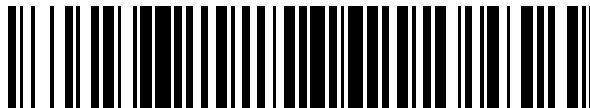


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 906**

51 Int. Cl.:

F28F 21/04 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2002 E 02722167 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 1381579**

54 Título: **Procedimiento para unir cuerpos cerámicos crudos empleando una cinta de transferencia y transformar estos cuerpos crudos pegados en un cuerpo cerámico**

30 Prioridad:

20.03.2001 DE 10113361

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.08.2013

73 Titular/es:

**TESA SE (50.0%)
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg , DT y
ROOSEN, Andreas (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHRÖDER, ANDREAS;
ZÖLLNER, STEPHAN y
ROOSEN, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 420 906 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para unir cuerpos cerámicos crudos empleando una cinta de transferencia y transformar estos cuerpos crudos pegados en un cuerpo cerámico

5 La invención se refiere a un procedimiento para producir una unión material entre cuerpos cerámicos crudos (verdes), de modo que estos después de la sinterización queden firmemente unidos entre sí. El procedimiento es apropiado en especial para laminar hojas cerámicas crudas para la fabricación de cerámicas funcionales y de ingeniería, por ejemplo circuitos integrados multicapa, carcasas, condensadores, actores, sensores, pilas electroquímicas HT, intercambiadores de calor, entre otros, véase /88 Roo/, /96 Hel/.

15 La base de la técnica de laminación cerámica son las láminas cerámicas crudas (verdes), que se fabrican por colada /88 Roo/, /96 Hel/. Las láminas crudas tienen un grosor entre 10 μm y 2 mm y están formadas por polvos cerámicos, incorporados a una matriz polimérica, basada a menudo en el polivinilbutiral (PVB). Los plastificantes añadidos dan a la lámina una cierta flexibilidad. Antes del laminado, las distintas capas de las láminas crudas que se pretenden laminar pueden estructurarse en función de la aplicación, es decir, con orificios pasantes o con otros vaciados (entalladuras) o estructuras e imprimirse con pastas metálicas.

20 Una posibilidad de laminación consiste en el procedimiento de termocompresión, en el que se aplican presión y temperatura. En este procedimiento se apilan las láminas y después se comprimen con una presión comprendida entre 15 MPa /86 Boc/ y 100 MPa /95 Tuf/ a una temperatura comprendida entre 60°C /86 Boc/ y aprox. 110°C /97 Cha/ /94 Ree/. La temperatura elevada es necesaria para reblandecer el ligante (polímero). Para la termocompresión en condiciones isostáticas se aplican presiones de hasta 400 MPa. La presión y la temperatura dependen la una de la otra: una temperatura baja exige una presión elevada; se cumple también la inversa: una temperatura alta exige una presión baja.

30 Para una unión buena e impecable es importante /96 Hel/ que durante la laminación se reorienten las partículas de polvo de las superficies de las láminas crudas que están en contacto y se genere un engranado de las partículas de polvo de las superficies de contacto entre las láminas. La fuerza motriz para el desplazamiento de los granos del polvo es la presión aplicada exteriormente combinada con el reblandecimiento del polímero. Para conseguir la reorientación, la lámina cruda deberá cumplir algunos requisitos. Los volúmenes relativos de los poros, del polvo y del ligante, tienen que guardar ciertas relaciones entre sí /96 Hel/.

35 Los inconvenientes de este procedimiento de termocompresión son:

- la dedicación de tiempo, porque en función del número de capas se tendrá que mantener la presión durante algún tiempo a temperatura elevada para conseguir el equilibrio térmico dentro de la pila de láminas que se van a laminar. Por ello está descartado de buen principio el proceso continuo.
- la presión y temperatura elevadas de la termocompresión, que pueden provocar el flujo de la masa, que conlleva deformaciones de la geometría original.

Por consiguiente, para evitar la deformación del laminado en longitud, anchura y grosor, tendrán que emplearse moldes (matrices).

45 Para la producción de estructuras tridimensionales huecas mediante la estructura de capas de los laminados estructurados (intercambiadores de calor /87 Hei/) surgen problemas adicionales.

- Para construir estructuras laminares se troquelan en algunos casos escotaduras en las láminas crudas. Con el apilado de las distintas capas y su unión mediante la laminación se forman entonces sistemas de canales, por ejemplo en el caso del intercambiador de calor. Cuando se aplica la termocompresión, debido a las cavidades de las láminas crudas se genera un reparto no homogéneo de la presión en el laminado y una penetración de la presión parcialmente insatisfactoria, que conducen a una laminación insuficiente, por lo tanto a delaminaciones no deseadas, es decir, después de la sinterización las capas de láminas no están unidas entre sí de modo compactado, las zonas dañadas se traducen en alteraciones de las propiedades, esto genera una parte de las piezas rechazadas.

