



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 958**

51 Int. Cl.:

**H05K 1/09** (2006.01)

**H01B 1/16** (2006.01)

**C03C 17/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00117046 .3**

96 Fecha de presentación : **09.08.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1087646**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2001**

54

Título: **Procedimiento para la producción de un revestimiento conductivo sobre vidrio o acero esmaltado y sustratos revestidos según el mismo.**

30

Prioridad: **24.09.1999 DE 199 45 866**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2008**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2008**

73

Titular/es: **Ferro GmbH**  
**Gutleutstrasse 215**  
**60327 Frankfurt, DE**

72

Inventor/es: **Niemann, Axel y**  
**Roche, Guy**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 308 958 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 308 958 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un revestimiento conductivo sobre vidrio o acero esmaltado y sustratos revestidos según el mismo.

5 El invento se refiere a un procedimiento para la producción de revestimientos conductivos, en particular pistas de conductores, y a sustratos revestidos según este procedimiento, seleccionados entre la serie formada por un vidrio y un acero esmaltado. Se utiliza una pasta de aluminio apta para ser aplicada por serigrafía, sobre la base de un polvo de aluminio, de por lo menos un cuerpo sinterizado de vidrio y de un medio orgánico. Otros objetos adicionales  
10 conciernen a sustratos obtenibles conforme al procedimiento.

Las lunas de vidrio y los sustratos cerámicos para finalidades electrónicas son provistas para diferentes finalidades con frecuencia de una capa conductiva en una parte o toda la superficie, conteniendo el revestimiento un metal como  
15 componente que confiere conductividad y una composición de vidrio como agente aglutinante. Tales revestimientos se basan con frecuencia en metales nobles, tales como por ejemplo plata en el caso de pistas de conductores sobre vidrio u oro, y/o metales del grupo del platino en el caso de pistas de conductores o de electrodos sobre sustratos cerámicos, tal como un material cerámico semiconductor.

La producción de tales pistas de conductores comprende la aplicación de un polvo metálico y de una composición  
20 líquida o pastosa que contiene un cuerpo sinterizado de vidrio y una subsiguiente cocción a una temperatura adaptada al sustrato.

Mientras que, para la producción de revestimientos conductivos sobre sustratos cerámicos, los metales nobles se  
25 podían reemplazar parcialmente por aluminio, hasta ahora no era posible producir sobre lunas de vidrio unas pistas de conductores cualitativamente muy valiosas a base de aluminio. Las composiciones conocidas, que exclusivamente contienen un polvo de aluminio como componente conductivo, exigen una temperatura de cocción demasiado alta para el vidrio y/o conducen a un revestimiento con insuficiente adhesión y/o insuficiente conductividad.

El documento de patente de los EE.UU. 3.833.348 enseña un procedimiento para la unión de dos piezas o partes  
30 de nitruro de silicio. Una composición que se ha de utilizar para esto se basa en un cuerpo sinterizado de vidrio y en aluminio. Los preferidos cuerpos sinterizados de vidrio sobre la base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}$  tienen un punto de fusión demasiado alto para su utilización sobre vidrio.

A partir del documento de patente de los EE.UU. 5.562.972 se conoce una pasta conductiva para la producción de  
35 electrodos resistentes a la humedad con un contacto óhmico favorable entre el electrodo y un elemento semiconductor. La pasta contiene un polvo de aluminio y un cuerpo sinterizado de vidrio sobre la base de un borosilicato de bario y/o de un borosilicato de calcio en una proporción de 5 a 40% en peso, referida al aluminio. Tampoco estas pastas, a causa de su alto punto de fusión, se pueden aplicar sobre vidrio.

La composición que contiene un polvo de aluminio y un cuerpo sinterizado de vidrio de acuerdo con la patente  
40 de los EE.UU. 5.856.015 contiene ciertamente un cuerpo sinterizado de vidrio con un punto de reblandecimiento dilatométrico situado por debajo de  $600^\circ\text{C}$ , pero se trata de un vidriado para un sustrato cerámico. El contenido de aluminio en este vidriado, con un valor de cómo máximo 30% en peso, es demasiado bajo para la utilización como pasta conductiva, como para garantizar una conductividad suficiente.

