

12



418766

PATENTE DE INVENCION

Ref. 1090.

Int. Cl.<sup>2</sup>: H01B // F02P, 1036

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MASILLA HERMETIZANTE ELECTROCONDUCTORA.

-----

*Solicitante:* ROBERT BOSCH GMBH., entidad alemana, residente en  
7 Stuttgart 1, República Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una masilla hermetizante electroconductora para uniones entre cerámica y metal, especialmente para bujías, estando formada esencialmente la masilla hermetizante por vidrio y un componente electroconductor en forma de

**POOR  
QUALITY**



polo.

Las bujías se fabrican, como es conocido, en cantidades bastante grandes, de modo que con respecto a este artículo es importante introducir en la fabricación todo abaratamiento posible. Esto vale también para la masilla hermetizante con la que se insertan los electrodos a prueba de gas en la carcasa aislante. Sin embargo, esta masilla hermetizante, que en lo esencial se compone de una fusión de vidrio, tiene que tener al mismo tiempo también una buena conductibilidad eléctrica, ya que está, en el tipo constructivo hoy usual de las bujías, tiene que unir eléctricamente entre sí la parte inferior y la parte superior del electrodo central. Como componentes conductores se utilizan hoy preferentemente metales con buena conductibilidad eléctrica, sobre todo cobre. Sin embargo, el cobre es relativamente caro, por lo que se ha tratado de sustituir éste por un metal mas barato. Esto se consiguió efectivamente, como resultado de sustituir el cobre por completo por una mezcla de hierro y grafito, por lo que se logró ya un abaratamiento considerable en la producción de las bujías. Sin embargo, el hecho es que la parte de hierro representa, en estas bujías, el factor de coste principal, ya que debido a su peso específico relativamente elevado se debe utilizar, según el peso, un alto porcentaje de hierro.

También se ha intentado ya fabricar las masillas hermetizantes de este tipo con polvo de grafito como único componente electroconductor, pero estos ensayos fallaron porque para ello se requieren porcentajes en volumen relativamente altos de grafito para fusiones eléctricamente estables, con el fin de obtener una suficiente conductibilidad eléctrica. Estos elevados porcentajes de grafito son también difíciles de domi-



nar en los conocidos procedimientos de fabricación sencillos y, por lo tanto, de coste mas favorable, para masas prensadas de mezclas de grafito-vidrio, ya que el grafito se moja difícilmente por soluciones acuosas de ligantes orgánicos. Finalmente, los elevados porcentajes en volumen de grafito en una masilla hermetizante perjudican la prueba al gas de la misma.

El cometido de la presente invención es indicar una masilla hermetizante, que contiene una materia conductora y que es mas barata que las materias utilizadas hasta ahora con éxito, pero con la que, sobre todo en el servicio continuo, por ejemplo, de una bujía, no sube la resistencia ó solo sube insignificadamente, y con la que, debido a las variaciones de temperatura, no se presentan fugas u otros desperfectos. La preparación de la masilla se ha posible según el procedimiento convencional.

Este problema se soluciona según la invención porque el componente electroconductor se compone de negro de humo y porque la masilla hermetizante tiene una resistencia entre 0,5 y 50  $\Omega$ , referido a un cuerpo cilíndrico de aproximadamente 4,5 mm. de diámetro y aproximadamente 4,5 mm. de longitud.

La utilización de negro de humo en las así llamadas fusiones de resistencia es en sí conocida. Referente a las fusiones de resistencia, se trata de aquellas en las que la resistencia se sitúa como mínimo en 1000  $\Omega$  ó mas alto. Por lo tanto, estas fusiones de resistencia sólo contienen un porcentaje de negro de humo de como máximo 4 % en peso, lo que referente a la elaboración, no da motivos a dificultades especiales. En cambio, la masilla hermetizante de la invención, cuyo componente conductor esencial es negro de humo, contiene este negro de humo en porcentajes en volumen bastante mayores, cier



tamente en una cantidad de 10 hasta 40 % en volumen, referido a la masilla hermetizante acabada, lo que conduce a otras propiedades físicas, sobre todo referente al coeficiente de dilatación térmica. de modo que se requiere una adaptación de los coeficientes de dilatación térmica del material aislante y de la masilla hermetizante.

