



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105230133 B

(45)授权公告日 2019.01.15

(21)申请号 201480025992.1

(72)发明人 H·B·克里斯 U·奎特曼

(22)申请日 2014.05.05

0·R·皮厄宁 S·罗森伯格

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

申请公布号 CN 105230133 A

利商标事务所 11038

(43)申请公布日 2016.01.06

代理人 冯奕

(30)优先权数据

(51)Int.Cl.

102013007750.8 2013.05.07 DE

H05K 1/03(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 9/02(2006.01)

2015.11.06

C08K 3/22(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/EP2014/001183 2014.05.05

WO 2012/126831 A1,2012.09.27,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO 2005/026247 A1,2005.03.24,

W02014/180550 DE 2014.11.13

WO 2012/128219 A1,2012.09.27,

审查员 姚日英

(73)专利权人 默克专利股份有限公司

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

地址 德国达姆施塔特

(54)发明名称

用于LDS-塑料的添加剂

(57)摘要

本发明涉及用于LDS-塑料的LDS-活性添加剂,包含所述添加剂的聚合物组合物,以及具有金属导电线路的制品,其中制品的聚合物基体或基体上的聚合物涂层包含所述类型的LDS-添加剂。

1. 复合颜料作为聚合物组合物中的LDS-添加剂(激光直接结构化添加剂)的用途,所述复合颜料以复合颜料的总重量计有至少80重量%由二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和用锑掺杂的二氧化锡((Sb,Sn)O<sub>2</sub>)组成,其特征在于所述复合颜料具有至少一个核和设置在核上的涂层以及
  - 核由TiO<sub>2</sub>组成并且具有包含(Sb,Sn)O<sub>2</sub>的涂层,或
  - 核由(Sb,Sn)O<sub>2</sub>组成并且具有包含TiO<sub>2</sub>的涂层。
2. 根据权利要求1所述的用途,其特征在于,核具有各向同性形状。
3. 根据权利要求1或2所述的用途,其特征在于,核以球形、立方体形、具有n个面的规则或半规则多面体的形状或粒子的形状存在,其中n在4至92的范围内。
4. 根据权利要求1或2所述的用途,其特征在于,以复合颜料的总重量计,涂层的份额为20至70重量%。
5. 根据权利要求1或2所述的用途,其特征在于,核具有在0.001至10μm范围内的粒径。
6. 根据权利要求1或2所述的用途,其特征在于,涂层具有在1至500nm范围内的层厚度。
7. 根据权利要求1或2所述的用途,其特征在于,复合颜料均由一种或两种或更多种初级颗粒组成,其中每个初级颗粒具有核和设置在核上的涂层。
8. 根据权利要求1或2所述的用途,其特征在于,复合颜料均具有在0.1至20μm范围内的粒径。
9. 根据权利要求1或2所述的用途,其特征在于,以聚合物组合物的总重量计,复合颜料在聚合物组合物中以在0.1至30重量%范围内的份额存在。
10. 根据权利要求1或2所述的用途,其特征在于,聚合物组合物除了LDS-添加剂之外还包含至少一种有机聚合物塑料和任选的填料和/或着色剂。
11. 聚合物组合物,所述聚合物组合物包含至少一种有机聚合物塑料和LDS-添加剂,其中LDS-添加剂为复合颜料,所述复合颜料以复合颜料的总重量计有至少80重量%由二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和用锑掺杂的二氧化锡((Sb,Sn)O<sub>2</sub>)组成,并且其中所述复合颜料具有至少一个核和设置在核上的涂层以及
  - 核由TiO<sub>2</sub>组成并且具有包含(Sb,Sn)O<sub>2</sub>的涂层,或
  - 核由(Sb,Sn)O<sub>2</sub>组成并且具有包含TiO<sub>2</sub>的涂层。
12. 根据权利要求11所述的聚合物组合物,其特征在于,以聚合物组合物的总重量计,LDS-添加剂以0.1至30重量%的份额包含在聚合物组合物中。
13. 具有在LDS-方法中产生的电路结构的制品,所述制品由塑料基体或具有含塑料涂层的基体以及位于基体的表面上的金属导电线路组成,其中塑料基体或基体的含塑料涂层包含LDS-添加剂,所述LDS-添加剂由复合颜料组成,所述复合颜料以复合颜料的总重量计有至少80重量%由二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和用锑掺杂的二氧化锡((Sb,Sn)O<sub>2</sub>)组成,并且其中所述复合颜料具有至少一个核和设置在核上的涂层以及
  - 核由TiO<sub>2</sub>组成并且具有包含(Sb,Sn)O<sub>2</sub>的涂层,或
  - 核由(Sb,Sn)O<sub>2</sub>组成并且具有包含TiO<sub>2</sub>的涂层。

## 用于LDS-塑料的添加剂

[0001] 本发明涉及用于LDS-塑料的LDS-活性添加剂,并且特别涉及主要由二氧化钛和用锑掺杂的二氧化锡组成的复合颜料作为用于LDS-方法的聚合物组合物中的LDS-添加剂的用途,涉及包含所述添加剂的聚合物组合物,以及涉及具有金属导电线路(Leiterbahn)的制品,其中制品的聚合物基体或基体上的聚合物涂层包含上述类型的LDS-添加剂。

[0002] 带有电路的三维塑料构件,所谓的MID(模塑互连器件),立足于市场多年并且为实现关于例如电信、汽车制造或医疗技术中的许多应用的最新技术做出决定性的贡献。同样地,其对所述应用中的单个电子部件的微型化和复杂性做出显著贡献。

