



(11) **EP 2 127 476 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.01.2014 Patentblatt 2014/01

(51) Int Cl.:
H05B 3/86 (2006.01) H05B 3/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08701394.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/050248

(22) Anmeldetag: **10.01.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/090031 (31.07.2008 Gazette 2008/31)

(54) **HEIZELEMENT UND BEHEIZBARE SCHEIBE MIT EINEM HEIZELEMENT**

HEATING ELEMENT, AND HEATABLE PANE COMPRISING A HEATING ELEMENT

ÉLÉMENT CHAUFFANT ET VITRE POUVANT ÊTRE CHAUFFÉE PAR UN ÉLÉMENT CHAUFFANT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **26.01.2007 DE 102007004953**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.12.2009 Patentblatt 2009/49

(73) Patentinhaber: **TESA SE
20253 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **KEITE-TELGENBÜSCHER, Klaus
22529 Hamburg (DE)**
• **LÜHMANN, Bernd
22844 Norderstedt (DE)**
• **PRENZEL, Alexander
20259 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 1 865 440 WO-A-2004/081136
WO-A-2006/063064 WO-A-2006/122736
DE-A1-102004 044 352 DE-U1-202005 014 678
US-A- 6 084 217**

EP 2 127 476 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Heizelement mit einem elektrischen Stromleiter sowie eine beheizbare Scheibe mit einem derartigen Heizelement.

[0002] Zur Wärmeerzeugung wird in einem Heizelement üblicherweise Strom durch einen Stromleiter geleitet. Dabei kommt es durch einen Spannungsabfall an einem ohmschen Widerstand zur Umwandlung elektrischer Energie in Wärmeenergie. Derartige Heizelemente werden für vielfältige Verwendungen eingesetzt. Für den Einsatz von Heizelementen bei beheizbaren Scheiben ist es bekannt, dünne Drähte in die Scheibe einzuziehen und diese Drähte als Stromleiter zum Aufheizen der Scheibe zu verwenden. Neben relativ hohen Herstellungskosten sind dabei Sichtbehinderungen sowie eine ungleichmäßige Erwärmung der Scheibe hinzunehmen.

[0003] Als Scheibe werden dabei sowohl Mineralglas-scheiben als auch Scheiben aus Kunststoffgläsern bezeichnet. Die Verwendung derartiger Scheiben mit einem Heizelement ist insbesondere bei Kraft- und Luftfahrzeugen von Interesse. Ferner sind mögliche Anwendungsgebiete beheizbare Visiere von Schutzhelmen, wie Motorradhelme, oder Spiegel oder Displays von Messgeräten, die beispielsweise in Polarregionen eingesetzt werden.

[0004] Es ist ferner bekannt, so genannte elektrisch leitfähige Folien als Heizelement zu verwenden. Deren Einsatzgebiet ist aufgrund eines begrenzten Stromdurchflusses und einer nicht ausreichenden Transparenz allerdings begrenzt. Bei erhöhtem Stromdurchfluss treten bei diesen leitfähigen Folien oftmals Schäden in den Folien auf, die die Funktionalität beeinträchtigen. Zudem weisen die bei derartigen Folien verwendeten intrinsisch leitfähigen Polymere nur eine geringe Dauerstabilität auf.

[0005] Aus der US 6,084,217 A ist ein Heizelement bekannt, das aus mehreren Schichten besteht, unter anderem auch einer zwischen Trägerschicht und Klebmassenschicht angeordneten stromleitenden Schicht.

[0006] Die WO 2006/112273 A2 beschreibt die Herstellung eines so genannten speziellen Bucky Papers. Es handelt sich bei einem Bucky Paper um ein aus Nanotubes hergestelltes Vlies, das dadurch nichttransparent ist. Die CNTs sind an Fasern absorbiert.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Heizelement anzugeben, das eine gleichmäßige Erwärmung einer Fläche ermöglicht und gleichzeitig beständig, leicht montierbar und preiswert ist.

[0008] Die vorliegende Erfindung wird bei einem Heizelement mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1 durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0009] Erfindungsgemäß ist erkannt worden, dass es vorteilhaft ist, ein transparentes Flächengebilde oder bandförmiges Gebilde, im Folgenden nur Flächengebilde genannt, als Heizelement zu verwenden. Das Flä-

chengebilde ist dabei aus mindestens drei Schichten mit jeweils unterschiedlichen Funktionalitäten aufgebaut, nämlich einer Trägerschicht, einer stromleitenden Schicht und einer Klebeschicht. Diese Schichten sind alle transparent, so dass das Heizelement als solches ebenfalls transparent ist und auch in Verbindung mit Scheiben verwendet werden kann.

