

412411



P - 53.682

798

Memoria descriptiva

MEMORIA C23C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BAYNARD R. SMITH

entidad norteamericana

con domicilio en 701 Lakeside Drive, North Palm Beach,  
Florida 33408, Estados Unidos de  
América.

por: "UN METODO DE UNIR UNA CAPA DE ORO A UN  
SUBSTRATO CERAMICO"

(Clase Internacional H05k, C23c)

29.3.73

412411

14



FUNDAMENTO DEL INVENTO.

Campo del Invento. Este invento concierne a composiciones y a métodos para unir oro y substratos cerámicos. En particular, este invento se refiere al sector de la  
5 unión de oro con substratos cerámicos. Más particularmente, este invento se refiere al sector de artículos de manufactura cerámicos que tienen una capa de oro unida a ellos. Aún más, este invento se refiere al sector de la unión de  
10 capas de oro a substratos cerámicos a bajas temperaturas de cocción.

Técnica anterior. Se conocen en la técnica composiciones y métodos para unir oro con substratos cerámicos. Además, se conocen artículos de manufactura cerámicos que  
15 tienen una capa de oro adherida a ellos. No obstante, en general, la mecánica de la unión de oro con material cerámico ha incluido la adición de un porcentaje predeterminado de fritas de vidrio al oro. Las fritas de vidrio son incorporadas usualmente en un aglutinante orgánico y mezcladas  
20 con polvo de oro antes de la aplicación al substrato cerámico. La composición (que incluye el oro, el aglutinante orgánico, y el artículo cerámico) es calentada a una temperatura que se aproxima a la temperatura de fusión del vidrio. Las fritas de vidrio humedecen entonces esencialmente a la superficie cerámica de base y al oro y sirven como  
25 un agente de unión.



412411

En la técnica anterior, en la que oro o aleaciones de oro son mezclados con aglutinantes orgánicos que contienen fritas de vidrio, se ha encontrado que se obtiene una aceptable resistencia de unión cuando el porcentaje ponderal de la frita de vidrio con respecto a la composición total llega a aproximadamente 20%. No obstante, la resistividad eléctrica de dichas composiciones puede ser tan elevada como de 0,03 ohmios/sección cuadrada de 0,025 mm de lado/0,025 mm. Dado que una utilización principal de dichas uniones es para la producción de paneles de circuito, la alta resistividad eléctrica constituye una clara desventaja.

Cuando el porcentaje ponderal de la frita de vidrio es disminuido a aproximadamente 2%, se logra una menor resistividad eléctrica del recubrimiento. No obstante, el bajo porcentaje de fritas de vidrio conduce a una baja resistencia mecánica de unión, y el recubrimiento puede ser retirado con facilidad. En la práctica, usualmente se utiliza un estudio de compromiso en que un bajo porcentaje de fritas de vidrio con una baja resistencia mecánica de unión es compensado con un alto porcentaje de fritas de vidrio que tienen una alta resistividad eléctrica. Con mucha frecuencia, las composiciones y las técnicas anteriores precisaban de una composición de frita de vidrio que se aproximase a un porcentaje ponderal de 10%. La resistividad eléctrica formada en la capa de recubrimiento del presente in-

2411



vento es, con una aproximación de 2 a 3%, casi la misma que la del oro puro. Esta resistividad es sustancialmente menor que la del oro unido con fritas de vidrio de la técnica anterior.

5                   Generalmente se producen sobre substratos cerámicos recubrimientos de oro que tienen un margen de espesores entre 5 milésimas y 25 milésimas de milímetro. Este margen de espesores es necesario con el fin de que esté presente en la composición una cantidad de vidrio suficiente para  
10 producir una unión aceptable. En el presente invento, en el que no se utilizan ni vidrio ni aglutinante inorgánico, el recubrimiento o la capa de oro sobre el substrato cerámico puede ser reducido a 1.250 millonésimas de milímetro al  
15 tiempo que se mantiene una acción de unión aceptable. Cuando se utilizan fritas de vidrio es evidente que el costo de la producción de substratos cerámicos recubiertos debe necesariamente subir al tiempo que se usa de modo ineficaz un recurso natural.

                  Con la adición de óxido de cadmio al polvo de óxido  
20 de cobre del presente invento la temperatura de cocción puede ser reducida significativamente con el fin de obtener una buena capa de unión. Sin estar incorporado óxido de cadmio en la composición de la mezcla se encuentran temperaturas de cocción de unión óptima dentro del margen de 1020°C  
25 a 1040°C. Con la adición de polvo de óxido de cadmio la tem

412411



peratura de cocción puede ser reducida a 850°C, encontrándose un margen preferido de temperaturas de cocción entre 750°C y 1000°C. La aptitud para disminuir la temperatura de cocción permite la utilización de hornos que no pueden llegar al nivel de 1000°C y asimismo permite la utilización de substratos cerámicos que puedan experimentar una degradación estructural cuando su temperatura sea elevada por encima del nivel de 1000°C.

Cuando se utilizan fritas de vidrio u otros modos de unión conocidos, se ha encontrado que es baja la conductividad térmica de la capa de oro. Esta desventaja tiene el efecto de producir gradientes térmicos indeseables entre el substrato cerámico y cualquier sistema de circuito montado. En el presente invento, en que los únicos constituyentes de la capa unida son óxido de cobre y óxido de cadmio en combinación con el oro, la densidad global de la capa se aproxima a la del oro y además ésta tiene una conductividad térmica que se aproxima a la del oro puro.

En circuitos híbridos, en algunos casos anteriores, se ha encontrado que las fritas de vidrio contenidas en el oro no eran compatibles con las fritas de vidrio en las resistencias impresas. Este estado causa posiblemente la formación de burbujas y espacios huecos entre las superficies mutuamente aplicadas. De este hecho pueden resultar lecturas inexactas y se pueden acumular esfuerzos que cam-

412411



bien las características eléctricas de las resistencias an  
tes mencionadas. En el presente invento, el recubrimiento  
de oro permanece relativamente inerte con respecto a los  
parámetros eléctricos.

5                   En otra técnica anterior, tal como la de la pa-  
tente de los Estados Unidos número 3.450.545, el estratifi  
cado unido incluye entre 4% y 35% de polvo inorgánico que  
puede ser una frita del tipo de vidrio. Cuando se utiliza  
cualquier porcentaje sustancial de frita del tipo de vidrio  
10 y polvo de aglutinante inorgánico, disminuye necesariamen-  
te la densidad del oro.