- Es especialmente problemático realizar con el laminado estructuras finas, por ejemplo nidos de abeja, o estructuras de cableados planos muy finos, porque estas se destruyen con la presión y la temperatura y el consiguiente flujo de masa, que se aplican sobre ellas.

- Este método requiere que existan determinadas texturas en las láminas crudas en lo que respecta a la proporción de poros, polvos y ligante entre sí.

- La termocompresión responde peor a los ligantes, que se emplean en las láminas de base acuosa, que a las láminas fabricadas a partir de barbotinas basadas en disolventes orgánicos.

En el contexto del procedimiento de termocompresión se ha intentado hasta el presente superar estos problemas con auxiliares de laminado que contienen fundamentalmente disolvente y ligante. Tienen la función de provocar la disolución incipiente y superficial de las láminas crudas de modo que pueda trabajarse con presiones y temperaturas bajas. El inconveniente estriba en que la aplicación del auxiliar de laminación exige un paso adicional de trabajo y en que la disolución incipiente del ligante puede deformar ligeramente el laminado. Los intervalos de temperaturas y presiones mencionados antes se refieren a la utilización de auxiliares de laminado.

Este problema se solucionó con la introducción del llamado "procedimiento de laminación a baja presión y en frío", que se describe en la patente DE 197 25 948 A1 (véase también /99 Piw/). En este procedimiento se pegan entre sí las láminas impresas o sin imprimir a temperatura ambiente empleando una cinta adhesiva por las dos caras y aplicando una ligera presión (la presión de la mano). La película soporte permite unir las láminas crudas para formar objetos sinterizados compactos sin que durante la laminación se produzca un engranado de las partículas (véase termocompresión: presión y temperatura).

A diferencia de ello, en el caso de la laminación a baja presión y en frío las láminas crudas están separadas después del pegado por una película soporte polimérica. Esta película soporte se encarga de que el posterior curso del calentamiento y sinterización se produzca la unión de las dos láminas. A temperaturas elevadas, la película se convierte en una masa fundida de buena fluidez (viscosidad baja). La masa fundida es succionada hacia los canales de los poros por la capilaridad del objeto cerámico (la estructura porosa), en el que ya se hallan calentados los demás auxiliares orgánicos. Las fuerzas capilares generadas atraen los dos objetos o cuerpos uno hacia el otro. Las partículas del polvo cerámico pueden desplazarse unas hacia otras dentro de la masa fundida polimérica líquida, produciéndose el engranado deseado. Para ello, las partículas del polvo cerámico deberán disponer de libertad de movimientos, es decir, tienen que haberse expulsado en su mayor parte los aditivos orgánicos contenidos en la lámina cruda y no deben formarse puentes durante la sinterización, que también reducirían la movilidad.

En este procedimiento no se aplica la presión necesaria para el engranado o encadenamiento de las distintas capas de láminas cerámicas desde fuera por presión con temperatura elevada simultánea, sino que se genera por la presión capilares entre las capas, que surgen por la formación de la masa polimérica fundida, a saber, en la estructura de cuerpos crudos, es decir, "in situ".

Las ventajas del procedimiento son evidentes:

- La laminación se realiza a temperatura ambiente y presiones muy bajas. Esto permite ahorrar tiempo y energía, porque no son necesarios el calentamiento y el mantenimiento de una temperatura elevada. Por consiguiente y a diferencia de la termocompresión no es necesario un tiempo de espera para nivelar o equilibrar la temperatura elevada.
- De este modo es posible una producción continua de laminados. Tanto las láminas crudas como la cinta adhesiva por ambas caras pueden desenrollarse de bobinas.
- A temperatura ambiente, el ligante de las láminas crudas todavía no está reblandecido, de modo que puede realizarse la laminación sin molde. Se ahorran, pues, los costes del molde.
- Dado que el ligando no está reblandecido, no se produce ningún flujo de masa. De este modo pueden realizarse incluso las estructuras tridimensionales huecas de geometría complicada.
- Dado que se genera por fuerzas capilares la presión para el engranado de las capas de láminas, dicha fuerza se reparte por igual a todo lo largo y ancho del laminado y esto se cumple también en el caso de estructuras complejas con cavidades o cableados planos muy finos. No se producen, pues, delaminaciones ni cordones de soldadura en el material.
- El procedimiento funciona incluso en el caso de las láminas fabricadas con base acuosa.
- Además con este método pueden unirse también otros objetos o cuerpos cerámicos entre sí.

