

WO 2014/180555 © A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum

13. November 2014 (13.11.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/180550 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H05K 1/03 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)  
C08K 9/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/001 183

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Mai 2014 (05.05.2014)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2013 007 750.8 7. Mai 2013 (07.05.2013) DE

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: KNIESS, Helge Bettina; Goethestrasse 21,  
64380 Rossdorf (DE). QUITTMANN, Ulrich; Alte  
Hochheimer Strasse 37, 65439 Floersheim (DE).  
PIENING, Oliver Robert; Friedensstrasse 20, 64846  
Gross-Zimmern (DE). ROSENBERGER, Silvia;  
Neckarstrasse 12, 55294 Bodenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, FT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
V

(54) Title: ADDITIVE FOR LDS PLASTICS

(54) Bezeichnung : ADDITIV FÜR LDS-KUNSTSTOFFE

(57) Abstract: The present invention relates to an LDS-active additive for LDS plastics, to a polymer composition containing such an additive, and to an article having metallized conductive tracks, a polymeric base of the article or a polymeric coating on a base containing an LDS additive of said type.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein LDS-aktives Additiv für LDS-Kunststoffe, auf eine Polymerzusammensetzung, enthaltend ein solches Additiv, sowie auf einen Artikel mit metallisierten Leiterbahnen, bei dem ein polymerer Grundkörper des Artikels oder eine polymere Beschichtung auf einem Grundkörper ein LDS-Additiv der genannten Art enthält.

## Additiv für LDS-Kunststoffe

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein LDS-aktives Additiv für LDS-Kunststoffe, und insbesondere auf die Verwendung von Kompositpigmenten, die überwiegend aus Titandioxid und aus mit Antimon dotiertem Zinndioxid bestehen, als LDS-Additiv in Polymerzusammensetzungen, die für ein LDS-Verfahren verwendet werden, auf eine Polymerzusammensetzung, enthaltend ein solches Additiv, sowie auf einen Artikel mit metallisierten Leiterbahnen, bei dem ein polymerer Grundkörper des Artikels oder eine polymere Beschichtung auf einem Grundkörper ein LDS-Additiv der genannten Art enthält.

Dreidimensionale Kunststoffbauteile, die Schaltungen tragen, so genannte MIDs (Moulded Interconnect Devices) haben sich seit Jahren am Markt etabliert und entscheidend dazu beigetragen, modernste Technologien in Bezug auf viele Anwendungen, beispielsweise in der Telekommunikation, im Automobilbau oder der Medizintechnik, zu ermöglichen. Gleichermaßen leisten sie einen wesentlichen Beitrag zur Miniaturisierung und Komplexität der einzelnen elektronischen Bauteile in derartigen Anwendungen.

Zur Herstellung dreidimensionaler MIDs gibt es verschiedene Methoden, durch die die beispielsweise mittels 2-Komponenten-Spritzguss oder Heißprägen erhaltenen Grundbauteile aus Kunststoff oder mit Kunststoffhaltiger Beschichtung mit den nötigen Schaltstrukturen versehen werden. In der Regel sind dafür produktspezifische Spezialwerkzeuge nötig, die in der Anschaffung teuer und im Gebrauch unflexibel sind.

Das von der Firma LPKF entwickelte LDS-Verfahren (Laser-Direktstrukturierungs-Verfahren) bietet dagegen den entscheidenden Vorteil, dass die Schaltungsstrukturen durch einen Laserstrahl direkt und individuell angepasst in das Kunststoffbasisteil oder die kunststoffhaltige Beschichtung auf dem Basisteil eingeschnitten und anschließend metallisiert werden können.

Zur Herstellung der Kunststoffbasisteile sind einfachere Verfahren, wie beispielsweise das 1-Komponenten-Spritzgießverfahren geeignet und das Einschneiden der Schaltungsstrukturen kann ebenfalls dreidimensional gesteuert werden.

5

Um per Laserstrahl metallisierbare Schaltungsstrukturen erhalten zu können, muss dem Kunststoffbasisteil oder der Kunststoff-haltigen Beschichtung ein so genanntes LDS-Additiv zugesetzt werden. Dieses muss auf Laserstrahlung reagieren und gleichzeitig die spätere Metallisierung vorbereiten. Bei dem LDS-Additiv handelt es sich generell um Metallverbindungen, die während der Bearbeitung mit dem Laserstrahl an den vom Laser bearbeiteten Flächen derart aktiviert werden, dass Metallkeime freigesetzt werden, die die spätere Anlagerung von elektrisch leitfähigen Metallen zur Ausbildung von elektrischen Schaltungen an den aktivierten Stellen im Kunststoff begünstigen. Gleichzeitig reagieren diese Metallverbindungen laseraktiv (in der Regel laserabsorbierend) und sorgen dafür, dass der Kunststoff an den vom Laser bearbeiteten Flächen ablatiert und karbonisiert wird, sodass eine Schaltungsstruktur in das Kunststoffbasisteil eingraviert wird. An den nicht durch den Laser aktivierten Stellen im Kunststoff bleiben die Metallverbindungen unverändert erhalten. Die LDS-Additive können entweder der Kunststoffmasse als Ganzes vor der Verformung zum Kunststoffbasisteil zugesetzt werden oder aber lediglich an der Oberfläche, in die die Schaltungsstruktur per Laserstrahl eingeschnitten werden soll, als Bestandteil in einer gesonderten Kunststoff-haltigen Schicht, einer Beschichtung, einer Lackschicht, oder dergleichen, vorhanden sein.

Bei der Bearbeitung mit dem Laserstrahl entsteht neben der zukünftigen Schaltungsstruktur, die Metallkeime enthält, auch eine mikroraua Oberfläche innerhalb der Schaltungsstruktur, die die Voraussetzung dafür schafft, dass sich das leitfähige Metall, in der Regel handelt es sich um Kupfer, während der anschließenden Metallisierung haftfest am Kunststoff verankern kann.

Die Metallisierung erfolgt anschließend in der Regel in stromlosen Kupferbädern, an die sich ein weiterer Auftrag von Nickel- und Goldschichten, ebenfalls in stromlosen Bädern, anschließen kann. Es können jedoch auch andere Metalle wie Zinn, Silber und Palladium, gegebenenfalls in Kombination mit beispielsweise Gold, aufgebracht werden. Anschließend werden die so vorstrukturierten Kunststoffbauteile mit den individuellen elektronischen Bauteilen bestückt.

Die Zielstellung des LDS-Verfahrens besteht darin, dreidimensionale elektrisch leitfähige Schaltstrukturen auf dreidimensionalen Kunststoffgrundkörpern oder Grundkörpern mit Kunststoff-haltiger Beschichtung zu erzeugen. Es versteht sich von selbst, dass zu diesem Zwecke lediglich die erzeugten metallisierten Schaltstrukturen eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen dürfen, nicht jedoch die Kunststoffgrundkörper oder die Beschichtung selbst. Als LDS-Additive wurden daher in der Vergangenheit in der Regel Additive vorgeschlagen, die selbst nicht über eine elektrische Leitfähigkeit verfügen und dem Basismaterial auch eine solche nicht verleihen.

Ursprünglich waren als LDS-Additiv nichtleitende organische Schwermetallkomplexe vorgesehen, die insbesondere Palladium-haltig sind (EP 0 917 597 B1).

In der EP 1 274 288 B 1 werden Kunststoffen als LDS-Additiv nichtleitende anorganische Metallverbindungen zugesetzt, die im Anwendungsmedium nicht löslich sind und anorganische Metallverbindungen von Metallen der d- und f-Gruppe des Periodensystems mit Nichtmetallen darstellen. Bevorzugt werden Kupferverbindungen eingesetzt, insbesondere Kupferspinelle.

Organische Pd-Komplexe oder auch Kupferspinelle haben jedoch den Nachteil, dass sie selbst eine dunkle Eigenfärbung aufweisen und Kunststoffen, die sie enthalten, ebenfalls eine dunkle Farbe verleihen. Außerdem

bewirken insbesondere die Kupferverbindungen eine teilweise Degradation der sie umgebenden Kunststoffmoleküle. Insbesondere für MIDs, die in der Telekommunikation verwendet werden sollen, besteht jedoch ein erhöhter Bedarf an Kunststoffen, die eine helle Eigenfärbung aufweisen, so dass sie sich mit allen gewünschten bunten Farbtönen einfärben lassen, ohne dass der Zusatz von Farbpigmenten mit einem solch großen Masseanteil erfolgen muss, dass die Wirksamkeit der LDS-Additive gestört oder abgeschwächt wird. Außerdem ist die Degradation der Kunststoffbasis unerwünscht.

