

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 337 230
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89105794.5

51

Int. Cl.4: **H05B 3/26**

22

Anmeldetag: 03.04.89

30

Priorität: 15.04.88 IT 2021888

71

Anmelder: **BAYER AG**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.10.89 Patentblatt 89/42

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

72

Erfinder: **Schittenhelm, Hans-Joachim, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 6
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Zybell, Paul**
Via Monte Gleno No.7
I-24044 Dalmine-Brembo(IT)

54

Hochtemperaturheizsysteme und Verfahren zu deren Herstellung.

57

Die vorliegende Erfindung betrifft Hochtemperaturheizsysteme bestehend aus einem Verbundsystem aus emailliertem Metallsubstrat, darauf aufgebracht elektrisch isolierender Grundglasschicht, metallischen Heizleitern und chemisch resistenter Deckglasschicht sowie einer Vermittlerschicht zwischen emailliertem Metallsubstrat und Isolierglasschicht, ein Verfahren zur Herstellung dieser Heizsysteme sowie deren Verwendung.

EP 0 337 230 A2

Hochtemperaturheizsysteme und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Hochtemperaturheizsysteme bestehend aus einem Verbundsystem aus emailliertem Metallsubstrat, darauf aufgebrachter elektrisch isolierender Grundglasschicht, metallischen Heizleitern und chemisch resistenter Deckglasschicht sowie einer Vermittlerschicht zwischen emailliertem Metallsubstrat und Isolierglasschicht, ein Verfahren zur Herstellung dieser Heizsysteme sowie deren
5 Verwendung.

Niedertemperaturheizsysteme auf Basis von emailliertem Stahlblech sind seit langem bekannt. Hierbei werden direkt auf die Emaillierung elektrische Widerstände in Form von Heizlacken, metallhaltigen Pasten oder metallischen Leiterbahnen aufgebracht. Diese konventionelle Emaillierung, die hierbei als elektrischer Isolator fungiert, hat den Nachteil, daß sich ihr elektrischer Durchgangswiderstand bei Erhöhung der
10 Temperatur verringert, so daß die Verwendung solcher Heizsysteme auf einen niedrigen Temperaturbereich (<150 °C) beschränkt bleibt.

In der DE-A 3 536 268 wird ein Heizelement für hohe Gebrauchstemperaturen (>150 °C) beschrieben, Hierbei handelt es sich um ein Verbundsystem bestehend aus Stahlblech, worauf sich eine elektrisch isolierende Grundglasschicht, metallische Leiterbahnen und als Abschluß nach außen eine chemisch
15 resistente Deckglasschicht befinden. Dieses Heizelement ist bis 400 °C belastbar, ohne daß sich der Widerstand der Isolierglasschicht ändert. Diese hier verwendete elektrisch isolierende Glasschicht besteht aus einem alkalifreien Calcium-Aluminium-Boro-Silicat (siehe auch DE-A 3 446 554).

Nachteil dieser Heizelemente ist, daß das Stahlblech entkohlt, entfettet, gebeizt und vernickelt sein muß, damit die Isolierglasschicht gut auf dem Stahlblech haftet. Die in dieser Schrift weiterhin beschriebenen
20 Heizelemente, bei denen anstelle eines behandelten Stahlblechs ein mit einem Grundemail beschichtetes Stahlblech verwendet wurde, haben den Nachteil, daß nach kurzer Zeit und mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen des Elementes, der Durchgangswiderstand der Isolierglasschicht auch hier sich verringert und damit die Funktionsfähigkeit stark beeinträchtigt bzw. sogar gestört wird.

Aufgabe war es daher, Heizelemente zur Verfügung zu stellen, bei denen einerseits das Stahlblech
25 nicht vorbehandelt werden muß und andererseits die Isolierglasschicht, auf denen sich die Leiterbahnen befinden, ihren Durchgangswiderstand beibehält.

Es wurde nun gefunden, daß neuartige hochtemperaturbeständige Heizsysteme diese Nachteile nicht aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Hochtemperaturheizsystem bestehend aus einem
30 emaillierten Metallsubstrat, vorzugsweise Stahlblech, auf dem sich ein Mehrschichtsystem befindet, das aus einer inneren Schicht eines Isolierglases, metallischen Leiterbahnen und einer äußeren Schicht eines Deckglases besteht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Schichtsystem über eine Vermittlerschicht mit dem emailliertem Metallsubstrat verbunden ist.

Die Vermittlerschicht besteht aus einem Gemisch eines Zirkonphosphatglases und einer Bor-Titan-Fritte, wobei dieses Gemisch vorzugsweise aus 35-55 Gew.-% Zirkonphosphatglas und 65-45 Gew.-% Bor-Titan-Fritte besteht.
35

Die Isolierglasschicht ist ein alkalifreies Calcium-Alumo-Boro-Silikatglas.