[0003] 为了制备三维MID,存在不同的方法,通过所述方法使得例如经由双组份注塑或热压获得的由塑料制成或具有含塑料涂层的基础构件设置有需要的电路结构。为此通常需要专对产品的专门工具,所述工具在购置时昂贵并且在使用中不灵活。

[0004] 相反,由LPKF公司开发的LDS-方法(激光直接结构化方法)提供如下决定性的优点:可以在塑料基础部件中或基础部件上的含塑料涂层中通过激光束直接并且以单独适应的方式切割电路结构,然后可以将其金属化。

[0005] 更简单的方法(例如单组份注塑方法)适合于塑料基础部件的制备,并且同样可以以三维方式控制电路结构的切割。

[0006] 为了能够获得可用激光束金属化的电路结构,必须在塑料基础部件或含塑料涂层中加入所谓的LDS-添加剂。所述LDS-添加剂必须对激光辐射作出反应并且同时准备随后的金属化。LDS-添加剂通常为金属化合物,所述金属化合物在用激光束处理的过程中在用激光处理的面处活化,从而释放金属核,所述金属核有利于随后的导电金属的沉积从而在塑料中的活化位点处形成电路。所述金属化合物同时以激光活化方式(通常吸收激光)作出反应并且负责在用激光处理的面处烧蚀和碳化塑料,从而在塑料基础部件中刻印入电路结构。在塑料中的未被激光活化的位点处,金属化合物保持不变。LDS-添加剂可以在成形从而形成塑料基础部件之前作为整体加入塑料物料中,或者可以作为分开的含塑料层、涂层、漆层等的成分仅存在于待用激光束切割电路结构的表面处。

[0007] 在用激光束处理时,除了未来的包含金属核的电路结构之外还在电路结构内产生微粗糙表面,所述粗糙表面是使得导电金属(通常为铜)在随后的金属化的过程中可以牢固地固定在塑料上的先决条件。

[0008] 然后通常在无电流铜浴中进行金属化,之后可以同样在无电流浴中进一步施加镍层和金层。然而也可以任选与例如金组合施加其它金属例如锡、银和钯。然后为以这种方式预结构化的塑料构件装配单独的电子部件。

[0009] LDS-方法的目的在于,在三维塑料基体或具有含塑料涂层的基体上形成三维导电电路结构。不言而喻,为此目的,只有形成的金属化的电路结构能具有导电性,而非塑料基体或涂层本身。因此,过去通常提出本身不具有导电性并且也不赋予基础材料导电性的添加剂作为LDS-添加剂。

[0010] 最初考虑特别是含钯的非导电有机重金属络合物作为LDS-添加剂(EP 0 917 597 B1)。

[0011] 在EP 1 274 288 B1中,在塑料中加入非导电无机金属化合物作为LDS-添加剂,所述非导电无机金属化合物不溶于应用介质并且为元素周期表的d族和f族的金属与非金属的无机金属化合物。优选使用铜化合物,特别是铜尖晶石。

[0012] 然而有机Pd-络合物或铜尖晶石的缺点在于,其本身具有深的固有色并且同样赋予包含其的塑料深色。此外,特别是铜化合物造成围绕铜化合物的塑料分子的部分降解。然而,特别是对于要用于电信中的MID,对具有浅的固有色的塑料存在更多的需求,使得可以以所有希望的彩色色调对其进行着色,而不必以破坏或减弱LDS-添加剂的作用的如此之大的质量份数加入着色颜料。此外,塑料基础的降解是不希望的。

[0013] 为了使得具有浅的固有色的塑料可用于LDS-方法,因此在EP 2 476 723 A1中提出架状铝硅酸盐(沸石)作为用于塑料的LDS-添加剂。

[0014] 通过WO 2012/126831已知适用于LDS的塑料和相应的LDS-方法,其中加入LDS-添加剂,所述LDS-添加剂包含用锑掺杂的二氧化锡并且在C1ELab-色空间中具有至少45的L\*-值(亮度)。优选地,以塑料总质量计,用锑掺杂的二氧化锡涂布的云母以2至25重量%的量使用。此外可以额外加入白色的着色颜料从而实现塑料物料的甚至更浅的色彩。

[0015] 通过WO 2012/056416还已知一种组合物,所述组合物包含0.5至25重量%的金属氧化物涂布的填料,其中所述填料优选为用锑掺杂的二氧化锡涂布的云母。LDS-塑料物料具有40至85的L\*-值。同样还可以在塑料物料中加入着色颜料。

[0016] 在例如应赋予塑料物料抗静电性能的不同应用中,用锑掺杂的二氧化锡涂布的云母片通常用作导电颜料。所述组合物的颜料还充当通过激光设置有标记的塑料的添加剂,因为用锑掺杂的二氧化锡涂布的云母吸收通常的激光辐射并且储存的热侵入围绕颜料的塑料基质中并且使其变黑。因此,当超过临界使用浓度时,在相应的适合于LDS的塑料物料中使用用锑掺杂的二氧化锡涂布的云母作为LDS-添加剂也可以导致导电路径的形成。然而导电塑料不太适用于LDS-方法,因为其可能显著损害施加至塑料基础部件上的电路结构的导电性,此外所获得的MID不适用于特定的高频应用(HF-应用),例如具有集成天线的便携式电话或用在WLAN-系统中的电子部件,其中对于塑料基础部件适用其介电性能方面的严格要求。