10

Um Kunststoffe mit einer hellen Eigenfarbe für das LDS-Verfahren zugänglich zu machen, wurden daher in der EP 2 476 723 A 1 Tektoalumosilikate (Zeolith) als LDS-Additive für Kunststoffe vorgeschlagen.

15

Aus der WO 2012/126831 sind LDS-taugliche Kunststoffe und ein entsprechendes LDS-Verfahren bekannt, wobei ein LDS-Additiv zugegeben wird, welches mit Antimon dotiertes Zinndioxid enthält und im CIELab-Farbraum einen L\*-Wert (Helligkeit) von mindestens 45 aufweist. Vorzugsweise wird mit Antimon dotiertem Zinndioxid beschichteter Glimmer in Mengen von 2 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Gesamtkunststoffmasse, eingesetzt. Des Weiteren können für eine noch hellere Farbgebung der Kunststoffmasse zusätzlich noch weiße Farbpigmente zugesetzt werden.

20

Auch aus der WO 2012/056416 ist eine Zusammensetzung bekannt, die 0,5 bis 25 Gew.% eines Metalloxid-beschichteten Füllstoffs enthält, wobei es sich bei Letzterem vorzugsweise um mit Antimon dotiertem Zinndioxid beschichteten Glimmer handelt. Die LDS-Kunststoffmasse weist L\*-Werte von 40 bis 85 auf. Der Kunststoffmasse können ebenfalls noch Farbpigmente zugesetzt werden.

25

Mit Antimon dotiertem Zinndioxid beschichtete Glimmerplättchen werden gewöhnlich als elektrisch leitfähiges Pigment in verschiedensten Anwen-

düngen eingesetzt, bei denen beispielsweise Kunststoffmassen antistatische Eigenschaften verliehen werden sollen. Pigmente der genannten Zusammensetzung dienen auch als Zusätze zu Kunststoffen, die per Laser mit Beschriftungen versehen werden, weil mit Antimon dotiertem Zinndioxid beschichteter Glimmer übliche Laserstrahlung absorbiert und die gespeicherte Wärme in die das Pigment umgebende Kunststoffmatrix eindringt und diese schwärzt. Der Einsatz von mit Antimon dotiertem Zinndioxid beschichtetem Glimmer als LDS-Additiv in den entsprechenden LDS-geeigneten Kunststoffmassen kann daher auch dort zur Ausbildung von Leitpfaden führen, wenn eine kritische Einsatzkonzentration überschritten wird. Für den Einsatz im LDS-Verfahren sind jedoch leitfähige Kunststoffe weniger geeignet, weil sie die elektrische Leitfähigkeit der auf den Kunststoffbasisteilen aufgebrachten Schaltungsstrukturen erheblich beeinträchtigen können und außerdem die erhaltenen MIDs für spezielle Hochfrequenzanwendungen (HF-Anwendungen) wie transportable Telefone mit integrierten Antennen oder elektronische Bauteile für den Einsatz im WLAN-System ausschließen, bei denen für das Kunststoffbasisteil strenge Anforderungen hinsichtlich seiner dielektrischen Eigenschaften gelten.

Um Kunststoffe mit in der Polymermasse ausreichend guten Dielektrizitätswerten zu erhalten, die für das LDS-Verfahren geeignet sind und mit denen HF-taugliche elektronische Bauteile erhältlich sind, war beispielsweise in der US 8,309,640 B2 vorgeschlagen worden, thermoplastischen Kunststoffmassen neben einem geeigneten LDS-Additiv keramische Füllstoffe zuzugeben, die, bei 900 MHz gemessen, eine Dielektrizitätskonstante von mindestens 25 aufweisen. Da es sich hier bei den eingesetzten LDS-Additiven jedoch um die vorab bereits genannten üblichen Kupferverbindungen handelt, weisen solche LDS-geeigneten Kunststoffe zwar gute Dielektrizitätswerte auf, sind aber dunkelfarbig bis schwarz.

Es bestand daher immer noch ein Bedarf an Kunststoffen, die für das LDS-Verfahren geeignet sind und sowohl eine helle Eigenfarbe aufweisen als

auch in der Polymermasse über ausreichend hohe Dielektrizitätswerte verfügen, sodass sie für Hochfrequenzanwendungen eingesetzt werden können. Insbesondere bestand ein Bedarf an geeigneten LDS-Additiven für Kunststoffe. Dabei müssen selbstverständlich alle anderen Anforderungen an ein LDS-Additiv eingehalten werden, nämlich die Aktivierbarkeit durch Laserstrahlung, die Freisetzung von Metallkeimen durch den Laserbeschuss sowie die Ausbildung einer mikrorauen Oberfläche durch den Laserstrahl als Basis für die nachfolgende Metallisierung.

- 10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht folglich darin, ein LDS-Additiv für LDS-Kunststoffe zur Verfügung zu stellen, welches durch seine helle Eigenfärbung die Herstellung heller LDS-Kunststoffe ermöglicht, die problemlos mit geringen Mengen an Farbmittelbeimischungen in bunten Farben eingefärbt werden können, welches dem damit versehenen
- 15 Kunststoff dielektrische oder nur so geringe elektrisch leitfähige Eigenschaften verleiht, dass dieser Kunststoff für Hochfrequenzanwendungen geeignet ist, welches die Zersetzung der umgebenden Kunststoffmatrix nach Möglichkeit verhindert und welches darüber hinaus eine gute Metallisierbarkeit der im LDS-Verfahren erhältlichen Schaltungsstrukturen beim
- 20 Einsatz einer größtmöglichen Bandbreite an Laserparametern ermöglicht.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine polymere Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche sich für das LDS-Verfahren eignet und die oben beschriebenen Eigenschaften aufweist.

25 Eine zusätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Artikel zur Verfügung zu stellen, die eine im LDS-Verfahren erzeugte Schaltungsstruktur aufweisen und über die oben genannten Eigenschaften verfügen.

- 30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch die Verwendung von Kompositpigmenten, die zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kompositpigmente, aus Titandioxid ( $TiO_2$ ) und mit

Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) bestehen, als LDS-Additiv (Laser-Direktstrukturierungs-Additiv) in einer polymeren Zusammensetzung.

5 Des Weiteren wird die Aufgabe der vorliegenden Erfindung auch gelöst durch eine polymere Zusammensetzung, enthaltend mindestens einen organischen polymeren Kunststoff und ein LDS-Additiv, wobei das LDS-Additiv ein Kompositpigment ist, welches zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes, aus Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und mit Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) besteht.  
10

Darüber hinaus wird die Aufgabe der Erfindung gelöst durch einen Artikel mit einer in einem LDS-Verfahren erzeugten Schaltungsstruktur, bestehend aus einem polymeren Grundkörper des Artikels oder einem Polymer-haltige Beschichtung aufweisenden Grundkörper des Artikels sowie auf der 15 Oberfläche des Grundkörpers befindlichen metallischen Leiterbahnen, wobei der polymere Grundkörper oder die Polymer-haltige Beschichtung des Grundkörpers ein LDS-Additiv enthält, welches aus Kompositpigmenten besteht, die zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kompositpigmente, aus Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und mit Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) bestehen.  
2Q

Kompositpigmente, die weitestgehend aus Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und mit 25 Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) bestehen, sind an sich bekannt, insbesondere in Form von Pigmenten, die aus einem Titandioxid kern und einer auf dem Kern vorliegenden Beschichtung aus mit Antimon dotiertem Zinndioxid bestehen. Gegebenenfalls können diese Pigmente noch eine Schutzschicht und/oder zwischen Kern und  $(Sb,Sn)O_2$ -Beschichtung eine Zwischenschicht aufweisen. Pigmente dieser Art, bei denen der TiO<sub>2</sub>-Kern 30 verschiedene geometrische Formen aufweisen kann, werden seit Längrem als Antistatika in Beschichtungen und Kunststoffen eingesetzt. Sie weisen selbst eine elektrische Leitfähigkeit auf und verleihen den Beschich-

tungen oder Kunststoffen, die sie in ausreichender Konzentration enthalten, ebenfalls eine elektrische Leitfähigkeit. Zur Erhöhung dieser elektrischen Leitfähigkeit sind in den letzten Jahren insbesondere solche Pigmente entwickelt worden, bei denen der TiO<sub>2</sub>-Kern nadelförmig ist.