En la masilla hermetizante de la invención se utiliza, además del negro de humo, un polvo de vidrio, que tiene un coeficiente de dilatación térmica similar, ó en caso dado uno mas pequeño, que el negro de humo, que es, por lo tanto,  $=6.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Un coeficiente de dilatación térmica del vidrio un poco mas pequeño en comparación con el coeficiente del negro de humo se mostró especialmente favorable, lo que tal vez se tiene que atribuir a que en este caso las partículas de negro de humo comprimidas en el vidrio fundido no son de nuevo separadas ó solo se separan un poco, al enfriarse la masilla hermetizante, de modo que no hay lugar a una interrupción de las vías conductoras ni aún sólo a un aumento de las resistencias de paso.

Al objeto de adaptar el coeficiente medio de dilatación térmica (WAK = Waermeausdehnungskoeffizient) de la masilla hermetizante a el de la cerámica que la rodea, se agregan materias con un coeficiente de dilatación térmica mayor ó menor, según si se desea un aumento ó una reducción del coeficiente total de dilatación térmica. Sin embargo, la condición es que estas materias no reaccionen químicamente, ó sólo en una medida bastante reducida, con el vidrio ó el negro de humo. Como materias de este tipo son especialmente apropiados los óxidos, tales como corindón, mullita, dióxido de circonio; metales, tales como el hierro, níquel y cobre; carburos, tales



como carburo de silicio ó carburo de titanio, así como nitru-  
ros, tales como nitruro de boro, nitruro de titanio ó nitruro  
de circonio. Para las fusiones en cerámica rica en arcilla de  
aluminio, como por ejemplo aislantes de bujías con un coefi-  
5 ciente de dilatación térmica de 6,5 hasta  $7,0 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , se  
agrega con ventaja polvo de grafito como materia inerte. El -  
grafito es una materia prima relativamente barata con un peso  
específico bajo de 2,25 g. por  $\text{cm}^3$ . El coeficiente de dilata-  
ción térmica del grafito se sitúa en  $7,9 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  por encima  
10 del coeficiente del aislante de bujías, lo que significa que  
el coeficiente medio de dilatación térmica de la fusión se -  
puede aproximar a el coeficiente del aislante. De ventaja es  
aquí un valor un poco mas reducido para el coeficiente de di-  
latación térmica de la fusión, porque la fusión enfriada está  
15 entonces, en el taladro interior del aislante, bajo una ten-  
sión por compresión. Sin embargo, se debe cuidar de que el coe-  
ficiente de dilatación térmica de la fusión no sea demasiado  
bajo, ya que de otro modo no es suficiente ya la adherencia -  
en los electrodos metálicos. Además, el grafito, gracias a su  
20 estructura de capa y a la facultad lubricante, que está en re-  
lación con ésta, puede absorber tensiones mecánicas en la fu-  
sión enfriada sin formación alguna de grietas. Finalmente, el  
grafito, merced a su buena conductibilidad eléctrica, contri-  
buye a la formación de vías conductoras.

25 El grafito ó las otras materias inertes citadas se a-  
gregan, en caso dado, en una cantidad de 0,5 hasta 15 % en vo-  
lumen.