El inconveniente del procedimiento en el que se emplean cintas adhesivas por ambas caras estriba en el grosor de la cinta adhesiva por ambas caras y, por tanto, en la cantidad de material que tiene que quemarse (carbonizarse) en el proceso de calentamiento cerámico. El adhesivo tiene solo la función de pegar, mientras que la película soporte tiene que formar una masa fundida polimérica, que es determinante para conseguir el resultado impecable de las láminas pegadas. En el proceso tiene que carbonizarse en primer lugar el adhesivo, antes que a partir de la lámina soporte pueda formarse la masa fundida adhesiva.

Este procedimiento se mejora sustituyendo la cinta adhesiva por ambas caras por una masa adhesiva aplicable por impresión. El adhesivo líquido puede aplicarse por serigrafía sobre las láminas a pegar, los procedimientos serigráficos ya están integrados en los procesos de la tecnología de láminas cerámicas para la metalización. En el procedimiento se puede ajustar la viscosidad del adhesivo dentro de determinados límites.

El inconveniente del procedimiento para adhesivos serigrafiables es la generación de una capa adhesiva, que es extremadamente sensible al polvo. En la cerámica, semejantes partículas de polvo tienen que mantenerse apartadas de las superficies funcionales de las láminas crudas, porque destruyen las estructuras pequeñas y conducen a

zonas defectuosas (poros) en la cerámica sinterizada, lo cual reduce enormemente la resistencia mecánica (la cerámica es un material frágil). Por consiguiente, una lámina sobre la que se ha serigrafiado el adhesivo tiene que seguir procesándose inmediatamente, es decir, no es posible un almacenaje intermedio, que a menudo sería deseable en las producciones y que consistiría por ejemplo en un apilado. Además, la serigrafía de los adhesivos exige un

5 paso de secado para poder eliminar de nuevo las cantidades importantes de disolventes empleados. Por otro lado, la aplicación de disolventes sobre las láminas conduce al hinchamiento de las láminas crudas, que tiene que considerarse como desfavorable para el serigrafiado de metalizaciones.

10 Por el resumen del documento JP 05148 046 A1 se conoce una película adhesiva, cuyas cargas de relleno principales son inorgánicas, por ejemplo óxidos (óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de circonio). El adhesivo es una emulsión de resina sintética, que puede mezclarse con los óxidos, agua y un emulsionante y aplicarse como recubrimiento sobre un forro. De este modo se obtiene una película adhesiva con cargas de relleno.

15 Bibliografía técnica

- /86 Boc/ P. Boch, C. Chartier, M. Huttepain, "Tape Casting of Al₂O₃/ZrO₂ Laminated Composites", J. Am. Ceram. Soc. 69 [8], C191-C192, (1986)
- /87 Hei/ J. Heinrich, J. Huber, H. Scheiter, R. Ganz, R. Golly, S. Foerster, P. Quell, "Compact Ceramic Heat-Exchangers: Design, Fabrication and Testing", Brit. Ceram. Trans. J. 86 [6] 178-182, (1987)
- 20 /88 Roo/ A. Roosen, Basic requirements for tape casting of ceramic powders, en: Ceram. Transactions, vol. 1, parte B, Ceramic Powder Science, Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, OH, pp. 675-692, 1988
- /89 Cim/ M.J. Cima, M. Dudziak, J.A. Lewis, "Observation of Poly(Vinyl Butyral) Dibutyl Phthalate Binder Capillary Migration", J. Am. Ceram. Soc. 72 [6], 1087-1090, (1989)
- /94 Ree/ J.S. Reed, Principles of Ceramics Processing, 2ª ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1994
- 25 /95 Tuf/ S. Tuffé, D.S. Wilkinson, "MoSi₂-Based Sandwich Composite Made by Tape-Casting", J. Am. Ceram. Soc. 78 [11], 2967-2972, (1995)
- /96 Hel/ H. Hellebrand, "Tape Casting"; pp. 189-265 en: Materials Science and Technology, Vol. 17 A, Processing of ceramics, parte 1, coordinador: R.J. Brook, editorial VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Alemania, 1996
- /97 Cha/ T. Chartier, T. Rouxel, "Tape-Cast Alumina-Zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties", J. Eur. Ceram. Soc. 17 [2-3], 299-308, (1997)
- 30 /99 Piw/ M. Piwonski, A. Roosen, "Low Pressure Lamination of Ceramic Green Tapes by Gluing at Room Temperature", J. Europ. Ceram. Soc. 19, 263-270, 1999.

