

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 825**

51 Int. Cl.:

H01C 7/06 (2006.01)

H01C 17/065 (2006.01)

H01C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2016** **E 16193341 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 3309800**

54 Título: **Procedimiento para producir una estructura en capas utilizando una pasta a base de una aleación de resistencia**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2019

73 Titular/es:

**ISABELLENHÜTTE HEUSLER GMBH & CO. KG
(100.0%)
Eibacher Weg 3-5
35683 Dillenburg, DE**

72 Inventor/es:

**LANGER, JOCHEN;
BAWOHL, MELANIE;
MODES, CHRISTINA;
BURK, STEFFEN;
MARIEN, JAN;
KALEMBA, PAUL;
DESCH, ANJA;
REUL, ROLAND y
REITZ, JESSICA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 730 825 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 producir una estructura en capas utilizando una pasta a base de una aleación de resistencia.

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para producir una estructura en capas sobre un sustrato utilizando una pasta a base de una aleación de resistencia, así como a la estructura en capas resultante y a su utilización.

10 Especialmente para la producción de resistencias de precisión, se utilizan aleaciones con un bajo coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica (TCR). Dichas aleaciones con un valor de TCR bajo se denominan aleaciones de resistencia en el contexto de la invención. Una aleación de resistencia típica con un valor bajo de TCR es, por ejemplo, ISOTAN® (también conocida como CuNi44, Material N° 2.0842). Para producir resistencias de precisión, las capas de aleación se aplican sobre un sustrato con una superficie de material de vidrio o de cerámica. En la mayor parte de los casos, las aleaciones de resistencia en forma de películas o láminas se unen mediante unión por rodillos o laminación con los materiales de sustrato habituales en ingeniería eléctrica. Existe la necesidad de aplicar aleaciones de resistencia en forma de pasta sobre materiales de sustrato mediante técnicas de impresión sencillas, en particular serigrafía o impresión con plantillas, dado que así se posibilitan geometrías de capa más flexibles. Para ello es necesario proporcionar aleaciones de resistencia en forma de pastas imprimibles que pueden someterse a cocción después de su aplicación sobre el sustrato. Dichas pastas están constituidas por lo menos por un polvo de la aleación de resistencia en cuestión y un medio orgánico. Mediante la cocción, los constituyentes del medio orgánico se volatilizan, permaneciendo el polvo fundido conjuntamente o sinterizado conjuntamente. Hay disponibles una gran selección de medios orgánicos en los que se puede formular el polvo de estas aleaciones de resistencia y que básicamente garantizan una capacidad de impresión. Sin embargo, se ha descubierto que las pastas que consisten únicamente en polvo de aleación de resistencia y medio orgánico muestran solo una ligera adhesión a los sustratos cerámicos utilizados después de la cocción. Una adhesión mejorada de las aleaciones de resistencia impresas a las superficies de vidrio o de cerámica se puede lograr básicamente añadiendo una frita de vidrio a una pasta de aleación de resistencia. Las estructuras en capas de un sustrato cerámico y una pasta de aleación de resistencia que contiene vidrio, o las estructuras en capas resultantes a partir de las mismas después de la cocción, son conocidas en la técnica. El documento EP0829886A2 enseña, por ejemplo, una pasta de aleación de resistencia que contiene frita de vidrio que se aplica sobre un sustrato de Al_2O_3 . Sin embargo, cuando se añade una frita de vidrio a la pasta de aleación de resistencia, esta tiene la desventaja de que el valor de TCR de la capa formada después de la cocción puede diferir del valor de TCR de la aleación de resistencia *en masa*, por lo que no pueden aprovecharse las propiedades eléctricas ventajosas de la aleación de resistencia en el material compuesto así formado.

35 Con respecto a los antecedentes técnicos generales de la invención, también deben mencionarse los documentos US 5 680 092 A, JP 2008/016645 A, CN 103 680 787 B y DE 10 2011 004 543 A1. Finalmente, el documento US 2013/154790 A1 divulga un procedimiento y una estructura en capas correspondiente según el preámbulo de las reivindicaciones 1 o, respectivamente, 10.

40 El objeto en el que se basa la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para producir capas de aleaciones de resistencia sobre superficies de vidrio o de cerámica con el que se puedan aplicar aleaciones de resistencia mediante la impresión de una pasta y que posibilite una fuerte adhesión de las aleaciones de resistencia sobre el sustrato de cerámica sin perjudicar las propiedades eléctricas de las aleaciones de resistencia en la estructura en capas producida. También es un objeto proporcionar una estructura en capas en la que la aleación de resistencia se encuentre unida mecánicamente de forma estable con la superficie de vidrio o de cerámica de un sustrato después de la cocción.