[0017] 为了获得具有在聚合物物料中足够良好的介电值的塑料(所述塑料适合于LDS-方法并且通过所述塑料获得适合于HF的电子部件),例如在US 8,309,640 B2中提出在热塑性塑料物料中除了合适的LDS-添加剂之外还加入陶瓷填料,所述陶瓷填料具有在900MHz下测得的至少25的介电常数。然而由于在此所使用的LDS-添加剂为上文已经提到的通常的铜化合物,所以所述适合于LDS的塑料虽然具有良好的介电值,但是为深色至黑色。

[0018] 因此仍然需要适合于LDS方法并且不仅具有浅的固有色而且在聚合物物料中具有足够高的介电值的塑料,使得其可以用于高频应用。特别需要用于塑料的合适的LDS-添加剂。在此当然必须满足LDS-添加剂的所有其它要求,即通过激光辐射的可活化性,通过激光轰击释放金属核以及通过激光束形成作为随后金属化的基础的微粗糙表面。

[0019] 因此本发明的目的在于,提供用于LDS-塑料的LDS-添加剂,所述LDS-添加剂由于其浅的固有色而能够制备浅色LDS-塑料,该浅色LDS-塑料可以无问题地用少量着色剂混合物以彩色颜色进行着色,所述LDS-添加剂赋予包含所述LDS-添加剂的塑料介电性能或仅很低的导电性能,使得所述塑料适用于高频应用,如有可能所述LDS-塑料避免周围塑料基质

的分解,并且在使用激光参数的最大可能的带宽时所述LDS-塑料还能够实现在LDS-方法中获得的电路结构的良好的可金属化性。

[0020] 本发明的另一个目的在于,提供聚合物组合物,所述聚合物组合物适用于LDS-方法并且具有上述性能。

[0021] 本发明的又一个目的在于,提供制品,所述制品具有在LDS-方法中产生的电路结构并且具有上述性能。

[0022] 通过将复合颜料用作为聚合物组合物中的LDS-添加剂(激光直接结构化添加剂)实现本发明的目的,所述复合颜料以复合颜料的总重量计有至少80重量%由二氧化钛( $TiO_2$ )和用锑掺杂的二氧化锡( $(Sb, Sn)O_2$ )组成。

[0023] 此外还通过一种聚合物组合物实现本发明的目的,所述聚合物组合物包含至少一种有机聚合物塑料和LDS-添加剂,其中LDS-添加剂为复合颜料,所述复合颜料以复合颜料的总重量计有至少80重量%由二氧化钛( $TiO_2$ )和用锑掺杂的二氧化锡( $(Sb, Sn)O_2$ )组成。

[0024] 此外通过具有在LDS-方法中产生的电路结构的制品实现本发明的目的,所述制品由制品的聚合物基体或制品的具有含聚合物涂层的基体以及位于基体的表面上的金属导电线路组成,其中聚合物基体或基体的含聚合物涂层包含LDS-添加剂,所述LDS-添加剂由复合颜料组成,所述复合颜料以复合颜料的总重量计有至少80重量%由二氧化钛( $TiO_2$ )和用锑掺杂的二氧化锡( $(Sb, Sn)O_2$ )组成。

[0025] 基本上由二氧化钛( $TiO_2$ )和用锑掺杂的二氧化锡( $(Sb, Sn)O_2$ )组成的复合颜料本身是已知的,特别是以由二氧化钛核和位于核上的用锑掺杂的二氧化锡涂层组成的颜料的形式。任选地,所述颜料还可以具有保护层和/或在核与( $Sb, Sn)O_2$ -涂层之间的中间层。这种类型的颜料(其中 $TiO_2$ -核可以具有不同的几何形状)长期以来被用作涂层和塑料中的抗静电剂。所述颜料本身具有导电性并且同样赋予以足够浓度包含所述颜料的涂层或塑料导电性。为了升高所述导电性,近年来特别开发了 $TiO_2$ -核为针形的颜料。

[0026] 然而目前已经出人意料地发现,以复合颜料的总重量计有至少80重量%由 $TiO_2$ 和用锑掺杂的二氧化锡组成的复合颜料非常适合作为聚合物组合物中的LDS-添加剂。

[0027] 因此本发明的主题是所述复合颜料作为用于LDS-方法的聚合物组合物中的LDS-添加剂的用途。

[0028] 根据本发明所使用的复合颜料具有至少一个核和设置在核上的涂层。在此涂层可以由一个或多个单层构成。

[0029] 在最简单的情况下,涂层由单个功能层组成。此外,涂层可以在核和功能层之间还具有一个或多个中间层和/或在功能层的表面上还具有一个或多个保护层。

[0030] 当单个复合颜料粒子仅由单个核和位于核上的涂层组成时,根据本发明所使用的复合颜料仅由初级颗粒构成并且因此是单分散的。然而更通常并且因此优选的是如下实施方案:所使用的复合颜料为两种或多种初级颗粒的附聚物,其中每个初级颗粒具有核和设置在核上的涂层。

[0031] 根据本发明可以使用这样的复合颜料:所述复合颜料的初级颗粒具有核/功能层顺序的层结构、核/一个或多个中间层/功能层的层结构、核/功能层/一个或多个保护层的层结构或核/一个或多个中间层/功能层/一个或多个保护层的层结构。在此根据本发明,核或功能层由 $TiO_2$ 或用锑掺杂的二氧化锡组成。

[0032] 由于在同一复合颜料或初级颗粒中核和功能层当然不由同样的材料组成,所以根据本发明所使用的复合颜料可以具有如下组成:

[0033]  $TiO_2$ -核/  $(Sb, Sn) O_2$ -层,

[0034]  $TiO_2$ -核/一个或多个中间层/  $(Sb, Sn) O_2$ -层,

[0035]  $TiO_2$ -核/  $(Sb, Sn) O_2$ -层/一个或多个保护层,

[0036]  $TiO_2$ -核/一个或多个中间层/  $(Sb, Sn) O_2$ -层/一个或多个保护层,

[0037]  $(Sb, Sn) O_2$ -核/  $TiO_2$ -层,

[0038]  $(Sb, Sn) O_2$ -核/一个或多个中间层/  $TiO_2$ -层,

[0039]  $(Sb, Sn) O_2$ -核/  $TiO_2$ -层/一个或多个保护层,

[0040]  $(Sb, Sn) O_2$ -核/一个或多个中间层/  $TiO_2$ -层/一个或多个保护层。

[0041] 在此,核和功能层的总和(即  $TiO_2$  和用锑掺杂的二氧化锡的总和)的重量份额每种情况下为至少 80 重量 %, 优选至少 90 重量 %, 特别是 95-100 重量 %, 以复合颜料的总重量计。亦即,在本发明的一个特别优选的实施方案中,所使用的复合颜料仅由  $TiO_2$  和  $(Sb, Sn) O_2$  组成或者任选还仅包含最少量的其它成分。

[0042] 无论用作核还是用作初级颗粒的涂层中的功能层,用锑掺杂的二氧化锡为这样的材料:其中锑相对于锡的重量百分比份数在 2 和 35 重量 % 之间,优选 8 至 30 重量 % 和特别是 10 至 20 重量 %, 以锑和锡的总重量计。

[0043] 在存在中间层和/或保护层的情况下,当其为中间层时其主要由无机材料组成。非常适合作为中间层的是金属氧化物,特别是  $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $CaO$ 、 $ZrO_2$ 、 $Sb_2O_3$  或其混合物。

[0044] 相反,可以位于所使用的复合颜料的表面上的保护层可以具有无机性质或有机性质。当通过相应的表面涂层简化或才能实现复合颜料在应用介质(此处即有机聚合物塑料)中的使用时,通常施加保护层。然而也可以施加保护层以任选还进行希望的颜色调整。在无机保护层的情况下,无机保护层在此优选为  $ZrO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、锑掺杂的  $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ ,或是相应的水合氧化物,以及两种或更多种所述物质的混合物。

[0045] 有机保护层通常由合适的有机硅烷、有机钛酸盐或有机锆酸盐组成。作为用于效果颜料的表面涂布和表面后涂布的试剂,合适的物质是本领域技术人员已知的。

[0046] 中间层和/或保护层的总重量份额在此为最高 20 重量 %, 优选最高 10 重量 %, 特别优选 0-5 重量 %, 以复合颜料的总重量计。

[0047] 在本发明的一个优选的实施方案中,作为 LDS-添加剂使用的复合颜料仅由一种或多种初级颗粒组成,所述初级颗粒各自由核和位于核上的功能涂层构成,即由  $TiO_2$ -核和  $(Sb, Sn) O_2$ -涂层或者由  $(Sb, Sn) O_2$ -核和  $TiO_2$ -涂层组成;然而最优选的是如下实施方案:复合颜料由初级颗粒组成,所述初级颗粒各自由  $TiO_2$ -核和  $(Sb, Sn) O_2$ -涂层组成。任选地,以复合颜料的总重量计,仅包含至多 5 重量 % 的杂质成分,所述杂质成分可以包含在中间层和/或保护层中。

[0048] 根据本发明所使用的复合颜料中的核本身可以具有任何可想到的形状。然而,特别是在根据本发明所使用的复合颜料作为 LDS-添加剂赋予配备所述复合颜料的聚合物塑料的导电性能方面,被证明有利的是复合颜料中的核具有各向同性形状。各向同性形状为从虚构的中心点向外观察时在核的所有方向上或多或少理想地相同(即不具有优先方向)

的形状。属于此类的是球形和立方体形的核以及具有不规则的紧凑颗粒形状的核,以及还有具有n个面的规则或半规则多面体(正多面体和半正多面体)形状的核,其中n在4至92的范围内。

[0049] 不言而喻,术语“球形”、“立方体形”或“规则的”在此也适用于在几何意义上并非理想球形、理想立方体形或理想规则的核形状。由于复合颜料的核在工业方法中制得,所以在此同样包括由工业造成的与理想几何形状的偏差,例如修圆的棱边或多面体情况下的具有略微不同尺寸和形状的面。

[0050] 根据本发明所使用的复合颜料中的核具有在0.001至10 $\mu\text{m}$ ,优选0.001至5 $\mu\text{m}$ ,特别是0.01至3 $\mu\text{m}$ 范围内的粒径。

[0051] 所述核由以给定的量级市售获得的TiO<sub>2</sub>或(Sb,Sn)O<sub>2</sub>组成。TiO<sub>2</sub>-颗粒例如以商标名KRONOS (KRONOS Worldwide, Inc.)、HOMBITEC (Sachtleben) 或Tipaque (Ishihara Corp.)市售获得。用锑掺杂的二氧化锡颗粒可以例如以名称Zelec (Milliken Chemical) 或SN (Ishihara Corp.)获得。

[0052] 根据本发明所使用的复合颜料的初级颗粒在具有上文给定的尺寸材料组成的核的表面上具有涂层,所述涂层具有在1至500nm范围内,优选1至200nm范围内的层厚度。