35 El objetivo de la invención es desarrollar un cuerpo cerámico crudo (verde), que procede de una simplificación técnica posterior de la laminación a presión baja y en frío, para poder superar los inconvenientes del estado de la técnica.

40 Este objetivo se consigue con un procedimiento para fabricar un cuerpo cerámico crudo, definido en la reivindicación principal. Son objeto de las reivindicaciones subordinadas los desarrollos posteriores ventajosos del procedimiento y finalmente las propuestas de uso de los cuerpos cerámicos crudos.

45 Un método más elegante que el uso de cintas adhesivas por ambas caras o de pastas serigráficas es la utilización de una cinta adhesiva, formada por una película adhesiva depositada sobre un forro antiadhesivo (release liner), también llamada cinta de transferencia.

50 La cinta adhesiva por ambas caras consta de dos capas adhesivas, que se aplican sobre un soporte y están provistas de láminas protectoras, que se retiran (arrancan) antes del pegado. En el procedimiento de baja presión y en frío, las capas adhesivas sirven para fijar y unir provisionalmente entre sí los cuerpos cerámicos crudos a laminar. La película soporte interior sirve en el posterior curso del calentamiento de los componentes orgánicos para formar una fase líquida, que produce fuerzas capilares (ver antes). Debido a su estructura multicapa, la cinta adhesiva es relativamente gruesa.

55 La estructura es mucho más simple cuando se emplea una cinta de transferencia. Esta cinta adhesiva consta de una película adhesiva, depositada sobre un forro antiadhesivo (release liner), que protege la película adhesiva en el sentido de lámina protectora exterior. Esta película adhesiva se aplica sobre el cuerpo crudo a pegar y el forro puede arrancarse en todo momento antes del uso. Por consiguiente, entre dos cuerpos cerámicos crudos existe solamente una película adhesiva.

60 Esta película adhesiva monolítica combina en una sola capa las dos exigencias, que tiene que cumplir una cinta adhesiva por ambas caras con sus tres capas.

- pega entre sí las láminas a unir a temperaturas < 100°C y
- forma una fase líquida a temperaturas elevadas para generar fuerzas capilares.

65 Esto se explica seguidamente con mayor detalle.

Esta película adhesiva (película de transferencia) debería cumplir determinados requisitos. A la temperatura de uso debería tener adherencia o pegajosidad, para que poderse aplicar sobre la lámina cruda. Esto puede realizarse por contracolado en un laminador o en otro equipo empleado habitualmente para este fin. En algunos casos puede ser especialmente favorable aplicar calor y una ligera presión durante esta operación.

En una forma preferida de ejecución, la película adhesiva es especialmente delgada, con el fin de que durante la carbonización del ligante o proceso de sinterización no tenga que eliminar demasiado material sobrante. La película adhesiva tiene un grosor de capa de 2 a 50 μm , con preferencia especial de 5 a 25 μm .

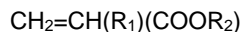
Se logra un resultado especialmente favorable en la laminación cuando la película adhesiva o la cinta adhesiva está orientada. Una película adhesiva orientada en la dirección x-y antes de la solidificación o de la reticulación se contrae durante el calentamiento, de modo que además de la generación de las fuerzas capilares se consigue también una contracción (apriete) adicional del material laminado.

El adhesivo tiene que ser de una naturaleza tal que a temperaturas elevadas se licúe tan intensamente que la masa fundida puede introducirse en los poros de la cerámica, generándose de este modo las fuerzas capilares necesarias en los cuerpos crudos porosos. Un intervalo de temperaturas favorable es el comprendido entre 200°C y 600°C, con preferencia entre 250°C y 550°C. Solo así se destruye el adhesivo por completo.

Ahora se ha encontrado que en especial los copolímeros de acrilatos y metacrilatos cumplen estos requisitos. La composición los comonomeros en cuestión se elige de tal manera que las masas adhesivas resultantes tengan propiedades adhesivas con arreglo a lo descrito por D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, editorial VAN NOSTRAND REINHOLD, Nueva York].

La película adhesiva está formada por una mezcla de:

a) derivados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de la fórmula general



en la que

$\text{R}_1 = \text{H}$ o CH_3 y

$\text{R}_2 =$ una cadena alquilo ramificada o lineal de 2 a 10 átomos de carbono y

b) monómeros olefínicamente insaturados con grupos funcionales.

La composición de la masa autoadhesiva se elegirá de tal manera que el componente a) esté presente en una cantidad del 70 al 99 % en peso, en especial del 80 al 99 % en peso, y/o el componente b) esté presente en una cantidad del 1 al 30 % en peso, en especial del 1 al 20 % en peso, la suma de los dos componentes y eventualmente otros componentes o aditivos deberá totalizar el 100 % en peso.

