

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **86113934.3**

(51) Int. Cl.⁴: **H 05 B 3/18**
H 05 B 3/30

(22) Anmeldetag: **08.10.86**

(20) Priorität: **11.10.85 DE 3536268**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.87 Patentblatt 87/21

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Schittenhelm, Hans-Joachim, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 6
D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Trögel, Gerhard**
Akazienweg 22
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(72) Erfinder: **Joseph, Werner, Dr.**
Ludwig-Aschoff-Strasse 20
D-5000 Köln 80(DE)

(54) **Flächenheizelemente.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Heizelemente bestehend aus einem Verbundsystem aus Metallsubstrat, darauf aufgebracht elektrisch isolierender Grundglasschicht, metallischen Leitern und chemisch resistenter Deckglasschicht, die aus einem Zirkonphosphatglas und einem Bor-Titan-Email besteht.

0222162

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Br/Kü-c

10. OKT. 1985

10

Flächenheizelemente

15

Die vorliegende Erfindung betrifft Heizelemente bestehend aus einem Verbundsystem aus Metallsubstrat, darauf aufgebracht elektrisch isolierender Grundglasschicht, metallischen Leitern und chemisch resistenter Deckglasschicht.

20

Flächenheizelemente auf Basis von emailliertem Stahlblech sind an sich bekannt. Auf die Emaillierung werden elektrische Widerstände in Form von Heizlacken oder metallhaltigen Pasten oder metallischen Leiterbahnen aufgebracht. Die konventionelle Emaillierung als elektrischer Isolator hat den Nachteil, daß sich der elektrische Durchgangswiderstand bei Erhöhung der Temperatur verringert. Auch kann die Betriebssicherheit der emaillierten Paneele durch verfahrensbedingte Blasen, Poren oder Schwachstellen

25
30

nachteilig beeinflußt werden.

35

Le A 23 924 -Ausland

0222162

5 Die Heizleiterbahnen werden durch geeignete Maßnahmen,
z.B. durch Aufschäumen von Kunststoffen oder durch
Metallgitter vor Berührung geschützt. Dennoch entsprechen
derartige Flächenheizelemente in einigen Ländern nicht den
sicherheitstechnischen Anforderungen. Auch ist die Heiz-
leistung wegen der notwendigen konstruktiv bedingten
10 Begrenzung der Oberflächentemperatur auf etwa 100°C be-
schränkt. Diese Nachteile können durch neuartige tempera-
turwechselbeständige Heizelemente überwunden werden.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Flächen-
heizelement bestehend aus mit einem Isolierglas beschich-
teten Metallsubstrat und darauf aufgetragenen metallischen
Widerstandsbahnen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß
das Isolierglas ein Calcium-Aluminium-Bor-Silicatglas ist,
und daß sich als weitere Schicht über den metallischen
20 Widerstandsbahnen ein Gemisch aus einem Zirkonphosphatglas
und einem Bor-Titan-Email befindet.

Die Isolierglasschicht besteht erfindungsgemäß aus einem
alkalifreien Calcium-Alumo-Boro-Silikatglas (29-34 Gew.-%
25 CaO, 7-10 Gew.-% Al_2O_3 , 43-48 Gew.-% B_2O_3 , 8-15 Gew.-%
 SiO_2 , 1-2 Gew.-% MgO).

5 Es ist thermisch nach dem Einbrennen auf Stahlsubstraten
bis 400°C belastbar ohne nennenswerte Einbuße des elek-
trischen Durchgangswiderstandes. Im Gegensatz zu
klassischen Emaillierungen mit unregelmäßiger, kaum beein-
flußbarer Blasenstruktur zeichnet sich das Isolierglas im
10 eingebrannten Zustand durch eine gleichmäßige, feine,
statistisch verteilte Blasenstruktur aus.

Die erfindungsgemäße Isolierglasschicht kann auf
kaltgewalztem, mit konventionellen Grundemails
15 beschichtetem Stahlblech oder auch direkt auf entkohltem
Stahlblech aufgebracht werden.

Als besonders geeignet erweisen sich Stahlsubstrate aus
entkohltem Stahl. Dieser wird, wie bei der Direktweiß-
20 emaillierung üblich, entfettet und mit Säure intensiv
gebeizt und vernickelt (vgl. z.B. A.H. Dietzel,
Emaillierung, Springer Verlag 1981, S. 214 ff.).

Auf die so behandelten Stahlpaneele wird ein tonfreier
25 Schlicker des Isolierglases durch Tauchen oder Spritzen
aufgebracht, auf die noch nasse Schicht wird der metalli-
sche Heizleiter unter Vermeidung von Lufteinschlüssen
aufgelegt, gemeinsam getrocknet und in üblicher Weise bei
820 bis 840°C eingebrannt.