[0053] 如上所述,涂层包括至少一个功能层,所述功能层根据核的物质组成由TiO<sub>2</sub>或(Sb,Sn)O<sub>2</sub>组成。如果存在的话,中间层或保护层同样算作涂层。涂层的层厚度的上述量级在此不仅适用于仅由如上所述的功能层组成的涂层,而且适用于除了功能层之外还具有一个或多个中间层和/或保护层的涂层。对于仅由(Sb,Sn)O<sub>2</sub>-功能层组成的涂层,特别优选的是1至100nm的层厚度范围。

[0054] 涂层的份额为以初级颗粒的总重量计20至70重量%,并且同样地以复合颜料的总重量计20至70重量%。所述数据不仅涉及仅由如上所述的功能层组成的涂层,而且涉及除了功能层之外还包括一个或多个中间层和/或保护层的涂层。

[0055] 当核由TiO<sub>2</sub>组成时,包括至少一个(Sb,Sn)O<sub>2</sub>功能层或者由(Sb,Sn)O<sub>2</sub>功能层组成的涂层的份额特别优选在35至55重量%的范围内,特别是在40至50重量%的范围内,以初级颗粒的总重量或复合颜料的总重量计。

[0056] 当核由(Sb,Sn)O<sub>2</sub>组成时,包括至少一个TiO<sub>2</sub>功能层或者由TiO<sub>2</sub>功能层组成的涂层的份额特别优选在45至65重量%的范围内,特别是在50至60重量%的范围内,以初级颗粒的总重量或复合颜料的总重量计。

[0057] 根据本发明所使用的复合颜料的粒径在0.1至20 $\mu\text{m}$ ,优选0.1至10 $\mu\text{m}$ ,特别是0.1至5 $\mu\text{m}$ 的范围内。特别优选地,使用粒径在0.1至1 $\mu\text{m}$ 范围内并且D<sub>90</sub>-值在0.70至0.90 $\mu\text{m}$ 范围内的复合颜料。

[0058] 所有上述粒径在此可以通过通常的粒径确定方法确定。特别优选的是通过激光衍射法确定粒径的方法,其中可以有利地确定单个颗粒的公称粒径及其粒径百分比分布。根据激光衍射法使用英国Malvern Instruments Ltd.公司的Malvern 2000型仪器根据ISO/DIS 13320的标准条件进行本发明中的所有粒径确定。

[0059] 根据REM-图像和/或TEM-图像以数字方式确定各个涂层的层厚度。

[0060] 根据本发明所使用的复合颜料的制备根据本身已知的方法进行。在此,为作为核使用的起始颗粒设置涂层,所述涂层包括至少一个具有上述组成之一的功能层,但是优选

仅由所述功能层组成。由于均涉及无机原材料,所以优选在水性悬浮液中通过沉淀各个金属氧化物或水合金属氧化物,然后转化成金属氧化物从而用功能层涂布核。在此以溶解形式将待获得的金属氧化物的前体材料(通常为金属盐)加入各个核材料的水性悬浮液中,并且在相应调节的pH-值下将其沉淀至通常为水合金属氧化物形式的核上。

[0061] 然后通过用提高的温度处理将水合金属氧化物转化成相应的氧化物。可以以相同方式用任选待施加的中间层和/或保护层涂布核,只要其为无机层。有机后涂布同样通过现有技术中常用的方法进行,特别是通过在合适的介质中使复合颗粒的表面与相应的有机材料直接接触。

[0062] 以设置有用锑掺杂的二氧化锡功能涂层的TiO<sub>2</sub>-核为例,根据本发明所使用的复合颜料如下制得:

[0063] 将具有希望量级的几乎球形的TiO<sub>2</sub>-颗粒与去矿物质水混合成悬浮液,伴随搅拌将其加热至70至90°C范围内的温度。用酸(例如盐酸)将悬浮液的pH-值调节至1.5至2.5范围内的值。将具有希望组成的氯化锡锑的盐酸溶液加入悬浮液同时用碱(例如氢氧化钠溶液)维持pH-值。加入结束之后,将pH-值升高到>2.5至7.0的值并且后搅拌。过滤、清洗、干燥产物并且在500°C至900°C的温度范围内煅烧0.5至2小时。然后还可以任选筛分产物。获得由TiO<sub>2</sub>-核和(Sb,Sn)O<sub>2</sub>涂层组成的复合颜料。

[0064] 可以以相似的方法在水性悬浮液中在1.5至2.5范围内的pH-值下用合适的钛盐(例如TiCl<sub>4</sub>)进行采用TiO<sub>2</sub>对(Sb,Sn)O<sub>2</sub>-核颗粒的涂布。

[0065] 所述复合颜料作为LDS-添加剂以0.1至30重量%,优选0.5至15重量%,特别是1至10重量%的量包含在各个聚合物组合物中,均以聚合物组合物的总重量计。所述复合颜料也可以与现有技术中已知的其它LDS-添加剂混合的方式用在适用于LDS的聚合物组合物中。在后一种情况下,根据本发明的LDS-添加剂的份额减少掉一种或多种其它LDS-添加剂的份额。LDS-添加剂的份额总计通常不大于如上所述的30重量%,以适用于LDS的聚合物组合物的总重量计。

[0066] 优选地,聚合物组合物为主要份额(通常>50重量%)由热塑性塑料构成的热塑性聚合物组合物。

[0067] 适合作为热塑性塑料的是具有广泛材料选择的无定形和半结晶热塑性塑料,例如各种聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚邻苯二甲酰胺(PPA)、聚苯醚(PPO)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、环烯烃聚合物(COP)、液晶聚合物(LCP)或其共聚物或共混物,例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/聚碳酸酯-共混物(PC/ABS)或PBT/PET。所述材料以适用于LDS的品质由所有著名的聚合物生产商销售。