Las masillas hermetizantes del tipo descrito muestran,  
en el esfuerzo continuo bajo carga de chispas en las bujías,  
30 por ejemplo 300 horas a  $350^{\circ}\text{C}$  y 3.200 chispas/minuto con una



tensión de punta de 15 kV, una subida del valor de resistencia de aproximadamente 2  $\Omega$  a aproximadamente 6  $\Omega$ . Sin embargo, bajo condiciones normales no perjudica este efecto prácticamente el funcionamiento de la bujía. Sin embargo, la subida de la resistencia se puede suprimir por completo, cuando -  
5 la masilla hermetizante contiene 0,5 hasta 5,0 % en volumen - de un polvo de un metal que se funde a una temperatura baja ó un polvo de metal de este tipo que a la temperatura de fusión entre 750 y 950°C, es capaz de formar carburos. Como metales,  
10 que se funden a una temperatura baja, entran en consideración sobre todo el zinc ó estaño, y como metales formadores de carburo, el aluminio ó hierro. El aluminio se mostró aquí especialmente favorable, ya que tiene un peso específico reducido y es, por lo tanto, ya efectivo en porcentajes en peso reducidos,  
15 puesto que lo importante en estas mezclas no son los porcentajes en peso, sino únicamente los porcentajes en volumen. Hay indicios de que el aluminio reacciona parcial ó totalmente con el negro de humo formando carburo de aluminio y que estos porcentajes de carburo de aluminio producen la estabilidad eléctrica de la fusión. El polvo de aluminio tiene que ser un granulado muy fino, para que se pueda distribuir en lo posible uniformemente en la masilla hermetizante en un procedimiento de mezclado ó molturación. Como especialmente adecuado se mostró el polvo de aluminio del tipo Al 1401 de la empresa  
20 Alcoa. El porcentaje en polvo metálicos, que se funden a temperaturas bajas, no debe rebasar unos valores determinados, - dándose estos valores ya que en el procedimiento de fusión se puede expulsar metal de fusión líquida fuera de la masilla hermetizante, pudiendo salir, por ejemplo en una bujía, pasando al lado del electrodo central, al taladro de piedra. Si el  
25  
30



5 : contenido en aluminio se mantiene suficientemente reducido, -  
entonces, la masilla hermetizante de la invención tiene, frente  
a las masillas hermetizantes convencionales que contienen  
cobre, la ventaja de que con ella se pueden incrustar también,  
por fusión, electrodos de plata en aislantes, ya que produce  
un ataque no corrosivo del aluminio sobre el electrodo de plata.

10 Para la preparación de la masilla hermetizante según  
la invención entran en consideración sobre todo dos procedimientos:

15 1.- Un polvo de vidrio se moja con una solución ó emulsión acuosa  
de un ligante orgánico, tal como dextrina, metilcelulosa y/ó cera,  
y a continuación se aplican, uno después de otro, ó todos al mismo  
tiempo, los restantes componentes sobre el polvo de vidrio, siendo  
el tamaño de granulado del polvo de vidrio como mínimo 10 veces mayor  
que el de los otros polvos.

20 2.- Todos los componentes de la masilla hermetizante se molturan  
conjuntamente y a continuación se mezclan con una solución ó emulsión  
acuosa de un ligante orgánico, tal como dextrina, metilcelulosa y/ó  
cera, obteniendo una masa pastosa, que a continuación se granula en un  
granulador, obteniéndose una masa prensada que puede verterse.

La invención se explica a continuación con mas detalle en el ejemplo de una fusión en una bujía.

25 La figura 1 muestra una bujía en sección;

La figura 2 muestra una estructura muy aumentada de la mezcla de polvos según el procedimiento citado bajo 1.- antes del proceso de fusión; y

30 La figura 7 muestra asimismo una estructura aumentada del tapón de corriente de fusión según el procedimiento



citado bajo 1.-, después del proceso de fusión.

La bujía 1 según la figura 1 se compone de un aislante 3, rebordeado a prueba de gas en una carcasa metálica 2 de bujía, en cuyo taladro longitudinal 4 están insertados un electrodo central 6 del lado de conexión, provisto de una zona rosca  
5 cada 5, y un electrodo central 7 del lado de encendido. En la parte central del taladro 4 del aislante hay un tapón de corriente de fusión 8' de una de las composiciones citadas mas adelante, por lo que se unen entre sí electroconductivamente  
10 las partes 5 y 7 de los electrodos. El electrodo de masa de la bujía se designa con 14.