De acuerdo con la patente de los EE.UU. 4.039.721 se obtienen pistas de conductores de capa gruesa sobre un  
45 sustrato cerámico, aplicando mediante serigrafía una pasta a base de 3 a 28% en peso de un polvo de plata, de 30 a 61% en peso de un polvo de aluminio, de 24 a 44% en peso de un cuerpo sinterizado de vidrio de borosilicato sobre el sustrato y cociéndola dentro de un intervalo de 0,2 a 1 h a  $850$  hasta  $1050^\circ\text{C}$ . Aún cuando de acuerdo con las reivindicaciones se trata de "un sustrato vítreo", se emplean por ejemplo solamente sustratos cerámicos. La temperatura de cocción habla en contra de la utilización de la pasta sobre lunas de vidrio. Con el fin de conseguir una suficiente conductividad, junto al aluminio se tiene que emplear adicionalmente plata.

A partir de la patente de los EE.UU. 5.358.666 se conoce un material óhmico para electrodos, que se compone  
55 de 10 a 50% en peso de un cuerpo sinterizado de vidrio seleccionado de la serie formada por borosilicato de zinc y borosilicato de plomo y zinc, y de un componente conductivo a base de 48 a 96% en peso de aluminio y de 4 a 52% en peso de silicio. Estos componentes se aplican en forma de una pasta en un medio orgánico sobre un sustrato cerámico y se cuecen a  $600$  hasta  $800^\circ\text{C}$ . Con el fin de asegurar una suficiente estabilidad de la resistencia eléctrica específica, también después de un almacenamiento en una atmósfera húmeda, la pasta debe de contener forzosamente silicio. Este  
60 documento no se dirige a pistas conductivas sobre vidrio.

El documento US 4.070.517 describe una pasta de aluminio, que comprende un cuerpo sinterizado de vidrio que  
contiene plomo. Unas pastas aptas para ser aplicadas por serigrafía, que comprenden un alto contenido de aluminio y un cuerpo sinterizado de vidrio exento de plomo, no se describen en ese documento US 4.070.517.

65 Es misión del presente invento, por consiguiente, mostrar un procedimiento, con el cual, mediando empleo de una pasta que contiene un polvo metálico y un cuerpo sinterizado de vidrio, se pueden producir sobre sustratos, tales como un vidrio y un acero esmaltado, unos revestimientos conductivos, tales como pistas de conductores sobre vidrio.

## ES 2 308 958 T3

La pasta que se ha de utilizar debería estar preferiblemente exenta de plata y después de la aplicación sobre vidrio se debería poder cocer en condiciones usuales de cocción, tales como en particular la cocción brusca usual en el caso de lunas de vidrio de automóviles, y debería conducir a unas capas conductoras que se adhieran bien. De acuerdo con una misión adicional, se debería poner a disposición un sustrato de vidrio provisto de un revestimiento conductor, obtenible conforme al invento, tal como en particular una luna de vidrio, debiendo estar caracterizado el revestimiento por una resistencia eléctrica específica de menos que  $100 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$  y preferiblemente menor que  $50 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ , al mismo tiempo que una buena adhesión.

Los problemas mencionados, y otros problemas que se establecen a partir de la siguiente divulgación, son resueltos mediante el procedimiento según las reivindicaciones para la producción de un revestimiento conductor y el sustrato revestido según las reivindicaciones con una capa de aluminio conductiva, en el que se trata de un vidrio, en particular de lunas de vidrio para automóviles, o de un acero esmaltado.

Se encontró por consiguiente un procedimiento para la producción de un revestimiento conductor, en particular pistas de conductores, sobre un sustrato seleccionado entre la serie formada por un vidrio y un acero esmaltado, que comprende la aplicación de una capa a base de una pasta que contiene un polvo metálico, por lo menos un cuerpo sinterizado de vidrio exento de plomo y un medio líquido o termoplástico, sobre el sustrato, y la cocción del revestimiento a una temperatura situada en el intervalo de  $500$  a  $750^\circ\text{C}$ , el cual está caracterizado porque se utiliza una pasta de aluminio apta para ser aplicada por serigrafía, que contiene

(i) un polvo de aluminio con un valor de  $d_{50}$  situado en el intervalo de  $1$  a  $10 \mu\text{m}$  en una proporción de  $40$  a  $80\%$  en peso,

(ii) uno o varios cuerpos sinterizados de vidrio con un punto de reblandecimiento situado en el intervalo de  $400$  a  $700^\circ\text{C}$  y con un valor de  $d_{50}$  situado en el intervalo de  $1$  a  $10 \mu\text{m}$  en una proporción de  $5$  a  $40\%$  en peso,

teniendo uno o varios cuerpos sinterizados de vidrio una composición con

$10$ - $25\%$  en peso de  $\text{SiO}_2$ ,

$20$ - $40\%$  en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

$10$ - $50\%$  en peso de  $\text{ZnO}$ ,

$0$ - $15\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,

$7$ - $15\%$  en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

$3$ - $8\%$  en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$0$ - $2\%$  en peso de  $\text{F}$  y eventualmente óxidos facultativos,

(iii) un medio líquido o termoplástico a base de uno o varios polímeros y/o disolventes en una proporción total de  $10$  a  $35\%$  en peso,

(iv) un agente coadyuvante de sinterización en forma de polvo en una proporción de  $0$  a  $10\%$  en peso, y

(v) de  $0$  a  $40\%$  en peso de un polvo de plata.