Estos objetos se logran mediante un procedimiento para producir una estructura en capas que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 50
- a. proporcionar un sustrato con una superficie de vidrio o de cerámica.
 - b. aplicar una pasta A a por lo menos parte de la superficie de vidrio o de cerámica del sustrato para obtener una capa de pasta A, conteniendo la pasta A los componentes siguientes:
 - 55 I. una frita de vidrio que contiene por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos y presenta una temperatura de transformación T_g en el intervalo comprendido entre 600 y 750°C y
 - 60 II. un medio orgánico,
 - c. secar y opcionalmente someter a cocción la capa de pasta A,
 - d. aplicar una pasta B a por lo menos una parte de la capa de la etapa c. para obtener una capa de pasta B, conteniendo la pasta B los componentes siguientes:
 - 65 I. un polvo de una aleación de resistencia que presenta un coeficiente de temperatura de la resistencia

eléctrica inferior a 150 ppm/K,

II. un medio orgánico,

5 III. del 0 al 15 por ciento en peso de una frita de vidrio, con respecto al peso total de la pasta B, y

e. someter a cocción y, opcionalmente, antes de someterlas a cocción, secar las capas de pasta B.

10 Es evidente para el experto en la materia a partir de la formulación anterior que debe seguirse la secuencia de etapas, no excluyéndose que puedan llevarse a cabo opcionalmente etapas adicionales entre las etapas mencionadas, siempre que no se cambie la secuencia.

15 Se ha descubierto que el procedimiento según la invención se puede utilizar para producir una estructura en capas que presenta una estabilidad mecánica mejorada, en particular una mejor estabilidad a largo plazo, sin cambiar sustancialmente con ello el TCR de la aleación de resistencia.

20 Sorprendentemente, se ha descubierto que se pueden producir estructuras en capas particularmente buenas si, antes de la aplicación de la pasta B sobre la superficie de vidrio o de cerámica de un sustrato, se aplica una pasta A y simultáneamente se ajusta la proporción en peso de frita de vidrio en la pasta B de forma que la pasta B no contenga más del 15 por ciento en peso.

25 En la etapa a) se proporciona un sustrato con una superficie de vidrio o de cerámica. Por lo tanto, el sustrato tiene una superficie que presenta una cerámica o un vidrio, en el que el material cerámico de la superficie puede seleccionarse preferentemente del grupo constituido por cerámicas de óxido, cerámica de nitruro y cerámicas de carburo. Ejemplos de cerámicas adecuadas son forsterita, mulita, esteatita, óxido de aluminio, nitruro de aluminio, carburo de silicio y porcelana dura. En particular, la superficie de cerámica contiene óxido de aluminio o está constituida por óxido de aluminio. El vidrio de la superficie de vidrio es preferentemente un vidrio de silicato.

30 En la etapa b), se aplica una pasta A a por lo menos una parte de la superficie de vidrio o de cerámica del sustrato. La aplicación puede efectuarse, por ejemplo, mediante serigrafía, impresión con plantillas, recubrimiento con rasqueta o pulverización. Mediante la aplicación se obtiene una capa de pasta A. La pasta A contiene por lo menos una frita de vidrio y un medio orgánico o está constituida por al menos una frita de vidrio y un medio orgánico. Preferentemente, la pasta A contiene del 50 al 90 por ciento en peso de frita de vidrio y el 10-50 por ciento en peso de medio orgánico, con respecto al peso total de pasta A.

35 La frita de vidrio de la pasta A contiene por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos. Estos elementos pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Te, La, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn y Cd. La frita de vidrio puede producirse a partir de óxidos, fluoruros u otras sales (por ejemplo, carbonatos, nitratos, fosfatos) de estos elementos. Los ejemplos de compuestos de partida para producir la frita de vidrio se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en
40 B_2O_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , PbO , P_2O_5 , Pb_3O_4 , PbF_2 , MgO , $MgCO_3$, CaO , $CaCO_3$, SrO , $SrCO_3$, BaO , $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Na_2B_4O_7$, ZnO , ZnF_2 , Bi_2O_3 , Li_2O , Li_2CO_3 , Na_2O , $NaCO_3$, NaF , K_2O , K_2CO_3 , KF , TiO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CuO , Cu_2O , MnO , MnO_2 , Mn_3O_4 , CdO , SnO_2 , TeO_2 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoO , La_2O_3 , Ag_2O , NiO , V_2O_5 , Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$ y minerales complejos, por ejemplo
45 colemanita y dolomita.