El desarrollo de producción en sí conocido en la fabricación de la bujía 1, se describe a continuación de nuevo brevemente:

15 La parte inferior 7 del electrodo se introduce desde arriba en el taladro 4 del aislante de bujía, hasta que descansa con su parte final achaflanada 9 sobre un saliente anular interior 10 en el taladro 4 del aislante. A continuación, se introduce, por ejemplo, la masilla hermetizante 8, producida  
20 según el procedimiento descrito bajo 1.- y bien mezclada, con una de las composiciones mas adelante descritas, en el taladro del aislante. Debido al tipo de producción arriba descrito de la masilla hermetizante, ésta consiste (figura 2) en granos de  
25 vidrio 12 con una capa superficial conductora 13, compuesta esencialmente de negro de humo y grafito, con una estructura como la representada en esquema en la figura 2.

Todavía en estado frío, se introduce un electrodo central, del lado de conexión 6, en el taladro del aislante y por  
30 delante se prensa la masilla hermetizante primeramente en estado frío. El aislante así preparado se calienta en un horno



5 a la temperatura de fusión necesaria y directamente después -  
de sacarlo del horno se introduce la parte 6 del electrodo -  
central en estado caliente, hasta el tope en el cabezal del a-  
islante, en la masilla hermetizante. El aislante se enfría, -  
bajo presión, hasta que se haya quedado por debajo de la tem-  
peratura de transformación del vidrio. Ahora se ha formado un  
10 tapón de corriente de fusión 8' que rodea, a prueba de gas, -  
las dos partes de electrodo central, en cuya estructura, re-  
presentada en la figura 3, se puede ver que los diversos gra-  
nos de vidrio 12 se juntaron, debido al proceso de fusión, -  
formando una estructura de vidrio densa 12' que está invadida  
de una estructura conductible 13' unida entre sí, producida a  
partir de los envolventes de polvo conductor 13 según la figu-  
ra 2, en forma de alvéolos localmente irregulares.

15 La cabeza 9 del electrodo 7 del lado de encendido, cu-  
yo esfuerzo térmico es especialmente fuerte, tiene, para el -  
anclaje seguro, un suplemento 11 provisto de nervios que se -  
cruzan. La temperatura de transformación del vidrio debe es-  
tar claramente por encima de la temperatura a la que mas tarde  
20 se desea utilizar la fusión. Si la temperatura de transforma-  
ción quedara por debajo de la temperatura de aplicación ulte-  
rior, peligraría la prueba a gas de la fusión y la resistencia  
mecánica de las dos partes 6 y 7 del electrodo central.

25 Por esta razón es especialmente favorable que el vi-  
drio de fusión introducido en la masilla hermetizante tenga u-  
na temperatura de transformación lo mas elevada posible. Ade-  
más, el campo de reblandecimiento debe quedar bajo, desarro-  
llándose en lo posible sobre una amplia gama de temperaturas,  
al objeto de poder tener las condiciones de fusión lo mas sen-  
cillas y económicas posibles. Además es necesario que las pro-  
30



piedades del vidrio de fusión, especialmente el coeficiente - de dilatación térmica, se seleccionen de modo que se obtenga un coeficiente medio de dilatación térmica que se aproxime en lo mas posible al del material del aislante.

5 Otra propiedad del vidrio juega un papel importante - en la aplicación de las masillas hermetizantes de este tipo - en grandes medidas: la obtención de la fracción de grano deseada en una instalación trituradora tiene que ser posible - con un rendimiento suficientemente grande.