La pasta de aluminio se puede aplicar mediante serigrafía u otro modo conocido a partir de la tecnología de la decoración, en forma de delgadas capas sobre el sustrato. El concepto de apta para ser aplicada por serigrafía comprende la impresión directa sobre el sustrato y la tecnología de las calcomanías.

Sorprendentemente, las pastas de aluminio que se han de utilizar conforme al invento se pueden cocer en una atmósfera de aire sin problemas, también en una cocción brusca, sobre un vidrio como sustrato, obteniéndose unas capas conductoras bien adherentes sobre la base de aluminio, con una resistencia eléctrica específica de menos que  $100 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ . Dependiendo del cuerpo sinterizado de vidrio empleado en la pasta, son obtenibles también unas capas con una resistencia eléctrica específica situada por debajo de  $70 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ , y de manera especialmente preferida las pastas conducen a una resistencia eléctrica específica situada en el intervalo de  $20$  a  $50 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ . Sorprendentemente, las capas conductoras cocidas se caracterizan también por una alta resistencia de adherencia - la resistencia a los arañazos está situada por encima de  $20 \text{N}$ , determinada mediante una punta de Erichsen, que se extiende sobre vidrio a través de una pista conductora producida conforme al invento. Esta resistencia a los arañazos se conserva esencialmente también después de un almacenamiento durante  $5$  días a  $70^\circ\text{C}$  y una humedad relativa de  $90\%$ . Las positivas propiedades se pueden conseguir con cuerpos sinterizados de vidrio exentos de plomo en la pasta de aluminio, siendo obtenibles unos valores incluso todavía mejores sorprendentemente mediando empleo de cuerpos sinterizados de vidrio que contienen zinc.

## ES 2 308 958 T3

Tampoco era previsible, y esto constituye una ventaja especial, que mediando empleo de pastas de aluminio preferidas con un cuerpo sinterizado de vidrio de borosilicato de zinc, la resistencia eléctrica específica permanece esencialmente constante dentro de un intervalo de aproximadamente  $\pm 20^\circ\text{C}$  por encima o por debajo de la usual temperatura de cocción.

Las pastas de aluminio contienen preferiblemente por lo menos 50% en peso, en particular de 50 a 75% en peso de un polvo de Al. Se emplean preferiblemente unos polvos de aluminio granulares, en particular con forma esférica. Un polvo de Al en forma de laminillas, obtenible en el comercio, es poco apropiado a causa de su gran diámetro de laminillas ( $d_{90}$  igual/mayor que  $30\ \mu\text{m}$ ). Convenientemente, el valor de  $d_{50}$  está situado en el intervalo de 1 a  $10\ \mu\text{m}$ , en particular de 1 a  $8\ \mu\text{m}$ . El valor de  $d_{10}$  debería ser mayor que  $0,2\ \mu\text{m}$ , en particular mayor que  $0,5\ \mu\text{m}$  y de manera especialmente preferida debería estar situado en el intervalo de  $0,5$  a  $2\ \mu\text{m}$ , preferiblemente por debajo de  $15\ \mu\text{m}$ . Usualmente, la superficie específica del polvo de Al está situada en el intervalo de  $0,5$  a  $5\ \text{m}^2/\text{g}$ , pero en algún caso individual también se puede llegar por encima o por debajo de estos límites. Con una superficie específica creciente del polvo de Al se dificulta sin embargo la aptitud para empastarse, y se hace necesaria eventualmente una reducción del contenido de Al. Unos polvos de Al especialmente preferidos son de forma esférica, presentan un valor de  $d_{50}$  situado en torno a  $5\ \mu\text{m}$  ( $\pm 2\ \mu\text{m}$ ), un valor de  $d_{90}$  situado por debajo de  $15\ \mu\text{m}$  y un valor de  $d_{10}$  situado por encima de  $1\ \mu\text{m}$ , y una superficie específica comprendida en el intervalo de  $0,5$  a  $3\ \text{m}^2/\text{g}$ . Una parte del polvo de Al puede ser reemplazada también por un polvo de plata, pero se prefieren sin embargo las pastas esencialmente exentas de plata.