Para la producción de la masa autoadhesiva de acrilato se realiza una polimerización iniciada con radicales. La polimerización por radicales puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico, en agua, en mezclas de disolventes orgánicos o de disolventes orgánicos y agua o en masa. Se empleará con preferencia la menor cantidad de disolvente que sea posible. El tiempo de polimerización, en función del grado de conversión y de la temperatura, se situará entre 6 y 48 h.

En la polimerización con disolventes se emplean como disolventes con preferencia los ésteres de ácidos carboxílicos saturados (por ejemplo el acetato de etilo), los hidrocarburos alifáticos (por ejemplo el n-hexano o el n-heptano), las cetonas (por ejemplo la acetona o la metiletilcetona), la bencina de límites de ebullición definidos o mezclas de estos disolventes. Como iniciadores de polimerización se emplean los compuestos habituales generadores de radicales, por ejemplo peróxidos y compuestos azoicos. Pueden emplearse también las mezclas de iniciadores. Durante la polimerización es ventajoso emplear tioles como reguladores adicionales para disminuir el peso molecular y reducir la polidispersidad. Como reguladores de polimerización pueden utilizarse por ejemplo alcoholes y éteres.

La polimerización para la producción de la masa autoadhesiva de acrilato puede realizarse en reactores de polimerización, equipados en general con un agitador, varios recipientes de alimentación, un refrigerante de reflujo, un sistema de calentamiento y de enfriamiento y para poder trabajar en atmósfera de N_2 y con sobrepresión.

Después de la polimerización en solución se puede eliminar el medio de polimerización a presión reducida, esta operación puede efectuarse a temperatura elevada, por ejemplo entre 80 y 150°C. Los polímeros pueden utilizarse a continuación en estado sin disolventes, en especial en forma de adhesivos de masa fundida. En muchos casos es incluso ventajoso producir los polímeros en masa.

Para la fabricación de cintas adhesivas se puede seguir procesando la masa adhesiva a partir de la masa fundida, aplicándose en especial sobre un soporte. Es especialmente ventajoso cuando la masa aplicada como recubrimiento es la masa fundida. En efecto, entonces la capa puede estirarse en la dirección x-y. Una capa así estirada (orientada), en especial cuando se reticula después del estiramiento, puede recuperar su posición inicial por calentamiento. Aparte de la fuerza capilar, esta fuerza de recuperación conduce a un mejor resultado de laminación. De este modo es posible laminar incluso las láminas crudas de poros finos.

De modo especialmente ventajoso, los cuerpos cerámicos crudos pueden utilizarse para la sinterización de cerámicas.

En una variante preferida, el cuerpo cerámico crudo se somete después del pegado por lo menos a un tratamiento térmico, con ello en primer lugar la matriz polimérica de las láminas crudas se descompone térmicamente por lo menos en su mayor y/o se evapora, a continuación se descompone la cinta de transferencia y seguidamente se sinteriza el cuerpo crudo para formar el producto cerámico propiamente dicho.

La sinterización se lleva a cabo con preferencia a una temperatura comprendida entre 700°C y 2000°C.

Las ventajas del procedimiento de la invención son:

- Se logra la transferencia de la estructura de tres capas de la cinta adhesiva por ambas caras con sus dos materiales distintos a una película adhesiva de un solo material. Este material realiza las dos funciones necesarias: pegar y formar una masa fundida polimérica.
- Dado que las cintas de transferencia son más delgadas que las cintas adhesivas por ambas caras, disminuye por tanto la cantidad de sustancias orgánicas que tienen que eliminarse en el curso del tratamiento térmico total (carbonización y sinterización), lo cual conlleva grandes ventajas en la velocidad de calentamiento y reduce el riesgo de daños.
- Por lo demás, a diferencia de los adhesivos líquidos, ahora el adhesivo puede procesarse desenrollándolo de una cinta. Con ello es posible de manera sencilla realizar la producción continua de los laminados. Tanto la lámina cruda, como la cinta adhesiva de transferencia pueden desenrollarse de sus bobinas. Mediante rodillos se pueden pegar en primer lugar las distintas bandas de láminas crudas con la cinta adhesiva. Una vez retirado el papel siliconado de la cinta de transferencia pueden pegarse las distintas capas mediante rodillos de apriete. Se forma un laminado sin fin, que puede dividirse en pequeñas unidades por troquelado. De este modo es posible una producción de muchas unidades, lo cual aumenta la eficacia y reduce los costes por pieza.
- Para el almacenaje intermedio, las láminas pueden apilarse y almacenarse antes de poner al descubierto la capa adhesiva.
- No es necesaria ninguna operación de secado, porque la cinta de transferencia no se aplica en estado líquido.
- Dado que la cinta de transferencia no contiene disolventes, esta cinta tampoco podrá penetrar en la lámina cruda. Por consiguiente no se produce ningún hinchamiento (alteración de la forma) de la lámina.
- La cinta de transferencia es muy deformable y por tanto puede adaptarse a las faltas de planitud (irregularidades) y, de este modo, nivela las zonas metalizadas al igual que un adhesivo líquido. La cinta es deformable, porque no contiene una película rígida, como las cintas adhesivas por ambas caras.
- El procedimiento por ser un procedimiento de baja presión y en frío tiene todas las ventajas de este procedimiento, que ya se han descrito previamente.