50 La temperatura de transformación T_g de la frita de vidrio de la pasta A se encuentra en el intervalo comprendido 600 y 750°C, especialmente en el intervalo comprendido entre 690 y 740°C. La temperatura de transformación T_g puede determinarse para los fines de la invención según la norma DIN ISO 7884-8: 1998-02.

La frita de vidrio contenida en la pasta A comprende preferentemente silicio, aluminio, boro y al menos un metal alcalinotérreo, en cada caso como óxido. El metal alcalinotérreo es de forma particularmente preferida calcio.

55 Con el fin de lograr una adhesión particularmente buena, la frita de vidrio se puede producir en una forma de realización preferida a partir de:

- a. 25-55 por ciento en peso de óxido de silicio,
- b. 20-45 por ciento en peso de carbonato de calcio,
- c. 10-30 por ciento en peso de óxido de aluminio y
- 60 d. 1-10 por ciento en peso de óxido de boro.

65 El medio orgánico puede contener por lo menos un disolvente orgánico y por lo menos un aglutinante. El disolvente orgánico puede seleccionarse del grupo constituido por texanol, terpineol y otros disolventes orgánicos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de por lo menos 140°C. El aglutinante puede seleccionarse de entre resinas de acrilato, etilcelulosas y otros polímeros tales como, por ejemplo, butirales. Opcionalmente, el medio orgánico de la pasta A puede contener otros componentes que pueden seleccionarse del grupo constituido por

agentes tixotrópicos, estabilizantes y emulsionantes. Mediante la adición de estos ingredientes, por ejemplo, se puede mejorar la capacidad de impresión o la estabilidad en almacenamiento de las pastas.

5 En la etapa c), se lleva a cabo una etapa de secado y, dado el caso, una cocción de la capa de pasta A. El secado se puede llevar a cabo a temperaturas en el intervalo comprendido entre 20 y 180°C, en particular en el intervalo comprendido entre 120 y 180°C, por ejemplo en una cabina de secado. Mediante el secado, la capa de pasta A puede fijarse sobre el sustrato. La capa seca de pasta A puede ser ya tan robusta mecánicamente que se puede aplicar una capa de pasta B directamente.

10 La capa de pasta A puede someterse a cocción opcionalmente después del secado. La cocción puede tener lugar a temperaturas en el intervalo comprendido entre 750 y 950°C. Preferentemente, la capa de pasta A se somete a cocción para eliminar sustancialmente el medio orgánico y sinterizar conjuntamente la fritada de vidrio de la forma más homogénea posible. La capa de pasta A sometida a cocción presenta por lo menos un vidrio o está constituida por un vidrio. La capa de pasta A sometida a cocción también se puede denominar capa A. La cocción se puede llevar a cabo o bien en condiciones atmosféricas o bien en condiciones de gas inerte (por ejemplo, atmósfera de N₂). En una forma de realización preferida de la invención, la capa de pasta A se seca primero en la etapa c) y después se somete a cocción. Si la capa de pasta A ya se ha sometido a cocción en la etapa c), posiblemente se pueda aplicar mejor la pasta B en la etapa d. subsiguiente.

20 En la etapa d), la pasta B se aplica a por lo menos una parte de la capa de la etapa c. para obtener una capa de pasta B. La pasta B de la presente invención contiene por lo menos un polvo de una aleación de resistencia y un medio orgánico. Opcionalmente, la pasta B puede contener adicionalmente una fritada de vidrio. Sin embargo, también puede preferirse que la pasta B no contenga fritada de vidrio. Una pasta B sin vidrio puede tener la ventaja de que las propiedades eléctricas de la aleación de resistencia, en particular el valor de TCR, no se vean afectadas negativamente por la presencia del vidrio.

30 Para mejorar aún más la adherencia de la capa B a la capa A en la estructura en capas acabada, también puede preferirse que la pasta B contenga una fritada de vidrio. No obstante, la pasta B no contiene más del 15 por ciento en peso, preferentemente no más del 12 por ciento en peso, de fritada de vidrio, con respecto al peso total de la pasta B. Como puede observarse en la tabla 5, mediante una fritada de vidrio en la pasta B puede mejorarse la adherencia de la estructura en capas en caso de cambios frecuentes de temperatura (almacenamiento con choque de T). Preferentemente, la pasta B contiene por lo menos el 3 por ciento en peso de fritada de vidrio, en particular por lo menos el 5 por ciento en peso, con respecto al peso total de la pasta B. De forma más preferida, la fritada de vidrio está contenida en la pasta B en una cantidad del 3 al 15 por ciento en peso, de forma muy particularmente preferida en una cantidad del 5 al 12 por ciento en peso, con respecto al peso total de la pasta B. El contenido de aleación de resistencia en la pasta B puede encontrarse preferentemente en el intervalo comprendido entre el 60 y el 98 por ciento en peso y el contenido de medio orgánico puede encontrarse en el intervalo comprendido entre el 2 y el 40 por ciento en peso, en particular en el intervalo comprendido entre el 2 y el 37 por ciento en peso, con respecto, en cada caso, al peso total de la pasta B.

