes weiters mit wahlweise anorganischen (z.B. metallischen) oder organischen Überzügen versehen werden, so dass vollkommen neuartige Holzprodukte geschaffen werden. Durch die besonders feste Bindung der elektrisch leitfähigen Schicht an die Oberfläche des Werkstückes ergeben sich gravierende Verbesserungen im Vergleich zu herkömmlichen Oberflächenbehandlungen mit Lacken und Lasuren, die sich hauptsächlich auf die Sorption des Holzes und daraus abgeleitete Eigenschaften beziehen. Dabei handelt es sich um Anwendungen im Innen- und Außenbereich.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiters ein Verfahren zur Herstellung einer fest haftenden elektrisch leitfähigen Schicht auf einem Werkstück aus Holz bzw. Werkstoffen auf

Basis von Holz, wobei Metall aus einem Komplex auf die Oberfläche des Holzes katalysatorlos abgeschieden und anschließend reduziert wird, wobei der Abscheide- und Reduktionsschritt beliebig oft wiederholt wird. Ohne an die Theorie gebunden zu sein wird davon ausgegangen, dass in einem ersten Schritt die OH-Gruppen der Zellulose durch Metallionen substituiert werden, dass sich also das H-Ion abspaltet und ein Metall-Ion angelagert wird. Es handelt sich bei dieser Bindung um eine polare Atombindung, wobei die Ladung der Metallatome (Me) ausgeglichen wird. Die dabei entstandene Schicht hat jedoch noch keine metallischen Eigenschaften, d. h. keine Metallbindung, und ist mangels frei beweglicher Ladungsträger auch noch nicht elektrisch leitfähig. Die Me-O- Gruppe besitzt jedoch ein wesentlich höheres Dipolmoment als die H-O-Gruppe. Außerdem ist die höhere Polarität durch eine höhere Differenz der Elektronegativität zwischen O und Me als zwischen O und H zu erklären. Weiters ist das Metallatom auch schwerer abspaltbar als das H-Atom. Die bei der Reduktion entstehenden Metallteilchen werden von der negativ geladenen Seite der stark polaren Me-O-Gruppen, d.h. dem Sauerstoff, elektrostatisch angezogen und haften somit fest an der Oberfläche des Holzstückes. Durch Wiederholung des Abscheide- und Reduktionsschrittes kann so eine praktisch beliebig dicke Metallschicht an der Oberfläche des Werkstückes vorgesehen werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird Silber oder Zinn aus einem entsprechenden Aminkomplex auf die Oberfläche des Werkstückes abgeschieden und anschließend reduziert. Der Aminkomplex hält dabei die Metallionenkonzentration in der Lösung konstant. Die bevorzugte Verwendung von Silber oder Zinn liegt darin begründet, dass Ag und Sn stark positive Grundpotentiale aufweisen. Die Anlagerung an den negativen Sauerstoff bewirkt in jedem Silber- oder Zinnatom eine Verschiebung des positiven Schwerpunktes in Richtung des Sauerstoffs und des negativen Atomschwerpunktes in die andere Richtung, wodurch sich wiederum Dipole bilden.

Vorzugsweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren Silber oder Zinn aus einem entsprechenden Aminkomplex auf die Oberfläche des Werkstückes abgeschieden und anschließend mittels Ascorbinsäure reduziert. Durch den so gebildeten Silber- und/oder Zinnfilm kann das Werkstück in weiterer Folge entweder in einem elektrolytischen Bad mit Metallen überzogen oder mit Pulvergranulaten beschichtet werden.

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand einer bevorzugten Ausführungsform näher erläutert:

Ammoniakwasser bildet mit Silbernitrat oder mit Zinnchlorid einen Metallaminkomplex. Dieser hat, wie bereits erwähnt, den Vorteil, dass die Silberionen- bzw. Zinnionenkonzentration konstant gehalten wird, auch wenn ein Teil der Ag-Ionen oder Sn-Ionen schon reduziert ist.