Otra técnica anterior, tal como la mostrada en la  
patente de los Estados Unidos número 2.733.167, efectúa la  
unión de oro con una superficie cerámica no porosa para di  
15 versos fines decorativos. Sin embargo, dicha unión de oro  
utiliza compuestos orgánicos de cobre y no comienza con un  
óxido de cobre tal como ocurre en el presente invento. Di-  
cha técnica anterior proporciona y utiliza una superficie  
cerámica o base de vidrio vitrificada para proporcionar un  
20 recubrimiento que tiene sólo un espesor de unas pocas millo-  
nésimas de milímetro. Dichos pequeños espesores de la capa  
de unión de oro son fácilmente desprendibles y no son apli-  
cables a los espesores necesarios en la unión de sistemas  
de circuitos integrados o híbridos.

25                   Todavía otra técnica anterior, tal como la de las



412411

patentes de los Estados Unidos número 3.403.043 y número  
 3.429.736 proporciona polvos refractarios para uniones con  
 material cerámico, tales como de wolframio o de molibdeno  
 que deben ser calcinados en una atmósfera reductora. Cuan  
 5 do dichos polvos refractarios son calcinados en aire, tal  
 como se efectúa en el presente invento, los compuestos se  
 oxidarían y ya no habría ninguna capa metálica sobre el  
 substrato cerámico. En otra técnica anterior, tal como la  
 mostrada en la patente de los Estados Unidos número  
 10 3.647.534 se muestra la utilización de óxido cuproso apli-  
 cado a una superficie cerámica para formar una superficie  
 soldable sobre un miembro cerámico. Sin embargo, el mate-  
 rial cerámico es sumergido en una solución de níquel para  
 depositar una capa de níquel sobre la zona que ha reaccio  
 15 nado y no es aplicable a la capa unida de oro tal como en  
 el presente invento. Además, esta técnica anterior no ma-  
 nifiesta la condición de utilizarse óxido de cadmio para  
 ser incorporado en el óxido cuproso con el fin de dismi-  
 nuir la temperatura de cocción del substrato cerámico.

20 DESCRIPCION DE LAS FORMAS DE REALIZACION PREFERIDAS.

De acuerdo con el presente invento se crean una  
 composición y un método para unir oro con un substrato de  
 alúmina o de cerámica. Adicionalmente, y de acuerdo con la  
 25 composición y el método del invento, se incluye un artícu-



412411

lo de manufactura del invento que presenta un substrato ce  
rámico que tiene unida con él una capa de oro y óxido de co  
bre. Todas las formas de realización del invento aquí des-  
critas se refieren a la unión de oro con un substrato de ce  
5 rámica o de alúmina. Una utilización principal de este in-  
vento se encuentra en el sector de los circuitos integrados  
en donde dispositivos semiconductores o pedacitos de semi-  
conductores son unidos a diversos substratos cerámicos. Otra  
utilización principal de este invento se encuentra en el  
10 sector de los circuitos híbridos en el que dispositivos se-  
miconductores son unidos a diversas porciones conductoras  
de los circuitos de los substratos cerámicos antedichos. Los  
substratos cerámicos están compuestos en general de modo  
principal por alúmina y óxido de berilio.

15 El método y la composición para unir oro con un  
substrato cerámico proporcionan un delgado recubrimiento de  
oro sobre el substrato cerámico que no es eliminable con fa  
cilidad. Además, la composición, tal como se describirá,  
permite que la capa cerámica recubierta final tenga una al  
20 ta conductividad térmica unida con una baja resistividad  
eléctrica. Además, el recubrimiento final tiene una densi-  
dad sustancialmente equivalente a la del oro y se encuen-  
tra que la unión es insensible frente a tratamientos térmi-  
cos repetidos que consisten por ejemplo en someter al subs-  
25 trato cerámico unido a ciclos de variación de temperatura

412411



consecutivos dentro de márgenes que exceden de varias centenas de grados. Un grupo de composiciones de metalización o de unión del invento comprende mezclas íntimas, sobre una base de porcentaje ponderal, de: (A) 0,1 % a 7,0 %, preferiblemente 1,2% a 1,4% de al menos un aditivo de óxido de cobre en forma de polvo del grupo que consiste en óxido cuproso y óxido cúprico; (B) 93,0% a 99,9%, preferiblemente 98,6% a 98,8% de polvo de oro, en que los porcentajes ponderales de óxido de cobre y polvo de oro definen los porcentajes ponderales de una composición de mezcla sólida, en donde los porcentajes ponderales del óxido de cobre y de polvo de oro tienen una suma sustancialmente de 100%; y (C) 10,0% a 95%, preferiblemente 15% a 50%, de un aglutinante orgánico desprovisto de fritas de vidrio, definiendo los porcentajes ponderales del aglutinante orgánico a los porcentajes ponderales de una composición de mezcla total que incluye en combinación el óxido de cobre, polvo de oro y aglutinante orgánico.

La incorporación del aglutinante orgánico, componente (C), se ha encontrado que mejora significativamente la calidad de unión de oro a substratos cerámicos cuando recubrimientos de las composiciones son cocidos o calcinados sobre los substratos cerámicos antes mencionados. La ausencia de fritas de vidrio en el componente (C) permite una interacción directa del componente (A) en combina

412411



ción con el componente (B), con el substrato cerámico. La unión resultante lograda se debe básicamente al óxido de cobre, componente (A), que constituye el mecanismo de adhesión entre el oro, componente (B), y el substrato cerámico. Las composiciones del invento, tal como se describen aquí, constituyen un grupo preferido de composiciones de unión o metalización, ya que proporcionan capas de unión que tienen alta resistencia de carga de tracción o de unión para espesores de estratificado que oscilan entre 0,00125 mm y 0,050 mm. Adicionalmente, la resistencia eléctrica de la unión que constituye la base del presente invento es sustancialmente menor que la de pastas de oro que contienen fritas de vidrio. Cuando se utilizan fritas de vidrio en la composición de unión, se han observado resistividades eléctricas que oscilan entre 0,0015 a 0,030 ohmios/cuadrado/0,025 mm. La presente composición proporciona una resistividad eléctrica del orden de 0,001 ohmios/cuadrado/0,025 mm o menos, lo cual reduce las pérdidas de energía eléctrica cuando esta composición se utiliza en la constitución de sistemas de circuitos. Además, se producen bajos gradientes térmicos entre el substrato y los componentes fijados a la capa unida dado que ambos componentes (A) y (B) tienen conductividades térmicas extremadamente elevadas, respectivamente dentro de los márgenes de 30,37 y 22,91 milicalorías/(segundo x centímetro cuadra