40 Las aleaciones de resistencia que pueden utilizarse para el polvo presentan un coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica inferior a 150 ppm/K, preferentemente inferior a 100 ppm/K y de forma más preferida inferior a 50 ppm/K. El coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica especificado en el marco de la invención se refiere a la medición de la aleación *en masa* y se puede determinar en el marco de la invención en un alambre o una película de la aleación correspondiente según la norma DIN EN 60115-1: 2016-03 (con procedimiento de secado I).

50 La aleación de resistencia puede incluir, por ejemplo, elementos seleccionados del grupo constituido por cromo, aluminio, silicio, manganeso, hierro, níquel y cobre. La aleación de resistencia puede seleccionarse preferentemente de entre el grupo que consiste en CuNi, CuNiMn, CuSnMn y NiCuAlSiMnFe. En una forma de realización particularmente preferida, la aleación de resistencia puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en las aleaciones:

I.

Cobre	53,0-57,0 por ciento en peso
Níquel	42,0-46,0 por ciento en peso
Manganeso	0,5-1,2 por ciento en peso
Otros elementos	≤ 10000 ppm en peso

55

II.

Cobre	83,0-89,0 por ciento en peso
Níquel	1-3 por ciento en peso
Manganeso	10,0-14,0 por ciento en peso.
Otros elementos	≤ 10000 ppm en peso

III.

Cobre	88,0-93,0 por ciento en peso
Estaño	2-3 por ciento en peso

Manganeso	5,0-9,0 por ciento en peso
Otros elementos	≤ 10000 ppm en peso

IV.

Cobre	61,0-69,0 por ciento en peso
Níquel	8-12 por ciento en peso
Manganeso	23,0-27,0 por ciento en peso
Otros elementos	≤ 10000 ppm en peso

5

o

V.

Níquel	70,0-78,0 por ciento en peso
Cromo	18,0-22,0 por ciento en peso
Aluminio	3-4 por ciento en peso
Silicio	,5-1,5 por ciento en peso
Manganeso	0,2-0,8 por ciento en peso
Hierro	0,2-0,8 por ciento en peso
Otros elementos	≤ 10000 ppm en peso

10 El polvo de la aleación de resistencia se puede producir por medio de procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, atomización de gas en atmósfera de gas inerte, atomización de agua o molido. El diámetro medio de partícula d_{50} del polvo de la aleación de resistencia es preferentemente de 0,2 μm -15 μm .

15 Además del polvo de la aleación de resistencia, la pasta B contiene un medio orgánico. En una forma de realización preferida, la pasta B contiene el medio orgánico en una cantidad del 2-40 por ciento en peso. El medio orgánico de la pasta B puede contener por lo menos un disolvente orgánico y por lo menos un aglutinante. El disolvente orgánico puede seleccionarse del grupo constituido por texanol, terpineol, alcohol iso-tridecílico u otros disolventes orgánicos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de por lo menos 140°C. El aglutinante puede
20 seleccionarse de entre resinas de acrilato, etilcelulosas u otros polímeros. Opcionalmente, el medio orgánico de la pasta B puede contener otros componentes que pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en agentes tixotrópicos, estabilizantes y emulsionantes. Mediante la adición de estos componentes, por ejemplo, se puede mejorar la capacidad de impresión o la estabilidad en almacenamiento de la pasta.

25 La frita de vidrio opcionalmente contenida de la pasta B contiene por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos. Los elementos pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Te, La, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn y Cd. La frita de vidrio se puede producir a partir de óxidos, fluoruros u otras sales (por ejemplo, carbonatos, nitratos, fosfatos) de estos elementos. Los ejemplos de compuestos de partida para la frita de vidrio se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en
30 B_2O_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , PbO , P_2O_5 , Pb_3O_4 , PbF_2 , MgO , MnCO_3 , CaO , CaCO_3 , SrO , SrCO_3 , BaO , BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ZnO , ZnF_2 , Bi_2O_3 , Li_2O , Li_2CO_3 , Na_2O , NaCO_3 , NaF , K_2O , K_2CO_3 , KF , TiO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CuO , MnO , Mn_3O_4 , MnO_2 , CdO , SnO_2 , TeO_2 , Sb_2O_3 , CO_3O_4 , CO_2O_3 , CoO , La_2O_3 , Ag_2O , NiO , V_2O_5 , Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, y minerales complejos, por ejemplo colemanita y dolomita.