Zusätzlich ist die basische Wirkung des Ammoniaks entscheidend für die Substitution der OH-Gruppen. Dabei werden beim Eintauchen des Werkstückes in die Lösung unter Einwirkung des basischen Ammoniaks an der Holzoberfläche freie Hydroxylgruppen der Zellulose modifiziert. Es spaltet sich das H-Ion ab und ein Ag-Ion oder Sn-Ion wird unter Bildung einer primären, nicht-metallischen Schicht angelagert. Als Reduktionsmittel wird anschließend Ascorbinsäure eingesetzt. Damit die Reduktion nur an der Holzoberfläche stattfindet und nicht in der ganzen Lösung, wird die Ascorbinsäure nicht der metallaminkomplexhaltigen Lösung zugesetzt, sondern es wird das Werkstück in die Ascorbinsäure getaucht und die Holzoberfläche benetzt. Beim Wiedereintauchen in die metallaminkomplexhaltigen Lösung kommen die Ag- oder Zn-Ionen, welche sich noch in der Lösung jedoch nahe an der Holzoberfläche befinden, mit der Ascorbinsäure in Berührung und werden reduziert.

Die entstehenden kolloidalen Ag-oder Sn-Teilchen werden von der negativ geladenen Seite der auf der Holzoberfläche bereits vorhandenen stark polaren Me-O-Gruppen, d.h. dem Sauerstoff, aufgrund ihrer stark positiven Grundpotentiale elektrostatisch angezogen. Die Anlagerung an den negativen Sauerstoff bewirkt in jedem Silberatom oder Zinnatom eine Verschiebung des positiven Schwerpunktes in Richtung des Sauerstoffs und des negativen Atomschwerpunktes in

die andere Richtung, wodurch sich wiederum Dipole bilden, an die bei weiteren Wiederholungen der oben beschriebenen Schritte weitere Silberatome oder Zinnatome angelagert werden können.

- 5 Nach einem Darrvorgang des derart behandelten Werkstückes kann die Leitfähigkeit gemessen werden, die je nach Faserrichtung bei etwa 0,4 liegt und in einem ähnlichen Bereich angesiedelt ist wie Metallgegenstände, die mit derselben Methode behandelt werden. Anschließend erfolgt gewünschtenfalls ein elektolytisches Galvanisieren oder Beschichten der nun elektrisch leitfähigen Holzoberfläche.

10 Zur Erreichung eines metallischen Überzuges auf einem Werkstück aus Holz sind im Detail folgende Arbeitsschritte erforderlich:

- 15 1. Herstellung einer 0,05 molaren Silbernitratlösung oder Zinnchloridlösung (entspricht einer Menge von 8,5 g AgNO_3/l oder 8 g SnCl_2/l gelöst in destilliertem Wasser) in einem Behälter.
- 20 2. Anschließend werden einige Tropfen Ammoniakwasser zugegeben. Es entsteht ein dunkler Farbton, der nach weiterer Zugabe von NH_4OH wieder farblos umschlägt. Der dabei entstehende Aminkomplex hat die Aufgabe, die Silberionen- oder Zinnionenkonzentration konstant zu halten, auch wenn ein Teil der Ag-Ionen oder Sn-Ionen schon reduziert ist.
- 25 3. Das Holzstück wird nun für etwa 10 min in die derart hergestellte Lösung getaucht. Dabei ist darauf zu achten, dass die Holzoberfläche sauber, staub- und fettfrei ist. Bei verleimten oder verklebten Werkstücken ist Vorsicht geboten, da Kleber aggressive Elektrolytbäder teilweise nicht vertragen. Die Effektivität der primären Beschichtung ist stark vom Verhältnis Holzoberfläche zu Lösungsmenge abhängig. Je mehr Oberfläche zu behandeln ist, desto schneller ist die Lösung verbraucht. Ein Verhältnis von 50 ml/10 cm^2 ist günstig. Chemisch kommt es dabei unter Einwirkung des basischen Ammoniaks zu einer Modifizierung der Hydroxylgruppen an der Zellulose wobei ein Ag-Ion oder Sn-Ion statt des H-Ions der OH-Gruppe der Zellulose angelagert wird.
- 30 4. Anschließend wird das Holzstück in eine Lösung eines Reduktionsmittels getaucht. Dafür ist z.B. eine 3 %-ige Ascorbinsäurelösung (3 g/l) geeignet. Das Holzstück wird für wenige Sekunden in diese Lösung getaucht und geschwenkt. Dabei werden weitere Kationen aus der Lösung in den Metallzustand übergeführt und lagern sich an der Oberfläche des Holzstückes an. Wichtig dabei ist, dass die gesamte Oberfläche benetzt wird.
- 35 5. Wiederholung des Vorganges 3 und 4, d.h. Tauchen des Holzstückes in die Metallaminlösung für wenige Minuten und anschließendes Benetzen der Oberfläche mit dem Reduktionsmittel. Je nach Verhältnis von Lösung zu Holzoberfläche wird dieser Vorgang mehrmals wiederholt. Durch das Wiedereintauchen des Holzes in die Metallaminlösung werden weitere entstehende kolloidale Ag-Teilchen oder Sn-Teilchen angelagert, wodurch sich wiederum Dipole bilden. Dadurch bleibt die mögliche Anzahl der Schichten unbegrenzt und es kann sich an der Oberfläche des Holzstückes eine metallische Silber- oder Sn-schicht bilden.
- 40 6. Nach etwa 4 bis 5 Wiederholungen der Schritte 3 und 4 ist keine signifikante Veränderung am Holz mehr feststellbar. Mit einer neuen Metallaminlösung können dann gewünschtenfalls die Schritte 3 und 4 noch mehrmals wiederholt werden. Eine ausreichende Leitfähigkeit ist jedenfalls nach 3 bis 4 vollständigen Durchgängen (d.h. mit Wechsel der Metallaminlösung) erreicht.
- 45 7. Gewünschtenfalls kann das fertig beschichtete Holzstück anschließend elektolytisch galvanisiert werden. Dabei wird dabei das beschichtete Holzstück in eine Metallsalzlösung getaucht und bildet dabei die Kathode. Die Anode besteht aus dem Überzugsmetall und wird ebenfalls in das Bad gehängt. Durch das Anlegen einer Spannung bildet sich am beschich-
- 50
- 55