[0068] 此外,包含根据本发明所使用的复合颜料作为LDS-添加剂的聚合物组合物还可以任选包含额外的填料和/或着色剂以及稳定剂、助剂和/或阻燃剂。

[0069] 适合作为填料的为例如各种硅酸盐、SiO<sub>2</sub>、滑石、高岭土、云母、硅灰石、玻璃纤维、玻璃球、碳纤维等。

[0070] 作为着色剂,可以考虑有机染料以及无机或有机的着色颜料。由于包含根据本发明的LDS-添加剂的LDS-塑料组合物颜色极浅并且因此容易着色,所以实际上可以使用所有适合于塑料的可溶性染料或不溶性着色颜料。作为例子在此仅提及特别经常使用的白色颜料TiO<sub>2</sub>、ZnO、BaSO<sub>4</sub>和CaCO<sub>3</sub>。加入的填料和/或着色剂的量和种类在此仅受适合于LDS的各个

组合物(特别是所使用的塑料)各自的具体物质特性的限制。

[0071] 已经出人意料地发现,根据本发明所使用的以复合颜料的总质量计有至少80重量%由TiO<sub>2</sub>和(Sb,Sn)O<sub>2</sub>组成的复合颜料非常适合作为LDS-添加剂,并且即使在0.1至30重量%的常规使用浓度下在掺有所述复合颜料的用于LDS-方法的聚合物组合物中仍然不会造成待形成制品的聚合物基体或基体上的含聚合物涂层中的导电路径形成,尽管复合颜料本身具有一定的导电性。此外,它们具有浅的白灰至蓝灰固有色,所述固有色不会赋予掺有它们的塑料干扰性的深固有色。以塑料计仅以2重量%的浓度包含根据本发明的添加剂的塑料在C1ELab\*-系统中测得的L\*-值(亮度值)大于65(用Minolta CR-300测量)。因此包含根据本发明的LDS-添加剂的适合于LDS的塑料可以根据需要用所有彩色着色剂进行着色,而不会使得大量着色剂降低或消除LDS-添加剂的作用。然而同时,根据本发明所使用的LDS-添加剂具有高的激光活性并且在根据LDS-方法的激光作用下在通过激光束烧蚀和碳化的电路结构内造成希望的微粗糙表面,从而能够以更好的品质实现随后的金属化。在此,在最佳条件下同样能够实现出色的金属化,以及特别出人意料地,在大带宽的各种激光设置下能够实现极好的可金属化性。因此对于LDS-方法可以分别选择最适合实际存在情况的激光作用条件,而不会在随后的金属化中预期品质降低。当使用本发明的特别优选的实施方案(即具有TiO<sub>2</sub>-核和位于核的表面上的涂层的复合颜料,所述涂层由用锑掺杂的二氧化锡组成或至少主要包含用锑掺杂的二氧化锡)作为LDS-添加剂时,在用作含塑料的聚合物组合物中的LDS-添加剂时,包围复合颜料的有机聚合物分子不发生降解。

[0072] 然而特别出人意料的是如下事实,如上所述,包含根据本发明所使用的LDS-添加剂并且此外不包含其它导电成分的适合于LDS的组合物满足在高频范围(HF-范围,1-20GHz)中应用的条件。为了实现该目的,塑料组合物必须具有相对低的相对介电常数 $\epsilon'_r$ (介质的介电常数,即电场的穿透性,相比于真空的比例)以及低的介电损失因子tan $\delta$ (介质在电场中造成的能力损失的度量)。两个特征值不仅取决于频率而且取决于温度,并且因此应当在待通过LDS-方法制备的电子部件通常工作的使用条件下测得。因此对于高频应用,考虑室温和至少1GHz频率下的测量条件。当这些聚合物组合物应适合于HF应用时,掺有LDS-添加剂的适合于LDS的组合物在等于或大于1GHz的频率下测得的介电损失因子应当不大于0.01。以上述量包含根据本发明所使用的LDS-添加剂并且不具有其它导电成分的聚合物组合物,特别是热塑性塑料组合物,满足所述条件。

[0073] 本发明的主题还在于一种聚合物组合物,所述聚合物组合物包含至少一种有机聚合物塑料和LDS-添加剂,其中LDS-添加剂为复合颜料,所述复合颜料以复合颜料的总重量计有至少80重量%由二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和用锑掺杂的二氧化锡((Sb,Sn)O<sub>2</sub>)组成。在此,聚合物组合物以0.1至30重量%的份额包含LDS-添加剂,以聚合物组合物的总重量计。

[0074] 关于LDS-添加剂的物质组成、所使用的聚合物材料以及任选存在的助剂和添加剂(例如填料、着色剂等)的细节已经在上文描述。在此对其进行参考。

[0075] 根据本发明的聚合物组合物被设计用在LDS-方法(激光直接结构化方法)中以在三维塑料基体或带有含塑料涂层的三维基体上产生金属化的电路结构。无需使用着色剂,所述聚合物组合物具有浅的固有色使得可以根据需要用常规的染料和/或着色颜料对其进行着色,非常适合用在高频应用中,并且由于加入根据本发明的LDS-添加剂而造成由激光束产生的电路结构的良好可金属化性,其中激光参数可以在宽范围内进行选择。

