



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월30일
(11) 등록번호 10-2171893
(24) 등록일자 2020년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/00 (2018.01)
C08K 9/02 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2015-7034593
(22) 출원일자(국제) 2014년05월05일
심사청구일자 2019년04월30일
(85) 번역문제출일자 2015년12월04일
(65) 공개번호 10-2016-0005742
(43) 공개일자 2016년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/001183
(87) 국제공개번호 WO 2014/180550
국제공개일자 2014년11월13일
(30) 우선권주장
10 2013 007 750.8 2013년05월07일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007505959 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
크니썬 헬게 베티나
독일 64380 로쓰도르프 괴테슈트라세 21
퀴트만 올리히
독일 65439 플뢰르스하임 알테 호흐하이머 슈트라세 37
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 LDS 플라스틱용 첨가제

(57) 요약

본 발명은 LDS 플라스틱용 LDS-활성 첨가제, 상기 첨가제를 함유하는 중합체 조성물, 및 상기 유형의 LDS 첨가제를 함유하는 금속화 전도체 트랙, 물품의 중합체성 베이스 또는 베이스 상의 중합체성 코팅물을 갖는 물품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 9/02 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

H05K 1/0373 (2013.01)

(72) 발명자

피닝 올리버 로베르트

독일 64846 그로쓰-침메른 프리덴스슈트라쎄 20

로젠베르거 실비아

독일 55294 보텐하임 벡카르슈트라쎄 12

(56) 선행기술조사문헌

W02012126831 A1*

JP2013144767 A

JP2014074160 A

JP2014074161 A

JP2014074162 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

중합체성 조성물에서 LDS 첨가제 (레이저 직접 구조화 첨가제)로서 사용되는, 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$)을 포함하는 복합 안료로서,

티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$)의 합계가 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상이고,

복합 안료가 하나 이상의 코어 및 코어 상에 배열된 코팅물을 갖고 또한

- 코어가 TiO_2 로 이루어지고 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 를 포함하는 코팅물을 갖거나,

또는

- 코어가 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 로 이루어지고 TiO_2 를 포함하는 코팅물을 갖는 것을 특징으로 하는, 복합 안료.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 코어가 등방성 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 코어가 구형, 직육면체, n 개의 면을 갖는 정다각형 또는 반정다각형의 형태 (여기서 n 은 4 내지 92 범위임), 또는 과립의 형태인 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 코팅물의 비율이 복합 안료의 총 중량을 기준으로 20 내지 70 중량% 인 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 코어가 0.001 내지 10 μm 범위의 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 코팅물이 1 내지 500 nm 범위의 층 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 복합 안료가 각각 1 또는 2 개 또는 그 이상의 1차 입자를 포함하고, 각각의 1차 입자가 코어 및 코어 상에 배열된 코팅물을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 복합 안료가 각각 0.1 내지 20 μm 범위의 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 복합 안료가 중합체성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량% 범위의 비율로 중합체성 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합체성 조성물이 LDS 첨가제 이외에 하나 이상의 유기 중합체성 플라스틱 및 임의로 충전제 및/또는 착색제를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 안료.

청구항 11

LDS 첨가제가 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$) 을 포함하는 복합 안료인, 하나 이상의 유기 중합체성 플라스틱 및 LDS 첨가제를 포함하는 중합체성 조성물로서,

티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$) 의 합계가 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상이고,

복합 안료가 하나 이상의 코어 및 코어 상에 배열된 코팅물을 갖고 또한

- 코어가 TiO_2 로 이루어지고 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 를 포함하는 코팅물을 갖거나,

또는

- 코어가 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 로 이루어지고 TiO_2 를 포함하는 코팅물을 갖는 것을 특징으로 하는, 중합체성 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, LDS 첨가제가 중합체성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량% 의 비율로 중합체성 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체성 조성물.

청구항 13

플라스틱 기본 몸체 또는 플라스틱-함유 코팅물을 갖는 기본 몸체 및 기본 몸체의 표면에 배치된 금속성 전도체 트랙으로 이루어지는 LDS 공정에 의해 제조된 회로 구조를 가지는 물품으로서, 플라스틱 기본 몸체 또는 기본 몸체의 플라스틱-함유 코팅물이 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$) 을 포함하는 복합 안료로 이루어지는 LDS 첨가제를 포함하는 물품으로서,

티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$) 의 합계가 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상이고,

복합 안료가 하나 이상의 코어 및 코어 상에 배열된 코팅물을 갖고 또한

- 코어가 TiO_2 로 이루어지고 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 를 포함하는 코팅물을 갖거나,

또는

- 코어가 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 로 이루어지고 TiO_2 를 포함하는 코팅물을 갖는 것을 특징으로 하는, 물품.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 LDS 플라스틱용 LDS-활성 첨가제, 및 특히 LDS 공정에 사용되는 중합체 조성물에서의 LDS 첨가제로서의 주로 티타늄 이산화물 및 안티몬-도핑 주석 이산화물로 이루어지는 복합 안료 (composite pigment) 의 용도, 이러한 유형의 첨가제를 포함하는 중합체 조성물, 및 물품의 중합체성 기본 몸체 또는 기본 몸체 상의 중합체성

[0001]