10 Se mostró que los vidrios de borosilicato alcalino y los vidrios de borosilicato de plomo son los que mejor pueden cumplir con estas condiciones citadas. Además es posible emplear vidrios de borosilicato de litio-calcio ó vidrios de borosilicato de bario-calcio, lo que es especialmente recomendable cuando al mismo tiempo se desean incrustar por fusión fusiones de resistencia en las bujías para eliminar perturbaciones en éstas, ya que en este caso se pueden realizar ambas fusiones con el mismo vidrio. Esto puede tener ventajas especiales sobre todo económicamente y con respecto a la técnica de fabricación, ya que sólo tienen que existir las instalaciones de preparación para un tipo de vidrio.

15 En la siguiente tabla se indican ejemplos de vidrios que cumplen con las exigencias arriba indicadas, mostrándose la composición, el coeficiente de dilatación térmica, la temperatura de transformación y la posible temperatura de fusión:

25



12 D



12 D

-11-

Nº corre- lativo	Composición del vidrio (% en peso)										WAK	t <sub>E</sub>	t <sub>E</sub>
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	BaO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
1	63,1	27,3	6,8	-	-	-	-	-	2,5		4,6	510	830
2	61,0	30,2	8,2	-	-	-	-	-	0,4		5,2	505	820
3	56,0	33,5	4,4	1,7	3,4	-	-	-	0,8		5,0	520	820
4	41,3	44,7	0,12	2,4	6,1	-	-	3,7	0,5		4,1	520	810
5	55,5	38,9	-	5,6	-	-	-	-	0,1		5,0	500	830
6	51,0	38,0	0,7	3,4	6,9	-	-	0,1	0,5		4,8	545	820
7	57,1	21,1	0,16 +0,48 K <sub>2</sub> O	-	6,9	3,6	0,1		10,3		4,0	635	950
8	59,3	27,5	9,5	-	-	-	-	-	3,8		6,3	500	810

WAK: coeficiente de dilatación térmica en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ t<sub>E</sub>: temperatura de transformación en  $^{\circ}\text{C}$ t<sub>E</sub>: posible temperatura de fusión (con iguales condiciones de fusión) en  $^{\circ}\text{C}$

Nº corre- lativo	Composición del vidrio						( % en r
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	BaO	
1	63,1	27,3	6,8	-	-	-	
2	61,0	30,2	8,2	-	-	-	
3	56,0	33,5	4,4	1,7	3,4	-	
4	41,3	44,7	0,12	2,4	6,1	-	
5	55,5	38,9	-	5,6	-	-	
6	51,0	38,0	0,7	3,4	6,9	-	
7	57,1	21,1	0,16 +0,48 K <sub>2</sub> O	-	6,9	3,6	
8	59,3	27,5	9,5	-	-	-	

WAK: coeficiente de dilatación térmica en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$

tg: temperatura de transformación en  $^{\circ}\text{C}$

t<sub>E</sub>: posible temperatura de fusión (con iguales condiciones de f

12



12



(% en peso)			WAK	tg	t <sub>E</sub>
BaO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
-	-	2,5	4,6	510	830
-	-	0,4	5,2	505	820
-	-	0,8	5,0	520	820
-	3,7	0,5	4,1	520	810
-	-	0,1	5,0	500	830
-	0,1	0,5	4,8	545	820
3,6	0,1	10,3	4,0	635	950
-	-	3,8	6,3	500	810

cines de fusión) en °C



Los vidrios con los números correlativos 1 hasta 7 son apropiados para utilizarlos como único componente de vidrio. Sin embargo, también se pueden emplear muestras de fracciones de grano de distintos vidrios, cuando en la relación de estos tipos de vidrio se produce entre éstos una fusión de vidrio - con las propiedades exigidas. Sin embargo, con ello no se deben presentar, en la fusión de vidrio, rechupes ó fisuras por ejemplo por el escape de gases ó debidos a tensiones térmicas. Por lo tanto, existe la posibilidad de utilizar también tipos de vidrio con propiedades distintas, como, por ejemplo, vidrios de borosilicato alcalino con un coeficiente de dilatación térmica de  $= 6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Como ejemplo se indica aquí una mezcla de porcentajes iguales en peso de vidrios con los números correlativos 6 y 8, que tienen las propiedades exigidas.