30 Zum Schutz der Heizleiter vor Korrosion, aus Sicherheits-
gründen und zur Erzielung einer ästhetischen Wirkung wurde
versucht, als Deckschicht handelsübliche Emailfritten auf-
zubringen.

35

5 Diese haben den Nachteil der ungenügenden Temperaturwechselbeständigkeit. Schon bei Erhitzen des so hergestellten Heizelementes auf ca. 300°C und anschließendem Abkühlen an Luft kommt es zur Bildung von Rissen oder Abplatzungen der Deckemailschiicht.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Temperaturwechselbeständigkeit des Verbundes Isolierglas, Heizleiter, Deckschicht durch Einsatz einer Kombination eines zirkonphosphatreichen Glases, welches $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -Kristalle enthält, mit Titanweißemails mit TiO_2 -Ausscheidung
15 wesentlich verbessert werden kann.

Mit derartigen, mit Deckgläsern beschichteten Heizelementen ist es möglich, das Verbundsystem auf 400°C zu erhitzen und anschließend mit kaltem Wasser zu besprühen, ohne daß
20 es zu einer Schädigung durch Risse oder Abplatzungen kommt.

Geeignete Zirkonphosphatgläser haben etwa folgende Zusammensetzung:
25

30	ZrO_2	26-30 Gew.-%
	P_2O_5	21-25 "
	SiO_2	7-25 "
	Na_2O	6-10 "
	K_2O	8-12 "
	TiO_2	6-10 "
	BaO	8-12 "
	F	3- 8 "

35

5 Als besonders geeignet erwies sich eine Zirkonphosphat-
glaskomponente mit folgender oxidischer Zusammensetzung:

	Gew.-%		Gew.-%
SiO ₂	9,5	Na ₂ O	8,4
10 TiO ₂	7,3	K ₂ O	9,4
ZrO ₂	27,5	BaO	10,7
P ₂ O ₅	22,4	F	4,8

15 Der Anteil des Zirkonphosphatglases im Gemisch mit der
handelsüblichen Titanweiß-Email beträgt etwa 35 bis 55
Gew.-%, vorzugsweise über 45 Gew.-%.

20 Die Titanweiß-Emails sind an sich bekannte und übliche
Emailsorten (vgl. z.B. A. I. Andrews, Porcelain Enamels,
S. 277).

Die erfindungsgemäßen Flächenheizelemente können folgende
Verwendung finden:

25 Heizelemente zur Raumbeheizung. Integrierte Heizelemente
zur Erwärmung von Wasser für Kochgeräte und Warmwasser-
bereiter. Heizelemente für Toaster und Warmhalteplatten.

30

35

0222162

5 Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung soll anhand des folgenden Beispiels noch näher erläutert werden:

Isolierglasschicht

10 Eine Mischung aus 250,2 g Borsäure, 176,7 g Calciumcarbonat, 12,0 g Magnesiumcarbonat, 5,1 g Quarz und 57,9 g Ton der Zusammensetzung SiO_2 (48 %) und Al_2O_3 (38 %) wurde
15 in einem mit Quarz ausgekleideten und bereits durch mehrere Schmelzen verdichteten Schamotte-Tiegel im elektrobeheizten Ofen bei 1200°C zwischen 20-30 min. geschmolzen. Der klare Schmelzfluß wurde zwischen Stahlwalzen abgeschreckt. Anschließend wurden die Flakes in einer Porzellankugelmühle mit folgendem Mühlenversatz zu
20 einem Schlicker vermahlen:

	Gew.-%
Fritte	100
Calciumsilikathydrat	0,1
25 Aluminiumphosphat	0,2
Calciumphosphat	0,2
Bentonit	0,7
Wasser	ca. 50
Mahlfeinheit	0,5 % Rückstand auf 3600 Maschensieb
30 Dichte	1,68 g/ml

35

Le A 23 924

5 Stahlqualität und Vorbehandlung

Entkohlter Stahl nach DIN 1623, Teil 3, Qualität ED 3 wird in üblicher Weise entfettet und mit 8 %iger Schwefelsäure bei 70°C so lange gebeizt, bis der Gewichtsverlust 40 g/m² beidseitig beträgt. Anschließend wird mit Wasser gespült und durch Eintauchen in Nickelsulfatlösung vernickelt (1 g Nickel/qm²).