5

In überraschender Weise hat sich aber nun herausgestellt, dass Kompositpigmente, die zu mindestens 80 Gew.%, bezogen auf das Gesamtge-  
wicht der Kompositpigmente, aus TiO<sub>2</sub> und mit Antimon dotiertem Zinn-  
dioxid bestehen, als LDS-Additiv in einer polymeren Zusammensetzung  
sehr gut geeignet sind.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher der Einsatz der genann-  
ten Kompositpigmente als LDS-Additiv in polymeren Zusammensetzungen  
zur Anwendung im LDS-Verfahren.

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente weisen mindestens einen Kern und eine auf dem Kern angeordnete Beschichtung auf. Dabei kann sich die Beschichtung aus einer oder mehreren Einzelschichten zusammensetzen.

20

Im einfachsten Falle besteht die Beschichtung aus einer einzigen, funk-  
tionellen Schicht. Des weiteren kann die Beschichtung zwischen Kern und funktioneller Schicht noch eine oder mehrere Zwischenschichten und/oder an der Oberfläche der funktionellen Schicht noch eine oder mehrere Schutzschichten aufweisen.

25

Besteht ein einzelnes Kompositpigmentteilchen lediglich aus einem einzigen Kern und einer auf dem Kern befindlichen Beschichtung, sind die erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente ausschließlich aus Primärpartikeln zusammengesetzt und damit monodispers. Häufiger und damit bevorzugt ist jedoch die Ausführungsform, bei der es sich bei den eingesetzten Kompositpigmenten um Agglomerate aus zwei oder mehreren

Primärpartikeln handelt, wobei jeder Primärpartikel einen Kern und eine auf dem Kern angeordnete Beschichtung aufweist.

Erfnungsgemäß können sowohl Kompositpigmente, deren Primärpartikel einen Schichtaufbau der Reihenfolge Kern/funktionelle Schicht, einen Schichtaufbau Kern/Zwischenschicht(en)/funktionelle Schicht, einen Schichtaufbau Kern/funktionelle Schicht/Schutzschicht(en) oder einen Schichtaufbau Kern/Zwischenschicht(en)/funktionelle Schicht/Schutzschicht(en) aufweisen, eingesetzt werden. Dabei besteht erfungsgemäß entweder der Kern oder die funktionelle Schicht aus  $TiO_2$  oder mit Antimon dotiertem Zinndioxid.

Da Kern und funktionelle Schicht selbstverständlich in ein und demselben Kompositpigment bzw. Primärpartikel nicht aus demselben Material bestehen, können die erfungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente folgende Zusammensetzungen aufweisen:

$TiO_2$ -Kern/  $(Sb,Sn)O_2$ -Schicht,  
 $TiO_2$ -Kern/Zwischenschicht(en)/( $Sb,Sn)O_2$ -Schicht,  
20  $TiO_2$ -Kern/( $Sb,Sn)O_2$ -Schicht/Schutzschicht(en),  
 $TiO_2$ -Kern/Zwischenschicht(en)/( $Sb,Sn)O_2$ -Schicht/Schutzschicht(en),  
( $Sb,Sn)O_2$ -Kern/ $TiO_2$ -Schicht,  
( $Sb,Sn)O_2$ -Kern/Zwischenschicht(en)/ $TiO_2$ -Schicht,  
( $Sb,Sn)O_2$ -Kern/ $TiO_2$ -Schicht/Schutzschicht(en),  
25 ( $Sb,Sn)O_2$ -Kern/Zwischenschicht(en)/ $TiO_2$ -Schicht/Schutzschicht(en),

Dabei beträgt der Gewichtsanteil der Summe aus Kern und funktioneller Schicht, also der Summe aus  $TiO_2$  und mit Antimon dotiertem Zinndioxid, in jedem Falle mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, und insbesondere 95-100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes. Das heißt, das in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die eingesetzten Kompositpig-

mente lediglich aus TiO<sub>2</sub> und (Sb,Sn)O<sub>2</sub> bestehen bzw. optional nur noch geringste Mengen anderer Bestandteile enthalten sind.

Bei dem mit Antimon dotierten Zinndioxid handelt es sich, unabhängig  
5 davon, ob es als Kern oder als funktionelle Schicht in der Beschichtung der Primärpartikel eingesetzt wird, um ein Material, bei dem der prozentuale Gewichtsanteil an Antimon, relativ zu Zinn, zwischen 2 und 35 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Antimon und Zinn, beträgt.  
10

Falls Zwischenschichten und/oder Schutzschichten vorhanden sind,  
bestehen diese vorwiegend aus anorganischen Materialien, wenn es sich  
um Zwischenschichten handelt. Gut geeignet sind als Zwischenschichten  
Metalloxide, insbesondere SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CaO, ZrO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oder  
15 Mischungen daraus.

Schutzschichten, die auf der Oberfläche der eingesetzten Kompositpigmente vorhanden sein können, können dagegen sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein. Sie werden in der Regel dann aufgebracht,  
20 wenn der Einsatz der Kompositpigmente im Anwendungsmedium, also hier dem organischen polymeren Kunststoff, durch eine entsprechende Oberflächenbeschichtung erleichtert oder auch erst ermöglicht wird. Sie können aber auch aufgebracht werden, um gegebenenfalls noch gewünschte Farbanpassungen vorzunehmen. Im Falle anorganischer Schutzschichten  
25 handelt es sich dabei vorzugsweise um ZrO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Antimon-dotiertes SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oder um die entsprechenden Oxidhydrate, sowie um Mischungen aus zwei oder mehreren von diesen.  
30 Organische Schutzschichten bestehen in der Regel aus geeigneten Organosilanen, Organotitanaten oder Organozirkonaten. Geeignete

Substanzen sind dem Fachmann als Mittel zur Oberflächenbeschichtung und -nachbeschichtung von Effektpigmenten bekannt.

Der Gesamtgewichtsanteil von Zwischen- und/oder Schutzschicht(en) 5 beträgt dabei höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0-5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das als LDS- 10 Additiv eingesetzte Kompositpigment lediglich aus einem oder mehreren Primärpartikeln, die jeweils aus einem Kern und einer auf dem Kern befindlichen funktionellen Beschichtung zusammengesetzt sind, also aus einem TiO<sub>2</sub>-Kern und einer (Sb,Sn)O<sub>2</sub>-Beschichtung oder aus einem (Sb,Sn)O<sub>2</sub>-Kern und einer TiO<sub>2</sub>-Beschichtung; am meisten bevorzugt ist 15 aber die Ausführungsform, in der das Kompositpigment aus Primärpartikel(n) besteht, die jeweils aus einem TiO<sub>2</sub>-Kern und einer (Sb,Sn)O<sub>2</sub>-Beschichtung bestehen. Optional sind lediglich bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes, an Fremdbestandteilen enthalten, die in Zwischenschichten und/oder Schutzschichten enthalten 20 sein können.

Der Kern in den erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmenten kann an sich jede denkbare Form aufweisen. Allerdings hat es sich, insbesondere in Bezug auf die elektrisch leitenden Eigenschaften, die die erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente als LDS-Additiv den damit versehenen polymeren Kunststoffen verleihen, als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Kern in den Kompositpigmenten eine isotrope Form 25 aufweist. Dabei handelt es sich um Formen, die mehr oder weniger ideal in alle Richtungen des Kerns, von einem gedachten Mittelpunkt aus betrachtet, gleich sind, also keine Vorzugsrichtung aufweisen. Dazu gehören kugelförmige und würfelförmige Kerne sowie Kerne, die unregelmäßige, kompakte Granulatformen aufweisen, aber auch Formen von regulären 30

oder halbregulären Polyedern mit n Flächen (platonische und archimedische Körper), wobei n im Bereich von 4 bis 92 liegt.