코팅물이 상기 유형의 LDS 첨가제를 포함하는 금속화 전도체 트랙 (conductor track) 을 갖는 물품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 회로를 지니는 3차원 플라스틱 부품, 소위 MID (성형 상호연결 소자) 는 수 년간 시장에서 그 자체가 인정받았고, 많은 적용물과 관련하여, 예를 들어 전기통신, 자동차 구축 또는 의료 기술에서의 최신 기술을 용이하게 하는데 결정적으로 기여하였다. 동시에, 이는 상기 작용물에서 개별적 전자 부품의 소형화 및 복잡성에 상당히 기여하였다.
- [0003] 3차원 MID 의 다양한 제조 방법이 존재하는데, 이에 의해 플라스틱을 포함하거나 예를 들어 2-성분 사출 성형 또는 가열 엠보싱 (hot embossing) 에 의해 수득되는 플라스틱 함유 코팅물을 갖는 기본 부품이 필수 회로 구조와 함께 제공된다. 일반적으로, 이는 특수한 생성물-특이적 몰드를 필요로 하는데, 이는 구입하기가 비싸고 사용하는데 있어 융통성이 없다.
- [0004] 대조적으로, LPKF 사에 의해 개발된 LDS 공정 (레이저 직접 구조화 공정) 은 회로 구조가 직접적으로 및 개별적으로 적합화된 방식으로 레이저 빔에 의해 플라스틱 기초부 (base part) 또는 기초부 상의 플라스틱-함유 코팅물로 절단될 수 있고 이후 금속화될 수 있다는 결정적인 장점을 제공한다.
- [0005] 더 단순한 공정, 예를 들어 1-성분 사출-성형 공정은 플라스틱 기초부의 제조에 적합하고, 회로 구조의 절단은 또한 3차원적으로 제어될 수 있다.
- [0006] 레이저 빔에 의해 금속화될 수 있는 회로 구조를 수득할 수 있기 위해, 소위 LDS 첨가제가 플라스틱 기초부 또는 플라스틱-함유 코팅물에 첨가되어야 한다. 이러한 첨가제는 레이저 방사선에 대해 반응하고, 동시에 이후의 금속화를 준비해야 한다. LDS 첨가제는 일반적으로 금속 핵이 유리 (이는 플라스틱의 활성화 지점에서 전기 회로의 형성을 위한 전기 전도성 금속의 차후 침착을 선호함) 되는 방식으로 레이저-처리 영역에서 레이저 빔에 의한 처리 동안 활성화되는 금속 화합물을 포함한다. 동시에, 이러한 금속 화합물은 레이저-활성적으로 (일반적으로 레이저-흡수적으로) 반응하고, 플라스틱이 레이저-처리 영역에서 제거 및 탄소화되어 회로 구조가 플라스틱 기초부에 새겨지는 것을 보장한다. 금속 화합물은 레이저에 의해 활성화되지 않은 플라스틱의 지점에서 바뀌지 않고 유지된다. LDS 첨가제는 플라스틱 기초부를 산출하기 위한 형상화 이전에 전체적으로 플라스틱 물질에 첨가되거나 대안적으로는 오로지 회로 구조가 별도의 플라스틱-함유 층, 코팅물, 페인트층 등의 구성요소로서 레이저 빔에 의해 절단되는 표면에만 존재할 수 있다.
- [0007] 금속 핵을 함유하는 미래 회로 구조 이외에 레이저 빔에 의해 처리시에, 마이크로러프 표면 (microrough surface) 이 또한 회로 구조 내에서 발생하는데, 이는 후속 금속화 동안 강한 접착력으로 플라스틱에 그 자체를 고정할 수 있는 전도성 금속, 일반적으로 구리를 위한 필요 조건이다.
- [0008] 금속화는 일반적으로 이후 무전류 구리 배스에서 수행되고, 여기에 마찬가지로 무전류 배스에서 니켈 및 금 층의 추가 적용이 뒤따를 수 있다. 그러나, 기타 금속, 예컨대 주석, 은 및 팔라듐은 또한 임의로 예를 들어 금과 함께 적용될 수 있다. 이러한 방식으로 예비-구조화된 플라스틱 부품은 이후 개별적인 전자 부품과 맞춰진다.
- [0009] LDS 공정의 목적은 3차원 플라스틱 기본 몸체 또는 플라스틱-함유 코팅물을 갖는 기본 몸체 상에 3차원적 전기 전도성 회로 구조를 생성하는 것으로 이루어진다. 이러한 목적의 경우, 오로지 생성된 금속화 회로 구조가 전기 전도성을 가질 수 있고, 플라스틱 기본 몸체 또는 코팅물 자체는 그러하지 않다는 것은 말할 필요도 없다. 따라서 과거에 제안된 LDS 첨가제는 일반적으로 그 자체가 전기 전도성을 갖지 않고 또한 베이스 물질 상에 전기 전도성을 부여하지 않는 첨가제이다.
- [0010] 본래, 특히 팔라듐을 함유하는 비전도성 유기 중금속 착물 (EP 0 917 597 B1) 은 LDS 첨가제로 의도되었다.
- [0011] EP 1 274 288 B1 에서, 적용 매질에 불용성이고 주기율표의 d 및 f 군의 금속과 비금속의 무기 금속 화합물인 비전도성 무기 금속 화합물은 LDS 첨가제로서 플라스틱에 첨가된다. 구리 화합물, 특히 구리 스피넬이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0012] 그러나, 유기 Pd 착물 또는 또한 구리 스피넬은 이들이 어두운 고유 색채 자체를 갖고 또한 이를 포함하는 플라스틱 상에 어두운 색채를 부여한다는 이점을 갖는다. 또한, 구리 화합물은 특히 이를 둘러싼 플라스틱 물질의 부분적 열화에 영향을 준다. 그러나, 특히 전기통신에서 사용되는 MID 의 경우 옅은 고유 색채를 가져,

이들이 LDS 첨가제의 효능이 악영향을 받거나 약화되는 큰 중량비로 착색 안료를 첨가할 필요 없이 모든 원하는 색조로 채색될 수 있는 플라스틱에 대한 증가된 수요가 존재한다. 또한, 플라스틱 베이스의 열화는 바람직하지 않다.

[0013] LDS 공정에 이용가능한 열은 고유 색채를 갖는 플라스틱을 제조하기 위해, EP 2 476 723 A1 는 이에 따라 플라스틱용 LDS 첨가제로서 텍토알루모실리케이트 (제올라이트) 를 제안하였다.

[0014] WO 2012/126831 은 LDS 에 적합한 플라스틱 및 안티몬 도핑 주석 이산화물을 포함하고 CIELab 색공간에서 45 이상의 L^* 값 (발광) 을 갖는 LDS 첨가제가 첨가되는 상응하는 LDS 공정을 개시하고 있다. 안티몬-도핑 주석 이산화물로 코팅된 운모는 바람직하게는 전체 플라스틱 물질을 기반으로 2 내지 25 중량% 의 양으로 사용된다. 또한, 백색 착색 안료는 또한 플라스틱 물질의 균일한 더 열은 착색을 위해 첨가될 수 있다.

[0015] WO 2012/056416 은 또한 0.5 내지 25 중량% 의 금속 산화물-코팅된 충전제를 포함하는 조성물을 개시하고 있고, 여기서 후자는 바람직하게는 안티몬-도핑 주석 이산화물로 코팅된 운모이다. LDS 플라스틱 물질은 40 내지 85 의 L^* 값을 갖는다. 착색 안료가 또한 플라스틱 물질에 또한 첨가될 수 있다.

[0016] 안티몬-도핑 주석 이산화물로 코팅된 운모 플레이크는 일반적으로 예를 들어 플라스틱 물질이 대전방지 특성이 제공되는 매우 다양한 적용물에서 전기 전도성 안료로서 사용된다. 상기 조성물의 안료는 또한 레이저에 의한 새김이 제공된 플라스틱용 첨가제로서 역할하는데, 이는 안티몬-도핑 주석 이산화물로 코팅된 운모가 일반적인 레이저 방사선을 흡수하고 저장된 열은 안료를 둘러싼 플라스틱 물질을 통과하고 이를 검게 만든다. LDS 에 적합한 상응하는 플라스틱 물질에서 LDS 첨가제로서 안티몬-도핑 주석 이산화물로 코팅된 운모의 사용은 이에 따라 또한 결정적인 사용 농도가 초과되는 경우 전도성 경로 (conduction path) 의 형성을 산출할 수 있다. 그러나, 전도성 플라스틱은 LDS 공정에서 사용하기에 덜 적합한데, 이는 이것이 플라스틱 기초부에 적용된 회로 구조의 전기 전도성을 상당히 손상시킬 수 있고 또한 수득된 MID 는 엄중한 요건이 이의 유전체 특성에 대하여 플라스틱 기초부에 적용되는 특정 고주파 적용물 (HF 적용물), 집적 안테나 또는 WLAN 시스템에서 사용하기 위한 전자 부품을 갖는 휴대 전화에 적합하지 않기 때문이다.