Los cuerpos sinterizados de vidrio, empleados en la pasta de Al, tienen tanto en lo referente a la proporción empleada como también en lo referente a la composición química, una gran influencia sobre las propiedades del revestimiento de Al cocido. Una ventaja esencial del cuerpo sinterizado de vidrio es la temperatura del comienzo del reblandecimiento. Ésta se puede determinar en un microscopio con calentamiento mediando empleo de un cuerpo de muestra. El comienzo del reblandecimiento de los cuerpos sinterizados de vidrio que se han de utilizar conforme al invento, está situado preferiblemente en el intervalo de  $400$  a  $700^\circ\text{C}$ , en particular de  $400$  a  $650^\circ\text{C}$  y de manera especialmente preferida a  $420$  hasta  $580^\circ\text{C}$ .

Los cuerpos sinterizados de vidrio se emplean en una granulación usual para finalidades de serigrafía. Usualmente, el valor de  $d_{50}$  está situado en el intervalo de  $0,5$  a  $10\ \mu\text{m}$ , de manera preferida en el intervalo de  $1$  a  $5\ \mu\text{m}$ . Convenientemente, el valor de  $d_{50}$  es menor que  $15\ \mu\text{m}$ , en particular menor que  $10\ \mu\text{m}$ , y el valor de  $d_{10}$  es mayor que  $0,2\ \mu\text{m}$ , de manera preferida mayor que  $0,5\ \mu\text{m}$ .

La proporción empleada del cuerpo sinterizado de vidrio en la pasta de Al puede estar situada en el intervalo de 5 a 40% en peso, pero se prefiere un intervalo de 5 a 30% en peso y se prefiere especialmente uno de 9 a 25% en peso. La proporción empleada, óptima en lo que se refiere a las propiedades que se pueden conseguir de un revestimiento de Al cocido, depende a su vez en un considerable grado de la composición del cuerpo sinterizado de vidrio. Los cuerpos sinterizados de borosilicato de zinc, en el caso de un contenido especialmente bajo de los cuerpos sinterizados de 10 a 15% en peso, ya proporcionan una resistencia eléctrica específica extraordinariamente baja, junto con una sobresaliente adhesión.

Los cuerpos sinterizados de borosilicato de zinc que se han de emplear conforme al invento (véase el Ejemplo 3) para la producción de pistas de conductores sobre vidrio con una resistencia eléctrica específica extraordinariamente baja y una muy buena adhesión, tienen las siguientes composiciones (en % en peso):  $\text{SiO}_2$  10-25,  $\text{B}_2\text{O}_3$  20-40,  $\text{ZnO}$  10-50,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-15,  $\text{Na}_2\text{O}$  7-15,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3-8, F 0-2 y óxidos facultativos, tales como  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

Adicionalmente, se pueden emplear opcionalmente otros cuerpos sinterizados de vidrio exentos de plomo. Dentro de los cuerpos sinterizados de vidrio exentos de plomo son apropiados unos cuerpos sinterizados de vidrio que contienen zinc, que contienen bismuto o que contienen zinc y bismuto, así como unos cuerpos sinterizados de vidrio sobre la base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . Para el mundo especializado son conocidos tales cuerpos sinterizados de vidrio, en cuyos casos se trata en particular de cuerpos sinterizados de borosilicatos, que también se reblandecen en el intervalo de temperaturas solicitado. Unas composiciones de cuerpos sinterizados dadas a modo de ejemplo, contienen como base los componentes obligatorios:

Documento de patente europea EP 0 790 220 B (en % en moles):  $\text{SiO}_2$  30-55,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10 -25,  $\text{TiO}_2$  15-30,  $\text{K}_2\text{O}$  10-17;

documento EP 0 728 710 B (en % en moles):  $\text{SiO}_2$  40-50,  $\text{B}_2\text{O}_3$  8 -14,  $\text{ZnO}$  13-19,  $\text{TiO}_2$  4-7,  $\text{Na}_2\text{O}$  10-15,  $\text{K}_2\text{O}$  0,1-2, F 1-5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1-3;

documento EP 0 267 154 B (en % en moles):  $\text{SiO}_2$  45-60,  $\text{B}_2\text{O}_3$  6-12,3,  $\text{ZnO}$  8-25,  $\text{Na}_2\text{O}$  5-14;

documento EP 0 558 942 (en % en moles):  $\text{SiO}_2$  10-44,  $\text{B}_2\text{O}_3$  11-35,  $\text{ZnO}$  31-50,  $\text{Na}_2\text{O}$  11-25;

documento EP 0 854 120 A (en % en peso):  $\text{SiO}_2$  10-25,  $\text{B}_2\text{O}_3$  2-20,  $\text{ZnO}$  3-15,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  20-55,  $\text{Na}_2\text{O}$  1-10;

documento EP 0 803 480 A (en % en peso):  $\text{SiO}_2$  10-25,  $\text{B}_2\text{O}_3$  20-40,  $\text{ZnO}$  10-50,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-15,  $\text{Na}_2\text{O}$  7-10;

documento de patente de los EE.UU. US 5.714.420 (en % en peso):  $\text{SiO}_2$  20-35,  $\text{B}_2\text{O}_3$  5-15,  $\text{ZnO}$  5-45,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  10-50,  $\text{Na}_2\text{O}$ .