[0010] Durch die Verwendung der mehreren Schichten mit unterschiedlichen Aufgaben, wird eine Entkoppelung der Funktionalitäten erzielt, durch die es möglich ist, jede Schicht auf die jeweiligen Anforderungen individuell abzustimmen. Dadurch können Anforderungen bezüglich des Heizelements für unterschiedlichste Verwendungen einfacher und kostengünstiger realisiert werden. Die Trägerschicht dient als Träger der beiden anderen Schichten. Dieser sollte so abgestimmt sein, dass das Gebilde als ganzes hinreichend flexibel und gut anwendbar ist. Die stromleitende Schicht dient zur Erfüllung der eigentlichen Heizfunktion. Sie sollte demzufolge einen ausreichend hohen Stromfluss ermöglichen. Ferner sollte ein Stromfluss durch die anderen Schichten weitgehend vermieden werden. Die Klebeschicht wiederum dient zur Applikation des Flächengebildes auf beliebigen Untergründen. Je nach Untergrund und Anwendungsgebiet sind insofern besondere Anforderungen, wie hohe Klebkraft, Temperatur- und Witterungsbeständigkeit und dergleichen, zu erfüllen. Der Schichtaufbau hat einen weiteren Vorteil darin, dass die stromleitende Schicht zwischen der Trägerschicht und der Klebeschicht angeordnet ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass die stromleitende Schicht gegen negative äußere Einflüsse, wie z.B. Verkratzen und gegen Witterungseinflüsse, geschützt ist.

[0011] Unter Transparenz im Sinne der Erfindung wird eine Lichttransmission von mindestens 50% der eingestrahlten Intensität verstanden. Dieser Transmissionsgrad kann z.B. nach DIN 5036 Teil 3 oder ASTM D 1003-00 ermittelt werden. In bevorzugter Ausgestaltung wird eine Lichttransmission von mindestens 70% erzielt.

[0012] In bevorzugter Ausgestaltung ist die stromleitende Schicht derart ausgebildet, dass sie eine im Wesentlichen gleichmäßige Erwärmung über das Flächengebilde ermöglicht. Die Temperaturdifferenz in der Ebene des Flächengebildes sollte demgemäß, abgesehen von Randbereichen beispielsweise im Bereich der Kontaktierung, nicht größer als 20 % des maximal in der Ebene des Flächengebildes erreichten Temperaturendwerts sein.

[0013] Alternativ kann aber auch vorgesehen werden, gezielt Bereiche auszubilden, in denen die Heizleistung erhöht ist, also einen Temperaturgradienten bezüglich der Heizleistung durch den Aufbau des Heizelements vorzugeben. Dies kann beispielsweise durch eine bereichsweise erhöhte Schichtdicke der stromleitenden Schicht erfolgen. Durch eine solche Ausgestaltung können üblicherweise auftretende Temperaturgradienten in einer Scheibe, z.B. durch bereichsweise schnelleres Abkühlen aufgrund von Luftverwirbelungen, ausgeglichen werden. Da solche Effekte jedoch geschwindigkeitsab-

hängig sind, ist dabei hinzunehmen, dass die Heizleistung bei anderen als der vorgesehenen Geschwindigkeit in den entsprechenden Bereichen gegebenenfalls erhöht ist.

[0014] Vorzugsweise erfüllt die stromleitende Schicht die Heizfunktion dahingehend, dass mit dem Heizelement eine Aufheizrate in Luft ausgehend von Raumtemperatur von mindestens 1 °C/min., weiter vorzugsweise von mindestens 3 °C/min. erreicht wird. Die Heizleistung sollte unter den genannten Bedingungen mindestens für eine Temperaturerhöhung von 3 °C, vorzugsweise für eine Temperaturerhöhung von mindestens 5 °C ausreichen.

[0015] Gemäß Anspruch 2 ist die stromleitende Schicht so ausgebildet, dass mindestens 90%, vorzugsweise 95%, weiter vorzugsweise 98% des insgesamt durch das Heizelement fließenden Stromes durch sie fließt. Dies kann beispielsweise durch eine entsprechende Dicke der und/oder eine entsprechend gewählte Konzentration von Carbon-Nanotubes in der stromleitenden Schicht realisiert sein. Eine solch bevorzugte Weiterbildung hat den Vorteil, dass Unfallgefahren durch die untergeordnete Leitfähigkeit der anderen Schichten vermieden sind.