15 Applikation und Einbrand

Auf 100 x 100 mm Stahlbleche von 1 mm Dicke wird von dem Isolierglasschlicker mit Hilfe einer Spritzpistole beidseitig so viel aufgebracht, daß die später eingebrannte Schicht auf der einen Seite 180 µm, auf der anderen Seite ca. 70 µm dick wird. Die beidseitige Beschichtung dient zur Vermeidung eines Verzugs. Auf die noch feuchte Schicht auf der dick beschichteten Seite wird der metallische Heizleiter unter Vermeidung von Luftblasen aufgelegt, zusammen getrocknet und bei 820°C 6 min. eingebrannt.

Deckschicht

30 Eine Mischung aus 15,6 g Quarzmehl, 19,5 g Natriumtripolyphosphat, 1,8 g Kaliumcarbonat, 7,5 g Titandioxid, 20,5 g Zirkonsilikat, 18,7 g Monobariumphosphat, 10,9 g

35

Le A 23 924

0222162

5 Monokaliumphosphat, 9,7 h Kieselfluorkalium wurde bei
1400°C in einem Schamotte-Tiegel 25 min. geschmolzen, die
Temperatur innerhalb weiterer 10 min. auf 1250°C abgesenkt
und anschließend in Wasser abgeschreckt. Die so erhaltenen
0 Granalien sowie ein handelsübliches Titanweißemail wurden
in einer Kugelmühle nach folgendem Mühlenversatz zu einem
Schlicker vermahlen:

	Gew.-%
Fritte	50,0
5 Titanweißemail	50,0
Blauton	4,0
Na-Aluminat	0,2
Pottasche	0,2
Wasser	ca. 45
0 Mahlfineinheit	5 % Rückstand auf 16 900 Maschensieb
Dichte	1,74 g/ml

15

30

35

Le A 23 924

5 Patentansprüche

1. Flächenheizelement bestehend aus mit einem Isolier-
glas beschichteten Metallsubstrat und darauf aufge-
brachten metallischen Widerstandsbahnen, dadurch
gekennzeichnet, daß das Isolierglas ein Aluminium-
Bor-Silicatglas ist und daß sich als weitere Schicht
über den metallischen Widerstandsbahnen ein Gemisch
aus einem Zirkonphosphatglas und einem Bor-Titan-
Email befindet.

2. Flächenheizelement nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Isolierglas folgende Zusammen-
setzung aufweist:

43-48 Gew.-% B_2O_3
29-34 Gew.-% CaO
8-15 Gew.-% SiO_2
7-10 Gew.-% Al_2O_3
1- 2 Gew.-% MgO

3. Flächenheizelement gemäß einem der Ansprüche 1 oder
2, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkonphosphatglas
folgende Zusammensetzung aufweist:

30

35

5	ZrO ₂	26-30 Gew.-%
	P ₂ O ₅	21-25 "
	SiO ₂	7-12 "
	Na ₂ O	6-10 "
	K ₂ O	8-12 "
10	TiO ₂	6-10 "
	BaO	8-12 "
	F	3- 8 "

15 und gemeinsam mit einem an sich bekannten Bor-Titan-Email, wobei der Anteil des Emails mehr als 45 Gew.-% beträgt, vorliegt.

4. Verfahren zur Herstellung von Flächenheizelementen
20 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf vorbehandeltem, vernickeltem, entkohltem Stahl ein Calcium-Aluminium-Boro-Silikatglas als tonfreier Schlicker aufgebracht, die metallischen Widerstandsbahnen aufgelegt und eingebraunt werden und als zweite Schicht eine Mischung
25 des Zirkonphosphatglases mit Bortitanemails in Schlickerform aufgebracht, getrocknet und eingebraunt wird.

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)																
A	EP-A-0 112 922 (MISHINO) * Seite 3, Zeilen 4-9; Seite 7, Zeilen 12-27; Seite 10, Zeilen 5-10 *	1-4	H 05 B 3/18 H 05 B 3/30																
A	FR-A-1 488 875 (RITTER PFAUDLER) * Seite 3, linke Spalte, Abschnitte 3,5; Seite 3, rechte Spalte, Abschnitte 1-3; Seite 4, linke Spalte, Abschnitt 2; Figuren 1,2 *	1,4																	
A	US-A-4 234 786 (BOROM et al.) * Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 14 *	1,2																	
A	FR-A-1 402 630 (JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN.)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)																
A	DE-A-2 329 424 (SIEMENS)		H 05 B 3/00																
A	US-A-3 974 360 (PANZARINO)																		
A	US-A-4 033 776 (GOLYA et al.)																		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-01-1987																	
		Prüfer RAUSCH R.G.																	
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : vor besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : vor besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr><tr><td></td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : vor besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : vor besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																		
X : vor besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																		
Y : vor besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																		
A : technologischer Hintergrund																			
O : mündliche Offenbarung																			
P : Zwischenliteratur																			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																			
	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																		