De las composiciones de vidrio mostradas en la tabla, la indicada con el número correlativo 6 tiene las propiedades de elaboración y aplicación mas favorables. La temperatura necesaria para la fusión de  $820^{\circ}\text{C}$  es relativamente baja, mientras que la temperatura de transformación de  $545^{\circ}\text{C}$  es la mas alta de la tabla, si se deja aparte la temperatura del número correlativo 7. Sin embargo, como las propiedades de fusiones, que requieren temperaturas de fusión aproximadamente en  $100^{\circ}\text{C}$  mas bajas, tienen propiedades completamente suficientes, la composición de vidrio según el número correlativo 7 no es económica para bujías.

Como componente electroconductor de la masilla hermetizante se utiliza negro de humo, como ya se ha mencionado mas arriba. Como especialmente favorable se mostró el polvo de negro de humo térmico, también llamado negro de humo de cracking. Se trata aquí de negros de humo de partículas relativa-



mente gruesas con un tamaño de grano primario medio de 0,1 hasta 0,5/ $\mu$ m. que se obtienen por cracking térmico de hidrocarburos. Como especialmente favorable para la presente finalidad se mostraron los negros de humo térmicos con una superficie específica de aproximadamente 5 hasta 15  $m^2/g.$ , por ejemplo del tipo Sterling MT de la empresa Cabot GmbH con una superficie específica de aproximadamente 7  $m^2/g.$

Los negros de humo tienen un peso específico muy bajo ( $1,8 g/cm^3$ ), y por consiguiente sólo se tienen que utilizar reducidos porcentajes en peso de negro de humo. Estos negros de humo se fabrican técnicamente en gran escala y son, por lo tanto, muy baratos.

Debido a la resistencia específica mas elevada del negro de humo en comparación con los demás polvos metálicos empleados para las fusiones de este tipo, las fusiones de la invención tienen siempre valores de resistencia mas elevados, que pueden situarse aproximadamente entre 0,5 y 50 ohmios, mientras que con los polvos metálicos citados, al agregar mas del 10 % en volumen, se pueden obtener resistencias de 1 hasta 200 m ohmios. Sin embargo, para la utilización de la masilla hermetizante de la invención en bujías, se pueden aceptar sin dificultades los mayores valores de resistencia de las fusiones que contienen negro de humo. El valor de resistencia, que se mueve entre los límites arriba citados, no juega ningún papel cuando la masilla hermetizante de la invención se inserta como paquete de contacto en las dos partes del electrodo central adicionalmente a una fusión de resistencia. En este caso, al emplear el mismo vidrio, como ya se ha indicado mas arriba, se puede garantizar tanto con respecto a los paquetes de contacto como también con respecto al paquete de re-



sistencia dispuesto en medio, que la fusión de resistencia no sufre, a elevadas tensiones de chispas, ninguna caída esencial del valor de resistencia y, por lo tanto, del efecto de eliminación de perturbaciones de la bujía que se desea conseguir.

5 Al emplear vidrios distintos se pueden presentar, en las zonas de paso, rechupes y fisuras que pueden provocar este efecto.

A continuación se citan ahora, a título de ejemplo, - algunas composiciones de la masilla hermetizante de la invención, que se representa con 8 en la figura 2. La producción -  
10 de esta masilla hermetizante se realizó aquí, respectivamente, de acuerdo con el procedimiento arriba descrito bajo 1.-

EJEMPLO 1.