[0016] Die stromleitende Schicht enthält Carbon-Nanotubes (CNT). Diese Materialien sind in enormen Maße leitfähig und können darüber hinaus durch ihre faserige Struktur leicht ein leitfähiges Netzwerk aufbauen, so dass hiermit eine für die Wärmeerzeugung ausreichende Leitfähigkeit bereits bei einem sehr geringen Anteil in der stromleitenden Schicht erreicht wird. Dies ermöglicht auf besonders einfache Weise, die gewünschte Transparenz der stromleitenden Schicht zu erzielen. Um eine ausreichende Leitfähigkeit zu erzielen sollte die Carbon-Nanotubes als Füllstoff in einer Menge von mindestens 0,01 Gew.-% verwendet werden.

[0017] Ferner kann es für bestimmte Anwendungsgebiete des Heizelementes wünschenswert sein, wenn diese Bereiche mit unterschiedlicher Heizleistung aufweist, das heißt beispielsweise im Randbereich eine höhere Heizleistung erzielt wird, als in der Mitte des Heizelementes oder umgekehrt. Solch unterschiedliche Heizleistungen innerhalb des Heizelementes lassen sich auf einfache Weise z.B. realisieren durch eine bereichsweise unterschiedliche Dicke der stromleitenden Schicht, in denen eine höhere Heizleistung erzielt werden soll, und/oder durch eine bereichsweise unterschiedliche Konzentration an Carbon-Nanotubes innerhalb der stromleitenden Schicht.

[0018] In einer weiter bevorzugten Ausgestaltung ist vorgesehen, dass die stromleitende Schicht im Wesentlichen aus Carbon-Nanotubes selbst ohne weitere Zusätze wie z.B. Bindemittel besteht. Die Verankerung der Schicht auf dem Trägermaterial wird dann im Wesentlichen durch Van-der-Waals-Kräfte bewirkt und durch die darüberliegende Klebeschicht unterstützt.

[0019] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung gemäß Anspruch 4 besteht darin, dass die Carbon-Nanotubes

in eine transparente Matrix eingebettet sind. Die Carbon-Nanotubes können so dauerhaft in der Schicht fixiert und von externen Einflüssen abgeschirmt werden, wodurch eine erhöhte Langzeitstabilität erzielt werden kann. Zudem steigt mit hoher Transparenz der Matrix die Gesamttransparenz des Heizelements,

[0020] Bevorzugt wird als Matrixmaterial ein polymeres Bindemittel eingesetzt, welches aus einer Lösung oder Dispersion in einem oder mehreren organischen Lösemitteln oder Wasser in die stromleitende Schicht überführt wird. Dies kann beispielsweise durch Beschichten der Lösung oder Dispersion auf das Trägermaterial und anschließendes Abdampfen des Löse- bzw. Dispergiermittels erfolgen. Vorteilhaft ist hier, dass aus der Lösung oder Dispersion leichter sehr dünne und damit sehr transparente Schichten hergestellt werden können, als dies aus 100%-Systemen möglich ist, also Systemen die kein Lösemittel und kein Dispergiermittel enthalten, wie z.B. strahlenhärtende Lacke. Zudem stehen marktseitig bereits Carbon-Nanotube-Dispersionen in organischen Lösemitteln und Wasser zur Verfügung (z.B. von den Firmen Eikos, Boston, unter dem Handelsnamen Invisicon™; Zyvex, Richardson (Texas, USA), unter dem Handelsnamen NanoSolve® und FutureCarbon GmbH, Bayreuth), die leicht in solche Bindemittelsysteme dispergiert werden können.

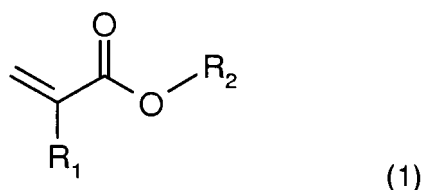
[0021] Gemäß Anspruch 6 werden die zur Herstellung des Matrixmaterials dienenden Monomere insbesondere dermaßen gewählt, dass die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können, vorzugsweise derart, dass die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend dem "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen. Durch die bei diesen Materialien häufig unterhalb der Raumtemperatur liegende Glasübergangstemperatur und die geringe Vernetzungsdichte mit dementsprechend niedrigem Elastizitätsmodul erlangen die Carbon-Nanotubes eine höhere Beweglichkeit, was zur Verstärkung der Netzwirkbildung führt. Dadurch kann die Einsatzmenge der Carbon-Nanotubes verringert werden, was die Transparenz erhöht und die Kosten senkt.