Es versteht sich von selbst, dass die Begriffe kugelförmig, würfelförmig oder regulär hier auch für Kernformen gelten, die im geometrischen Sinne nicht ideal kugelförmig, ideal würfelförmig oder ideal regelmäßig sind. Da die Kerne der Kompositpigmente in technischen Verfahren hergestellt werden, sind technologisch bedingte Abweichungen von der geometrischen Idealform, wie beispielsweise abgerundete Kanten oder Flächen mit geringfügig verschiedener Größe und Form bei vielflächigen Körpern, hier ebenfalls inbegriffen.

Die Kerne in den erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmenten weisen eine Partikelgröße im Bereich von 0,001 bis 10 pm auf, vorzugsweise von 0,001 bis 5 µm und insbesondere von 0,01 bis 3 µm.

15 Sie bestehen aus TiO<sub>2</sub> oder aus (Sb,Sn)O<sub>2</sub>, die in der angegebenen Größenordnung im Markt erhältlich sind. So sind TiO<sub>2</sub>-Partikel beispielsweise unter den Markennamen KRONOS (KRONOS Worldwide, Inc.), HOMBITEC (Sachtleben) oder Tipaque (Ishihara Corp.) am Markt verfügbar. Mit Antimon dotierte Zinndioxidpartikel können beispielsweise unter der Bezeichnung Zelec (Milliken Chemical) oder SN (Ishihara Corp.) bezogen werden.

Auf der Oberfläche der Kerne mit der oben angegebenen Größe und Materialzusammensetzung weisen die Primärpartikel der erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente eine Beschichtung auf, die eine Schichtdicke im Bereich von 1 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 200 nm, aufweist.

30 Die Beschichtung enthält, wie oben bereits dargelegt, zumindest eine funktionelle Schicht, die, je nach stofflicher Zusammensetzung des Kerns, aus TiO<sub>2</sub> oder (Sb,Sn)O<sub>2</sub> besteht. Zwischenschicht(en) oder Schutzschichten) zählen, sofern vorhanden, ebenfalls zur Beschichtung. Die oben

genannte Größenordnung für die Schichtdicke der Beschichtung trifft dabei sowohl auf die Beschichtung zu, die lediglich aus einer Funktionsschicht wie oben beschrieben besteht, als auch auf die Beschichtung, die zusätzlich zur Funktionsschicht noch eine oder mehrere Zwischenschichten

5 und/oder Schutzschichten aufweist. Besonders bevorzugt ist ein Schichtdickenbereich von 1 bis 100 nm für eine Beschichtung, die lediglich aus einer (Sb,Sn)O<sub>2</sub>-Funktionsschicht besteht.

Der Anteil der Beschichtung beträgt 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das

10 Gesamtgewicht eines Primärpartikels und ebenfalls 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes. Diese Angaben beziehen sich sowohl auf eine Beschichtung, die lediglich aus einer funktionellen Schicht wie vorab beschrieben besteht, als auch auf eine Beschichtung, die zusätzlich zur funktionellen Schicht noch eine oder mehrere

15 Zwischenschichten und/oder Schutzschichten enthält.

Besteht der Kern aus TiO<sub>2</sub>, liegt der Anteil der Beschichtung, die zumindest eine funktionelle Schicht aus (Sb,Sn)O<sub>2</sub> enthält oder aus dieser besteht, besonders bevorzugt im Bereich von 35 bis 55 Gew.-%, insbesondere im

20 Bereich von 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht eines Primärpartikels bzw. auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes.

Besteht der Kern aus (Sb,Sn)O<sub>2</sub>, liegt der Anteil der Beschichtung, die zumindest eine funktionelle Schicht aus TiO<sub>2</sub> enthält oder aus dieser

25 besteht, besonders bevorzugt im Bereich von 45 bis 65 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 50 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht eines Primärpartikels bzw. auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes.

30 Die Partikelgröße der erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente liegt im Bereich von 0,1 bis 20 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 10 µm und insbesondere von 0,1 bis 5 pm. Besonders bevorzugt werden Komposit-

Pigmente mit Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 1 µm mit einem  $D_{90}$ -Wert im Bereich von 0,70 bis 0,90 µm eingesetzt.

Alle oben angegebenen Partikelgrößen können dabei mit üblichen Methoden zur Partikelgrößenbestimmung ermittelt werden. Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren zur Partikelgrößenbestimmung nach der Laserdiffraktionsmethode, bei der vorteilhafterweise sowohl die nominale Partikelgröße der Einzelpartikel als auch deren prozentuale Partikelgrößenverteilung bestimmt werden kann. Alle in der vorliegenden Erfindung durchgeführten Partikelgrößenbestimmungen werden gemäß der Laserdiffraktionsmethode mit einem Gerät vom Typ Malvern 2000 der Firma Malvern Instruments Ltd., UK, nach Standardbedingungen der ISO/DIS 13320 bestimmt.

15 Die Schichtdicke der jeweiligen Beschichtung wird anhand von REM- und/oder TEM-Bildern numerisch bestimmt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. Dabei werden die als Kerne eingesetzten Ausgangspartikel mit einer Beschichtung versehen, die mindestens eine funktionelle Schicht in einer der oben angegebenen Zusammensetzungen enthält, vorzugsweise aber lediglich aus dieser funktionellen Schicht besteht. Da es sich jeweils um anorganische Einsatzmaterialien handelt, erfolgt die Beschichtung der Kerne mit der funktionellen Schicht vorzugsweise in wässriger Suspension durch Auffällen der jeweiligen Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate mit anschließender Überführung in die Metalloxide. Dabei werden Prekursorsmaterialien für die zu erhaltenen Metalloxide, in der Regel Metallsalze, in gelöster Form der wässrigen Suspension der jeweiligen Kernmaterialien zugegeben und bei entsprechend eingestelltem pH-Wert auf den Kernen, in der Regel in Form der Metalloxidhydrate, zur Ausfällung gebracht. Anschließend werden die Metalloxidhydrate durch Behandlung mit erhöhter

- Temperatur in die entsprechenden Oxide überführt. Die Beschichtung der Kerne mit den gegebenenfalls aufzubringenden Zwischen- und/oder Schutzschichten kann in gleicher Weise erfolgen, sofern es sich um an-organische Schichten handelt. Organische Nachbeschichtungen erfolgen ebenfalls nach den im Stand der Technik gebräuchlichen Verfahren, insbesondere durch direktes In-Kontakt-Bringen der Oberflächen der Kompositpartikel mit den entsprechenden organischen Materialien in einem geeigneten Medium.
- 10 Am Beispiel von TiO<sub>2</sub>-Kernen, die mit einer funktionellen Beschichtung aus mit Antimon dotiertem Zinndioxid versehen werden, werden die erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente wie folgt hergestellt:
- Nahezu kugelförmige TiO<sub>2</sub>-Partikel in der gewünschten Größenordnung werden mit entmineralisiertem Wasser zu einer Suspension gemischt, welche unter Rühren auf eine Temperatur im Bereich von 70 bis 90°C erhitzt wird. Mit einer Säure, beispielsweise Salzsäure, wird der pH-Wert der Suspension auf einen Wert im Bereich von 1,5 bis 2,5 eingestellt. Eine salzaure Lösung aus Zinn-Antimonchlorid in der gewünschten Zusammensetzung wird unter Konstanthaltung des pH-Wertes mit einer Base, beispielsweise Natronlauge, zur Suspension gegeben. Nach Abschluss der Zugabe wird der pH-Wert auf einen Wert von >2,5 bis 7,0 angehoben und nachgerührt. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und im Temperaturbereich von 500°C bis 900°C 0,5 bis 2 Stunden geglüht.
- 25 Anschließend kann das Produkt optional noch gesiebt werden. Es wird ein Kompositpigment aus TiO<sub>2</sub>-Kernen mit einer Beschichtung aus (Sb,Sn)O<sub>2</sub> erhalten.
- 30 Die Beschichtung von (Sb,Sn)O<sub>2</sub>-Kernpartikeln mit TiO<sub>2</sub> kann in einem analogen Verfahren in wässriger Suspension bei einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 2,5 mit geeigneten Titansalzen, beispielsweise mit TiCl<sub>4</sub>, erfolgen.