[0017] LDS 공정에 적합하고 그에 의해 HF 에 적합한 전자 부품이 수득될 수 있는 중합체 물질에서 충분히 양호한 유전체 값을 갖는 플라스틱을 수득하기 위해, 예를 들어 US 8,309,640 B2 에서는 900 MHz 에서 측정된 25 이상의 유전 상수를 갖는 세라믹 충전제를 적합한 LDS 첨가제 이외에 열가소성 물질에 첨가하는 것을 제안하였다. 그러나, 여기서 사용된 LDS 첨가제는 이미 상기 언급된 일반적인 구리 화합물이므로, 이러한 LDS-적합 플라스틱은 그러나 양호한 유전체 값을 가짐에도 불구하고 흑색으로 암흑-채색된다.

[0018] 따라서 LDS 공정에 적합하며 열은 고유 색채를 갖고 또한 중합체 물질에서 충분히 높은 유전체 값을 가져 이들이 고주파 적용물에 사용될 수 있는 플라스틱에 대한 수요가 여전히 존재한다. 특히, 플라스틱에 적합한 LDS 첨가제에 대한 수요가 존재하였다. 자연적으로, LDS 첨가제의 모든 다른 요건, 즉 레이저 방사선에 의해 활성화되는 능력, 레이저 충격에 의한 금속 핵의 유리 및 후속 금속화를 위한 기초로서 레이저 빔에 의한 마이크로러프 표면의 형성이 여기서 만족되어야 한다.

발명의 내용

도면의 간단한 설명

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 따라서 본 발명의 목적은, 이의 열은 고유 색채를 통해 유체색의 착색제 혼합물 소량을 사용하여 쉽게 채색될 수 있는 열은 LDS 플라스틱의 제조를 가능하게 하고, 유전체 또는 오로지 상기 약간의 전기 전도성 특성을 제공된 플라스틱에 부여 (이러한 플라스틱은 고주파 적용물에 적합함) 하고, 가능한 경우 주변을 둘러싼 플라스틱 매트릭스의 열화를 방지하고, 또한 레이저 매개변수의 가능한-가장 넓은 밴드너비의 사용시에 LDS 공정에서 수득가능한 회로 구조의 양호한 금속화성을 가능하게 하는 LDS 플라스틱용 LDS 첨가제를 제공하는 것으로 이루어진다.

[0020] 본 발명의 추가 목적은 LDS 공정에 적합하고 상기 기재된 특성을 갖는 중합체성 조성물을 제공하는 것으로 이루어진다.

- [0021] 본 발명의 추가 목적은 LDS 공정에서 제조된 회로 구조를 갖고 상기 언급된 특성을 갖는 물품을 제공하는 것으로 이루어진다.
- [0022] 본 발명의 목적은 중합체성 조성물에서 LDS 첨가제 (레이저 직접 구조화 첨가제)로서 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상의 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$)로 이루어지는 복합 안료의 사용에 의해 달성된다.
- [0023] 본 발명의 목적은 또한 하나 이상의 유기 중합체성 플라스틱 및 LDS 첨가제를 포함하는 중합체성 조성물에 의해 달성되고, 여기서 LDS 첨가제는 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상의 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$)로 이루어지는 복합 안료이다.
- [0024] 또한, 본 발명의 목적은 물품의 중합체성 기본 몸체 또는 중합체-함유 코팅물을 갖는 물품의 기본 몸체 및 기본 몸체의 표면 상에 배치된 금속성 전도체 트랙으로 이루어지는, LDS 공정에 의해 제조된 회로 구조를 갖는 물품에 의해 달성되는데, 여기서 중합체성 기본 몸체 또는 기본 몸체의 중합체-함유 코팅물은 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상의 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$)로 이루어지는 복합 안료로 이루어지는 LDS 첨가제를 포함한다.
- [0025] 실질적으로 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$)로 이루어지는 복합 안료는 그 자체로, 특히 티타늄 이산화물 코어 및 코어에 존재하는 코팅물, 안티몬-도핑 주석 이산화물로 이루어지는 안료의 형태로 공지되어 있다. 이러한 안료는 임의로 또한 코어 및 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 코팅물 사이에 간층 및/또는 보호층을 가질 수 있다. TiO_2 코어가 다양한 기하학적 형상을 가질 수 있는 이러한 유형의 안료는 코팅물 및 플라스틱에서 대전방지제로서 오랫동안 사용되었다. 이는 전기 전도성 그 자체를 갖고 마찬가지로 충분한 농도로 이를 포함하는 플라스틱 또는 코팅물에 전기 전도성을 부여한다. 이러한 전기 전도성을 증가시키기 위해, TiO_2 코어가 바늘형상인 안료가 특히 최근 개발되었다.
- [0026] 그러나, 놀랍게도 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상의 TiO_2 및 안티몬-도핑 주석 이산화물로 이루어지는 복합 안료는 중합체성 조성물에서의 LDS 첨가제로서 매우 적합함이 이제 밝혀졌다.
- [0027] 따라서 본 발명은 LDS 공정에서 사용하기 위한 중합체성 조성물 중 LDS 첨가제로서 상기 복합 안료의 용도에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명에 따라 사용된 복합 안료는 하나 이상의 코어 및 코어에 배열된 코팅물을 갖는다. 코팅물은 하나 이상의 개별적 층으로 구성될 수 있다.
- [0029] 가장 단순한 경우, 코팅물은 단일, 기능성 층으로 이루어진다. 또한, 코팅물은 코어와 기능성 층 사이에 하나 이상의 간층을 가질 수 있고/거나 또한 기능성 층의 표면 상에 하나 이상의 보호성 층을 가질 수 있다.
- [0030] 단일 복합 안료 입자가 단지 단일 코어 및 코어 상에 배치된 코팅물로 이루어진 경우, 본 발명에 따라 사용된 복합 안료는 배타적으로 1차 입자로 구성되고 이에 따라 단분산이다. 그러나, 더욱 빈번하고 이에 따라 바람직한 것은 사용된 복합 안료가 둘 이상의 1차 입자의 응집물인 구현예인데, 여기서 각각의 1차 입자는 코어 및 코어 상에 배열된 코팅물을 갖는다.
- [0031] 본 발명에 따르면, 1차 입자가 순서 코어/기능성 층의 층 구조, 코어/간층(들)/기능성 층의 층 구조, 코어/기능성 층/보호성 층(들)의 층 구조 또는 코어/간층(들)/기능성 층/보호성 층(들)의 층 구조를 갖는 모든 복합 안료가 사용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 코어 또는 기능성 층은 TiO_2 또는 안티몬-도핑 주석 이산화물로 이루어진다.
- [0032] 하나의 및 동일한 복합 안료 또는 1차 입자에서 코어 및 기능성 층은 자연적으로 동일한 물질로 이루어지지 않으므로, 본 발명에 따라 사용된 복합 안료는 하기 조성을 가질 수 있다:
- [0033] TiO_2 코어/ $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 층,
- [0034] TiO_2 코어/간층(들)/ $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 층,
- [0035] TiO_2 코어/ $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 층/보호성 층(들),