[0022] Zur Erzielung einer für Haftklebmassen bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von $T_G \leq 25$ °C, welche mittels der Differential Scanning Calorimetry ermittelt wird, werden entsprechend dem vorstehend Gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, dass sich nach der Fox-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

[0023] Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, W_n den Massenanteil der jeweiligen Monomereinheit n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers erhalten aus den jeweiligen Monomeren n in K.

[0024] Es sind insbesondere Acrylathafklebmassen als Klebstoffkomponente geeignet, welche etwa durch radikalische Polymerisation erhältlich sind und die zumindest teilweise auf mindestens einem Acrylmonomer der allgemeinen Formel (1) basieren,



wobei R_1 gleich H oder ein CH_3 -Rest ist und R_2 gleich H ist oder aus der Gruppe der gesättigten, unverzweigten oder verzweigten, substituierten oder nicht-substituierten C_1 -bis C_{30} -Alkylresten gewählt ist. Das mindestens eine Acrylmonomer sollte einen Massenanteil von mindestens 50% in der Haftklebmasse aufweisen. Vorteil der Acrylathafklebmassen ist ihre hohe Transparenz sowie ihre gute thermische und Alterungsbeständigkeit.

[0025] In einer vorteilhaften Ausführung sind in dem Heizelement zumindest zwei Flächenbereiche vorgesehen, durch die Strom in die stromleitende Schicht geleitet werden kann. Diese Flächenbereiche sind in der Ebene der Klebeschicht vorgesehen, wobei in diesen Bereichen keine Klebeschicht oder eine andersartige elektrisch leitfähige Schicht, also eine andere als die stromleitende Schicht, angeordnet ist. Diese andersartige muss nicht zwingend transparent sein, da sie lediglich zur elektrischen Kontaktierung der leitenden Schicht vorgesehen ist und somit vorzugsweise nur in den Randbereichen des Heizelements angeordnet ist. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Schicht ist mindestens 10fach höher als die elektrische Leitfähigkeit der stromleitenden Schicht. Dies hat den Vorteil, dass die im Wesentlichen den Strom leitende Schicht leichter mit einer außerhalb des Heizelements liegenden Stromquelle verbunden werden kann, als dies über die Stirnseiten des Heizelements möglich wäre.

[0026] Die Verbindung mit der Stromquelle wird alternativ in einer weiteren vorteilhaften Ausführung durch zwei weitere transparente Schichten, die oberhalb und unterhalb der stromleitenden Schicht angeordnet sind und die ebenfalls elektrisch leitfähig sind, erreicht, wobei diese Schichten eine gegenüber der stromleitenden Schicht mindestens 10fach höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Diese Schichten können beispielsweise aus aufgedampften, aufgesputterten oder partikulären metallischen oder metalloxidischen Schichten, wie z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), oder auch intrinsisch leitfähigen Polymeren bestehen, wie sie z.B. unter dem Handelsna-

men Baytron von H.C.Starck (Leverkusen) erhältlich sind. Ein entsprechender Aufbau ist in Fig. 2 gezeigt.

[0027] Carbon-Nanotubes sind mikroskopisch kleine röhrenförmige Gebilde (molekulare Nanoröhren) aus Kohlenstoff. Ihre Wände bestehen wie die der Fullerene oder wie die Ebenen des Graphits nur aus Kohlenstoff, wobei die Kohlenstoffatome eine wabenartige Struktur mit Sechsecken und jeweils drei Bindungspartnern einnehmen (vorgegeben durch die sp^2 -Hybridisierung). Der Durchmesser der Röhren liegt im Bereich von 0.4 nm bis 100 nm. Längen von 0.5 μm bis zu mehreren Millimetern für einzelne Röhren und bis zu 20 cm für Röhrenbündel werden erreicht.

[0028] Man unterscheidet zwischen ein- und mehrwandigen, zwischen offenen oder geschlossenen Röhren (mit einem Deckel, der einen Ausschnitt aus einer Fullerenstruktur hat) und zwischen leeren und gefüllten Röhren.

[0029] Je nach Detail der Struktur ist die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Röhre metallisch oder halbleitend. Es sind auch Kohlenstoffröhren bekannt, die bei tiefen Temperaturen supraleitend sind.