El funcionamiento de esta cinta de transferencia se basa en que a temperaturas elevadas se convierte en una masa fundida de baja viscosidad (muy fluida). La masa fundida se incorpora por succión a los canales de los poros, por la capilaridad del cuerpo cerámico, ya que los demás auxiliares orgánicos ya se han eliminado en su mayor parte por el calentamiento. Las fuerzas capilares resultantes atraen los dos cuerpos, uno contra otro. En la masa polimérica fundida líquida, las partículas de polvo cerámico pueden interpenetrarse, se produce el engranado deseado. Para ello, las partículas de polvo cerámico tienen que disponer de libertad de movimientos. Por consiguiente, los aditivos orgánicos, que estén presentes en la lámina cruda, tienen que haberse eliminado en su mayor parte y no deberá producirse ninguna formación de puentes durante la sinterización, que también reduciría la movilidad.

El procedimiento ilustrado aquí con las láminas cerámicas crudas puede aplicarse en general a la unión de cuerpos cerámicos crudos o cuerpos presinterizados con porosidad residual suficiente.

El procedimiento consta de dos pasos esenciales:

1. la colocación de la cinta adhesiva de transferencia y el pegado de los cuerpos a unir y
2. el tratamiento térmico para expulsar los ligantes y la cinta adhesiva de transferencia así como la consiguiente sinterización compacta de los cuerpos.

Por consiguiente, para la fabricación de un cuerpo cerámico se pega con preferencia en primer lugar una cinta adhesiva por lo menos en parte de su superficie y por lo menos por una cara sobre un primer cuerpo cerámico crudo, dicha cinta adhesiva está formada por una película adhesiva que se halla depositada sobre un forro antiad-

hesivo (release liner). Después se elimina el forro antiadhesivo y finalmente se pega el primer cuerpo cerámico crudo con el segundo cuerpo cerámico crudo.

5 En una forma especialmente preferida de la invención, los cuerpos crudos son láminas crudas, son con preferencia por lo menos dos láminas cerámicas crudas pegadas entre sí, dichas láminas crudas pueden estar metalizadas o sin metalizar.

10 También con preferencia, los cuerpos crudos después de colocar la cinta adhesiva y de arrancar el forro antiadhesivo se pegan entre sí con una ligera presión, en el caso de que los cuerpos cerámicos crudos sean láminas crudas, esto se realiza en estado apilado una sobre otra.

A continuación se ilustrará la invención con mayor detalle mediante un ejemplo y una figura, con los que no se pretende limitar innecesariamente el alcance de la invención.

15 El procedimiento de la invención se basa en el pegado a temperatura ambiente de capas de láminas crudas con una cinta adhesiva de transferencia adecuada. Esta cinta de transferencia está formada por una capa de 30 μm de grosor de una masa adhesiva acrílica depositada sobre un forro antiadhesivo siliconado por ambas caras. El grosor total de la cinta de transferencia es de 100 μm . La cinta de transferencia puede presentarse en forma de trapo o puede estar enrollada en forma de bobina. El forro antiadhesivo permite colocar y presionar la cinta adhesiva de
20 transferencia sobre la lámina cruda. Antes de pegar con otra capa de láminas crudas tiene que haberse retirado el papel siliconado.

25 La masa adhesiva acrílica es un copolímero formado por el 98 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo y el 2 % en peso ácido acrílico (M_w : 820.000, D: 4,2), que se produce de modo convencional por una polimerización iniciada con radicales libres en solución (acetona/bencina de límites de ebullición definidos = 1/1).