Die äußere Deckglasschicht besteht aus einem Gemisch einer Bor-Titan-Fritte und einem Zirkonphosphatglas.
40

Die o.g. Zirkonphosphatgläser können folgende Zusammensetzung aufweisen:

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

Bei den o.g. Bor-Titan-Fritten handelt es sich um an sich bekannte und übliche Frittensorten (vgl. z.B. A.I. Andrews, Porcelain Enamels, S. 277). Die o.g. Isoliergläser können folgende Zusammensetzung aufweisen:
45

B ₂ O ₃	43-48	Gew.-%
CaO	29-34	Gew.-%
SiO ₂	8-15	Gew.-%
Al ₂ O ₃	7-10	Gew.-%
MgO	1-2	Gew.-%

5

Die erfindungsgemäßen Hochtemperaturheizsysteme werden durch Multisiebdruckverfahren hergestellt, indem die verschiedenen Schichten nacheinander auf das emaillierte Metallsubstrat aufgebracht und anschließend in einem Arbeitsgang gemeinsam bei 780 bis 850 °C, vorzugsweise bei 780 bis 820 °C eingebrannt werden,

Die Schichten werden in Form von Pasten aufgetragen, wobei die Pasten durch innige Vermischung der Vermittlerfritte als feines Pulver (Korngrößenbereich von 1 bis 25 µm), des Isolierglases oder des Deckglases mit einem thermoplastischen Medium, einem Ölmedium oder mit einem Medium einer wasserlöslichen organischen Suspension hergestellt werden,

Das Mischungsverhältnis von Pulver zum Medium beträgt vorzugsweise ungefähr 4:1.

Bei Einsatz des Ölmediums bzw. der wasserlöslichen organischen Suspension ist nach jedem Schichtauftrag eine Zwischentrocknung erforderlich, während bei Einsatz des Thermoplasten vor dem eigentlichen gemeinsamen Einbrand ein einziger gemeinsamer Abdampfprozeß (bei ca. 100-150 °C) erfolgt.

Je nach Konsistenz des Mediums werden die Pasten entweder bei Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur (vor allem bei Verwendung von Thermoplasten) mit dem Siebdrucknetz aufgetragen.

Als Ölmedium wird bevorzugt Pinienöl (80-90 Gew.-%) mit 3-15 Gew.-% Kolophonium oder Derivate davon, 1-4 Gew.-% Cellulosederivate und 2-5 Gew.-% Acrylsäureester eingesetzt, während die organische Suspension vorzugsweise eine Mischung aus 5-10 Gew.-% Cellulosederivate, 20-30 Gew.-% Ethylalkohol und 60 Gew.-% Glykolderivate enthält.

Als thermoplastisches Medium wird bevorzugt Sterylalkohol (70-80 Gew.-%) mit 5-15 Gew.-% Glykolester, 5-15 Gew.-% Acrylsäureester und 5-10 Gew.-% Kolophonium verwendet,

Der Heizleiterauftrag erfolgt ebenfalls in Form einer Paste bestehend aus den o.g. Medien und feinstverteilten Metallpartikeln, vorzugsweise Silber, Ruthenium, einem Verschnitt der beiden Metalle, Nickel oder Kupfer.

Die Schichtstärke der Siebdruckschichten wird über die Maschenweite und die Fadenstärke des Siebdrucknetzes geregelt. Für den Auftrag der Heizleiterplatten werden bevorzugt Siebe mit 62 bis 84 Maschen/cm und für den Auftrag der übrigen Pasten Siebe mit 34 bis 42 Maschen/cm eingesetzt.

Die Heizleiterschicht hat eine Dicke von etwa 15-20 µm, während die übrigen Schichten Dicken in der Größenordnung von 50 µm aufweisen,

Häufig werden verschiedene Heizleiterbahnen aus unterschiedlichen Metallen aufgetragen, was bedeutet, daß je nach Zahl der unterschiedlichen Metalle die entsprechende Anzahl an Siebdruckaufträgen durchgeführt werden muß.

Aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Hochtemperaturheizsysteme werden diese bevorzugt als Einsätze in Backöfen, in Waschmaschinen, in Heißwasserspeichern und in Toastgeräten verwendet.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung soll anhand der folgenden Ausführungen und des Beispiels noch näher erläutert werden, ohne ihn dadurch einzuschränken:

Ein Metallsubstrat, vorzugsweise ein Stahlblech, das als Hochtemperaturheizelement vorgesehen ist, wird mit einer bekannten Emailfritte nach üblichen Verfahren (Naßverfahren oder elektrostatisch) beschichtet und gebrannt. Dieses emaillierte Metallsubstrat wird dann mit z.B. 4 verschiedenen Pasten aus thermoplastischem Medium in Form von 5 Siebdruckaufträgen beschichtet, um abschließend bei 780-850 °C gebrannt zu werden,

Erfolgen die Siebdruckaufträge mit thermoplastischen Medien (wie z.B. einem Thermoplasten auf der Basis von Sterin und einem Weichmacher) so entfallen die Zwischentrocknungen nach jedem Siebdruckauftrag (siehe z.B. Ölmedium). Vor dem eigentlichen Einbrand ist lediglich ein einziges gemeinsames Abdampfen erforderlich,