- [0036] TiO_2 코어/간층(들)/(Sb,Sn) O_2 층/보호성 층(들),
- [0037] (Sb,Sn) O_2 코어/ TiO_2 층,
- [0038] (Sb,Sn) O_2 코어/간층(들)/ TiO_2 층,
- [0039] (Sb,Sn) O_2 코어/ TiO_2 층/보호성 층(들),
- [0040] (Sb,Sn) O_2 코어/간층(들)/ TiO_2 층/보호성 층(들).
- [0041] 코어 및 기능성 층의 합계, 즉 TiO_2 및 안티몬-도핑 주석 이산화물의 합계의 중량에 의한 비율은, 각 경우에 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 95-100 중량% 이다. 이는 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서 사용된 복합 안료가 단지 TiO_2 및 (Sb,Sn) O_2 으로 이루어지거나 임의로 오로지 매우 소량의 기타 성분이 존재함을 의미한다.
- [0042] 안티몬-도핑 주석 이산화물은, 이것이 1차 입자의 코팅물에서 코어로 사용되는지 또는 기능성 층으로 사용되는지에 관계 없이, 주석에 대한 안티몬의 중량에 의한 백분율 비율이 안티몬 및 주석의 총 중량을 기준으로 2 내지 35 중량%, 바람직하게는 8 내지 30 중량%, 특히 10 내지 20 중량% 인 물질이다.
- [0043] 간층 및/또는 보호성 층이 존재하는 경우, 이는 간층의 경우에 우세하게 무기 물질로 이루어진다. 매우 적합한 간층은 금속 산화물, 특히 SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CaO , ZrO_2 , Sb_2O_3 , 또는 이의 혼합물이다.
- [0044] 사용된 복합 안료의 표면에 존재할 수 있는 보호성 층은 대조적으로 무기 또는 유기 성질일 수 있다. 이는 일반적으로 적용 매질 중 복합 안료, 즉 여기서 유기 중합체성 플라스틱의 사용이 단순화되거나 심지어 적어도 상응하는 표면 코팅에 의해 가능해지는 경우에 적용된다. 그러나, 이는 또한 원하는 임의의 색채 적합화를 수행하기 위해 적용될 수 있다. 무기 보호성 층의 경우, 이는 바람직하게는 ZrO_2 , Ce_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , 안티몬-도핑 SnO_2 , Sb_2O_3 , 또는 상응하는 산화물 수화물, 및 이의 둘 이상의 혼합물이다.
- [0045] 유기 보호성 층은 일반적으로 적합한 오르가노실란, 오르가노티타네이트 또는 오르가노지르코네이트로 이루어진다. 적합한 성분은 효과적인 안료의 표면 코팅 및 후속-코팅을 위한 작용제로서 당업자에 공지되어 있다.
- [0046] 간층(들) 및/또는 보호성 층(들)의 중량에 의한 총 비율은 여기서 복합 안료의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0-5 중량% 이다.
- [0047] 본 발명의 바람직한 구현예에서, LDS 첨가제로서 사용된 복합 안료는 단지 하나 이상의 1차 입자로 이루어지고, 이는 각 경우에 코어 및 코어에 배치된 기능성 코팅물, 즉 TiO_2 코어 및 (Sb,Sn) O_2 코팅물 또는 (Sb,Sn) O_2 코어 및 TiO_2 코팅물로 구성되고; 그러나 가장 바람직한 것은 복합 안료가 각 경우에 TiO_2 코어 및 (Sb,Sn) O_2 코팅물로 이루어지는 1차 입자(들)로 이루어지는 구현예이다. 임의로는, 복합 안료의 총 중량을 기준으로 오로지 5 중량% 이하의 이질적인 구성성분 (foreign constituent) 이 존재하고, 이는 간층 및/또는 보호성 층에 존재할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따라 사용된 복합 안료에서 코어는 임의의 가능한 형상을 갖는 그 자체일 수 있다. 그러나, 이는 특히 LDS 첨가제로서 본 발명에 따라 사용된 복합 안료가 복합 안료에서 코어가 등방성 형상을 갖도록 이와 함께 제공된 중합체성 플라스틱에 부여하는 전기 전도성 특성과 관련하여 유리한 것으로 증명되었다. 이는 가상 중심점의 관점에서 코어의 모든 방향에서 거의 이상적으로 동일한, 즉 선호하는 방향을 갖지 않는 형상이다. 이는 구 및 직육면체 코어 및 불규칙한, 압축된 과립 형상을 갖는 코어, 또한 n 개의 면을 갖는 정다각형 또는 반정다각형 (플라톤 및 아르키메데스 바디) (여기서, n 은 4 내지 92 의 범위임) 의 형상을 포함한다.
- [0049] 용어 구형, 직육면체 또는 정다각형은 여기서 또한 기하학적 의미에서의 이상적 구형, 이상적 직육면체 또는 이상적 정다각형이 아닌 코어 형상에 적용됨은 말할 필요도 없다. 복합 안료의 코어는 산업적 공정에서 제조되므로, 이상적인 기하학적 형상으로부터 기술적으로 유도된 편차, 예를 들어 마무리된 모서리 또는 약간 상이한 크기를 갖는 표면 및 다면체의 경우 형상이 또한 여기에 포함된다.
- [0050] 본 발명에 따라 사용된 복합안료에서 코어는 0.001 내지 10 μm , 바람직하게는 0.001 내지 5 μm , 특히 0.01 내지

3 μm 범위의 입자 크기를 갖는다.