412411

14



do x  $^{\circ}\text{C}$ ), a diferencia de la conductividad térmica de fritas de vidrio que es del orden de 0,08 milicalorías/(segundo x centímetro cuadrado x  $^{\circ}\text{C}$ ). Las composiciones más preferidas del invento son aquellas en que los componentes  
5 metálicos que definen la mezcla de composición sólida consisten esencialmente en 1,2 % a 1,4 % de óxido de cobre y 98,6% a 98,8% de oro, refiriéndose todos los porcentajes a porcentajes ponderales.

Tal como es el caso usual para uniones o composi  
10 ciones de metalización de esta naturaleza, éstas se aplican usualmente a un substrato cerámico mediante serigrafía, impresión, aplicación con brocha o cualquier técnica similar. La aplicación se realiza generalmente en un ambiente de aire a una temperatura que se aproxima a las condiciones  
15 ambientes normales (es decir  $22^{\circ}\text{C}$ ), si bien esto no es crítico para el concepto del invento. El substrato recubierto es cocido en un horno entre los márgenes de temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  y  $1063^{\circ}\text{C}$ , estando un margen preferido de temperaturas de cocción entre  $1020^{\circ}\text{C}$  y  $1040^{\circ}\text{C}$ . El substrato  
20 cerámico recubierto es mantenido en el horno en una atmósfera oxidante, hasta que el substrato llega a un equilibrio térmico sustancial con la atmósfera circundante de alta temperatura.

Las partículas de óxido de cobre (óxido cuproso  
25 u óxido cúprico) utilizadas en la composición son general-



412411

mente molidas o trituradas a un tamaño de menos de 1 micra de longitud. El polvo de oro que es adquirido en el comercio tiene un tamaño inicial dentro del margen entre 2 y 5 micras.

5 El método del invento para producir una delgada capa de unión de baja resistividad eléctrica y de alta conductividad térmica sobre un substrato cerámico se describe en los siguientes párrafos.

10 Partículas de óxido de cobre (óxido cúprico, óxido cuproso) son incorporadas en tolueno, benceno, alcohol, acetona o en alguna composición similar para formar una mezcla de aglomerado. La mezcla es molida en molino de bolas o es sometida a cualquier técnica similar durante un tiempo que se aproxima al margen entre 2 y 24 horas. Esta operación reduce el tamaño de las partículas de óxido de cobre  
15 al de un polvo fino, preferiblemente con dimensiones inferiores a la micra. El tiempo de molienda no es crítico para el concepto del invento que aquí se define, pero estas técnicas de molienda o trituración son mantenidas hasta que  
20 las partículas han alcanzado sustancialmente la deseada textura de polvo fino.

Luego la mezcla de aglomerado es secada en un horno normal hasta que el polvo de óxido de cobre esté desprovisto sustancialmente de material volátil. En la práctica,  
25 el horno ha sido mantenido a una temperatura de aproximada



412411

mente 100°C entre 1 y 5 horas, dependiendo de la mezcla de aglomerado que esté siendo secada. La temperatura y el tiempo de secado en el horno o en cualquier otro aparato de secado para esta operación no son críticos para el concepto del invento, constituyendo la única restricción puesta para estos parámetros el hecho de que una vez terminada esta operación de secado el polvo de óxido de cobre (óxido cúprico, óxido cuproso) remanente debe estar sustancialmente libre del material volátil utilizado para formar la mezcla de aglomerado (es decir tolueno, benceno, alcohol, acetona o composición similar) tal como arriba se ha descrito.

El óxido de cobre seco (óxido cúprico u óxido cuproso) resultante es mezclado con un aglutinante orgánico comercialmente asequible en porcentajes ponderales previamente determinados. La operación de mezclado se logra en un molino para pinturas (tritador en húmedo), aparato volteamador normal o algún aparato similar. El hecho de mezclar de este modo hace que el polvo de óxido de cobre se dispersa y rompe sustancialmente los aglomerados posiblemente existentes. El óxido de cobre mezclado con el aglutinante orgánico tiene un margen de porcentaje ponderal entre 0,1% y 7,0% de la mezcla de composición sólida que comprende el óxido de cobre (óxido cúprico u óxido cuproso) y polvo de oro, extendiéndose un margen preferido entre 1,2% y 1,4%.

El aglutinante orgánico utilizado en esta opera-

412411



ción tiene un margen de porcentaje ponderal entre 10% y 95% de la composición de mezcla total que comprende el óxido de cobre, polvo de oro y aglutinante orgánico. En esta fase de la operación del proceso pueden utilizarse aglutinantes orgánicos tales como beta-terpineol, mezcla de etilcelulosa, aceite de pino, metilcelulosa o composiciones similares. En la práctica real, se han utilizado aglutinantes orgánicos comercialmente asequibles incluyendo aglutinante H-216 de Ferro Vehicle Corp., aglutinante Reliafilm # 5181 de Alpha Metals Corp. y aglutinante Medium # 163-C de L. Reusche and Co.

El mezclado del óxido de cobre (óxido cuproso u óxido cúprico) con el aglutinante orgánico forma una mezcla intermedia que tiene porcentajes ponderales dentro de los márgenes anteriormente definidos. Luego el polvo de oro es mezclado con la mezcla intermedia de óxido de cobre y aglutinante orgánico. El porcentaje ponderal del polvo de oro como función de la mezcla de composición sólida aquí definida está en un margen entre 99,9% y 93%, encontrándose un margen preferido entre 98,6% y 98,8%. La inclusión del polvo de oro en la mezcla intermedia forma la composición de mezcla total que comprende el polvo de oro, óxido de cobre y aglutinante orgánico. Esta operación de mezclado se efectúa en un triturador en húmedo, en un triturador de tres rodillos en húmedo, en un aparato de molino para pinturas



4.12411

o en cualesquiera otros aparatos de mezclado comercialmente asequibles bien conocidos en la técnica. En esta operación las partículas de óxido de cobre son distribuidas uniformemente en el polvo de oro circundante. Las partículas  
5 sólidas son humedecidas preferiblemente de una manera uniforme y se forma una mezcla sustancialmente homogénea de la composición de mezcla total.