[0076] 本发明的主题还在于具有在LDS-方法中产生的电路结构的制品,其中所述制品由制品的聚合物基体或具有含聚合物涂层的基体以及位于基体的表面上的金属导电线路组成,其中聚合物基体或基体的含聚合物涂层包含LDS-添加剂,所述LDS-添加剂由复合颜料组成,该复合颜料以复合颜料的总重量计有至少80重量%由二氧化钛( $TiO_2$ )和用锑掺杂的二氧化锡( $(Sb, Sn)O_2$ )组成。所述制品,特别是有机塑料制品,例如用在电信、医疗技术或汽车制造中,其中它们例如用作移动电话、助听器、牙科仪器、汽车电子设备等的电子部件。

[0077] 图1显示了根据实施例1的根据本发明的LDS-添加剂的REM-照片。

[0078] 下文通过实施例阐释本发明,但是本发明不限于所述实施例。

[0079] 实施例1:复合颜料的制备:

[0080] 在21去矿物质水中伴随搅拌将平均粒径在100-300nm范围内(通过激光衍射法用英国Malvern Ltd.公司的测量仪器Malvern 2000在标准条件下测得)的100g几乎球形的 $TiO_2$ -颗粒(KRONOS Inc.公司的产品Kronos 2900)加热至75°C。用10%盐酸将悬浮液的pH-值调节至2.0的值。然后缓慢地计量加入由264.5g 50%的 $SnCl_4$ 溶液、60.4g 35%的 $SbCl_3$ 溶液和440g 10%的盐酸组成的氯化锡锑盐酸溶液,其中通过同时缓慢加入32%的氢氧化钠溶液保持悬浮液的pH-值恒定。完全加入之后再搅拌15分钟。然后通过加入32%的氢氧化钠溶液将pH-值调节至3.0的值并且再搅拌30分钟。

[0081] 过滤、清洗、干燥产物,在500-900°C的温度下煅烧30分钟并且通过50 $\mu m$ 的筛进行筛分。

[0082] 获得粒径在0.1至1.7 $\mu m$ 的范围内并且具有0.18 $\mu m$ 的 $D_{50}$ -值和0.74 $\mu m$ 的 $D_{90}$ -值的由 $TiO_2$ 和( $Sb, Sn$ ) $O_2$ 组成的复合颜料。复合颜料具有浅的绿灰色。涂层中的Sn:Sb比例为85:15。

[0083] 应用实施例1:

[0084] 使用Minolta Co..Ltd.公司的测量仪器Minolta CR-300测量对应于CIELab\*-系统中的L\*的亮度值:

[0085] 通过同向旋转的双螺杆挤出机将5重量%的LDS-添加剂引入PC/ABS(Xantar C CM 406,Mitsubishi Engineering Plastics)。将挤出物进行在线造粒然后在100°C下干燥。然后在注塑机上注塑成尺寸为60 x 90 x 1.5mm的测试板。

[0086] 使用测量仪器Marke Minolta CR-300在标准条件下确定CIELab-系统中的亮度值 $L^*$ 。分别给出五次不同测量的平均值。

[0087] 确定如下值:

[0088] 表1:

[0089]

LDS-添加剂	粒径	颗粒形状	L* -值	实施例
(Sb,Sn)O <sub>2</sub>	3-14 $\mu\text{m}$	粒子	32	对比实施例 1
(Sb,Sn)O <sub>2</sub>	0.05-9 $\mu\text{m}$	粒子	34	对比实施例 2
云母/(Sb,Sn)O <sub>2</sub>	Minatec 51 8-52 $\mu\text{m}$	片	58	对比实施例 3
云母/(Sb,Sn)O <sub>2</sub>	Iriotec 8825 2-13 $\mu\text{m}$	片	64	对比实施例 4
根据实施例 1 的颜料	0.1-1.7 $\mu\text{m}$	具有球形初级颗粒的附聚物	69	本发明实施例 1
根据实施例 1 的颜料 (2.5 重量%)	0.1-1.7 $\mu\text{m}$	具有球形初级颗粒的附聚物	70	本发明实施例 2

[0090] (Minatec® 51 和 Iriotec® 8825 为 Merck KGaA 的产品; 表 1 中关于对比实施例的粒径均为四舍五入的, 根据本发明的实施例 2 中仅使用 2.5 重量% 的添加剂)

[0091] 通过表 1 可知, 相比于由用锑掺杂的二氧化锡组成的粒子, 根据本发明所使用的复合颜料在聚合物塑料基质中具有明显更高的亮度值。相比于用锑掺杂的二氧化锡涂布的云母的亮度值, 在根据本发明的实施例中在 LDS-添加剂 的一半和相同的浓度下, 略优于对比实施例。

[0092] 应用实施例 2:

[0093] 金属化性能的检测:

[0094] 与应用实施例 1 相似地, 借助于挤出机分别将 5 重量% 的 LDS-添加剂 (Cu-尖晶石, 根据对比实施例 4 的材料以及根据本发明实施例 1 的材料) 引入 PC/ABS, 并且在注塑机上由获得的配混物制备测试板。在网目测试场中通过 1064nm 的纤维激光器以 3-16W 和 60-100kHz 范围内的不同的激光强度和激光频率处理测试板, 从而产生少量材料烧蚀同时经处理的面被碳化。然后在市售的还原性铜浴 (MID Copper 100 B1, MacDermid) 中用铜进行金属化。根据基材上铜层的结构评估金属化性能。给出镀覆指数 (根据 MacDermid), 所述镀覆指数由测试材料的构建的铜层和参比材料的构建的铜层的商得出。将具有 5 重量% 份额的铜尖晶石的 PBT 测试板充当参比材料。

[0095]

激光设置	镀覆指数		
	Cu-尖晶石	对比实施例 4	实施例 1
3W/60kHz	0.41	0.00	0.00
4W/60kHz	0.56	0.00	0.00
5W/60kHz	0.65	0.00	0.00