teten Holzstück ein Elektronenüberschuss aus, der zur kathodischen Reduktion führt. Der Anode werden Elektronen entzogen, d.h. sie wird oxidiert. Dadurch wird am beschichteten Holzstück weiteres Metall angelagert, dieselbe Menge davon geht von der Anode in Lösung.

5 Zur Durchführung einer Pulverbeschichtung sind die oben angeführten Arbeitsschritte 1 bis 5 erforderlich. Basierend auf der erreichten Leitfähigkeit des Werkstückes wird das beschichtete Holzstück aufgeladen und mit einem Pulvergranulat in konventioneller Weise nach dem derzeitigen Stand der Technik überzogen. Dabei muss die Holzfeuchtigkeit zwischen 8 und 10 % liegen. Das Ausschmelzen des aufgetragenen Pulvergranulats erfolgt dann mit Infrarot.

Patentansprüche:

1. Elektrisch leitfähiges Werkstück aus Holz bzw. elektrisch leitfähigen Werkstoffen auf Basis von Holz, welches an der Oberfläche zumindest stellenweise eine fest haftende elektrisch leitfähige Schicht aufweist, *dadurch gekennzeichnet*, dass die elektrisch leitfähige Schicht durch katalysatorlose Abscheidung und anschließende Reduktion von leitfähigem Metall aus einer Lösung direkt auf die Holzoberfläche vorgesehen ist.
2. Elektrisch leitfähiges Werkstück nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Metall ausgewählt ist aus Silber oder Zinn.
3. Elektrisch leitfähiges Werkstück nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass die elektrisch leitfähige Schicht an der Oberfläche weiters mit wahlweise anorganischen (z.B. metallischen) oder organischen Überzügen versehen ist.
4. Verfahren zur Herstellung einer fest haftenden elektrisch leitfähigen Schicht auf einem Werkstück aus Holz bzw. Werkstoffen auf Basis von Holz, *dadurch gekennzeichnet*, dass Metall aus einem Komplex auf die Oberfläche des Holzes katalysatorlos abgeschieden und anschliessend reduziert wird, wobei der Abscheide- und Reduktionsschritt beliebig oft wiederholt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass Silber oder Zinn aus einem entsprechenden Aminkomplex auf die Oberfläche des Holzes abgeschieden und anschliessend reduziert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass Silber oder Zinn aus einem entsprechenden Aminkomplex auf die Oberfläche des Holzes abgeschieden und anschließend mittels Ascorbinsäure reduziert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass auf den gebildeten Silber- und/oder Zinnfilm des Werkstückes in weiterer Folge Metalle aus einem elektrolytischen Bad abgeschieden werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass auf den gebildeten Silber- und/oder Zinnfilm des Werkstückes in weiterer Folge Pulvergranulate abgeschieden werden.

Keine Zeichnung