La composición de mezcla total es aplicada a un substrato cerámico mediante serigrafía, impresión, aplicación con brocha, por inmersión a mano, o cualquier otro de  
10 un cierto número de métodos que no son importantes para el concepto del invento tal como aquí se describe. La aplicación de la composición de mezcla total al substrato cerámico se efectúa preferiblemente en un estado de atmósfera ambiente, pero esto no es importante para el invento. De esta  
15 manera, se logra un substrato cerámico recubierto con una mezcla de composición total.

Luego el substrato cerámico recubierto es introducido en un horno o en cualquier otro aparato de calentamiento. El substrato recubierto es llevado a condiciones  
20 de equilibrio de temperatura dentro de un margen entre 900°C y 1063°C, teniendo un margen preferido de temperaturas entre 1020°C y 1040°C. De esta manera, el substrato cerámico recubierto es calcinado y dá como resultado un espesor de  
25 aplicación de recubrimiento que oscila entre 0,00125 mm y

412411



0,050 mm. El tiempo de cocción del substrato cerámico recubierto no es crítico para el invento, siendo el criterio importante el que los substratos recubiertos deben alcanzar el equilibrio térmico con el ambiente circundante dentro del aparato de calentamiento en los márgenes de temperatura prescritos que aquí se describen.

Durante la operación de cocción, sustancialmente la totalidad del aglutinante orgánico es expulsada al ambiente circundante, quedando posiblemente sólo una cantidad residual en el recubrimiento. Se ha observado que porciones de las partículas de óxido de cobre impregnan el substrato de alúmina o de cerámica. De la manera que se ha descrito, se forma una unión resistente muy firme entre el recubrimiento de oro y óxido de cobre y el substrato cerámico. La unión resultante forma un recubrimiento de resistividad eléctrica relativamente baja, que adicionalmente tiene una conductividad térmica relativamente elevada.

El método del invento que aquí se ha descrito ha enumerado un cierto número de operaciones de método. En resumen, estas operaciones en orden consecutivo incluyen moler o triturar partículas de óxido de cobre (óxido cúprico u óxido cuproso) en combinación con un medio tal como tolueno, benceno o composición similar. Luego el óxido de cobre es secado para eliminar cualesquiera productos volátiles contenidos. Después, el óxido de cobre es mezclado con

412411



porcentajes ponderales predeterminados de un aglutinante orgánico para formar la mezcla intermedia antes definida. Polvo de oro, en los márgenes de porcentaje ponderal anteriormente definidos, es añadido a la mezcla intermedia para formar la composición de mezcla total. La composición de mezcla total es mezclada para formar una mezcla homogénea y es aplicada sobre un substrato de alúmina o de cerámica. El substrato recubierto es cocido a una temperatura particular dentro de los márgenes de temperatura anteriormente definidos para formar una unión con substrato cerámico.

Se ha de entender que las operaciones de método que aquí se han descrito pueden realizarse apartándose del orden consecutivo de una manera tal que se produzca sustancialmente el mismo mecanismo de unión. En una forma de realización del invento, resulta evidente para los técnicos en la materia que cantidades predeterminadas inicialmente (dentro de los márgenes anteriormente definidos) de polvo de oro, partículas de óxido de cobre (óxido cuproso u óxido cúprico) y aglutinante orgánico pueden ser pesadas y segregadas entre ellas. Las partículas de óxido de cobre son luego reducidas en su tamaño preferiblemente a un tamaño en que la dimensión más larga sea inferior a una micra de longitud. Esto puede lograrse por medio de molienda en molino de bolas o cualquier técnica equivalente. Cuando el óxido de cobre ha sido mezclado con un medio tal como tolueno,



412411

benceno o composición similar, los productos volátiles son eliminados en un horno de calentamiento.

Diferenciándose de la realización de método preferida en la práctica pero no en el alcance o en la técnica, el polvo seco de óxido de cobre y oro puede ser mezclado en el estado seco mediante volteo, mezclado o cualquier otro modo similar. Esta operación de mezclado forma una mezcla relativamente gruesa de polvo de oro y óxido de cobre en los márgenes porcentuales anteriormente descritos. Luego, aglutinantes orgánicos que están asequibles en el comercio pueden ser mezclados con la composición de oro y óxido de cobre que está en un porcentaje ponderal de la composición de mezcla total que oscila entre 10% y 95%. Después, la composición de mezcla total puede ser incorporada en un triturador en húmedo, en un triturador de tres rodillos en húmedo, en un aparato de molino para pinturas u otro aparato similar para humedecer de modo uniforme todas las partículas sólidas y formar una mezcla sustancialmente homogénea. La finalidad de esta operación es la de repartir uniformemente el óxido de cobre en las partículas de oro circundantes. La composición resultante es aplicada a un substrato de alúmina o cerámica mediante serigrafía, impresión, aplicación con brocha o cualesquiera métodos equivalentes. El substrato recubierto es cocido en un horno a una temperatura particular dentro de los márgenes de 900°C y 1063°C.



412411

El substrato es enfriado a condiciones ambientes y se observa que se adhiere al substrato una firme capa de unión de oro.

5           La composición y el método de producción que aquí se han detallado dan como resultado un artículo de ma  
nufactura cerámico. De acuerdo con el presente invento se crea un artículo cerámico que tiene un recubrimiento calci  
nado en que el recubrimiento calcinado incluye una mezcla de oro y óxido de cobre. La mezcla de recubrimiento calci  
10           nado y cerámica tiene un margen preferido de espesores en tre 0,00125 mm y 0,0500 mm. Las temperaturas de cooc  
ción para el recubrimiento oscilan entre 900°C y 1063°C, estan  
do un margen preferido de temperaturas entre 1020°C y 1040°C.