15	Vidrio 6; 0,06 hasta 0,3 mm.	61,0 % en peso
	Negro de humo (7 m <sup>2</sup> /g.)	14,0 % en peso
	Grafito	11,8 % en peso
	Polvo de aluminio (tipo Al 1401)	0,9 % en peso
	Dextrina, solución acuosa al 35 %	1,3 % en peso
	Metilcelulosa. solución acuosa al 3 %	11,0 % en peso
	Valores de resistencia obtenidos: 1 - 3 ohmios.	

EJEMPLO 2.

20	Vidrio 4; 0,06 hasta 0,3 mm.	61,0 % en peso
	Negro de humo	14,8 % en peso
	Grafito	11,8 % en peso
	Ligante como en el ejemplo 1	
25	Valores de resistencia obtenidos: 2 - 4 ohmios	

EJEMPLO 3.

30	Vidrio 6; 0,06 hasta 0,3 mm.	63,1 % en peso
	Negro de humo	23,5 % en peso
	Polvo de aluminio	1,1 % en peso
	Ligante como en el ejemplo 1	



Valores de resistencia obtenidos: 5 - 7 ohmios.

EJEMPLO 4.

Composición como en el ejemplo 1,  
pero vidrio 2

5      Valores de resistencia obtenidos: 1,5 - 3 ohmios.

EJEMPLO 5.

Composición como en el ejemplo 1,  
pero una mezcla de dos tipos de vidrio  
distintos:

10      Vidrio 6; 0,06 hasta 0,3 mm.                      30,5 % en peso  
Vidrio 8; 0,06 hasta 0,3 mm.                      30,5 % en peso  
Valores de resistencia obtenidos: 1 - 2 ohmios.

EJEMPLO 6.

15      Vidrio 6; 0,06 hasta 0,3 mm.                      60,6 % en peso  
Negro de humo                                              11,7 % en peso  
Grafito                                                              11,7 % en peso  
Polvo de aluminio                                              3,6 % en peso  
ligante como en el ejemplo 1  
Valores de resistencia obtenidos: 9 - 18 ohmios.

EJEMPLO 7.

20      Vidrio 6; 0,06 hasta 0,3 mm.                      50,6 % en peso  
Negro de humo                                              11,7 % en peso  
dióxido de circonio                                              24,6 % en peso  
ligante como en el ejemplo 1  
25      Valor de resistencia obtenido: 15 - 25 ohmios.

Tal como se ve en los ejemplos, los valores de resistencia obtenibles están, en la mayoría de los casos, por debajo de los 10 ohmios, pero nunca se supera el valor de 50 ohmios.



N O T A

5 Describa suficientemente la naturaleza del invento, -  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse  
constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son -  
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-  
ren su principio fundamental. También se hace constar que el  
invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en  
Alemania, con fecha 15 de septiembre de 1972, bajo el número  
P 22 45 403.1, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que  
10 conceden Los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo -  
que constituye la esencia del referido invento y por lo que -  
se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MASILLA HERMETIZANTE  
ELECTROCONDUCTORA; caracterizándose por lo siguiente:

15 1ª.- Procedimiento para la obtención de una masilla -  
hermetizante electroconductora, para uniones entre cerámica y  
metal, especialmente en bujías, caracterizado porque compren-  
de humectar un polvo de vidrio con una solución ó emulsión a-  
cuosa de ligante orgánico, tal como dextrina, metilcelulosa -  
20 y/ó cera; y aplicar a continuación, sobre el polvo de vidrio,  
un componente electroconductor consistente en negro de humo y  
cualesquiera componentes restantes, uno después de otro, ó al  
mismo tiempo, siendo el tamaño de granulado del polvo de vi-  
drio como mínimo diez veces mayor que el de los demás polvos.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque como componente electroconductor se emplea ne-  
gro de humo térmico, tal como negro de humo de cracking.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracte-  
rizado porque el negro de humo térmico (hollín de cracking) -  
tiene una superficie específica de 5 hasta 15 m<sup>2</sup>/g.

m/e



4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se aplica 10 - 40 % en volumen de negro de humo, referido a la masilla hermetizante acabada.