Die beschriebenen Kompositpigmente sind in der jeweiligen polymeren Zusammensetzung als LDS-Additiv in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, und insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der polymeren Zusammensetzung, enthalten. Sie können auch in Gemischen mit anderen, aus dem Stand der Technik bekannten LDS-Additiven in der LDS-fähigen polymeren Zusammensetzung eingesetzt werden. Im letzteren Falle verringert sich der Anteil an erfindungsgemäßem LDS-Additiv um den Anteil der anderen oder des anderen LDS-Additivs. In der Summe beträgt der Anteil an LDS-Additiven in der Regel nicht mehr als die oben angeführten 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der LDS-fähigen polymeren Zusammensetzung.

Bevorzugt handelt es sich bei der polymeren Zusammensetzung um eine thermoplastische polymere Zusammensetzung, die zu einem überwiegenden Anteil (in der Regel >50 Gew.-%) aus thermoplastischen Kunststoffen zusammengesetzt ist.

Als thermoplastische Kunststoffe eignen sich amorphe und semi-kristalline Thermoplasten in großer Materialauswahl, wie verschiedenste Polyamide (PA), Polycarbonat (PC), Polyphthalamid (PPA), Polyphenylenoxid (PPO), Polybutylenterephthalat (PBT), Cycloolefin-Polymeren (COP), Flüssigkristallpolymere (LCP) oder auch deren Mischpolymerisate oder Blends, wie beispielsweise Acrylnitril-Butadien-Styrol/Polycarbonat-Blend (PC/ABS) oder PBT/PET. Sie werden von allen namhaften Polymerherstellern in LDS-geeigneten Qualitäten angeboten.

Darüber hinaus können die polymeren Zusammensetzungen, die das erfindungsgemäß verwendete Kompositpigment als LDS-Additiv enthalten, optional noch zusätzlich Füllstoffe und/oder Farbstoffe sowie Stabilisatoren, Hilfsstoffe und/oder Flammschutzmittel enthalten.

Als Füllstoffe geeignet sind beispielsweise verschiedene Silikate, SiO<sub>2</sub>, Talk, Kaolin, Glimmer, Wollastonit, Glasfasern, Glaskugeln, Carbonfasern oder dergleichen.

5        Als Farbmittel kommen sowohl organische Farbstoffe als auch anorganische oder organische Farbpigmente in Betracht. Da die mit den erfundungsgemäßen LDS-Additiven versehenen LDS-Kunststoffzusammensetzungen sehr hell und damit gut einfärbbar sind, können praktisch alle für Kunststoffe geeigneten löslichen Farbstoffe oder unlöslichen Farbpigmente verwendet werden. Als Beispiele sollen hier lediglich die besonders häufig verwendeten Weißpigmente TiO<sub>2</sub>, ZnO, BaSO<sub>4</sub> und CaCO<sub>3</sub> genannt werden. Die Menge und Art der zugesetzten Füllstoffe und/oder Farbmittel wird dabei lediglich durch die jeweilige konkrete stoffliche Beschaffenheit der einzelnen LDS-geeigneten Zusammensetzungen, insbesondere der verwendeten Kunststoffe, limitiert.

10

15

Es hat sich überraschend herausgestellt, dass die erfundungsgemäß eingesetzten Kompositpigmente, die zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Kompositpigmente, aus TiO<sub>2</sub> und (Sb,Sn)O<sub>2</sub> bestehen, sehr gut als LDS-Additive geeignet sind und auch in den damit versetzten polymeren Zusammensetzungen für das LDS-Verfahren bei einer üblichen Einsatzkonzentration von 0,1 bis 30 Gew.-% nicht zur Ausbildung von elektrischen Leitpfaden im polymeren Grundkörper oder der Polymerhaltigen Beschichtung auf dem Grundkörper der zu erzeugenden Artikel führen, obwohl die Kompositpigmente als solche über eine gewisse elektrische Leitfähigkeit verfügen. Des Weiteren weisen sie eine helle, weißgraue bis bläulichgraue Eigenfärbung auf, die den damit versetzten Kunststoffen keine störende dunkle Eigenfarbe verleiht. Die im CIELab\*-System gemessenen L\*-Werte (Helligkeitswerte) der lediglich die erfundungsgemäßen Additive in einer Konzentration von 2 Gew.-%, bezogen auf den Kunststoff, enthaltenden Kunststoffe sind größer als 65, gemessen mit einer Minolta CR-300. Daher können die LDS-geeigneten

20

25

30

Kunststoffe, die das erfindungsgemäße LDS-Additiv enthalten, mit allen bunten Farbmitteln nach Bedarf eingefärbt werden, ohne dass eine große Menge an Farbmitteln die Wirksamkeit des LDS-Additivs vermindert oder zunichte macht. Gleichzeitig verfügen die erfindungsgemäß eingesetzten

5 LDS-Additive jedoch über eine hohe Laseraktivität und führen bei Lasereinwirkung gemäß dem LDS-Verfahren zu den gewünschten mikrorauen Oberflächen innerhalb der durch den Laserstrahl ablatierten und carbonisierten Leitungsstrukturen, so dass eine nachfolgende Metallisierung in guter Qualität möglich ist. Dabei ist unter Bestbedingungen eine hervor-

10 ragende Metallisierung genauso möglich wie auch, besonders üerraschend, eine sehr gute Metallisierbarkeit bei einer großen Bandbreite an verschiedenen Lasereinstellungen. Damit können für das LDS-Verfahren jeweils die für die tatsächlich vorhandenen Gegebenheiten am besten geeigneten Bedingungen für die Laseraktion gewählt werden, ohne dass

15 bei der nachfolgenden Metallisierung Qualitätseinbrüche zu erwarten wären. Wird als LDS-Additiv die besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eingesetzt, nämlich ein Kompositpigment, welches einen  $TiO_2$ -Kern und eine auf der Oberfläche des Kerns befindliche Beschichtung aufweist, die aus mit Antimon dotiertem Zinndioxid

20 besteht oder dieses zumindestens überwiegend enthält, findet beim Einsatz als LDS-Additiv in Kunststoff-haltigen polymeren Zusammensetzungen auch keine Degradation der die Kompositpigmente umgebenden organischen Polymermoleküle statt.

25 Besonders überraschend ist jedoch, wie bereits oben erwähnt, die Tatsache, dass LDS-geeignete Zusammensetzungen, die das erfindungsgemäß eingesetzte LDS-Additiv und ansonsten keine weiteren elektrisch leitfähigen Bestandteile enthalten, die Bedingungen für die Anwendbarkeit im Hochfrequenzbereich (HF-Bereich, 1-20 GHz) erfüllen. Um dies zu

30 erreichen, müssen die Kunststoffzusammensetzungen eine vergleichsweise geringe relative Permittivität  $\epsilon'_r$  (Verhältnis der Permittivität, d.h. der Durchlässigkeit für elektrische Felder, des Mediums im Vergleich zum

Vakuum) sowie einen geringen dielektrischen Verlustfaktor  $\tan \delta$  (Maß für den Energieverlust, den das Medium im elektrischen Feld bewirkt) aufweisen. Beide Kenngrößen sind sowohl frequenz- als auch temperaturabhängig und sollten deshalb unter den Einsatzbedingungen gemessen  
5 werden, unter denen die im LDS-Verfahren herzustellenden elektronischen Bauteile gewöhnlich arbeiten. Für Hochfrequenzanwendungen kommen daher Messbedingungen bei Raumtemperatur und bei Frequenzen von mindestens 1 GHz in Frage. Bei Frequenzen von gleich und größer als 1 GHz gemessen sollte der dielektrische Verlustfaktor der mit den LDS-  
10 Additiven versehenen LDS-geeigneten Zusammensetzungen nicht größer als 0,01 sein, wenn diese polymeren Zusammensetzungen für HF-Anwendungen geeignet sein sollen. Polymere Zusammensetzungen, insbesondere thermoplastische Kunststoffzusammensetzungen, die die erfindungsgemäß eingesetzten LDS-Additive in den vorab genannten  
15 Mengen enthalten und keine weiteren elektrisch leitfähigen Bestandteile aufweisen, erfüllen die genannten Bedingungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine polymere Zusammensetzung, welche mindestens einen organischen polymeren Kunststoff  
20 und ein LDS-Additiv enthält, wobei das LDS-Additiv ein Kompositpigment ist, welches zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes, aus Titandioxid ( $TiO_2$ ) und mit Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) besteht. Dabei enthält die polymere Zusammensetzung das LDS-Additiv mit einem Anteil von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen  
25 auf das Gesamtgewicht der polymeren Zusammensetzung.