- [0051] 이는 TiO_2 또는 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 로 이루어지고, 이는 나타낸 크기 정도로 시판된다. 따라서, 예를 들어 TiO_2 입자는 상품명 KRONOS (KRONOS Worldwide, Inc.), HOMBITEC (Sachtleben) 또는 Tipaque (Ishihara Corp.) 으로 시판된다. 안티몬-도핑 주석 이산화물 입자는 예를 들어 명칭 Zelec (Milliken Chemical) 또는 SN (Ishihara Corp.) 으로 구입될 수 있다.
- [0052] 상기 나타낸 크기 및 물질 조성을 갖는 코어의 표면에서, 본 발명에 따라 사용된 복합 안료의 1차 입자는 1 내지 500 nm, 바람직하게는 1 내지 200 nm 범위의 층 두께를 가는 코팅물을 갖는다.
- [0053] 코팅물은 이미 상기 나타낸 바와 같이 코어의 물질 조성에 따라 TiO_2 또는 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 으로 이루어지는 하나 이상의 기능성 층을 포함한다. 간층(들) 또는 보호성 층(들) 은 존재하는 경우 마찬가지로 코팅물에 포함된다. 코팅물의 층 두께에 관해 상기 언급된 정도의 크기는 여기서 단지 상기 기재된 기능성 층으로 이루어지는 코팅물 및 또한 기능성 층 이외에 또한 하나 이상의 간층 및/또는 보호성 층을 갖는 코팅물에 적용된다. 특히 단지 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 기능성 층으로 이루어지는 코팅물에 관해 1 내지 100 nm 범위의 층-두께가 바람직하다.
- [0054] 코팅물의 비율은 1차 입자의 총 중량을 기준으로 20 내지 70 중량%, 및 또한 복합 안료의 총 중량을 기준으로 20 내지 70 중량% 이다. 이러한 데이터는 단지 상기 기재된 기능성 층으로 이루어지는 코팅물 및 또한 기능성 층 이외에 또한 하나 이상의 간층 및/또는 보호성 층을 포함하는 코팅물 모두에 관한 것이다.
- [0055] 코어가 TiO_2 로 이루어지는 경우, $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 의 하나 이상의 기능성 층을 포함하거나 이로 이루어지는 코팅물의 비율은 특히 바람직하게는 1차 입자의 총 중량 또는 복합 안료의 총 중량을 기준으로 35 내지 55 중량%, 특히 40 내지 50 중량% 범위이다.
- [0056] 코어가 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 로 이루어지는 경우, TiO_2 의 기능성 층 하나 이상을 포함하거나 이로 이루어지는 코팅물의 비율은 특히 바람직하게는 복합 안료의 총 중량 또는 1차 안료의 총 중량을 기준으로 45 내지 65 중량%, 특히 50 내지 60 중량% 범위이다.
- [0057] 본 발명에 따라 사용된 복합 안료의 입자 크기는 0.1 내지 20 μm , 바람직하게는 0.1 내지 10 μm , 특히 0.1 내지 5 μm 범위이다. 특히 0.70 내지 0.90 μm 범위의 D_{90} 값을 갖는 0.1 내지 1 μm 범위의 입자 크기를 갖는 복합 안료의 사용이 바람직하다.
- [0058] 상기 나타낸 모든 입자 크기는 입자 크기 측정을 위한 통상적인 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 특히 레이저 회절 방법에 의한 입자 크기 측정을 위한 방법이 특히 바람직한데, 여기서 개별적 입자의 호칭 입자 크기 (nominal particle size) 및 또한 이의 백분율 입자 크기 분포가 유리하게는 측정될 수 있다. 본 발명에서 수행된 모든 입자 크기 측정은 ISO/DIS 13320 의 표준 조건 하에 Malvern Instruments Ltd., UK 로부터의 Malvern 2000 장치를 사용하여 레이저 회절 방법에 의해 측정된다.
- [0059] 각각의 코팅물의 층 두께는 SEM 및/또는 TEM 이미지로부터 계수적으로 측정된다.
- [0060] 본 발명에 따라 사용된 복합 안료는 공지된 공정 자체에 의해 제조된다. 여기서, 코어로 사용된 출발 입자는 상기 나타낸 조성물 중 하나에 하나 이상의 기능성 층을 포함하지만, 바람직하게는 단지 이러한 기능성 층으로 이루어지는 코팅물과 함께 제공된다. 출발 물질은 각 경우에 무기물이므로, 기능성 층을 갖는 코어의 코팅물은 바람직하게는 각각의 금속 산화물 또는 금속 산화물 수화물의 침전과 함께 금속 산화물로의 후속 전환에 의해 수성 현탁액에서 수행된다. 수득하고자 하는 금속 산화물의 전구체 물질, 일반적으로 용해된 형태의 금속 염은 각각의 코어 물질의 수성 현탁액에 첨가되고, 대략적으로 설정된 pH 에서 일반적으로 금속 산화물 수화물의 형태로 코어 상에 침전된다. 금속 산화물 수화물은 이후 상승된 온도에서 처리에 의해 상응하는 산화물로 전환된다. 임의로는 적용하고자 하는 간층 및/또는 보호성 층을 갖는 코어의 코팅물은 무기 층의 경우에 동일한 방식으로 수행될 수 있다. 유기 후속-코팅물은 마찬가지로 선행 기술에서 통상적인 방법에 의해, 특히 복합 입자의 표면을 적합한 매질에서 상응하는 유기 물질과 접촉시키는 것에 의해 수행된다.
- [0061] 본 발명에 따라 사용된 복합 안료는 안티몬-도핑 주석 이산화물의 기능성 코팅물이 제공된 TiO_2 코어의 예를 참조로 하기와 같이 제조된다:
- [0062] 원하는 정도의 크기로 사실상 구형의 TiO_2 입자는 탈미네랄수와 혼합되어 현탁액을 산출하고, 이는 교반과 함께 70 내지 90 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도로 가열된다. 현탁액의 pH 는 산, 예를 들어 염산을 사용하여 1.5 내지 2.5 범위

의 값으로 조절된다. 원하는 조성의 염산 용액 중 주석 안티몬 클로라이드 용액은 현탁액에 첨가되면서 염기, 예를 들어 나트륨 히드록시드 용액을 사용하여 pH 상승을 유지한다. 첨가가 완료되면, pH 는 2.5 초과 내지 7.0 의 값으로 상승되고, 교반이 지속된다. 생성물은 여과되고, 세척되고, 건조되고, 500 °C 내지 900 °C 범위의 온도에서 0.5 내지 2 시간 동안 하소된다. 생성물은 이후 임의로는 체질될 수 있다. (Sb,Sn)O₂ 의 코팅물을 갖는 TiO₂ 코어를 포함하는 복합 안료가 수득된다.

[0063] TiO₂ 에 의한 (Sb,Sn)O₂ 코어 입자의 코팅물은 적합한 티타늄 염, 예를 들어 TiCl₄ 을 사용하여 1.5 내지 2.5 범위의 pH 에서 수성 현탁액 중에서 유사한 공정으로 수행될 수 있다.