## ES 2 308 958 T3

De acuerdo con otra forma de realización, las pastas de Al pueden contener adicionalmente agentes coadyuvantes de sinterización en forma de polvo en una proporción de hasta de 10% en peso, de manera preferida hasta de 6% en peso. Como agentes coadyuvantes de sinterización se entienden todas las sustancias, que a una temperatura establecida de sinterización conducen a un grado más alto de la sinterización. Ejemplos de agentes coadyuvantes de sinterización son metales, tales como Zn, Mg, B, Si, en particular zinc y magnesio, fluoruros, tales como una criolita ( $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$ ), NaF,  $\text{MgF}_2$  así como carbono. El efecto de los agentes coadyuvantes de sinterización puede estar situado en la disminución de los puntos de fusión y/o en su efecto reductor durante la cocción.

El medio orgánico sirve para el dispersamiento del polvo de Al, del o los cuerpo(s) sinterizado(s) de vidrio y, siempre y cuando que estén presentes, de los o del agente(s) coadyuvante(s) de sinterización. El medio puede ser líquido o termoplástico, es decir que debe hacerse líquido tan sólo a una temperatura elevada. Se prefieren medios orgánicos líquidos, que contienen uno o varios polímeros (= agentes aglutinantes) y/o uno o varios disolventes.

En principio, el medio también puede ser acuoso, pero entonces es conveniente que, con la finalidad de evitar una reacción entre el aluminio y el agua, contenga adicionalmente por lo menos un compuesto seleccionado entre la serie de ácidos polivalentes, tales como ácido maleico o su anhídrido, ácido succínico, un poli(ácido acrílico), ácido bórico, un dihidrógeno-fosfato de sodio, metasilicato de sodio o trifosfato de sodio.

De manera especialmente preferida, el medio contiene tanto un agente aglutinante como también por lo menos un disolvente orgánico. El contenido de agente aglutinante se escoge de tal manera que, después de la desecación de la pasta de Al, resulte una película con resistencia de agarre. Es especialmente apropiada una proporción del agente aglutinante situada en el intervalo de 0,5 a 10% en peso, en particular de 1 a 5% en peso, referida a la pasta de aluminio.

La elección de los agentes aglutinantes es poco crítica, siempre que éstos se descompongan en las condiciones de cocción y/o se quemen y de este modo se volatilicen totalmente. Se adecuan por ejemplo éteres de celulosas, éteres de los ácidos acrílico y metacrílico, resinas naturales, resinas de colofonia y resinas alquídicas modificadas.

En el caso de los disolventes orgánicos como parte componente del medio se trata de aquellos que al cocer se volatilizan sin formar burbujas y, siempre y cuando que estén presentes, pueden disolver al agente aglutinante, y hacen posible el ajuste de una apropiada viscosidad en elaboración de la pasta de aluminio. Ejemplos de ellos son alcoholes terpénicos e hidrocarburos terpénicos; glicoles y diglicoles, así como éteres y ésteres de los mismos; hidrocarburos cíclicos y ramificados, tales como isoparafinas con un punto de ebullición situado en el intervalo de 160 a 220°C; alcoholes, éteres y ésteres con un punto de ebullición situado en el intervalo de 70 a 250°C, en particular de 100 a 220°C. La proporción empleada del disolvente se ajusta a la deseada viscosidad y está situada en el intervalo de 10 a 35% en peso, de manera preferida en el intervalo de 10 a 30% en peso. De manera especialmente preferida, la pasta de Al contiene de 15 a 25% en peso de un medio constituido a base de un polímero y de uno o varios disolventes. La pasta de Al que se ha de utilizar conforme al invento, se puede producir de un modo usual para pastas cerámicas para impresión, a saber mediante mezcladura intensa de los componentes, por ejemplo en un molino de tres cilindros, en un aparato dispersador o en un molino de bolas.