Polimerización/fabricación de la cinta de transferencia

30 Se introducen en un reactor de vidrio convencional de 2 l para la polimerización por radicales 8 g de ácido acrílico, 392 g de acrilato de 2-etilhexilo, 266 g de acetona/bencina 60-95 (= 1/1) y 8 g de isopropanol. Con agitación se hace burbujear gas nitrógeno a través de la solución reaccionante durante 45 minutos, se calienta el reactor a 58°C y se le añaden 0,2 g de AIBN [2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)]. A continuación se calienta el baño de calentamiento exterior a 75°C y se realiza la reacción manteniendo constante esta temperatura exterior. Pasadas 2 h se realiza la siguiente
35 adición de 0,2 g de AIBN [2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)]. Después de 4 y de 8 h se diluye en cada caso con 100 g de una mezcla de acetona/bencina. Después de un tiempo de reacción de 36 h se interrumpe la polimerización y se enfría el reactor a temperatura ambiente.

40 Se aplica esta masa autoadhesiva con una máquina de rasqueta sobre un papel antiadhesivo (release liner) (papel cristal, "glassine", siliconado por ambas caras, con efecto antiadhesivo gradual) con un grosor de capa de 30 μm y a continuación se seca a 100°C durante 10 min.

45 Se realiza un gran número de ensayos de laminado con la cinta de transferencia. La lámina cruda empleada para ello se basa en óxido de aluminio de un tamaño medio de grano de 3,5 μm y como ligante el polivinilbutiral, como plastificante el ftalato de dibutilo y que equivale a la composición de los sistemas habituales de barbotinas /88 Roo/. A partir de esta barbotina se fabrica una lámina cruda por colada y secado. La lámina colada tiene un grosor de 725 μm y un tamaño medio de poro de 0,6 μm . Para los ensayos de laminación se corta la lámina en cuadrados de una longitud de canto de 30 mm. En los ensayos se producen laminados formados por tres capas.

50 En la figura 1 se ilustra la operación de laminado con la técnica. Para ello son necesarios los siguientes pasos de proceso.

- I pegado de la cinta adhesiva de transferencia 2
 - II arrancado del papel siliconado
 - III prensado
 - IV sinterizado
- 55

60 Para el laminado se pega la cinta de transferencia 2 sobre las distintas piezas de láminas crudas 1. Se arranca el papel siliconado 3, se colocan las distintas capas una sobre otra y se prensan aplicando una ligera presión D para formar el laminado 4.

65 Se prepara un laminado 4 aplicando con la mano una ligera presión sobre las capas de láminas. Se producen otros laminados 4 por prensado con presiones de 2,5 MPa y 5 MPa. A continuación se calientan y sinterizan los laminados con arreglo a un programa adecuado de calentamiento del horno, de modo que se forme un cuerpo cerámico monolítico 5, en el que ya no existen las cintas de transferencia. Después de lijar los laminados sinterizados, en ninguno de los tres casos se observan fallos ni zonas de soldadura en los laminados.

Es determinante para la eficacia de la nueva técnica un adhesivo, que sirva para fijar las láminas crudas durante el laminado. La masa adhesiva es sensible a la presión, por ello es posible conseguir la unión aplicando presiones pequeñas. Cuando se calienta, es decir, cuando se realiza el aumento de temperatura para la carbonización, en primer lugar se carboniza el ligante de la lámina cruda. El polímero de la cinta de transferencia se mantiene estable hasta aprox. 250°C y después da lugar a una masa fundida de viscosidad baja, cuya viscosidad va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura, debido a que se van rompiendo las cadenas de las moléculas de los polímeros. A 300°C se miden viscosidades dinámicas del adhesivo de aprox. 30 Pas (a título comparativo: según Cima /89 Cim/, el polivinilbutiral tiene a 160°C una viscosidad de aprox. 5000 Pas). La masa fundida del polímero se degrada fluyendo por los poros de las capas cerámicas y por evaporación de los productos craqueados de cadena corta.

Para ello pueden utilizarse adhesivos, que en el proceso de carbonización forman una fase líquida en tal intervalo de temperaturas, en tal caso los auxiliares orgánicos empleados en el cuerpo crudo ya se han descompuesto o licuado en su mayor parte. La masa polimérica fundida genera fuerzas capilares en el sistema capilar poroso de la lámina cruda, que a su vez ejercen una succión sobre la masa polimérica fundida en forma de presión capilar. Estas fuerzas capilares arrastran las distintas capas de las láminas cerámicas, unas contra otras. En la masa fundida de baja viscosidad, las partículas de polvo próximas a la superficie pueden reorientarse, de modo que, cuando las distintas capas se aproximan unas a otras, engranan entre sí y forman una unión homogénea. Cuando se sigue aumentando la temperatura, la compactación de los cuerpos conduce a la eliminación de la superficie límite entre los cuerpos, con lo cual dichos cuerpos quedan firmemente unidos entre sí y ya no se reconocen las superficies límite primitivas.