15           Polvo de oro, óxido de cobre (óxido cuproso u óxido cúprico) y un aglutinante orgánico comercialmente asequible (desprovisto de fritas de vidrio) son mezclados entre sí para formar una mezcla de composición total. El porcentaje ponderal del aglutinante orgánico con relación  
20           a la mezcla de composición total está en un margen entre 10% y 95%, encontrándose un margen preferido entre 15% y 50%. El polvo de oro y el óxido de cobre en forma de par  
tículas constituyen una mezcla de composición sólida. El porcentaje ponderal del óxido de cobre con relación a la  
25           mezcla de composición sólida está dentro del margen entre



412411

0,1 % y 7%, encontrándose un margen preferido entre 1,2% y 1,4%. El polvo de oro que posee un tamaño entre 2 y 5 micras constituye un porcentaje ponderal de la mezcla de composición sólida dentro del margen de 93% y 99,9%, estando  
5 un margen preferido entre 98,6% y 98,8%.

La mezcla de composición total es aplicada a un substrato cerámico en espesores que oscilan entre 0,00125 mm y 0,0500 mm. La aplicación del recubrimiento se efectúa mediante inmersión a mano, serigrafía o cualesquiera otras  
10 técnicas apropiadas que anteriormente se han descrito. El substrato cerámico con la capa que comprende la mezcla de composición total es luego cocido en un horno entre 900°C y 1063°C encontrándose un margen de temperaturas de cocción preferido entre 1020°C y 1040°C.

15 El artículo cerámico resultante producido proporciona un substrato cerámico que tiene una capa de oro firmemente unida con un espesor de capa tan pequeño como de 0,00125 milímetros de espesor. El aglutinante orgánico es eliminado sustancialmente por combustión en la operación  
20 de cocción. El mecanismo básico de unión observado se cree que procede posiblemente del crecimiento de cristales del óxido de cobre inicialmente dispuesto y de la posible aleación entre el oro y el óxido de cobre, que impregna el material cerámico para formar una firme unión entre el material  
25 cerámico y la capa exterior de oro.



412411

Los siguientes ejemplos ilustran la utilización de óxido de cobre contenido en un polvo de oro para formar una unión de calidad superior entre una capa de oro so bre un substrato de cerámica o alúmina. Cada uno de los  
5 ejemplos indican las formulaciones básicas de las composiciones de metalización del invento. En cada uno de los ejemplos el óxido de cobre utilizado era tanto óxido cuproso co mo óxido cúprico. Por lo tanto, para cada ejemplo se efectuaron dos experimentos de ensayo, uno para óxido cuproso  
10 y otro para óxido cúprico, siendo mantenidos constantes to dos los otros parámetros restantes. En todos los casos del ejemplo para los experimentos con óxido cúprico y con óxido cuproso, las uniones resultantes fueron sustancialmente  
15 idénticas. El óxido de cobre (óxido cuproso u óxido cúprico) utilizado fue molido con el fin de que las partículas individuales se encontrasen dentro de tamaños del margen de las micras. El polvo de oro, de una materia prima comercial, estaba dentro un margen entre 2 y 5 micras. El aglutinante orgánico utilizado en cada uno de los ejemplos fue  
20 adquirido en el comercio de acuerdo con las marcas anteriormente descritas.

Los porcentajes ponderales definidos en cada uno de los ejemplos para el óxido de cobre y el polvo de oro se refieren a los porcentajes ponderales de la mezcla de comp  
25 sición sólida, que comprende el polvo de oro y el óxido de



1443

412411

5 cobre. El porcentaje ponderal de aglutinante orgánico se refiere al porcentaje ponderal de la composición de mezcla total que comprende el óxido de cobre, el polvo de oro y el aglutinante orgánico. Los parámetros básicos que se hicieron variar en los ejemplos incluían temperaturas de cocción y los porcentajes ponderales de óxido de cobre, polvo de oro y aglutinante orgánico.

EJEMPLO 1

		<u>% en peso</u>
10	Oxido de cobre (% de composición sólida)	0,1 %
	Polvo de oro (% de composición sólida)	99,9%
	Aglutinante orgánico (% de composición total)	10,0%

15 El óxido de cobre fue mezclado con el polvo de oro y el aglutinante orgánico tal como anteriormente se describió. La mezcla de composición total fue aplicada a un substrato cerámico. El substrato recubierto fue cocido a una temperatura de 900°C hasta que se alcanzó el equilibrio térmico. Se encontró que se había formado una mala unión. Eran visibles partículas de oro y una porción de ellas era  
20 fácilmente retirable. Se observó un bajo crecimiento cristalino, pero se encontró que se había producido alguna unión entre el oro y el substrato cerámico.



412411

EJEMPLO 2

Oxido de cobre (% de composición sólida)	0,1 %
Polvo de oro (% de composición sólida)	99,9%
Aglutinante orgánico (% de composición total)	10,0%

5                    El polvo de oro, óxido de cobre y aglutinante or  
gánico fueron mezclados tal como anteriormente se ha des-  
crito y la mezcla de composición total fue aplicada a un  
substrato cerámico. El substrato recubierto fue cocido a  
una temperatura de aproximadamente 1063°C. Se encontró que  
10 se había formado una mala unión con zonas discontinuas de  
adherencia. Se encontró que el oro había fundido y también  
se observó un crecimiento cristalino sustancialmente bajo,  
pero se vió que se había producido alguna unión del oro con  
el substrato.

EJEMPLO 3

15

Oxido de cobre (% de composición sólida)	1,2 %
Polvo de oro (% de composición sólida)	98,8 %
Aglutinante orgánico (% de composición total)	50,0 %

20                    Partículas de óxido de cobre (óxido cuproso y óxi-  
do cúprico), polvo de oro y aglutinante orgánico fueron do  
sificadas en los porcentajes ponderales arriba indicados.  
El óxido de cobre fue mezclado con tolueno y fue molido en  
molino de bolas durante 2 horas para reducir el tamaño de  
partículas a un margen inferior a la micra. El óxido de co  
25 bre fue calcinado en un horno y mezclado con el aglutinan-



14

412411

te orgánico comercialmente asequible. El polvo de oro fue mezclado con el óxido de cobre y el aglutinante orgánico para formar la mezcla de composición total. Luego, esta mezcla fue mezclada con el fin de formar una composición homogénea y fue aplicada a un substrato cerámico. El substrato recubierto fue cocido en un horno a 1035°C. La unión resultante formada tenía un acabado metálico brillante y formó una excelente unión. Se encontró que la resistencia mecánica de unión era muy elevada y no era fácilmente separable. Se observó crecimiento cristalino, viéndose que el óxido de cobre impregnaba el substrato cerámico. Este ejemplo produjo un recubrimiento homogéneo y uniforme que tenía una alta conductividad térmica unida con una baja resistividad eléctrica. La unión fue calificada como excelente con relación a las propiedades aquí descritas.