Einzelheiten in Bezug auf die stoffliche Zusammenstzung des LDS-Additivs, der eingesetzten Polymermaterialien sowie ggf. vorhandener Hilfs- und Zusatzstoffe wie Füllstoffe, Farbmittel, und dergleichen sind oben  
30 bereits beschrieben worden. Darauf wird hier Bezug genommen.

Die erfindungsgemäße polymere Zusammensetzung ist für den Einsatz in einem LDS-Verfahren (Laser-Direktstrukturierungsverfahren) zur Erzeugung von metallisierten Schaltstrukturen auf dreidimensionalen Kunststoffgrundkörpern oder Kunststoff-haltige Beschichtungen tragenden dreidimensionalen Grundkörpern vorgesehen. Sie weist, ohne den Einsatz von Farbmitteln, eine so helle Eigenfarbgebung auf, dass sie mit üblichen Farbstoffen und/oder Farbpigmenten nach Bedarf eingefärbt werden kann, ist für den Einsatz in Hochfrequenzanwendungen sehr gut geeignet und bewirkt durch die Zugabe des erfindungsgemäßen LDS-Additivs eine gute Metallisierbarkeit der per Laserstrahl erzeugten Leitungsstrukturen, wobei die Laserparameter in einem breiten Spektrum gewählt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Artikel mit einer in einem LDS-Verfahren erzeugten Schaltungsstruktur, wobei der Artikel aus einem polymeren Grundkörper oder einem eine Polymer-haltige Beschichtung aufweisenden Grundkörper des Artikels und aus metallischen Leiterbahnen besteht, die sich auf der Oberfläche des Grundkörpers befinden, wobei der polymere Grundkörper oder die Polymer-haltige Beschichtung des Grundkörpers ein LDS-Additiv enthält, welches aus Kompositpigmenten besteht, die zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kompositpigmente, aus Titandioxid ( $TiO_2$ ) und mit Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) bestehen. Solche Artikel, insbesondere Artikel aus organischen Kunsstoffen, finden Einsatz beispielsweise in der Telekommunikation, der Medizintechnik oder im Automobilbau, wo sie zum Beispiel als elektronische Bauteile von Mobiltelefonen, Hörgeräten, zahnärztlichen Instrumenten, Autoelektronik und dergleichen verwendet werden.

Figur 1 zeigt die REM-Aufnahme eines erfindungsgemäßen LDS-Additivs  
30 gemäß Beispiel 1

Die vorliegende Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen erläutert, nicht jedoch auf diese beschränkt werden.

Beispiel 1:

- 5        Herstellung eines Kompositpigmentes:  
100 g nahezu kugelförmige TiO<sub>2</sub>-Partikel (Kronos 2900, Produkt der Fa. KRONOS Inc.,) mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 100-300 nm (gemessen nach der Laserdiffraktionsmethode mit einem Messinstrument der Firma Malvern Ltd., UK, Malvern 2000, unter Standardbedingungen) werden in 2 l entmineralisiertem Wasser unter Rühren auf 75°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit einer 10%-igen Salzsäure auf einen Wert von 2,0 eingestellt. Anschließend wird eine salzaure Zinn-Antimonchlorid-Lösung bestehend aus 264,5 g einer 50%-igen SnCl<sub>4</sub>-Lösung, 60,4 g einer 35 %-igen SbCl<sub>3</sub>-Lösung und 440 g einer 10%-igen Salzsäure langsam zudosiert, wobei der pH-Wert der Suspension durch gleichzeitige langsame Zugabe einer 32%-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird noch 15 min. nachgerührt. Anschließend wird der pH-Wert durch Zugabe von 32%-iger Natronlauge auf einen Wert von 3,0 eingestellt und weitere 30 min. nachgerührt.  
15  
20  
25  
Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei einer Temperatur von 500-900°C 30 min. geäugt und durch ein 50 µm Sieb abgesiebt. Es wird ein Kompositpigment aus TiO<sub>2</sub> und (Sb,Sn)O<sub>2</sub> mit einer Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 1,7 pm mit einem D<sub>50</sub>-Wert von 0,18 µm und einem D<sub>90</sub>-Wert von 0,74 pm erhalten. Das Kompositpigment weist eine helle grüngraue Körperfarbe auf. Das Verhältnis Sn:Sb in der Beschichtung beträgt 85:15.

Anwendungsbeispiel 1:

Messung von Helligkeitswerten entsprechend L\* im CIELab^System,  
gemessen mit einem Messinstrument Minolta CR-300 der Fa. Minolta Co..  
Ltd.:

5 Mittels eines gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders werden 5 Gew.-% LDS-Additiv in PC/ABS (Xantar C CM 406, Mitsubishi Engineering Plastics) eingearbeitet. Das Extrudat wird stranggranuliert und anschließend bei 100 °C getrocknet. Danach werden auf einer Spritzgußmaschine Testplatten der Abmessungen 60 x 90 x 1,5 mm spritzgegossen.

10 Die Helligkeitswerte L\* im CIELab-System werden mit einem Messinstrument der Marke Minolta CR-300 unter Standardbedingungen bestimmt. Es werden jeweils die Durchschnittswerte aus 5 verschiedenen Messungen angegeben.

15 Es werden folgende Werte bestimmt:  
Tabelle 1:

LDS-Additiv	Partikelgröße	Partikelform	L*-Wert	Bsp.
(Sb,Sn)O <sub>2</sub>	3-14 µm	Granulat	32	Vergl.1
(Sb,Sn)O <sub>2</sub>	0,05-9 pm	Granulat	34	Vergl.2
Glimmer/(Sb,Sn)O <sub>2</sub>	Minatec 51 8-52 pm	Plättchen	58	Vergl.3
Glimmer/(Sb,Sn)O <sub>2</sub>	Iriotec 8825 2-13 pm	Plättchen	64	Vergl.4
Pigment gem.	0,1-1,7 pm	Agglomerat mit kugelt. Primärpart.	69	Erf.1
Bsp. 1				
Pigment gem.	0,1-1,7 pm	Agglomerat mit kugelt. Primärpart.	70	Erf.2
25 Bsp. 1 (2,5 Gew.%)				

(Minatec® 51 und Iriotec® 8825 sind Produkte der Merck KGaA; die Partikelgrößen in Tabelle 1 bezüglich der Vergleichsbeispiele sind jeweils gerundet, im erfindungsgemäßen Beispiel 2 werden lediglich 2,5 Gew.-% des Additivs eingesetzt)

30 Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäß eingesetzte Kompositpigment in einer polymeren Kunststoffmatrix deutlich höhere

Helligkeitswerte aufweist als Granulate, die aus mit Antimon dotiertem Zinndioxid bestehen. Die Helligkeitswerte im Vergleich zu mit Antimon dotiertem Zinndioxid beschichtetem Glimmer sind bei halber und identischer Konzentration des LDS-Additivs beim erfindungsgemäßen

5 Beispiel geringfügig besser als bei den Vergleichsbeispielen.

Anwendungsbeispiel 2:

Überprüfung der Metallisierungseigenschaften:

10

Analog zu Anwendungsbeispiel 1 werden mittels eines Extruders jeweils 5 Gew.% LDS-Additiv (Cu-Spinell, Material gemäß Vergleichsbeispiel 4 sowie Material gemäß Erfindungsbeispiel 1) in PC/ABS eingearbeitet und aus dem erhaltenen Compound auf einer Spritzgussmaschine Testplatten

15

hergestellt. Die Testplatten werden mit unterschiedlicher Laserstärke und-frequenz im Bereich von 3-16 W und 60-100 kHz in gerasterten Testfeldern mittels eines 1064nm Faserlasers so bearbeitet, dass ein geringer Materialabtrag bei gleichzeitiger Karbonisierung der bearbeiteten Fläche entsteht. Anschließend erfolgt die Metallisierung mit Kupfer in einem

20

handelsüblichen reduktiven Kupferbad (MID Copper 100 B1, MacDermid).