35 En una forma de realización preferida, la frita de vidrio de la pasta B puede contener silicio, aluminio, boro y por lo menos un metal alcalinotérreo, en cada caso como óxido. La frita de vidrio de la pasta B puede ser igual a la frita de vidrio de la pasta A o diferente. La frita de vidrio de la pasta B puede contener al menos dos elementos como óxidos contenidos en la frita de vidrio de la pasta A. En una forma de realización preferida, las fritas de vidrio de
40 las pastas A y B son iguales, ya que esto puede mejorar la compatibilidad de las capas A y B entre sí.

En caso de que la capa de pasta A ya se haya sometido a cocción para dar la capa A en la etapa c), la capa de pasta B se aplica en consecuencia sobre la capa A. Mediante la aplicación de la pasta B sobre la capa de la etapa c) se produce un denominado *precursor* (estructura precursora). El *precursor*, por lo tanto, contiene un sustrato
45 sobre el que se ha aplicado una capa de pasta A, que opcionalmente ya se puede haber sometido a cocción (en adelante también denominada capa A). Además, el *precursor* contiene una capa de pasta B sobre la capa de pasta A, no estando la capa de pasta B sometida a cocción. En una forma de realización preferida, la pasta B se aplica sobre una capa A ya sometida a cocción en la etapa c. En una forma de realización, el *precursor* debe producirse de forma que la capa de pasta B cubra completamente la capa de pasta A.

50

En la etapa e) el *precursor* se somete a cocción y con ello se obtiene la estructura en capas según la invención. Opcionalmente, la cocción puede estar precedida por una etapa de secado. El secado puede realizarse a una temperatura en el intervalo comprendido entre 20 y 180°C, especialmente en el intervalo comprendido entre 120 y 180°C, por ejemplo en una cabina de secado o en un secador de banda de infrarrojos.

La cocción del *precursor* se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo comprendido entre 700 y 1000°C, en particular en el intervalo comprendido entre 850 y 900°C. El precursor se somete a cocción preferentemente de forma que los componentes del medio orgánico que se encuentran en el *precursor* se volatilicen y el polvo de la aleación de resistencia y la frita de vidrio se sintericen conjuntamente. La cocción puede llevarse a cabo o bien en condiciones atmosféricas en presencia de O₂ o bien en condiciones de gas inerte (por ejemplo, atmósfera de N₂). Mediante la cocción de la capa de pasta A, tal como se ha explicado anteriormente, se obtiene la capa A, y al someter a cocción la capa de pasta B, se obtiene la capa B. En el caso de que la capa de pasta A no se haya sometido a cocción en la etapa c), mediante la cocción del *precursor* se someten a cocción simultáneamente las capas de pasta A y pasta B. En caso de que la capa de pasta A ya se haya sometido a cocción en la etapa c), la capa A se vuelve a someter a cocción obligatoriamente cuando se somete a cocción la capa de pasta B.

La estructura en capas según la invención que está presente después de la etapa e) contiene:

- a. un sustrato con superficie de vidrio o de cerámica.
- b. una capa A que cubre por lo menos parcialmente la superficie de vidrio o de cerámica del sustrato, presentando la capa A un vidrio en el que están contenidos por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos y presenta una temperatura de transformación T_g en el intervalo comprendido entre 600 y 750°C,
- c. una capa B que cubre por lo menos parcialmente la capa A, presentando la capa B los componentes siguientes:
 - I. una aleación de resistencia que tiene un coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica inferior a 150 ppm/K, y
 - II. opcionalmente un vidrio que contiene por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos,

en la que la capa B no contiene más del 20 por ciento en peso de vidrio con respecto al peso total de la capa B.

La capa A, que cubre por lo menos parcialmente la superficie de vidrio o de cerámica del sustrato, presenta el vidrio obtenido al someter a cocción la frita de vidrio de la pasta A. Típicamente, el vidrio presente en la capa A contiene la frita de vidrio sinterizado de la pasta A. Preferentemente, esta frita de vidrio se sinteriza homogéneamente para proporcionar un vidrio a lo largo de toda la extensión de la capa A y no presenta regiones sin sinterizar.

En la estructura en capas, la capa B presenta la aleación de resistencia de pasta B y está mecánicamente fijada a la capa A. La resistencia mecánica de la adhesión se puede determinar mediante diversos ensayos. La capa B de la estructura en capas puede presentar un valor de TCR que corresponde sustancialmente al valor *en masa* de la aleación de resistencia.