De manera preferida, en el caso del sustrato se trata de lunas de vidrio, en particular las usadas en vehículos automóviles. Otros sustratos son un acero esmaltado, entendiéndose por el concepto de "acero" unos aceros con una composición arbitraria. De manera especialmente preferida, la cocción se efectúa a una temperatura en el intervalo de 550 a 700°C, en particular de 590 a 690°C. Sobre lunas de vidrio para automóviles, la pasta de Al se cuece en unas condiciones aproximadamente iguales a las que son usuales en el caso de pinturas o tintas para vidrio, es decir en una cocción brusca a 640 hasta 690°C, en el transcurso de 1 a 10 minutos, en particular de 4 a 6 minutos.

La aplicación de la pasta de aluminio conforme al invento se efectúa mediante procedimientos usuales, tal como son conocidos para la producción de decoraciones sobre un vidrio o un material cerámico. Se trata de usuales procedimientos de impresión directa e indirecta, en particular de procedimientos de serigrafía. También es posible una aplicación por proyección, inmersión o mediante otras técnicas de aplicación de decoraciones.

Un objeto adicional del invento es un sustrato revestido, el cual está caracterizado porque el sustrato es un vidrio, el revestimiento contiene de 60 a 90% en peso de Al y la resistencia eléctrica específica de la capa conductiva está situada en el intervalo de 10 a 70  $\mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ .

Tal como ya se expuso precedentemente, es posible producir también aquellos sustratos revestidos que tienen una conductividad más alta, correspondientemente a una resistencia eléctrica específica más baja, y a pesar de todo presentan una sobresaliente adhesión. Los sustratos de vidrio revestidos con un revestimiento de aluminio, que son especialmente preferidos, se caracterizan por una resistencia eléctrica específica situada en el intervalo de 20 a 50  $\mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$  y por una resistencia a los arañazos de por lo menos 20 N.

El revestimiento sobre vidrio conforme al invento puede servir como alternativa a pistas de conductores usuales para antenas y calefacciones de lunas, y por consiguiente puede reemplazar a las pistas de conductores de plata actualmente usuales. Por consiguiente, se evita también el problema del amarilleamiento causado por una migración de Ag, que es conocido para los revestimientos de Ag. Un revestimiento conforme al invento sobre un acero esmaltado se puede utilizar también como un sistema de calefacción de superficies.

## ES 2 308 958 T3

Los siguientes Ejemplos explican el invento.

### Ejemplo 1 de referencia

5 Se preparó una pasta homogénea a base de

- (i) 54% en peso de un polvo de aluminio con  $d_{50} = 5 \mu\text{m}$  y una superficie específica de  $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ,
- 10 (ii) 14% en peso de un cuerpo sinterizado de borosilicato de plomo con  $d_{50} = 2 \mu\text{m}$  y una temperatura semiesférica de  $470^\circ\text{C}$ ,
- (iii) 30% en peso de un medio a base de una etilcelulosa, disuelto en terpineol (aceite de pino) y acetato de butil-diglicol (contenido de agente aglutinante en el medio, 3% en peso),
- 15 (iv) 2% en peso de un polvo de zinc.

La pasta se aplicó mediante serigrafía como una película con un grosor de  $25 \mu\text{m}$  sobre un vidrio de carbonato de sodio y carbonato de calcio (de cal y sosa) y después de la desecación se coció a  $720^\circ\text{C}$  bajo aire.

20 La resistencia específica de la pista conductora cocida fue de  $70 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ . La adhesión era buena.

### Ejemplo 2 de referencia

25 La pasta del Ejemplo 1 se aplicó sobre un acero esmaltado. La resistencia eléctrica específica fue de  $70 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$  y la adhesión era muy buena.

### Ejemplo 3

30 Se preparó de un modo usual una pasta de aluminio a base de (i) un polvo de aluminio ( $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 13 \mu\text{m}$  y  $d_{10} = 2 \mu\text{m}$ ), (ii) un cuerpo sinterizado de borosilicato de zinc (en % en peso):  $\text{SiO}_2$  13%,  $\text{ZnO}$  42%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  25%,  $\text{Na}_2\text{O}$  13% y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6%;  $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 6,1 \mu\text{m}$  y  $d_{10} = 0,5 \mu\text{m}$ ; comienzo del reblandecimiento =  $530^\circ\text{C}$  y (iii) un medio. El medio contenía como agente aglutinante una hidroxipropil-celulosa en una proporción de 5% en peso y como disolvente el mono-n-butyl-éter de dietilenglicol. La pasta contenía siempre 25% en peso del medio. Se hicieron variar los contenidos del cuerpo sinterizado y del Al, siendo la suma de 75% en peso. Mediante serigrafía se imprimió una masa fundida de vidrio. La cocción se efectuó en un intervalo de temperaturas de  $665$  a  $680^\circ\text{C}$  mediante cocción brusca.