[0030] Aus der Zeitschrift "Science" ist ein Aufsatz mit dem Titel "Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications" bekannt (Ray H. Baughmann, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer, Science 297, 787(2002)). Ferner ist ein Aufsatz mit dem Titel "Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films" (Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D. B. Tanner, A.F. Hebard, A.G. Rinzler, Science 305, 1273 (2004)) bekannt. Keiner dieser Aufsätze befasst sich mit dem hier zu behandelnden Problem, die Transparenz einer Verglasung in Fortbewegungsmitteln wie etwa Kraftfahrzeugen, Lokomotiven, oder Flugzeugen witterungsunabhängiger zu machen.

[0031] Die Carbon-Nanotubes können auch aus zwei bis etwa 30 graphitartigen Schichten aufgebaut sein, wobei bei zwei Schichten auch häufig von Double-walled Carbon-Nanotubes (DWNTs) gesprochen wird. Die Wände der Single-walled Carbon-Nanotubes (SWNTs) als auch der Multi-walled Carbon-Nanotubes (MWNTs) können eine "normale", eine Armchair-, eine Zickzack- oder eine chirale Struktur aufweisen, die sich im Grad der Verdrillung unterscheiden. Der Durchmesser der CNT kann zwischen weniger als einem und 100 nm liegen wobei die Röhren eine Länge bis zu einem Millimeter annehmen können ("Polymers and carbon nanotubes - dimensionality, interactions and nanotechnology", I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen, Polymer 46 (2005), 7803).

[0032] Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Heizelement ist es, Carbon-Nanotubes mit einer durchschnittlichen Länge von mehr als 10 μm zu verwenden, da mit zunehmender Länge weniger Carbon-Nanotubes für eine ausreichende Leitfähigkeit gebraucht werden und somit die Transparenz des Heizelements steigt.

[0033] Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Heizelement ist zudem die Verwendung von Carbon-Nanotubes

mit einem durchschnittlichen Außendurchmesser von weniger als 40 nm. Bei Carbon-Nanotubes steigt mit abnehmendem Außendurchmesser die Beweglichkeit, wodurch ein Netzwerk leichter gebildet werden kann und somit weniger Carbon-Nanotubes für eine ausreichende Leitfähigkeit gebraucht werden. Durch eine Reduktion der verwendeten Menge von Carbon-Nanotubes kann die Transparenz des Heizelements erhöht werden. Weiterhin sinkt mit abnehmendem Außendurchmesser die Lichtstreuung durch die Carbon-Nanotubes selbst, so dass auch hierdurch die Transparenz steigt.

[0034] Besonders bevorzugt ist es, wenn die Carbon-Nanotubes ein durchschnittliches Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von mindestens 250 aufweisen, da hierbei durch die Kombination der oben genannten Vorteile bezüglich Länge und Durchmesser eine besonders hohe Transparenz bei ausreichender elektrischer Leitfähigkeit erreicht werden kann.

[0035] In einigen Ausführungen ist es vorteilhaft die Oberfläche der Carbon Nanotubes chemisch zu funktionalisieren oder anderweitig zu modifizieren. Die chemische Modifikation vereinfacht das Mischen und/oder Dispergieren mit der Polymermatrix, da sie die Vereinzelung der Carbon-Nanotubes erleichtert. In einigen Ausführungen können die chemisch modifizierten CNT auch sterisch mit der Polymermatrix wechselwirken, und in anderen Ausführungen wiederum umfasst die chemische Wechselwirkung kovalente Anbindung der CNT oder CNT-Derivate an die Polymermatrix, was zu einer Vernetzung und damit zu einer vorteilhaft hohen mechanischen Stabilität der Schicht führt. Modifizierte Carbon Nanotubes sind beispielsweise von den Firmen Future-Carbon, Bayreuth, und Zyvex, Richardson (Texas, USA), unter dem Handelsnamen NanoSolve® erhältlich.

[0036] Eine bevorzugte Ausführung des Heizelements ist dadurch gekennzeichnet, dass die Carbon-Nanotubes eine einzige Kohlenstoffschicht in der Stirnansicht zeigen, es sich also um einwandige Carbon-Nanotubes handelt, die auch als Single-walled Carbon-Nanotubes bezeichnet werden. Die einwandigen Carbon-Nanotubes streuen das Licht weniger als mehrwandige Carbon-Nanotubes, so dass eine vergleichsweise größere Transparenz erreichbar ist.