[0064] 기재된 복합 안료는 각 경우에 중합체성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 1 내지 10 중량% 의 양으로 LDS 첨가제로서 각각의 중합체성 조성물에 존재한다. 이는 또한 선행기술로부터 공지된 기타 LDS 첨가제와의 혼합물로 LDS 에 적합한 중합체성 조성물에서 사용될 수 있다. 후자의 경우, 본 발명에 따른 LDS 첨가제의 비율은 기타 LDS 첨가제(들) 의 비율로 감소된다. 전체적으로, LDS 첨가제의 비율은 일반적으로 LDS 에 적합한 중합체성 조성물의 총 중량을 기준으로 상기 나타난 30 중량% 이하이다.

[0065] 중합체성 조성물은 바람직하게는 우세한 비율 (일반적으로 50 중량% 초과) 의 열가소성수지 (thermoplastic) 로 구성되는 열가소성 중합체성 조성물이다.

[0066] 적합한 열가소성수지는 다양한 물질의 선택에 있어서 비정질 및 반결정질 열가소성수지, 예컨대 다양한 폴리아미드 (PA), 폴리카르보네이트 (PC), 폴리프탈아미드 (PPA), 폴리페닐렌 산화물 (PPO), 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 시클로올레핀 중합체 (COP), 액정 중합체 (LCP) 또는 또한 이의 공중합체 또는 배합물, 예를 들어 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌/폴리카르보네이트 배합물 (PC/ABS) 또는 PBT/PET 이다. 이는 모든 익히 공지된 중합체 제조사로부터의 LDS 에 적합한 품질로 시판된다.

[0067] 또한, LDS 첨가제로서 본 발명에 따라 사용된 복합 안료를 포함하는 중합체성 조성물은 임의로는 추가로 충전제 및/또는 착색제 및 안정화제, 보조제 및/또는 방염제를 포함할 수 있다.

[0068] 적합한 충전제는 예를 들어 다양한 실리케이트, SiO₂, 탈크, 카올린, 운모, 규회석, 유리 섬유, 유리 비이드, 탄소 섬유 등이다.

[0069] 적합한 착색제는 유기 염료 및 또한 무기 또는 유기 착색 안료이다. 본 발명에 따른 LDS 첨가제가 제공된 LDS 플라스틱 조성물은 매우 열고 이에 따라 쉽게 착색될 수 있으므로, 사실상 플라스틱에 적합한 모든 가용성 염료 또는 불용성 착색 안료가 사용될 수 있다. 언급될 수 있는 예는 여기서 단지 특히 흔히 사용되는 백색 안료 TiO₂, ZnO, BaSO₄ 및 CaCO₃ 이다. 첨가된 충전제 및/또는 착색제의 양 및 유형은 여기서 단지 LDS 에 적합한 개별적 조성물, 특히 사용된 플라스틱의 각각의 특정한 물질 성질에 의해 제한된다.

[0070] 놀랍게도, 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상의 TiO₂ 및 (Sb,Sn)O₂ 으로 이루어지는 본 발명에 따라 사용된 복합 안료는 LDS 첨가제로서 매우 적합하며, 심지어 이들이 0.1 내지 30 중량% 의 통상적 사용 농도로 첨가되는 LDS 공정을 위한 중합체성 조성물에서, 상기와 같은 복합 안료가 특정 전기 전도성을 가짐에도 불구하고, 제조하고자 하는 물품의 기본 몸체 상에 중합체-함유 코팅물 또는 중합체성 기본 몸체에 전기 전도성 경로의 형성을 산출하지 않는다는 것이 밝혀졌다. 또한, 이는 이들이 첨가되는 플라스틱 상에 방해성 어두운 고유 색채를 부여하지 않는 옅은 백색-회색 내지 푸르스름한 회색의 고유 색채를 갖는다. 플라스틱을 기반으로 하는 단지 2 중량% 농도로 본 발명에 따른 첨가제를 포함하는 플라스틱의 CIELab* 시스템에서 측정된 L* 값 (발광 값) 은 Minolta CR-300 을 사용하여 측정된 65 초과이다. 본 발명에 따른 LDS 첨가제를 포함하는 LDS-적합 플라스틱은 이에 따라 필요한 경우 LDS 첨가제의 효능을 감소 또는 무효화시키는 다량의 착색제 없이 모든 유채색제를 사용하여 채색될 수 있다. 그러나, 동시에 본 발명에 따라 사용된 LDS 첨가제는 높은 레이저 활성을 갖고, LDS 공정에서 레이저에 적용될 때 레이저 빔에 의해 제거 및 탄소화된 전도구조 내에 원하는 마이크로리프 표면을 산출하여, 양호한 품질의 후속 금속화를 가능하게 한다. 최상의 조건 하에, 우수한 금속화는 단지 다양한 레이저 설정의 넓은 밴드너비에 의해 특히 놀랍게도 가능한 한 매우 양호한 금속화성이다. 실제 존재하는 환경에 가장 적합한 레이저 작용을 위한 조건이 이에 따라 각 경우에 LDS 공정을 위해 선택될 수 있고, 후속 금속화의 경우에 예상되는 품질의 감소는 없다. 사용된 LDS 첨가제가 본 발명의 특히 바람직한 구현예, 즉 TiO₂ 코어 및 코어의 표면 상에 배치된 안티몬-도핑 주석 이산화물로 이루어지거나 적어도 이를

우세하게 포함하는 코팅물을 갖는 복합 안료인 경우, 복합 안료를 둘러싼 유기 중합체물질의 분해는 플라스틱-함유 중합체성 조성물에서의 LDS 첨가제로서의 사용시에 발생하지 않는다.

[0071] 그러나, 특히 놀라운 것은 이미 상기 언급된 바와 같이, 본 발명에 따라 사용된 LDS 첨가제를 포함하고 다르게는 추가 전기 전도성 성분을 포함하지 않는 LDS-적합 조성물이 고주파 범위 (HF 범위, 1-20 GHz) 에서 이용하기 위한 조건을 만족시킨다는 사실이다. 이를 달성하기 위해, 플라스틱 조성물은 비교적 낮은 상대 유전율 ϵ_r (진공과 비교된 매질의 유전율의 비율) 및 낮은 유전 손실 인자 $\tan \delta$ (매체가 전기장에서 야기하는 에너지 손실의 측정) 를 가져야 한다. 두 매개변수는 모두 주파수- 및 또한 온도-의존적이고 이에 따라 전자 부품이 일반적으로 작업되는 LDS 공정에 의해 제조되는 사용 조건 하에서 측정되어야 한다. 고주파 적용물의 경우, 적합한 측정 조건은 이에 따라 1 GHz 이상의 주파수 및 실온에서이다. 1 GHz 이상의 주파수에서 측정된, LDS 첨가제가 제공된 LDS-적합 조성물의 유전 손실 인자는 이러한 중합체성 조성물이 HF 적용물에 적합한 경우에 0.01 이하여야 한다. 상기 언급된 양으로 본 발명에 따라 사용되는 LDS 첨가제를 포함하고 추가 전기 전도성 성분을 갖지 않는 중합체성 조성물, 특히 열가소성 조성물은 상기 조건을 만족시킨다.