Die Metallisierungseigenschaften werden anhand des Aufbaus der Kupferschicht auf dem Substrat beurteilt. Es wird der Plattierungsindex (nach MacDermid) angegeben, welcher sich aus dem Quotienten der aufgebauten Kupferschicht des Testmaterials und der aufgebauten

25

Kupferschicht des Referenzmaterials ergibt. Als Referenzmaterial dienen Testplatten aus PBT mit einem Anteil von 5 Gew.-% Kupferspinell.

	Lasereinstellung	Plattierungsindex		
		Cu-Spinell	Vergl.bsp.4	Bsp.1
30	3W/60 kHz	0,41	0,00	0,00
	4W/60 kHz	0,56	0,00	0,00
	5W/60 kHz	0,65	0,00	0,00
	6W/60 kHz	0,71	0,00	0,00

	7W/60 kHz	0,76	0,00	0,58
	8W/ 60 kHz	0,69	0,15	0,74
	4W/80 kHz	0,65	0,00	0,00
	6W/80 kHz	0,83	0,00	0,00
	8W/80 kHz	0,76	0,00	0,74
5	10W/80 kHz	0,73	0,00	0,80
	12W/80 kHz	0,70	0,16	0,72
	14W/80 kHz	0,63	0,54	0,65
	6W/100 kHz	0,88	0,00	0,00
	8W/100 kHz	0,79	0,00	0,71
	10W/100 kHz	0,70	0,00	0,81
10	12W/100 kHz	0,68	0,00	0,77
	14W/100 kHz	0,72	0,34	0,68
	16W/100 kHz	0,67	0,75	0,62

Die Versuche zeigen, dass das erfindungsgemäß eingesetzte LDS-Additiv bezüglich der Metallisierbarkeit sowohl in der Breite der Laserparameter als auch bezüglich der nominalen Werte des Plattierungsindex deutlich bessere Werte zeigt als die mit Antimon dotiertem Zinndioxid beschichteten Glimmerplättchen gemäß Vergleichsbeispiel 4, in den Spitzenwerten mit dem Cu-Spinell vergleichbar ist und insbesondere bei höherer Laserleistung sehr gute Metallisierungswerte zeigt.

### Anwendungsbeispiel 3:

#### Materialmessungen für die HF-Tauglichkeit :

Es werden Testplatten wie die aus Anwendungsbeispiel 2 vermessen mit dem Unterschied, dass vor der Messung keine Laserbearbeitung und Metallisierung stattfindet.

Es wird die Permittivität der Materialien in unterschiedlichen Frequenzbereichen und mit unterschiedlichen Verfahren gemessen. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur. Für die Messungen im Frequenzbereich 1 MHz bis 1 GHz wird ein Impedanzanalysator Agilent E4991A in Verbindung

mit einem Testhalter Agilent 16453 verwendet. Die Auswertung wird mit der „Material Measurement Firmware“ des E4991A vorgenommen.

Für die Messung bei 2,69 GHz und bei 3,9 GHz wird ein Resonator mit hoher Güte (Hohlraumresonator im TE11-Mode) eingesetzt und die

- 5 Resonanzeigenschaften des leeren Resonators und des mit den dielektrischen Proben belasteten Resonators mit einem Netzwerkanalysator Rhode & Schwarz ZVA vermessen. Die Auswertung erfolgt nach Berechnungsvorschriften gemäß S. Zinal and G. Boeck, „Complex Permittivity Measurements using TE11p Modes in Circular Cylindrical  
10 Cavities,“ *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol 53, pp. 1870-1874, June 2005.

Für die Frequenz 1 GHz ergeben sich die folgenden Messwerte:

	$\epsilon'_r$	$\tan \delta$
15 Bsp.1 :	3,04	0,00373
Cu-Spinell:	2,91	0,00411
Vergl.bsp.4:	2,98	0,00488

Für die Frequenz 2,69 GHz ergeben sich die folgenden Messwerte :

	$\epsilon'_r$	$\tan \delta$
Bsp. 1:	2,861	0,0048
Cu-Spinell :	2,759	0,00496
Vergl.bsp.4:	4,029	0,0216

- 25 Für die Frequenz 3,9 GHz ergeben sich die folgenden Messwerte:

	$\epsilon'_r$	$\tan \delta$
Bsp. 1:	2,892	0,005
Cu-Spinell	2,736	0,0047
Vergl.bsp.4:	4,072	0,0253

30

Wie die Messungen zeigen, sind hinsichtlich der Eignung im Hochfrequenzbereich der üblicherweise als LDS-Additiv eingesetzte Kupferspinell und

- 26 -

das erfindungsgemäß eingesetzte LDS-Additiv gemäß Beispiel 1 vergleichbar, während mit Antimon dotierter Zinndioxid beschichtete Glimmerplättchen (Vergleichsbeispiel 4) bei Frequenzen >1GHz sowohl eine zu hohe relative Permittivität als auch einen deutlich zu hohen  
5 dielektrischen Verlustfaktor aufweisen.

10

15

20

25

30

## Patentansprüche

- 5        1. Verwendung von Kompositpigmenten, die zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kompositpigmente, aus Titan-dioxid ( $TiO_2$ ) und mit Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) bestehen, als LDS-Additiv (Laser-Direktstrukturierungs-Additiv) in einer polymeren Zusammensetzung.
- 10      2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositpigmente mindestens einen Kern und eine auf dem Kern angeordnete Beschichtung aufweisen.
- 15      3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern eine isotrope Form aufweist.
- 20      4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern kugelförmig, würfelförmig, in Form eines regulären oder halbregulären Polyeders mit n Flächen, wobei n im Bereich von 4 bis 92 liegt, oder in Form von Granulaten vorliegt.
- 25      5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern aus  $TiO_2$  besteht und eine Beschichtung aufweist, die  $(Sb,Sn)O_2$  enthält.
- 30      6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern aus  $(Sb,Sn)O_2$  besteht und eine Beschichtung aufweist, die  $TiO_2$  enthält.
- 35      7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Beschichtung 20 bis 70

Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes, beträgt.

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern eine Partikelgröße im Bereich von 0,001 bis 10 µm aufweist.

5 9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Schichtdicke im Bereich von 1 bis 500 nm aufweist.

10 10. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositpigmente jeweils aus einem oder zwei oder mehreren Primärpartikeln bestehen, wobei jeder Primärpartikel einen Kern und eine auf dem Kern angeordnete Beschichtung aufweist.

15 11. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositpigmente jeweils eine Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 20 pm aufweisen.

20 12. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositpigmente in der polymeren Zusammensetzung mit einem Anteil im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymeren Zusammensetzung, vorliegen.

25 13. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Zusammensetzung neben dem LDS-Additiv mindestens einen organischen polymeren Kunststoff und optional Füllstoffe und/oder Farbstoffe enthält.

30 14. Polymere Zusammensetzung, enthaltend mindestens einen organischen polymeren Kunststoff und ein LDS-Additiv, wobei das LDS-

Additiv ein Kompositpigment ist, welches zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositpigmentes, aus Titan-dioxid ( $TiO_2$ ) und mit Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) besteht.

5        15. Polymere Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das LDS-Additiv mit einem Anteil von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymeren Zusammensetzung, in der polymeren Zusammensetzung enthalten ist.

10      16. Artikel mit einer in einem LDS-Verfahren erzeugten Schaltungsstruktur, bestehend aus einem Kunststoffgrundkörper oder einem eine Kunststoff-haltige Beschichtung aufweisenden Grundkörper sowie auf der Oberfläche des Grundkörpers befindlichen metallischen Leiterbahnen, wobei der Kunststoffgrundkörper oder die Kunststoff-haltige Beschichtung des Grundkörpers ein LDS-Additiv enthält, welches aus Kompositpigmenten besteht, die zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kompositpigmente, aus Titandioxid ( $TiO_2$ ) und mit Antimon dotiertem Zinndioxid ( $(Sb,Sn)O_2$ ) bestehen.