[0037] Eine in anderer Weise bevorzugte Ausführung des Heizelements ist dadurch gekennzeichnet, dass die Carbon-Nanotubes mehrere Kohlenstoffschichten in der Stirnansicht zeigen, also mehrwandige Carbon-Nanotubes Verwendung finden, die auch als Double- oder Multi-walled Carbon-Nanotubes bezeichnet werden. Diese sind gegenüber den einwandigen Carbon-Nanotubes mit geringeren Kosten zu beziehen.

[0038] Vorteilhaft ist es auch, wenn die Carbon-Nanotubes innerhalb der stromleitenden Schicht in einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind. Diese Ausrichtung erfolgt vorteilhafterweise in der Richtung des von der Lage der Kontaktelektroden vorgegebenen Stromflusses. Durch die Ausrichtung wird ein in Stromflussrichtung gestrecktes Netzwerk von Carbon-Nanotubes erreicht, wel-

ches bereits bei geringerer Konzentration von Carbon-Nanotubes als in einem isotropen Netzwerk erforderlich eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit gewährleistet. Mit der verringerten Konzentration verbessert sich die Transparenz und sinken die Kosten.

[0039] Die Ausrichtung kann z.B. bei der Beschichtung der im Wesentlichen den Strom leitenden Schicht aus einer flüssigen Phase heraus durch rheologische Effekte (Scherung oder Dehnung in der Strömung) erreicht werden. Auch das Anlegen einer elektrischen Spannung oder eines äußeren elektromagnetischen Feldes an die nach dem Aufbringen noch fließfähige Schicht kann genutzt werden. Weiterhin ist die Ausrichtung an Kristallitgrenzen möglich, wie z.B. bei teilkristallinen Polymeren, welche vorzugsweise unterhalb der Kristallisationstemperatur verstreckt werden, oder an Phasengrenzen mehrphasiger Matrixsysteme, wie z.B. Block-Copolymeren mit vorzugsweise zylindrischer oder lamellarer Morphologie. Möglich ist auch die Ausrichtung der Carbon-Nanotubes an Strukturen, die in der Trägerschicht oder der Klebeschicht vorhanden sind, wie dies aus dem Bereich der liquid crystal polymers (LCP) bekannt ist.

[0040] Wenn auch die Carbon-Nanotubes zu den leitfähigsten Füllstoffen überhaupt zählen, so kann es doch vorteilhaft sein, der stromleitenden Schicht weitere leitfähige Komponenten hinzuzufügen, da hiermit Kosten gesenkt oder die Leitfähigkeit und/oder Transparenz erhöht werden kann. Geeignete Zusatzstoffe sind nanoskalige Metalloxide, insbesondere Indium-Zink-Oxid oder anderweitig dotierte Zinkoxide. Auch die Zugabe von intrinsisch leitfähigen Polymeren ist in diesem Sinne vorteilhaft ("Synthesis and Characterization of Conducting Polythiophene/Carbon Nanotubes Composites" M. S. Lee et al., J. Pol. Sci. A, 44 (2006) 5283).

[0041] In einer weiteren vorteilhaften Ausführung ist das Heizelement dadurch gekennzeichnet, dass die Klebeschicht als Selbstklebeschicht (pressure sensitive adhesive) ausgebildet ist. Selbstklebmassen wirken bei Raumtemperatur permanent haftklebrig, weisen also eine hinreichend geringe Viskosität und eine hohe Anfas-klebrigkeit auf, so dass sie die Oberfläche des jeweiligen Klebegrunds bereits bei geringem Andruck benetzen. Diese Darreichungsform kann gegenüber Heißschmelzklebern oder Flüssigklebersystemen leichter gehandhabt werden, erfordert bei der Applikation keine Erwärmung oder sonstige Energiezufuhr und ist in der Regel frei von chemischen Reaktionen nach der Applikation.

[0042] Als acrylatbasierende Klebmasse im Sinne dieser Erfindung wird jede Klebmasse bezeichnet, die neben anderen optionalen Bestandteilen eine Basiskle-bemasse umfasst, deren klebtechnische Eigenschaften von einem Polymer bestimmt oder zumindest in nicht unwesentlichem Maß mitbestimmt werden, dessen Grundgerüst acrylatartige Monomere aufweist.

[0043] Es sind insbesondere Acrylathafklebmassen als Selbstklebeschicht geeignet, die zumindest teilweise auf mindestens einem acrylartigen Monomer basieren.