#### EJEMPLO 4

Oxido de cobre (% de composición sólida)	1,2 %
Polvo de oro (% de composición sólida)	98,8 %
Agglutinante orgánico (% de composición total)	50 %

El óxido de cobre, polvo de oro y aglutinante orgánico fueron mezclados de la misma manera que se muestra en el Ejemplo 10. La mezcla de composición total fue aplicada a un substrato cerámico. El substrato cerámico recubierto fue introducido en un horno mantenido a 1020°C. Igual que ocurrió en todos los otros Ejemplos, se permitió



412411

que el substrato alcanzase el equilibrio térmico con la atmósfera del horno y luego fue enfriado. La unión resultante tenía un acabado superficial metálico brillante. Se observó crecimiento cristalino, estando impregnado el substrato cerámico por los cristales para formar una excelente unión. Se encontró que las propiedades térmicas y eléctricas de esta unión eran similares a las encontradas en el Ejemplo 9. Se encontró también que la resistencia a la tracción de la unión era extremadamente alta produciéndose separación sólo al destruirse la superficie del substrato.

EJEMPLO 5

Oxido de cobre (% de composición sólida)	1,4 %
Polvo de oro (% de composición sólida)	98,6 %
Aglutinante orgánico (% de composición total)	15 %

Las partículas o polvos de óxido de cobre, que tenían tamaños inferiores a la micra, fueron mezcladas con el polvo de oro y con el aglutinante orgánico en los porcentajes ponderales que arriba se han enumerado. El porcentaje ponderal de óxido de cobre fue aumentado a 1,4% de la mezcla de composición sólida y el aglutinante orgánico fue disminuido a 15% de la mezcla de composición total. Los constituyentes específicos fueron mezclados conjuntamente de la manera que anteriormente se ha descrito. La mezcla de composición total fue aplicada a un substrato cerámico y calcinada a 1035°C. Después de enfriar se encontró que la



492411

5 unión era excelente y tenía una alta resistencia a cargas de tracción. El recubrimiento resultante tenía un acabado metálico brillante y mostró excelente crecimiento cristali no del óxido de cobre. Los intentos de retirar la capa uni da dieron como resultado una destrucción del substrato ce rámico. La impregnación con cristales de la capa cerámica era claramente visible en espesores que oscilaban entre 0,00125 mm y 0,0500 mm.

EJEMPLO 6

10	Oxido de cobre (% de composición sólida)	1,4 %
	Polvo de oro (% de composición sólida)	98,6 %
	Aglutinante orgánico (% de composición total)	15 %

15 La mezcla de composición total fue preparada de una manera similar a la de los otros Ejemplos. Los porcen tajos ponderales de los constituyentes eran los mismos que se muestran en el Ejemplo 11; no obstante, el substrato ce rámico recubierto fue calcinado a 1020°C. Se encontró que la unión resultante era similar a la del Ejemplo preceden te. Se observó crecimiento cristalino y pareció que la im pregnación dentro del material cerámico era el mecanismo de unión básico. Se observó un recubrimiento metálico bri llante y homogéneo, y que la adherencia de unión era extre madamente alta. La unión fue calificada como excelente para 20 espesores entre 0,00125 mm y 0,0500 mm.

25 Otra forma de realización del presente invento



412411

proporciona un grupo adicional de composiciones de metalización o de unión que comprenden mezclas íntimas, sobre una base de porcentaje ponderal, de: (A) 0,1% a 7,0 %, preferiblemente 0,25 % a 3,0 % de al menos un aditivo de óxido de cobre en forma de polvo, del grupo que consiste en óxido cuproso y óxido cúprico; (B) 0,01% a 15,0 %, preferiblemente 1,0 % a 5,0% de polvo de óxido de cadmio; (C) 78,0 % a 99,89% de polvo de oro, definiendo los porcentajes ponderales de óxido de cobre, óxido de cadmio y polvo de oro a los porcentajes ponderales de una composición de mezcla sólida, sumando sustancialmente 100% los porcentajes ponderales de óxido de cobre, óxido de cadmio y polvo de oro; y (D) alrededor de 10,0% a 95,0%, preferiblemente 15% a 50%, de un aglutinante orgánico desprovisto de fritas de vidrio, en que los porcentajes ponderales del aglutinante orgánico definen los porcentajes ponderales de una composición de mezcla total que incluye en combinación el óxido de cobre, el polvo de oro, el óxido de cadmio y el aglutinante orgánico.

El polvo o las partículas de óxido de cadmio que se utilizaron en esta composición así como las partículas de óxido de cobre (óxido cuproso u óxido cúprico) son molidas o trituradas generalmente a un tamaño de menos de 1 micra de longitud. El polvo de oro que es adquirido en el comercio tiene un tamaño dentro del margen entre 2 y 5 micras. El polvo de cadmio se puede adquirir en el comercio



412411

de un cierto número de compañías de este sector, tales como Fisher Scientific Company, Chemical Manufacturing Division, domiciliada en Fair Lawn, Nueva Jersey.

5 Partículas de óxido de cobre (óxido cúprico u óxi  
do cuproso) son mezcladas con polvo de óxido de cadmio en  
un porcentaje ponderal específico de la mezcla de composi-  
ción. Las partículas de óxido de cobre y óxido de cadmio aho  
ra combinadas son luego incorporadas en tolueno, benceno,  
alcohol, acetona o cualquier otra composición similar para  
10 formar una mezcla de aglomerado. La mezcla en su totalidad  
es molida o sometida a cualquier otra técnica similar duran  
te un tiempo que se aproxima al margen entre 2 y 24 horas.  
Esta operación disminuye el tamaño de las partículas de óxi  
do de cobre y óxido de cadmio combinadas hasta el de un pol  
15 vo fino preferiblemente en el margen de tamaños inferiores  
a la micra. El tiempo de molienda no es crítico para el con  
cepto del invento tal como aquí se ha descrito, pero dichas  
técnicas de molienda o trituración son mantenidas hasta que  
las partículas han alcanzado sustancialmente la textura de  
20 polvo fino que se desea. Una vez se ha formado la mezcla com  
binada, se sigue sustancialmente el mismo método para produ  
cir la capa de unión que el que se ha utilizado para la mez  
cla anteriormente descrita en la que sólo se mezcla óxido  
de cobre con las partículas de oro.