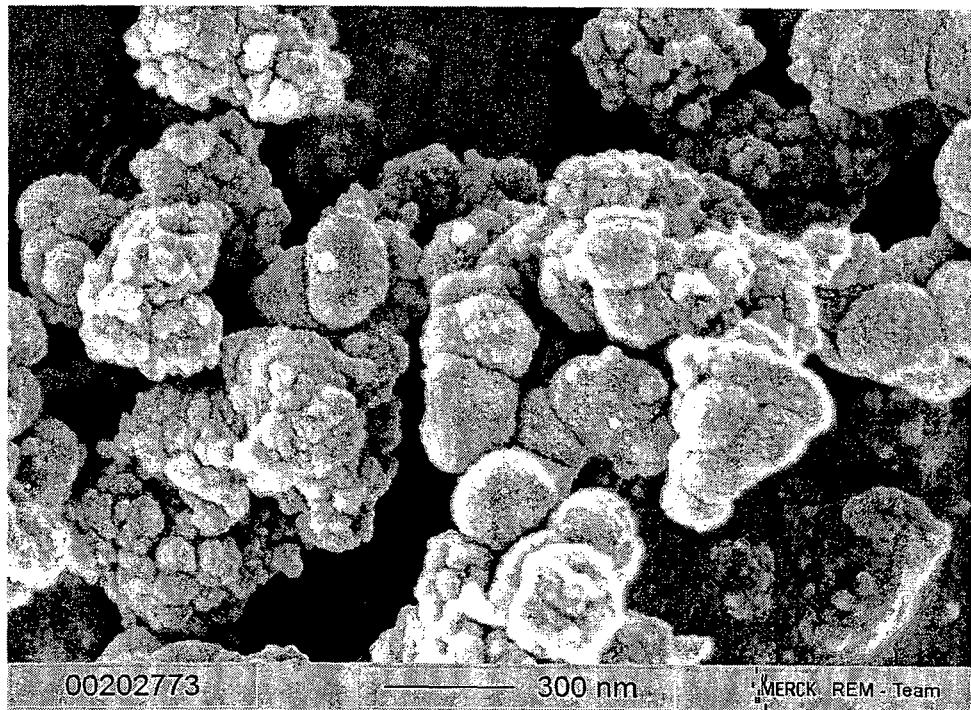
20

25

30

- 1/1 -

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/001183

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. H05K1/03 C08K9/02 C08K3/22  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)  
**H05K C09C C08K**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	WO 2012/126831 AI (MITSUBISHI CHEMICAL EUROP GMBH [DE] ; SCHRAUWEN BERNARDUS ANTONIUS GERA) 27 September 2012 (2012-09-27) page 2, line 1 - page 5, line 4 page 9, line 19 - line 21 examples -----	1-16
X	WO 2012/128219 AI (MITSUBISHI CHEMICAL EUROP GMBH [DE] ; MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP [JP] ; ) 27 September 2012 (2012-09-27) Paragraph [0068] tables 2-4 -----	1-16
X	WO 2005/026247 AI (CIBA SC HOLDING AG [CH] ; LANGDON DONALD ROBERT [AU] ; DORDEVIC MICHAEL) 24 March 2005 (2005-03-24) examples 3,4 -----	14, 15
A	----- -/- .	1-13 , 16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 August 2014	14/08/2014

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Behm, Sonja
--	---------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/001183
---

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	US 2006/177749 AI (TAMOTO NOZOMU [JP] ET AL) 10 August 2006 (2006-08-10) Paragraph [0259] -----	14, 15
A		1-13, 16
X, P	WO 2014/042285 AI (MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP [JP]) 20 March 2014 (2014-03-20) examples 1-30; tables 1-4 page 26, line 32 - line 36 Claims -----	1-16
T	Anonymous : "Functional Materials: Electro-conductive Materials   Products   ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.", , 1 January 2012 (2012-01-01), XP055133756, Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.ishikweb.co.jp/eng/products/function/04.html">http://www.ishikweb.co.jp/eng/products/function/04.html</a> [retrieved on 2014-08-07] the whole document -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/001183

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2012126831	AI 27-09-2012	CN EP JP JP KR US WO	103154135 A 2596064 AI 5437539 B2 2013541846 A 20130056306 A 2013168133 AI 2012126831 AI		12-06-2013 29-05-2013 12-03-2014 14-11-2013 29-05-2013 04-07-2013 27-09-2012
WO 2012128219	AI 27-09-2012	CN EP JP US WO	103443328 A 2676799 AI 2013144767 A 2014002311 AI 2012128219 AI		11-12-2013 25-12-2013 25-07-2013 02-01-2014 27-09-2012
WO 2005026247	AI 24-03-2005	DE DK EP ES JP JP PT US WO	602004004288 T2 1664172 T3 1664172 AI 2280051 T3 4695085 B2 2007505959 A 1664172 E 2007032569 AI 2005026247 AI		03-01-2008 07-05-2007 07-06-2006 01-09-2007 08-06-2011 15-03-2007 30-03-2007 08-02-2007 24-03-2005
US 2006177749	AI 10-08-2006	NONE			
WO 2014042285	AI 20-03-2014	EP JP WO	2739685 AI 2014074162 A 2014042285 AI		11-06-2014 24-04-2014 20-03-2014

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2014/001183

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. H05K1/03 C08K9/02 C08K3/22  
ADD.

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte MindestprUfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
H05K C09C C08K

Recherchierte, aber nicht zum MindestprUfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/126831 AI (MITSUBISHI CHEMICAL EUROP GMBH [DE] ; SCHRAUWEN BERNARDUS ANTONIUS GERA) 27. September 2012 (2012-09-27) Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 4 Seite 9, Zeile 19 - Zeile 21 Bei spi e le ----- WO 2012/128219 AI (MITSUBISHI CHEMICAL EUROP GMBH [DE] ; MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP [JP] ;) 27. September 2012 (2012-09-27) Absatz [0068] Tabel l en 2-4 ----- -/- .	1-16
X		1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolli diert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. August 2014

14/08/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Behm, Sonja

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2014/001183
---

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	wo 2005/026247 AI (CIBA SC HOLDING AG [CH] ; LANGDON DONALD ROBERT [AU] ; DORDEVIC MICHAEL) 24. März 2005 (2005-03-24) Bei spi ele 3,4 -----	14, 15
A	US 2006/177749 AI (TAMOTO NOZOMU [JP] ET AL) 10. August 2006 (2006-08-10) Absatz [0259] -----	1-13 , 16
X , p	wo 2014/042285 AI (MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP [JP] ) 20. März 2014 (2014-03-20) Bei spi ele 1-30; Tabel len 1-4 Sei te 26, Zei le 32 - Zei le 36 Ansprüche -----	1-16
T	Anonymous : "Functional Materials: Electro-conductive Materials   Products   ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.", , 1. Januar 2012 (2012-01-01) , XP055133756, Gefunden im Internet: URL: <a href="http://www.ishihara-sangyo.com/eng/products/functionals/04.html">http://www.ishihara-sangyo.com/eng/products/functionals/04.html</a> [gefunden am 2014-08-07] das ganze Dokument -----	
2		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/001183

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 2012126831	AI 27-09-2012	CN EP JP JP KR US WO	103154135 A 2596064 AI 5437539 B2 2013541846 A 20130056306 A 2013168133 AI 2012126831 AI	A A I B2 A A A I A I	12-06-2013 29-05-2013 12-03-2014 14-11-2013 29-05-2013 04-07-2013 27-09-2012
WO 2012128219	AI 27-09-2012	CN EP JP US WO	103443328 A 2676799 AI 2013144767 A 2014002311 AI 2012128219 AI	A A I A A I A I	11-12-2013 25-12-2013 25-07-2013 02-01-2014 27-09-2012
WO 2005026247	AI 24-03-2005	DE DK EP ES JP JP PT US WO	602004004288 T2 1664172 T3 1664172 AI 2280051 T3 4695085 B2 2007505959 A 1664172 E 2007032569 AI 2005026247 AI	T2 T3 A I T3 B2 A E A I A I	03-01-2008 07-05-2007 07-06-2006 01-09-2007 08-06-2011 15-03-2007 30-03-2007 08-02-2007 24-03-2005
US 2006177749	AI 10-08-2006	KEINE			
WO 2014042285	AI 20-03-2014	EP JP WO	2739685 AI 2014074162 A 2014042285 AI	A I A A I	11-06-2014 24-04-2014 20-03-2014