40 La Tabla 1 muestra la resistencia eléctrica específica en dependencia del contenido de cuerpo sinterizado en la pasta a diversas temperaturas de cocción. La más baja resistencia eléctrica específica se obtiene en el caso de un contenido del cuerpo sinterizado de 12% en peso y un contenido de Al de 63% en peso. La modificación de la resistencia eléctrica específica en dependencia de la temperatura de cocción, en el intervalo de  $665$  a  $680^\circ\text{C}$ , era muy pequeña.

TABLA 1

Cuerpo sinterizado de vidrio (% en peso en la pasta)	Resistencia eléctrica específica ( $\mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ )			
	$665^\circ\text{C}$	$670^\circ\text{C}$	$675^\circ\text{C}$	$680^\circ\text{C}$
9	29	26	25	25
12	24	24	23,5	23,5
15	27	26	26	26,5
18	30	30	30	30
21	33	33	35	34
24	43	45	43	43

60 La adhesión se determinó como resistencia a los arañazos mediante una aguja de Erichsen. Ésta se condujo sobre una pista conductora. La adhesión fue en el caso de un cuerpo sinterizado de vidrio al 9% de 5 N, en el caso de un cuerpo sinterizado de vidrio al 12% igual o mayor que 20 N y en el caso de un contenido más alto superior a 20 N (debido a causas metodológicas se podían medir solamente unos valores de hasta de 20 N). La resistencia de adhesión y la resistencia eléctrica específica permanecen ampliamente constantes, incluso después de un almacenamiento durante varias semanas en una cámara climatizada (humedad relativa 90%,  $70^\circ\text{C}$ ).

## ES 2 308 958 T3

### Ejemplo 4 de referencia

Análogamente al Ejemplo 3 se produjeron unas pastas cada una con 25% en peso de un medio, utilizándose, en vez del cuerpo sinterizado de vidrio empleado en el Ejemplo 3, un cuerpo sinterizado de borosilicato de bismuto con 54% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . El valor de  $d_{50}$  fue de  $1,5 \mu\text{m}$ ; y el comienzo del reblandecimiento =  $550^\circ\text{C}$ .

La Tabla 2 muestra la resistencia eléctrica específica y la adhesión en función del contenido del cuerpo sinterizado. Se coció durante 4 minutos a  $680^\circ\text{C}$ .

TABLA 2

Contenido del cuerpo sinterizado (%)	Resistencia eléctrica específica ( $\mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ )	Adhesión (N)
4,6	72	1
9,2	52	2
18,5	52	10
21,5	45	$\geq 20$
24,6	55	$> 20$
27,7	78	$> 20$

### Ejemplo 5 de referencia

Análogamente al Ejemplo 3 se produjo una pasta, se imprimió sobre vidrio y se coció a  $680^\circ\text{C}$ . La única diferencia con respecto al Ejemplo 3 fue el empleo de un cuerpo sinterizado de borosilicato exento de Pb, Bi, y Zn (producto nº 501006 de la entidad Cerdec AG; valor de  $d_{50} = 2,2 \mu\text{m}$ , comienzo del reblandecimiento =  $580^\circ\text{C}$ ). Del modo usual se empastó, se imprimió sobre vidrio y se coció a  $680^\circ\text{C}$ . La Tabla 3 muestra la resistencia eléctrica específica y la adhesión en función del contenido del cuerpo sinterizado en la pasta (cuerpo sinterizado + Al siempre 75% en peso).

TABLA 3

Contenido del cuerpo sinterizado (%)	Resistencia eléctrica específica ( $\mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ )	Adhesión (N)
4,6	50	5
9,2	55	5
15,4	45	$\geq 20$
18,5	65	$> 20$
27,7	160	$> 20$

También mediando empleo de este cuerpo sinterizado son obtenibles, en el caso de aproximadamente 15% en peso de un cuerpo sinterizado y de % de aluminio, unos revestimientos de Al con buena adhesión ( $\geq 20 \text{ N}$ ) y una baja resistencia eléctrica específica ( $45 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ ).