La adherencia se puede verificar mediante los ensayos siguientes: Una tira de película adhesiva de la marca Scotch®-Magic (3M Germany GmbH) se adhiere a la estructura en capas sometida a cocción y se rasca firmemente, por ejemplo, con una uña. A continuación se retira la película adhesiva. Las capas de aleación de resistencia con una adherencia reducida a la superficie de vidrio o de cerámica del sustrato se adhieren a la película adhesiva. Las estructuras en capas con una adherencia media permanecen parcialmente en la película adhesiva y las estructuras en capas con una resistencia adhesiva elevada no se desprenden por la acción de la película adhesiva.

En la estructura en capas, la capa A puede actuar como un agente de adherencia entre la superficie de vidrio o de cerámica del sustrato y la capa B que contiene la aleación de resistencia. Por medio de la presente invención se puede obtener una capa de aleación de resistencia unida de forma mecánicamente estable a la superficie del sustrato. La capa B contiene la aleación de resistencia en la cantidad originariamente utilizada en la pasta B.

Para el caso opcional de que la capa B presente adicionalmente un vidrio que se ha fabricado a partir de la frita de vidrio de la pasta B, la adherencia de la capa B a la capa A puede mejorarse adicionalmente. El contenido de vidrio de la capa B se determina por medio de la cantidad de frita de vidrio utilizada en la pasta B. En una forma de realización preferida, la capa B presenta no más del 20% en peso de vidrio, en particular no más del 15% en peso de vidrio, con respecto al peso total de la capa B.

Opcionalmente, la estructura en capas obtenida a continuación de la etapa e) está provista de un sellado (también denominado esmalte protector, u *overglaze*). Normalmente, este sellado está constituido por un vidrio. Este sellado sirve, en particular, para proteger la estructura en capas de las influencias ambientales, tales como, por ejemplo, la humedad.

5 La estructura en capas según la invención se puede utilizar, entre otras cosas, para producir resistencias de precisión.

Ejemplos

10 Fabricación general de pasta A

La pasta A se fabricó mezclando el 22% en peso de medio orgánico (85% en peso de Texanol, 15% en peso de etilcelulosa (75% N7, 25% N50)) y 78% en peso de una frita de vidrio según la tabla 1. Las pastas se homogeneizaron mediante un molino de tres rodillos.

Tabla 1: vidrios utilizados

	Frita de vidrio 1	Frita de vidrio 2	Frita de vidrio 3	Frita de vidrio 4	Frita de vidrio 5	Frita de vidrio 6	Frita de vidrio 7
	% en peso						
SiO ₂	43,0	50,0	48,0	16,8	43,0	57,0	42,0
Al ₂ O ₃	9,0	10,0	10,0		9,0	12,0	18,0
MgO	3,0	2,0			3,0		
CaO	6,0	10,0	8,0		6,0	9,0	35,0
SrO	5,0		22,0		5,0		
BaO	30,0	9,0	5,0	47,8	30,0		
Na ₂ O			1,0				
K ₂ O	2,0	4,0	2,0		2,0	5,0	
B ₂ O ₃	2,0	15,0	4,0	35,5	2,0	17,0	5,0
Suma	100,0	100	100,0	100,0	100	100	100,0

20 Fabricación general de pastas B

Un polvo de la aleación de resistencia Isotan (diámetro medio de partícula d₅₀: 8 µm, fabricado mediante atomización de gas de una masa fundida en atmósfera de N₂), un medio orgánico (65% en peso de Texanol y 35% en peso de aglutinante de acrilato) y, dado el caso, una frita de vidrio se combinaron en las cantidades especificadas y se homogeneizaron por medio de un molino de tres rodillos. Las pastas producidas presentan una viscosidad de aproximadamente 30-90 Pas a 20-25°C.