6W/60kHz	0.71	0.00	0.00
7W/60kHz	0.76	0.00	0.58
8W/60kHz	0.69	0.15	0.74
4W/80kHz	0.65	0.00	0.00
6W/80kHz	0.83	0.00	0.00
8W/80kHz	0.76	0.00	0.74
10W/80kHz	0.73	0.00	0.80
12W/80kHz	0.70	0.16	0.72
14W/80kHz	0.63	0.54	0.65
6W/100kHz	0.88	0.00	0.00
8W/100kHz	0.79	0.00	0.71
10W/100kHz	0.70	0.00	0.81
12W/100kHz	0.68	0.00	0.77
14W/100kHz	0.72	0.34	0.68
16W/100kHz	0.67	0.75	0.62

[0096] 试验表明,相比于根据对比实施例4的用锑掺杂的二氧化锡涂布的云母片,根据本发明所使用的LDS-添加剂在激光参数的范围以及关于镀覆指数的公称值的可金属化性方面显示出明显更好的值,在峰值下与Cu-尖晶石相当并且特别是在更高的激光功率下显示出极好的金属化值。

[0097] 应用实施例3:

[0098] HF适用性的材料测量:

[0099] 如应用实施例2测量测试板,不同之处在于在测量之前不进行激光处理和金属化。

[0100] 在不同的频率范围内以不同的方法测量材料的介电常数。测量在室温下进行。为了在1MHz至1GHz的频率范围内测量,使用阻抗分析仪Agilent E4991A结合测试固定器Agilent 16453。使用E4991A的“材料测量固件”进行评估。

[0101] 为了在2.69GHz和3.9GHz下测量,使用高品质共振器(TE111-模式空腔共振器),并且用网络分析器Rhode&Schwarz ZVA测量空置共振器和装载介电样品的共振器的共振性能。根据S.Zinal和G.Boeck的“Complex Permittivity Measurements using TE11p Modes in Circular Cylindrical Cavities”(IEEE Trans.Microwave Theory Tech.,第53卷,第1870-1874页,2005年6月)的计算规程进行评估。

[0102] 对于1GHz的频率得到如下测量值:

[0103]

	$\epsilon'_r$	$\tan\delta$
实施例1	3.04	0.00373
Cu-尖晶石	2.91	0.00411
对比实施例4	2.98	0.00488

[0104] 对于2.69GHz的频率得到如下测量值:

[0105]

	$\epsilon'_r$	$\tan\delta$

实施例1	2.861	0.0048
Cu-尖晶石	2.759	0.00496

[0106]

对比实施例4	4.029	0.0216
--------	-------	--------

[0107] 对于3.9GHz的频率得到如下测量值：

[0108]

	$\epsilon'_r$	$\tan\delta$
实施例1	2.892	0.005
Cu-尖晶石	2.736	0.0047
对比实施例4	4.072	0.0253

[0109] 如测量所示,在高频范围内的适用性方面,通常用作LDS-添加剂的铜尖晶石和根据本发明所使用的根据实施例1的LDS-添加剂相当,而用锑掺杂的二氧化锡涂布的云母片(对比实施例4)在>1GHz的频率不仅具有过高的相对介电常数而且具有明显过高的介电损失因子。

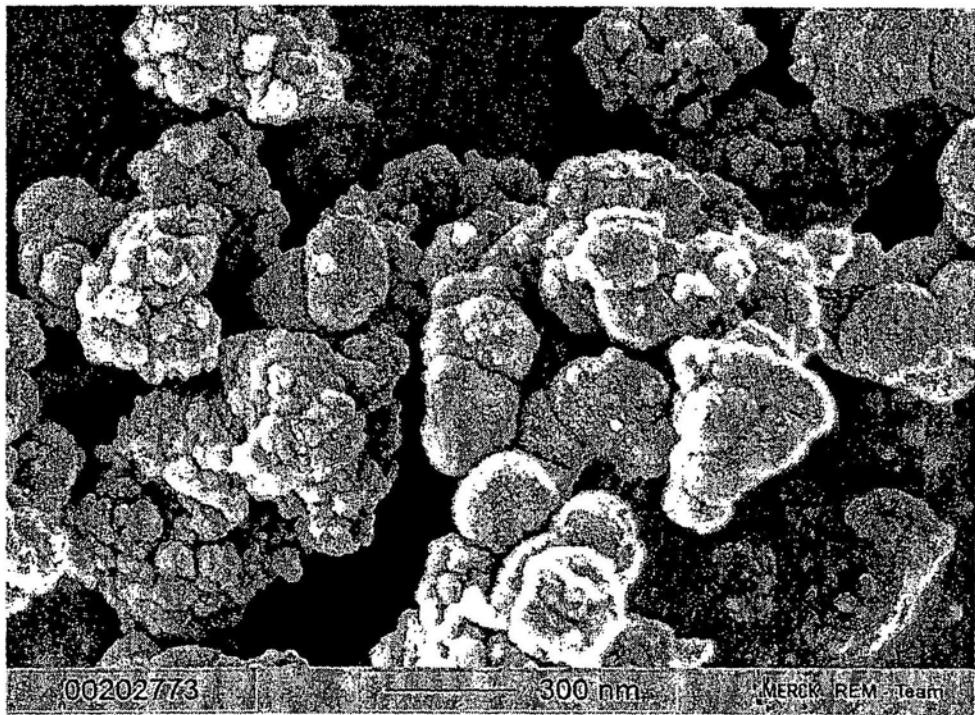


图1