# ES 2 308 958 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la producción de un revestimiento conductivo, en particular pistas de conductores, sobre un sustrato seleccionado entre la serie formada por un vidrio y un acero esmaltado, que comprende la aplicación de una capa a base de una pasta que contiene un polvo metálico, por lo menos un cuerpo sinterizado de vidrio exento de plomo y un medio líquido o termoplástico, sobre el sustrato, y una cocción del revestimiento a una temperatura comprendida en el intervalo de 500 a 750°C,

10 **caracterizado** porque

se utiliza una pasta de aluminio apta para aplicarse por serigrafía, que contiene

15 (i) un polvo de aluminio con un valor de  $d_{50}$  en el intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$  en una proporción de 40 a 80% en peso,

(ii) uno o varios cuerpos sinterizados de vidrio con un punto de reblandecimiento situado en el intervalo de 400 a 700°C y con un valor de  $d_{50}$  situado en el intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$  en una proporción de 5 a 40% en peso,

20 teniendo uno o varios cuerpos sinterizados de vidrio una composición con

10-25% en peso de  $\text{SiO}_2$ ,

25 20-40% en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

10-50% en peso de  $\text{ZnO}$ ,

0-15% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,

30 7-15% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

3-8% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

35 0-2% en peso de F y eventualmente óxidos facultativos,

(iii) un medio líquido o termoplástico a base de uno o varios polímeros y/o disolventes en una proporción total de 10 a 35% en peso,

40 (iv) un agente coadyuvante de sinterización en forma de polvo en una proporción de 0 a 10% en peso, y

(v) de 0 a 40% en peso de un polvo de plata.

45 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

**caracterizado** porque

la pasta de aluminio está esencialmente exenta de plata y contiene

50 (i) de 50 a 75% en peso de un polvo de aluminio con un valor de  $d_{50}$  situado en el intervalo de 1 a 8  $\mu\text{m}$ ,

(ii) de 5 a 30% en peso de uno o varios cuerpos sinterizados de vidrio con un valor de  $d_{50}$  situado en el intervalo de 0,5 a 5  $\mu\text{m}$ ,

55 (iii) de 15 a 25% en peso de un medio orgánico y

(iv) de 0 a 6% en peso de uno o varios agentes coadyuvantes de sinterización pulverulentos, seleccionados entre la serie formada por zinc, magnesio, boro, manganeso y carbono.

60

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,

**caracterizado** porque

65 la pasta de aluminio contiene un polvo de aluminio esencialmente de forma esférica con un valor de  $d_{50}$  situado en el intervalo de 1 a 8  $\mu\text{m}$ , un valor de  $d_{90}$  de menos que 15  $\mu\text{m}$  y un valor de  $d_{10}$  de más que 0,5  $\mu\text{m}$ .

## ES 2 308 958 T3

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,

**caracterizado** porque

5 la pasta de aluminio contiene uno o varios cuerpos sinterizados de vidrio con un valor de  $d_{50}$  situado en el intervalo de 1 a  $5 \mu\text{m}$ , un valor de  $d_{90}$  de menos que  $10 \mu\text{m}$  y un valor de  $d_{10}$  de más que  $0,2 \mu\text{m}$ .

10 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,

**caracterizado** porque

15 la pasta de aluminio contiene uno o varios cuerpos sinterizados de borosilicatos que contienen zinc, con un comienzo del reblandecimiento en el intervalo de  $420$  a  $580^\circ\text{C}$  en una proporción de 9 a 25% en peso, en particular de 10 a 23% en peso, que tienen una composición con

10-25% en peso de  $\text{SiO}_2$ ,

20 20-40% en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

10-50% en peso de  $\text{ZnO}$ ,

0-15% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,

25 7-15% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

3-8% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

0-2% en peso de F y eventualmente óxidos facultativos.

30 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5,

**caracterizado** porque

35 la pasta de aluminio se aplica mediante una impresión por serigrafía directa o indirecta sobre el sustrato.

40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,

**caracterizado** porque

45 un vidrio para automóviles se reviste con una pasta de aluminio de acuerdo con la reivindicación 2 y/o de acuerdo con la reivindicación 5 y el revestimiento se cuece mediante una cocción a una temperatura situada en el intervalo de  $550$  a  $700^\circ\text{C}$ , en particular de  $590$  a  $690^\circ\text{C}$ .

50 8. Substrato provisto de un revestimiento conductivo esencialmente a base de un metal y un vidrio, seleccionado entre la serie formada por un vidrio y un acero esmaltado,

**caracterizado** porque

55 el sustrato es obtenible según un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, el revestimiento conductivo contiene de 55 a 95% en peso de aluminio y la resistencia eléctrica específica del revestimiento es menor que  $100 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ .

9. Substrato revestido de acuerdo con la reivindicación 8,

60 **caracterizado** porque

el sustrato es un vidrio, el revestimiento contiene de 60 a 90% en peso de aluminio y la resistencia eléctrica específica de la capa conductiva está situada en el intervalo de 10 a  $70 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ .

65