[0072] 본 발명은 또한 하나 이상의 유기 중합체성 플라스틱 및 LDS 첨가제를 포함하는 중합체성 조성물에 관한 것이고, 여기서 LDS 첨가제는 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상의 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$) 로 이루어지는 복합 안료이다. 중합체성 조성물은 여기서 중합체성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량% 의 비율로 LDS 첨가제를 포함한다.

[0073] LDS 첨가제, 사용된 중합체 물질 및 임의의 보조제 및 존재하는 첨가제, 예컨대 충전제, 착색제 등의 물질 조성에 대한 자세한 사항은 이미 상기 기재되어 있다. 이에 대한 참조가 여기서 이루어진다.

[0074] 본 발명에 따른 중합체성 조성물은, 3차원 플라스틱 기본 몸체 또는 플라스틱-함유 코팅물을 가지는 3차원 기본 몸체 상의 금속화 회로 구조의 제조를 위한 LDS 공정 (레이저 직접 구조화 공정) 에서의 사용이 의도된다. 이는 착색제의 사용 없이 통상적인 염료 및/또는 착색 안료를 사용하여 필요에 따라 채색될 수 있는 열은 고유 착색을 갖고, 고주파 적용물에서 사용하기에 매우 적합하고, 본 발명에 따른 LDS 첨가제의 첨가를 통해 레이저 빔에 의해 제조된 전도 구조의 양호한 금속화도에 영향을 주고, 여기서 레이저 매개변수는 넓은 스펙트럼에서 선택될 수 있다.

[0075] 본 발명은 또한 LDS 공정에 의해 제조된 회로 구조를 갖는 물품에 관한 것이고, 여기서 물품은 기본 몸체의 표면 상에 배치된 금속성 전도체 트랙 및 중합체-함유 코팅물을 갖는 물품의 기본 몸체 또는 중합체성 기본 몸체로 이루어지고, 여기서 중합체성 기본 몸체 또는 기본 몸체의 중합체-함유 코팅물은 복합 안료의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상의 티타늄 이산화물 (TiO_2) 및 안티몬-도핑 주석 이산화물 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$) 로 이루어지는 복합 안료로 이루어지는 LDS 첨가제를 포함한다. 상기 물품, 특히 유기 플라스틱을 포함하는 물품은 예를 들어 전기통신, 의료 기술 또는 자동차 구축에서 사용되고, 여기서 이는 예를 들어 이동 전화, 보청기, 치과 장치, 자동 전자제품 등의 전자 부품으로 사용된다.

[0076] 도 1 은 실시예 1 에 따른 본 발명에 따른 LDS 첨가제의 SEM 사진을 나타낸다.

[0077] 본 발명은 실시예를 참조로 아래 설명될 것이나, 이에 제한되지는 않는다.

[0078] 실시예 1:

[0079] 복합 안료의 제조:

[0080] 100-300 nm 범위의 평균 입자 크기 (표준 조건 하에 Malvern Ltd., UK, Malvern 2000 로부터의 측정 장치를 사용하여 레이저 회절 방법에 의해 측정됨) 를 갖는 사실성 구형의 TiO_2 입자 (Kronos 2900, KRONOS Inc. 사제) 100 g 을 2 l 의 탈미네랄수에서 교반하면서 75 °C 로 가열한다. 현탁액의 pH 를 10% 염산을 사용하여 2.0 의 값으로 조절한다. 264.5 g 의 50% SnCl_4 용액, 60.4 g 의 35% SbCl_3 용액 및 440 g 의 10% 염산으로 이루어지는 염산 중 주석 안티몬 클로라이드 용액을 이후 천천히 계량하고, 여기서 현탁액의 pH 는 32% 나트륨 히드록시드 용액을 동시에 느리게 첨가하여 일정하게 유지한다. 첨가가 완료되면, 혼합물을 추가로 15 분 동안 교반한다. pH 를 이후 32% 나트륨 히드록시드 용액의 첨가에 의해 3.0 의 값으로 조절되고, 혼합물을 추가로 30 분 동안 교반한다.

[0081] 생성물을 여과하고, 세척하고, 건조하고, 30 분 동안 500-900 °C 의 온도에서 하소하고, 50 μm 체를 통해 체질

한다.

[0082] 0.18 μm 의 D_{50} 값 및 0.74 μm 의 D_{90} 값을 갖는 0.1 내지 1.7 μm 범위의 입자 크기를 갖는 TiO_2 및 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 를 포함하는 복합 안료를 수득한다. 복합 안료는 옅은 녹색-회색 매스 톤 (mass tone) 을 갖는다. 코팅물에서 Sn:Sb 비율은 85:15 이다.

[0083] 사용예 1:

[0084] Minolta Co., Ltd. 로부터의 Minolta CR-300 측정 장치를 사용하여 측정된, CIELab* 시스템에서 L^* 에 해당하는 발광 값의 측정:

[0085] 5 중량% 의 LDS 첨가제를 공동-회전 이축 압출기에 의해 PC/ABS (Xantar C CM 406, Mitsubishi Engineering Plastics) 에 혼입한다. 압출물은 펠릿화된 스트랜드이고, 이후 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한다. 60 x 90 x 1.5 mm 의 치수를 갖는 시험 플레이트를 이후 사출-성형 기계에서 사출-성형한다.

[0086] CIELab 시스템에서 발광 값 L^* 는 표준 조건 하에 Minolta CR-300 측정 장치를 사용해 측정된다. 5 개의 상이한 측정값의 평균 값이 각 경우에 나타내어 진다.