Vorteil der Acrylathafklebmassen ist ihre hohe Transparenz sowie ihre gute thermische und Alterungsbeständigkeit.

[0044] Die Gruppe der acrylatartigen Monomere besteht aus sämtlichen Verbindungen mit einer Struktur, die sich von der Struktur von unsubstituierter oder substituierter Acrylsäure oder Methacrylsäure oder aber aus Estern dieser Verbindungen herleiten lässt, die sich durch die allgemeine Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ beschreiben lassen, wobei der Rest R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sein kann und der Rest R^2 ein Wasserstoffatom sein kann oder aber aus der Gruppe der gesättigten, unverzweigten oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten C_1 - bis C_{30} -Alkylgruppen gewählt ist. Vorzugsweise weist das Polymer der Basisklebmasse der acrylatbasierenden Klebmasse einen Gehalt an acrylatartigen Monomeren von 50 Gew.-% oder mehr auf.

[0045] Als acrylatartige Monomere sind grundsätzlich sämtliche der oben beschriebenen Gruppe dieser Verbindungen verwendbar, wobei deren konkrete Auswahl und deren Mengenverhältnisse sich gemäß den jeweiligen Anforderungen aus dem beabsichtigten Anwendungsbereich bemisst.

[0046] Als Grundpolymer sind insbesondere solche acrylatbasierenden Polymere geeignet, die etwa durch radikalische Polymerisation erhältlich sind.

[0047] In einer weiteren vorteilhaften Ausführung ist das Heizelement dadurch gekennzeichnet, dass die Selbstklebmasse eine Styrolblockcopolymermasse ist. Dies hat den Vorteil, dass solche Massen auch auf unpolaren Untergründen gut kleben und daneben eine sehr gute Transparenz sowie bei hydrierten Polymertypen auch einen sehr gute Alterungsbeständigkeit aufweisen.

[0048] Die Selbstklebmasse kann neben der Basisklebmasse selbstverständlich auch weitere Zusatzstoffe aufweisen wie zum Beispiel Füllstoffe, insbesondere nanoskalige Füllstoffe, die das Licht nicht streuen und somit die Transparenz erhalten, rheologische Additive, Additive zur Verbesserung der Haftung, Weichmacher, Harze, Elastomere, Alterungsschutzmittel (Antioxidantien), Lichtschutzmittel, UV-Absorber sowie sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise Fließ- und Verlaufsmittel und/oder Benetzer wie Tenside oder Katalysatoren.

[0049] Weiterhin bevorzugt ist das Heizelement dadurch gekennzeichnet, dass die Selbstklebmasse eine Transparenz größer 70%, vorzugsweise größer 80%, besonders bevorzugt größer 90% aufweist. Dies ist beispielsweise bei einer Schichtdicke von 30 μm realisierbar. Die hohe Transparenz hat den Vorteil, dass das gesamte Heizelement eine erhöhte Transparenz aufweist. Neben der entsprechenden Auswahl der Polymere und Zusatzstoffe wird eine solch hohe Transparenz durch einen geringen Gelanteil (= partiell höher vernetzte Domänen, die das Licht streuen) in der Masse selbst sowie durch die Verwendung von sehr glattem Linermaterial, mit welchem die Selbstklebmasse nach der Beschichtung eingedeckt werden kann, erreicht. Mit letzterer

Maßnahme erreicht man eine sehr glatte Oberfläche der Selbstklebeschicht, die das Licht weniger streut und reflektiert. Die Rauigkeit R_z beträgt demgemäß weniger als 0.5 μm , vorzugsweise weniger als 0.3 μm gemäß DIN EN ISO 4287.

[0050] Erfindungsgemäße Heizelemente können insbesondere für beheizbare Scheiben, seien sie aus Mineralglas oder aus Kunststoffglas wie etwa Plexiglas, vorzugsweise für ein Kraftfahrzeug, insbesondere auch für Außenrückspiegel, oder für ein Luftfahrzeug eingesetzt werden. Weitere Einsatzgebiete solcher Glasscheiben sind Helmvisiere oder Brillenverglasungen, z.B. für Skibrillen. In solchen und vielen anderen Anwendungsgebieten ist es vorteilhaft, die Transparenz des Heizelements zu begrenzen, da dieses dann gleichzeitig als Blendschutz wirken kann.