Tabla 2

% en peso	Frita de vidrio 7	Isotan en polvo	Medio orgánico
Pasta B1	6	84	10

30 Producción de la estructura en capas

Las pastas de vidrio A que contenían las fritas de vidrio de la tabla 1 se aplicaron mediante serigrafía sobre sustratos de Al₂O₃ con un tamaño de 101,6 x 101,6 mm y un espesor de 0,63 mm (Rubalit 708 S, CeramTec). Para este fin se utilizó un tamiz de la empresa Koenen GmbH, Alemania, con una impresora EKRA Microtronic II (tipo M2H). El espesor de la emulsión fue de aproximadamente 50 µm (parámetros del tamiz: 80 de malla y 65 µm de diámetro de alambre (acero inoxidable)). Parámetros de impresión: 63 N de presión de rasqueta, velocidad de la rasqueta 100 mm/s y un salto de 1.0 mm. El espesor de la capa después de la impresión (en húmedo) fue de aproximadamente 90 µm. 10 minutos después de la impresión, las muestras se secaron en un secador de banda de infrarrojos (BTU International, tipo HHG-2) durante 20 minutos a 150°C. El espesor de la capa después del secado fue de aproximadamente 60 µm. Las capas de vidrio impresas se sometieron a cocción en atmósfera de nitrógeno (N₂ 5.0) en un horno (ATV Technologie GmbH, tipo PEO 603). La temperatura se aumentó de 25°C a 850°C, se mantuvo a 850°C durante 10 y después se enfrió a 25°C en 20 min. (Tiempo total de procesamiento: 82 min). El espesor de la capa después de la cocción fue de aproximadamente 50 µm. La pasta de aleación de resistencia B se aplicó a la capa previamente preparada mediante serigrafía. Para este fin se utilizó un tamiz de la empresa Koenen GmbH, Alemania, con una impresora EKRA Microtronic II (tipo M2H). El espesor de la emulsión fue de aproximadamente 50 µm, parámetros del tamiz: 80 de malla y 65 µm de diámetro de alambre (acero inoxidable).

50 Las pastas de aleación de resistencia impresas (incluyendo también el *precursor*) se sometieron a cocción en

atmósfera de nitrógeno (N₂ 5.0) en un horno (ATV Technologie GmbH, tipo PEO 603). La temperatura se aumentó de 25°C a 900°C, se mantuvo durante 10 min a 900°C y se enfrió dentro de un periodo de 20 min a 25°C (tiempo total de procesamiento: 82 min). El espesor de la capa después de la cocción fue de aproximadamente 50 µm.

5 **Ejemplo 1**

Tabla 3: Ensayos de adherencia con pastas de vidrio (pasta A) con diferentes fritas de vidrio

Estructura en capas	Sustrato	Frita de vidrio (pasta A)	Pasta de Isotan	Adherencia de Isotan al sustrato + = buena; o = moderada; - = mala
1	Al ₂ O ₃	1	Pasta B1 (6% de vidrio 7)	+
2		2		+
3		3		+
4		4		+
5		5		+
6		6		+
7		7		+
8		sin vidrio		-

10 **Ejemplo 2**

Adherencia de la estructura en capas en función de la cantidad de vidrio en la pasta B

Tabla 4: Pastas de aleación de resistencia (pasta B) con diferente contenido de frita de vidrio

15

[% en peso]	Frita de vidrio 7	Polvo de Isotan	Medio orgánico
Pasta B2	0	90	10
Pasta B3	3	87	10
Pasta B4	6	84	10
Pasta B5	9	81	10

Tabla 5 Adherencia de la estructura en capas según la cantidad de vidrio en la pasta B antes y después de almacenamiento con choque de T

Estructura en capas	Sustrato	Capa de vidrio (capa A)	Capa de aleación (capa B)	Adherencia antes del almacenamiento con choque de T	Desprendimiento después de almacenamiento con choque de T
9	Al ₂ O ₃	Pasta A fabricada de vidrio 7	Pasta B2	buena	20 ciclos
10			Pasta B3	buena	100 ciclos
11			Pasta B4	buena	> 500 ciclos
12			Pasta B5	buena	> 500 ciclos

20

Almacenamiento con choque de T:

Las estructuras en capas preparadas se almacenaron en cada caso durante 15 minutos en una cámara con una temperatura de -40°C y +150°C, respectivamente. La transferencia de una cámara a otra se realizó de forma automatizada y duró aproximadamente 4 s. Un ciclo incluye en cada caso un almacenamiento a -40°C y otro a +150°C. La adherencia se verificó después de diferentes cantidades de ciclos con una tira adhesiva tal como se ha descrito anteriormente.

25

Para la estructura en capas 9 y la estructura en capas 12, los valores de TCR se midieron en el intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 60°C según la norma DIN EN 60115-1: 2016-03 (procedimiento de secado I):

30

Tabla 6

Estructura en capas	Cantidad de frita de vidrio en la pasta B	TCR
9	0% en peso	-25 a -14 ppm/K
12	9% en peso	-37 a -21 ppm/K