[0087] 하기 값이 측정된다:

[0088] 표 1:

| LDS 첨가제 | 입자 크기 | 입자 형상 | L^* 값 | 실시예 |
|--|-----------------------|-------------------|---------|--------|
| $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ | 3-14 μm | 과립 | 32 | 화합물 1 |
| $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ | 0.05-9 μm | 과립 | 34 | 화합물 2 |
| Mica/ $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ | Minattec 51 | 플레이크 | 58 | 화합물 3 |
| | 8-52 μm | | | |
| Mica/ $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ | Iriotec 8825 | 플레이크 | 64 | 화합물 4 |
| | 2-13 μm | | | |
| 실시예 1 에 따른 안료 | 0.1-1.7 μm | 구형 1 차 부분에 의한 응집물 | 69 | 본 발명 1 |
| 실시예 1 에 따른 안료 (2.5 중량%) | 0.1-1.7 μm | 구형 1 차 부분에 의한 응집물 | 70 | 본 발명 2 |

[0089]

[0090] (Minattec® 51 및 Iriotec® 8825 는 Merck KGaA 로부터의 제품이고; 비교예와 관련하여 표 1 에서 입자 크기는 각 경우에 반올림되고, 본 발명에 따른 실시예 2 에서 오로지 2.5 중량% 의 첨가제가 사용됨)

[0091] 표 1 로부터 본 발명에 따라 사용된 복합 안료가 안티몬-도핑 주석 이산화물로 이루어지는 과립보다 중합체성 플라스틱 매트릭스에서 상당히 높은 발광 값을 갖는다는 것을 볼 수 있다. 안티몬-도핑 주석 이산화물로 코팅된 운모와 비교한 발광 값은, LDS 첨가제의 절반 및 동일 농도에서 비교예에서보다 본 발명에 따른 실시예에서 약간 더 양호하다.

[0092] 사용예 2:

[0093] 금속화 특성의 확인:

[0094] 사용예 1 과 유사하게, 5 중량% 의 LDS 첨가제 (Cu 스피넬, 비교예 4 에 따른 물질 및 본 발명의 실시예 1 에 따른 물질) 는 각 경우에 압출기에 의해 PC/ABS 에 혼입되고, 시험 플레이트는 사출-성형 기계에서 생성된 화합물로부터 제조된다. 시험 플레이트는 약간의 물질 삭마 (ablation) 가 처리 영역의 동시적 탄소화와 함께 이루어지는 방식으로 그리드 (grid) 에서 시험 필드에 3-16 W 및 60-100 kHz 범위의 상이한 레이저 강도 및 주파수로 1064 nm 섬유 레이저에 의해 처리된다. 구리에 의한 금속화는 이후 시판 환원성 구리 배쓰 (MID Copper 100 B1, MacDermid) 에서 수행된다. 금속화 특성은 기관 상의 구리 층의 구조를 참조로 접근된다. 도금 인덱스 (MacDermid 에 따름) 가 나타내어지는데, 이는 시험 물질의 빌트업 구리 층 및 참조 물질의 빌트업 구리 층의 지수 (quotient) 로부터 수득된다. 사용된 참조 물질은 5 중량% 의 구리 스피넬의 비율을

갖는 PBT 시험 플레이트이다.

| 레이저 설정 | 도금 인덱스 | | |
|-------------|--------|-----------|-------|
| | Cu 스피넬 | 화합물 실시예 4 | 실시예 1 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |

[0095]

[0096] 실험은 본 발명에 따라 사용된 LDS 첨가제가 레이저 매개변수의 범위에서 모두 금속화도에 대해, 또한 도금 인덱스의 공칭 값에 대해 안티몬-도핑 주석 이산화물로 코팅된 비교예 4 에 따른 운모 플레이트보다 상당히 더 양호한 값을 나타내고, 피크 값에서 Cu 스피넬에 필적하고, 특히 비교적 높은 레이저 파워에서 매우 양호한 금속화 값을 나타냄을 보여준다.

[0097] 사용예 3:

[0098] HF 적합성을 위한 물질 측정:

[0099] 사용예 2 로부터의 것과 같은 시험 플레이트는 측정 이전에 레이저 처리 및 금속화가 이루어지지 않는 차이와 함께 측정된다.

[0100] 물질의 유전율은 다양한 주파수 범위에서 및 다양한 방법을 사용하여 측정된다. 측정은 실온에서 수행된다. 1MHz 내지 1 GHz 범위의 주파수에서의 측정의 경우, Agilent E4991A 임피던스 분석기 (impedance analyser) 는 Agilent 16453 시험 홀더와 함께 사용된다. 평가는 E4991A 의 "Mate-rial Measurement Firmware" 을 사용하여 수행된다.

[0101] 2.69 GHz 및 3.9 GHz 에서의 측정의 경우, 고품질 공진기 (TE111 모드와 공동 공진기) 가 사용되고, 빈 공진기 및 유전체 샘플을 함유하는 공진기의 공명 특성은 Rhode & Schwarz ZVA 네트워크 분석기를 사용하여 측정된다. 평가는 S. Zinal and G. Boeck, "Complex Permittivity Measure-ments using TE11p Modes in Circular Cylindrical Cavities," IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. 53, pp.1870-1874, June 2005 에 따른 계산 과정에 따라서 수행된다.

[0102] 하기 측정 값은 1 GHz 의 주파수에 대해 취득된다:

[0103] ϵ'_{r} $\tan \delta$

[0104] 실시예 1: 3.04 0.00373

| | | | |
|--------|----------------------------------|------|---------|
| [0105] | Cu 스피넬: | 2.91 | 0.00411 |
| [0106] | 화합물 실시예 4: | 2.98 | 0.00488 |
| [0107] | 하기 측정 값이 주파수 2.69 GHz 에 대해 취득된다: | | |

| | | |
|--------|---------------|---------------|
| [0108] | ϵ'_r | $\tan \delta$ |
|--------|---------------|---------------|

| | | | |
|--------|------------|-------|---------|
| [0109] | 실시예 1: | 2.861 | 0.0048 |
| [0110] | Cu 스피넬: | 2.759 | 0.00496 |
| [0111] | 화합물 실시예 4: | 4.029 | 0.0216 |

| | | | |
|--------|---------------------------------|--|--|
| [0112] | 하기 측정 값은 주파수 3.9 GHz 에 대해 취득된다: | | |
|--------|---------------------------------|--|--|

| | | |
|--------|---------------|---------------|
| [0113] | ϵ'_r | $\tan \delta$ |
|--------|---------------|---------------|

| | | | |
|--------|--------|-------|-------|
| [0114] | 실시예 1: | 2.892 | 0.005 |
|--------|--------|-------|-------|

| | | | |
|--------|---------|-------|--------|
| [0115] | Cu 스피넬: | 2.736 | 0.0047 |
|--------|---------|-------|--------|

| | | | |
|--------|------------|-------|--------|
| [0116] | 화합물 실시예 4: | 4.072 | 0.0253 |
|--------|------------|-------|--------|

[0117] 측정값이 나타내는 바와 같이, 구리 스피넬은 일반적으로 LDS 첨가제로서 사용되고 본 발명에 따라 사용된 실시예 1 에 따른 LDS 첨가제는 고주파수 범위에서 적합성에 대해 필적하는 한편, 안티몬-도핑 주석 이산화물로 코팅된 운모 플레이트 (비교예 4) 는 과도하게 높은 비투전율 (relative permittivity) 및 상당히 과도하게 높은 1 GHz 초과의 주파수에서의 유전 손실 인자 모두를 갖는다.

도면

도면1