Los auxiliares orgánicos empleados en el cuerpo crudo deberían empezar a descomponerse o a licuarse por debajo de la temperatura de licuación de la cinta de transferencia de los cuerpos crudos en cuestión, de modo que durante la licuación de la cinta de transferencia estos aditivos orgánicos ya no fijan las partículas de polvo, que entonces disponen de libertad de movimiento.

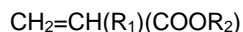
El cuerpo metalúrgico crudo, pulverulento o cerámico, debería tener una porosidad > 10 % en volumen respecto a la de los gránulos inorgánicos y las distintas partículas de polvo deberían presentarse en forma separada unas de otras, es decir, no deben haberse formado puentes de sinterización, de modo que después de la carbonización definitiva de los aditivos orgánicos las partículas de polvo continúen desplazándose unos respecto a otros.

El procedimiento es indicado en especial para laminar láminas cerámicas crudas para fabricar cerámicas funcionales y de ingeniería, por ejemplo carcasas, conmutadores (circuitos) muy integrados, condensadores, actores, sensores, pilas electroquímicas HT, intercambiadores de calor, entre otros. Los cuerpos cerámicos crudos de la invención, fabricados como productos intermedios, se someten después del pegado por lo menos a un tratamiento térmico, durante el cual en primer lugar se descompone térmicamente y/o se evapora por lo menos en su mayor parte la matriz polimérica de las láminas crudas, después se descompone la cinta de transferencia y a continuación se sinteriza el cuerpo crudo para formar el producto cerámico propiamente dicho. La sinterización se realiza con preferencia a una temperatura entre 700°C y 2000°C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un cuerpo cerámico crudo (verde) a partir por lo menos de dos cuerpos cerámicos crudos, pegados entre sí, para ello en primer lugar se pega una cinta de transferencia por lo menos en parte de su superficie y por lo menos por una de sus caras sobre un primer cuerpo cerámico crudo, cinta que está formada por una película adhesiva monolítica depositada sobre un soporte antiadhesivo (release liner), se quita (se arranca) el soporte antiadhesivo, se pega el primer cuerpo cerámico crudo con el segundo cuerpo cerámico crudo, dicha película adhesiva está formada por copolímeros de acrilatos y metacrilatos, a saber, de una mezcla de:

a) derivados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico que se ajustan a la fórmula general:



en la que:

R₁ = H o CH₃ y

R₂ = una cadena alquilo ramificada o lineal de 2 a 10 átomos de carbono y

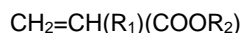
b) monómeros olefinicamente insaturados con grupos funcionales;

el componente a) está presente en una cantidad del 70 al 99 % en peso y el componente b) está presente en una cantidad del 1 al 30 % en peso, la suma de estos componentes deberá totalizar el 100 % en peso; y la película adhesiva monolítica tiene un grosor de capa de 2 a 50 µm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película adhesiva tiene un grosor de capa de 5 a 25 µm.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la película adhesiva está orientada.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como productos de partida (eductos) de la película adhesiva se emplea una mezcla de derivados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico que se ajustan a la fórmula general:



en la que:

R₁ = H o CH₃ y

R₂ = una cadena alquilo ramificada o lineal de 2 a 10 átomos de carbono y

monómeros olefinicamente insaturados con grupos funcionales;

el componente a) está presente en una cantidad del 80 al 99 % en peso y el componente b) está presente en una cantidad del 1 al 20 % en peso, la suma de estos componentes deberá totalizar el 100 % en peso.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque después de la colocación de la cinta de transferencia y arrancar el soporte antiadhesivo (release liner) los cuerpos crudos se pegan entre sí en especial aplicando una ligera presión.

6. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo cerámico crudo según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los cuerpos cerámicos crudos pueden fabricarse a partir por lo menos de dos láminas cerámicas crudas pegadas entre sí, dichas láminas crudas pueden estar metalizadas o sin metalizar.

7. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo cerámico crudo según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la transformación se realiza en continuo a partir de bobinas.

8. Uso de los cuerpos cerámicos crudos según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores para sinterizar cerámicas.

9. Uso de los cuerpos cerámicos crudos según la reivindicación 8, caracterizado porque después del pegado se somete el cuerpo cerámico crudo por lo menos a un tratamiento térmico, en el que en primer lugar se descompone térmicamente y/o se evapora por lo menos la mayor parte de la matriz polimérica de las láminas crudas, después se descompone la película adhesiva y a continuación se sinteriza el cuerpo crudo para generar el producto cerámico propiamente dicho.

10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado porque la sinterización se realiza a una temperatura de 700°C a 2000°C.

Figura 1