35

Para comparación: el valor de TCR *en masa* para Isotan (como alambre) varía de -80 a +40 ppm/K.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una estructura en capas que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 5 a. proporcionar un sustrato con una superficie de vidrio o de cerámica,
- b. aplicar una pasta A a por lo menos una parte de la superficie de vidrio o de cerámica del sustrato para obtener una capa de pasta A, conteniendo la pasta A los componentes siguientes:
- 10 I. una frita de vidrio, y
II. un medio orgánico,
- c. secar y, dado el caso, someter a cocción la capa de pasta A,
- 15 d. aplicar una pasta B a por lo menos una parte de la capa de la etapa c. para obtener una capa de pasta B, conteniendo la pasta B los componentes siguientes:
- I. un polvo de una aleación de resistencia,
II. un medio orgánico,
20 III. 0-15% en peso de frita de vidrio, con respecto al peso total de la pasta B, y
- e. someter a cocción y, opcionalmente, antes de someterlas a cocción, secar las capas de pasta B, caracterizado por que
- 25 f. la frita de vidrio de la pasta A contiene por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos,
- g. la frita de vidrio de la pasta A presenta una temperatura de transformación Tg en el intervalo comprendido entre 600 y 750°C, y
- 30 h. la aleación de resistencia de la pasta B presenta un coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica inferior a 150 ppm/K.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la pasta B contiene una frita de vidrio, que contiene por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la pasta B contiene no más del 12 por ciento en peso y preferentemente del 5 al 12 por ciento en peso de frita de vidrio, con respecto al peso total de la pasta B.
- 40 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la aleación de resistencia de la pasta B presenta un coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica inferior a 50 ppm/K.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la aleación de resistencia de la pasta B se selecciona de entre el grupo que consiste en:
- 45 Aleación I.
- a. 53,0-57,0 por ciento en peso de cobre,
50 b. 42,0-46,0 por ciento en peso de níquel,
c. 0,5-1,2 por ciento en peso de manganeso y
d. no más de 10000 ppm en peso de otros elementos.
- Aleación II.
- 55 a. 83,0-89,0 por ciento en peso de cobre,
b. 10,0-14,0 por ciento en peso de manganeso,
c. 1-3 por ciento en peso de níquel y
d. no más de 10000 ppm en peso de otros elementos.
- 60 Aleación III.
- a. 88,0-93,0 por ciento en peso de cobre,
65 b. 5,0-9,0 por ciento en peso de manganeso,
c. 2-3 por ciento en peso de estaño y
d. no más de 10000 ppm en peso de otros elementos.

Aleación IV.

- 5
- a. 61,0-69,0 por ciento en peso de cobre,
 - b. 23,0-27,0 por ciento en peso de manganeso,
 - c. 8-12 por ciento en peso de níquel; y
 - d. no más de 10000 ppm en peso de otros elementos.

y

10

Aleación V.

- 15
- a. 70,0-78,0 por ciento en peso de níquel,
 - b. 18,0-22,0 por ciento en peso de cromo,
 - c. 3-4 por ciento en peso de aluminio,
 - d. 0,5-1,5 por ciento en peso de silicio,
 - e. 0,2-0,8 por ciento en peso de manganeso,
 - f. 0,2-0,8 por ciento en peso de hierro,
 - g. no más de 10000 ppm en peso de otros elementos.
- 20

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la pasta A contiene del 50 al 90 por ciento en peso de frita de vidrio y del 10 al 50 por ciento en peso de medio orgánico, con respecto al peso total de frita de vidrio y medio orgánico.

25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que las fritas de vidrio de la pasta A y/o la pasta B contienen silicio, boro, aluminio y un metal alcalinotérreo, en cada caso, como óxido.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la frita de vidrio de la pasta B contiene por lo menos dos elementos como óxidos que están contenidos en la frita de vidrio de la pasta A.

30

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la pasta B contiene del 60 al 95 por ciento en peso de la aleación de resistencia, del 3 al 15 por ciento en peso de frita de vidrio y de 2 al 37 por ciento en peso de medio orgánico, con respecto al peso total de la pasta B.

35 10. Estructura en capas que presenta:

- a. un sustrato con una superficie de vidrio o de cerámica,
- b. una capa A que cubre por lo menos parcialmente la superficie de vidrio o de cerámica del sustrato, presentando la capa A un vidrio,
- c. una capa B que cubre por lo menos parcialmente la capa A, presentando la capa B los componentes siguientes:
 - 45 I. una aleación de resistencia, y
 - II. opcionalmente un vidrio que contiene por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos,

50 en la que la capa B no contiene más del 20 por ciento en peso de vidrio con respecto al peso total de la capa B, caracterizada por que

- d. el vidrio de la pasta A contiene por lo menos dos elementos diferentes entre sí como óxidos,
- 55 e. el vidrio de la pasta A presenta una temperatura de transformación Tg en el intervalo comprendido entre 600 y 750°C, y
- f. la aleación de resistencia de la pasta B presenta un coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica inferior a 150 ppm/K.

60

11. Utilización de la estructura en capas según la reivindicación 10 para producir resistencias de precisión.