25 Luego, un substrato cerámico recubierto es intro-



412411

ducido en un horno o en cualquier otro aparato de calentamiento. El substrato recubierto es llevado a condiciones de equilibrio de temperatura dentro de un margen que se extiende entre 850°C y 1063°C, teniendo un margen preferido de temperaturas entre 950°C y 1000°C. De esta manera, el substrato cerámico recubierto es cocido y puede dar como resultado un espesor de recubrimiento de aplicación que oscila entre 0,00125 mm y 0,0500 mm.

Los siguientes ejemplos ilustran la utilización de óxido de cobre y óxido de cadmio contenidos dentro de un polvo de oro para formar una unión de calidad superior entre una capa de oro sobre un substrato de cerámica o de alúmina. Cada uno de los ejemplos indica las formulaciones básicas de las composiciones de metalización del invento. En cada uno de los ejemplos el óxido de cobre utilizado era tanto óxido cuproso como óxido cúprico. En cada uno de los ejemplos se efectuaron tres experimentos para cada uno de los tipos de óxido de cobre, utilizando los porcentajes ponderales de aglutinante orgánico de 10%, 50% y 95%. Por lo tanto, para cada ejemplo se efectuaron seis experimentos, tres para el óxido cuproso y tres para el óxido cúprico, siendo mantenidos constantes todos los otros parámetros. En todos los casos de los ejemplos, para los experimentos con óxido cúprico y con óxido cuproso los resultados de la unión fueron sustancialmente idénticos. El óxi

412411



do de cobre utilizado fue molido con el fin de que las partículas individuales tuvieran unas dimensiones dentro del margen de las micras. El polvo de oro, de materia prima comercial tenía un tamaño en el margen entre 2 y 5 micras. El aglutinante orgánico en cada uno de los ejemplos fue adquirido en el comercio de acuerdo con las marcas que anteriormente se han descrito.

Los porcentajes ponderales definidos en cada uno de los ejemplos para el óxido de cobre y el polvo de oro se refieren a los porcentajes ponderales de la mezcla de composición sólida, que comprende polvo de oro, óxido de cadmio y óxido de cobre. El porcentaje ponderal del aglutinante orgánico se refiere al porcentaje ponderal de la composición de mezcla total que comprende el óxido de cobre, el óxido de cadmio, el polvo de oro y el aglutinante orgánico. Los parámetros básicos que se hicieron variar para los ejemplos incluían la temperatura de cocción, y los porcentajes ponderales de óxido de cobre, óxido de cadmio, polvo de oro y aglutinante orgánico.

20

EJEMPLO 7

	<u>% en peso</u>
Oxido de cobre (% de composición sólida)	0,1 %
Oxido de cadmio (% de composición sólida)	0,01 %
Polvo de oro (% de composición sólida)	99,89 %

25

El óxido de cobre (se utilizaron en todos los ejemplos)



412411

5 plos tanto óxido cúprico como óxido cuproso) fue mezclado  
 con el polvo de oro y el óxido de cadmio tal como se ha des-  
 crito anteriormente. Se añadió aglutinante orgánico según  
 se muestra en la memoria descriptiva. Se realizaron tres en-  
 10 sayos separados utilizando porcentajes ponderales de aglu-  
 tinante orgánico (% de la composición total) de 10,0%,  
 50,0% y 95,0%. Se encontró que los diversos porcentajes pon-  
 derales no tenían ningún efecto apreciable sobre la unión.  
 La mezcla de composición total (óxido de cobre, óxido de  
 15 cadmio, polvo de oro, y aglutinante orgánico) fue aplicada  
 a un sustrato cerámico. El sustrato recubierto fue cocido  
 a una temperatura de 850°C hasta que se lograron condicio-  
 nes de equilibrio térmico. No obstante, se logró una unión  
 que fue calificada como sólo una débil unión. Las particu-  
 20 las de oro eran discernibles con claridad y se encontró que  
 un pequeño porcentaje del recubrimiento era separable. La  
 baja temperatura de cocción dió como resultado el hecho de  
 que se observó un bajo crecimiento cristalino; no obstan-  
 te, se encontró que se había producido unión entre el oro  
 y el sustrato cerámico.

EJEMPLO 8

	<u>% en peso</u>
Oxido de cobre (% de composición sólida)	0,1 %
Oxido de cadmio (% de composición sólida)	0,01 %
25 Polvo de oro (% de composición sólida)	99,89 %



412411

El polvo de oro, óxido de cadmio, óxido de cobre y aglutinante orgánico fueron mezclados para dar una mezcla de composición total. Además de los anteriores porcentajes ponderales, se efectuaron tres experimentos separados utilizando porcentajes ponderales de aglutinante orgánico (% de la composición total) de 10,0%, 50,0 % y 95,0%. Se encontró que los diversos porcentajes ponderales de aglutinante orgánico no tenían efectos discernibles sobre la unión producida. Después de mezclar, la mezcla de composición total (óxido de cobre, óxido de cadmio, polvo de oro, y aglutinante orgánico) fue aplicada a un substrato cerámico. El substrato recubierto, que tenía sustancialmente los mismos porcentajes ponderales con respecto a la mezcla de composición total que se utilizaron en el Ejemplo 7, fue cocido ahora a 1063°C. Se había logrado alguna unión, pero había zonas discontinuas de adherencia. Se encontró que el oro había fundido y se observó un bajo crecimiento cristalino. La unión del oro con el substrato fue calificada como mala/débil.

20

EJEMPLO 9

	<u>% en peso</u>
Oxido de cobre (% de composición sólida)	7,0 %
Oxido de cadmio (% de composición sólida)	0,01 %
Polvo de oro (% de composición sólida)	92,99 %

25

El polvo de oro, óxido de cadmio, óxido de cobre



412411

y aglutinante orgánico fueron mezclados para dar una mezcla de composición total. Tal como ocurre en todos los ejemplos aquí descritos, este experimento se efectuó primero con óxido cúprico y luego separadamente con óxido cuproso.