5 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza un vidrio con un coeficiente de dilatación térmica mas pequeño ó igual a  $6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

10 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como componente de vidrio se emplea un vidrio de borosilicato con ó sin un contenido de litio y/ó calcio y/ó bario y/ó plomo.

15 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se aplica como mínimo una otra materia, inerte frente al vidrio y el negro de humo, que proporciona conjuntamente con el vidrio y el negro de humo un coeficiente medio de dilatación térmica, que se aproxima al de la cerámica envolvente.

20 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se aplican óxidos, tal como corindón, mullita ó dióxido de circonio; metales, tal como hierro, níquel ó cobre; carburos, tal como carburo de silicio ó carburo de titanio, ó nitruros, tal como nitruro de boro, nitruro de titanio ó nitruro de circonio.

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se incorpora, en la utilización en una cerámica rica en arcilla de aluminio, grafito como materia inerte.

30 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque contiene 0,5 hasta 15 % en volumen de materia inerte.

*ME*



11<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se incorpora, para la supresión de una subida de la resistencia en un esfuerzo continuo bajo carga de chispas, un polvo de un metal que se funde a temperaturas bajas, tal como zinc ó estaño, ó tales polvos metálicos, que a temperaturas entre 750 y 950°C, son capaces de formar carburos, tal como el de aluminio ó el de hierro.

12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se incorpora uno de los polvos metálicos citados en una cantidad de 0,5 hasta 5,0 % en volumen.

13<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de una masilla hermetizante electroconductor, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina - por una sola cara.

Madrid 12 DIC. 1973

ROBERT BOSCH GMBH.

J. GOMEZ ACELJO Y MUDEI  
P. p. Firmador: L. Goite Fernández

*ME*



12 DIC

498708

ESCALA  
VARIABLE

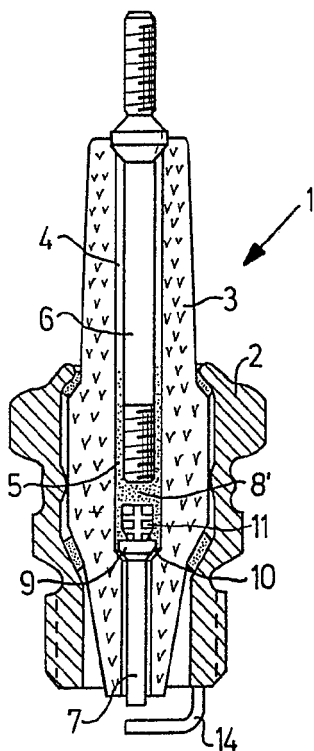


Fig.1

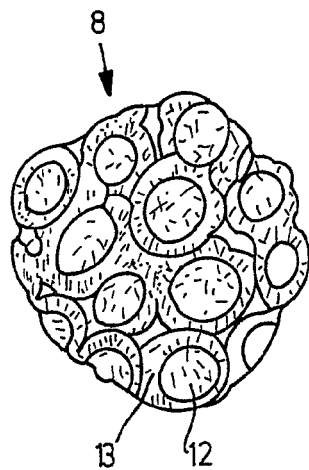


Fig.2

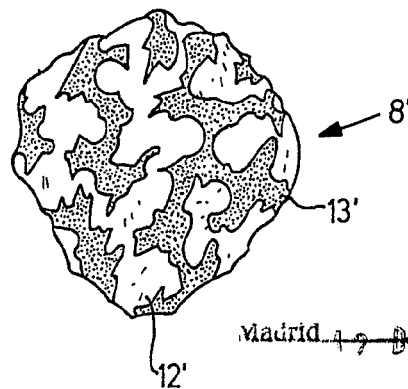


Fig.3

Madrid, 19 DIC. 1972

GOMEZ ACEBO Y MOUET  
S. A. Firmada L. Gomez Fernandez  
*[Signature]*