Die Vermittlerfritte, die aus einer Mischung von 35-55 Gew.-% eines Zirkonphosphatglases und 65-45 Gew.-% einer handelsüblichen Bor-Titan-Fritte besteht, wird als feines Pulver (Korngrößenbereich von 1 bis 25 µm) mit dem Thermoplasten und dem Weichmacher in einem geschlossenen Behälter bei ca. 75 °C ca. eine Stunde mittels Rührer innig vermischt und mittels Dreiwalzenstuhl, dessen Zylinder ebenfalls auf etwa 60 °C vorgeheizt sind, homogenisiert. Das Mischungsverhältnis des Pulvers zum Medium liegt bei 4:1. Das homogenisierte Produkt wird flüssig über das (direkt oder indirekt) beheizte Siebdrucknetz auf das

emaillierte Metallsubstrat aufgedruckt,

Das Sieb hat 34 bis 42 Maschen/cm.

Die Pasten mit dem Isolierglas bzw. dem Deckglas werden genauso hergestellt und ebenso aufgetragen.

5 Die Heizleiterpaste besteht aus feinstverteilten Metallpartikeln im thermoplastischen Medium. Für den Auftrag verwendet man Siebe mit 62 bis 84 Maschen/cm.

Nachdem die Schichten nacheinander aufgetragen worden sind, wird das thermoplastische Medium vor dem eigentlichen Brand bei 780-850 °C in einem Trocken- bzw, Wärmetunnel bei ca. 100-150 °C abgedampft.

10

Beispiel:

15

Vermittlerfritte (Auftragssieb mit 34 Maschen/cm):	
50 Gew.-% Zirkonphosphatglas: 50 Gew.-% Bor-Titan-Fritte: handelsübliche Titanweißemalfritte	
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	Monokaliumphosphat
9,7 g	Kieselfluorkalium

20

25

30

35

Isolierglas (Sieb mit 34 Maschen/cm; zweimaliger Auftrag, um die Schichtdicke zu vergrößern):	
250,2 g	Borsäure
176,7 g	Calciumcarbonat
12,0 g	Magnesiumcarbonat
5,1 g	Quarz
57,9 g	Ton (48 % SiO ₂ , 38 % Al ₂ O ₃)

40

45

Leiterbahnen (Sieb mit 72 Maschen/cm):

Feinverteiltes Silber im thermoplastischen Medium (70-80 Gew.-% Sterylalkohol, 5-15 Gew.-% Glykolester, 5- 15 Gew.-% Acrylsäureester und 5-10 Gew.-% Kolophonium).

50

Deckglas (Sieb mit 34 Maschen/cm):

50 Gew.-% Zirkonphosphatglas und 50 Gew.-% Bor-Titan-Fritte wie unter Vermittlerfritte,

Die Auftragsstärke eines jeden Siebdruckes liegt bei 50 µm, während sich die Heizleiterschicht bei einer Dicke von 15-20 µm bewegt.

55

Der Siebdruck erfolgt über im Handel erhältliche Auftragsmaschinen. Das gleiche Auftragsystem kann auch bei geometrisch komplizierten Metallsubstratformen angewandt werden und zwar mittels des sogenannten "Tampondrucks" unter Verwendung von Spezialmedien.

Der Brand erfolgt bei 800-820 °C in einem Arbeitsgang.

Ansprüche

1. Hochtemperaturheizsystem bestehend aus einem emaillierten Metallsubstrat, auf dem sich ein Mehrschichtsystem befindet, das aus einer inneren Schicht eines Isolierglases, metallischen Leiterbahnen und einer äußeren Schicht eines Deckglases besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsystem über eine Vermittlerschicht mit dem emaillierten Metallsubstrat verbunden ist.
2. Hochtemperaturheizsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsubstrat ein Stahlblech ist,
3. Hochtemperaturheizsystem gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermittlerschicht aus einem Gemisch eines Zirkonphosphatglases und einer Bor-Titan-Fritte besteht.
4. Hochtemperaturheizsystem gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus 35-55 Gew.-% Zirkonphosphatglas und 65-45 Gew.-% Bor-Titan-Fritte besteht.
5. Hochtemperaturheizsystem gemäß einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkonphosphatglas folgende Zusammensetzung aufweist:

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

und zusammen mit einer an sich bekannten Bor-Titan-Fritte vorliegt.

6. Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperaturheizsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Schichten des Schichtsystems und die Vermittlerschicht nacheinander im Multisiebdruckauftrag auf das emaillierte Metallsubstrat aufgebracht und danach in einem Arbeitsgang gemeinsam bei 780 bis 850 °C eingebrannt werden.
7. Verwendung der Hochtemperaturheizsysteme gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Einsätze in Backöfen, Waschmaschinen, Heißwasserspeichern, Toastgeräten und ähnlichen Geräten sowie Geschirren,