5 Este hecho, en combinación con la restricción adicional de realización de este ejemplo (así como de todos los otros citados) utilizando porcentajes de aglutinante orgánico (% de la composición total) de 10,0%, 50,0% y 95,0%, dieron como resultado seis experimentos separados para cada ejemplo. La

10 utilización de óxido cúprico u óxido cuproso mostró sustancialmente las mismas características de unión para ambas. Se encontró que los diferentes porcentajes ponderales de aglutinante orgánico no tenían ningún efecto apreciable sobre la unión. En cada experimento de este ejemplo, la mezcla

15 de composición total fue aplicada a un substrato cerámico. El substrato recubierto fue cocido a una temperatura que se aproximaba a 850°C. Tal como es usual en el proceso de cocción, se continuó la cocción hasta alcanzarse el equilibrio térmico. Después de enfriar, se observó una unión,

20 pero la unión tenía un bajo crecimiento cristalino. Se vieron partículas de óxido de cobre sobre la superficie superior del recubrimiento. Una porción del recubrimiento de unión era susceptible de ser separada y la unión fue calificada como dentro del margen débil.



412411

Ejemplo 10

	<u>% en peso</u>
Oxido de cobre (% de composición sólida)	0,5 %
Oxido de cadmio (% de composición sólida)	2,0 %
5 Polvo de oro (% de composición sólida)	96,5 %

El óxido de cobre (se utilizaron óxido cuproso así como óxido cúprico) fue mezclado con el polvo de óxido de cadmio y el polvo de oro, tal como anteriormente se ha descrito. Se añadió aglutinante orgánico tal como se muestra en la memoria descriptiva. Tanto para el óxido cuproso como para el óxido cúprico se efectuaron tres experimentos separados utilizando los porcentajes ponderales de aglutinante orgánico (% de la composición total) de 10,0%, 50,0% y 95,0%. Se encontró que los diversos porcentajes ponderales no tenían ningún efecto apreciable sobre la unión. No obstante, se encontró una ligera cantidad de residuo sobre la superficie del recubrimiento después de la cocción cuando se utilizó 95,0% de aglutinante orgánico. Este residuo era eliminado con facilidad y no afectaba a la unión. La mezcla de composición total (óxido de cobre, óxido de cadmio, polvo de oro y aglutinante orgánico) fue aplicada a un substrato cerámico. El substrato recubierto fue cocido a una temperatura que se aproximaba a 950°C. La unión producida era excelente. La unión resultante formada tenía un acabado metálico brillante. Se encontró que



412411

la resistencia mecánica de unión era muy alta y esta unión no podía ser eliminada con facilidad. Se observó crecimiento cristalino, viéndose que el óxido de cobre impregnaba al substrato cerámico. Los experimentos efectuados utilizando los porcentajes ponderales de este ejemplo produjeron un recubrimiento uniforme, sustancialmente homogéneo, que tenía una alta conductividad térmica unida con una baja resistividad eléctrica. Se asignó a la unión una calificación de laboratorio de excelente con relación a las propiedades aquí descritas.

EJEMPLO 11

	<u>% en peso</u>
Oxido de cobre (% de composición sólida)	0,5 %
Oxido de cadmio (% de composición sólida)	0,25 %
15 Polvo de oro (% de composición sólida)	99,25 %

Se efectuaron seis experimentos para los porcentajes ponderales anteriores. Tanto para óxido cuproso como también para óxido cúprico se añadieron los porcentajes ponderales de aglutinante orgánico siguientes: 10,0%, 50,0% y 95,0% (% de la composición total). El óxido de cobre, óxido de cadmio, polvo de oro y aglutinante orgánico fueron mezclados de la misma manera que se muestra para el Ejemplo 10 (así como para todos los Ejemplos aquí descritos). La mezcla de composición total fue aplicada a un substrato cerámico. El substrato cerámico recubierto fue introducido



612411

en un horno mantenido a 950°C. Tal como ocurrió en los otros Ejemplos, se permitió que el substrato recubierto alcanzase equilibrio térmico con la atmósfera del horno. Se retiró el substrato del horno y se le dejó enfriar hasta las condicio  
5 nes térmicas del ambiente. La unión resultante tenía un acabado superficial metálico brillante. Se observó crecimiento cristalino, estando impregnado el substrato cerámico por los cristales para formar una excelente unión. Se encontró que las propiedades térmicas y eléctricas de esta unión eran  
10 similares a las encontradas para el Ejemplo 9. También se encontró que era extremadamente alta la resistencia a la tracción de la unión.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 8 de Marzo de 1.972, bajo  
15 el Nº 232.943 y el 27 de Abril de 1.972, bajo el Nº 248.014, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20 REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se pre  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
25 Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-

29.3.73



412411

gen en las reivindicaciones siguientes:

5           1ª.- Un método de unir una capa de oro a un substrato cerámico, que incluye las operaciones de: (a) mezclar una cantidad previamente determinada de un polvo de oro, un aglutinante orgánico y al menos un polvo de óxido de cobre del grupo que consiste en óxido cuproso y óxido cúprico, para formar una mezcla de composición total; (b) aplicar dicha mezcla de composición total a un substrato cerámico para formar un substrato cerámico recubierto; y

10           (c) cocer dicho substrato cerámico recubierto a una temperatura previamente determinada.

15           2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que la operación de mezclado incluye: (d) incorporar un porcentaje ponderal previamente determinado de dicho polvo de óxido de cobre en un porcentaje ponderal previamente determinado de dicho aglutinante orgánico, definiendo en combinación dicho polvo de óxido de cobre y dicho polvo de oro una mezcla de composición sólida, perteneciendo dicho porcentaje ponderal previamente determinado de dicho polvo de óxido de cobre a dicha mezcla de composición sólida, y definiendo dicho aglutinante orgánico en combinación con dicho polvo de óxido de cobre y dicho polvo de

20           oro una mezcla de composición total, perteneciendo dicho porcentaje ponderal previamente determinado de dicho aglutinante orgánico a dicha mezcla de composición total; y

25

30.6.75



412411

(e) mezclar dicho polvo de óxido de cobre y dicho aglutinante orgánico con un porcentaje ponderal previamente determinado de dicho polvo de oro que pertenece a dicha mezcla de composición sólida.

5           3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que en la operación (a) se mezcla eventualmente también una cantidad previamente determinada de un polvo de óxido de cadmio.

10           4ª.- Un método de unir una capa de oro a un substrato cerámico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1.º 1975

P.A.

Alberto de ...  
Por Poder.

AVS. 30.6.75