[0051] Daher weist eine weiterhin bevorzugte Ausführung des Heizelements eine Transparenz von höchstens 80 % auf. Dies kann z.B. durch Einfärbung von Trägermaterial und/oder Klebeschicht erreicht werden. Bevorzugt ist aber, den Typ der verwendeten Carbon-Nanotubes in der im Wesentlichen den Strom leitenden Schicht so auszuwählen, dass sich der gewünschte Transparenzgrad in dieser Schicht bei gleichzeitig ausreichender Heizfunktion einstellt. Dies hat den Vorteil, dass keine weiteren Maßnahmen in Trägermaterial und Klebeschicht zur Einstellung der Transparenz ergriffen werden müssen.

[0052] Fig. 1 zeigt in schematischer Ansicht ein erfindungsgemäßes als Flächengebilde ausgeführtes Heizelement. Das Flächengebilde weist eine Trägerschicht 1, eine stromleitende Schicht 2 und eine Klebeschicht 3 auf. Die stromleitende Schicht 2 ist zwischen Trägerschicht 1 und Klebeschicht 3 angeordnet, um so weitgehend vor Witterungseinflüssen geschützt zu sein.

[0053] Ferner ist in Fig. 1 eine elektrische Kontaktierung 4 für die stromleitende Schicht 2 zu sehen. Hierzu ist in zwei Flächenbereichen, die hier und vorzugsweise am Rand des Heizelements angeordnet sind, keine Klebeschicht 3 vorgesehen. Stattdessen ist die stromleitende Schicht 2 dort mit einer andersartigen elektrisch leitfähigen Schicht mit größerer elektrischer Leitfähigkeit 4 bedeckt. Durch diese andersartige elektrisch leitfähige Schicht ist eine Stromeinspeisung in die stromleitende Schicht 2 möglich.

[0054] Fig. 2 zeigt in schematischer Ansicht ein weiteres erfindungsgemäßes als Flächengebilde ausgeführtes Heizelement. Das Flächengebilde weist eine Trägerschicht 1, eine stromleitende Schicht 2 und eine Klebeschicht 3 auf. Die stromleitende Schicht 2 ist zwischen Trägerschicht 1 und Klebeschicht 3 angeordnet.

[0055] Ferner ist in Fig. 2 eine elektrische Kontaktierung für die stromleitende Schicht 2 zu sehen. Hierzu sind zwei weitere transparente Schichten 5 oberhalb und unterhalb der stromleitenden Schicht 2 angeordnet, die ebenfalls elektrisch leitfähig sind, wobei diese Schichten 5 eine gegenüber der stromleitenden Schicht 2 mindestens 10fach höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Durch diese andersartigen elektrisch leitfähigen Schichten 5 ist eine Stromeinspeisung in die stromleitende Schicht 2 möglich.

[0056] In Figur 3 ist ein erfindungsgemäßer Aufbau wie in Figur 2 dargestellt, wobei zwischen der Klebeschicht 3 zugeordneten höher elektrisch leitfähigen Schicht 5 und der stromleitenden Schicht 2 eine weitere Schicht 6 angeordnet ist, die die höher elektrisch leitfähige Schicht 5 stabilisiert, um Brüche in dieser Schicht 5 zu vermeiden und somit einen dauerhaltbareren Kontakt zu gewährleisten.

[0057] Figur 4 zeigt eine erfindungsgemäße beheizbare Scheibe 7 mit einem Heizelement, welches wie in Figur 1 beschrieben aufgebaut ist.

[0058] Im Folgenden ist der Aufbau eines erfindungsgemäßen Heizelements anhand von Beispielen weiter erläutert.

Beispiel 1:

[0059] Es wurde eine wässrige Dispersion von Carbon-Nanotubes hergestellt. Dabei wurde die Methode von Yerushalmi-Rozen et al. verwendet (R. Shvartzman-Cohen, Y. Levi-Kalishman, E. Nativ-Roth, R. Yerushalmi-Rozen, Langmuir 20(2004), 6085-6088), bei der Triblockcopolymere (PEO-b-PPO-b-PEO) als Stabilisatoren verwendet werden. Der mittlere Block besitzt eine höhere Affinität zu den CNTs als die Endblöcke, wobei diese aufgrund des großen hydrodynamischen Radius zu sterischen Wechselwirkungen zwischen den Carbon-Nanotubes führen. Der hydrodynamische Radius der Stabilisatoren ist größer als die Reichweite, bei der die van der Waals-Kräfte sich noch effektiv auswirken.

[0060] Als Carbon-Nanotubes wurden verwendet: ATI-MWNT-001 (Multi-walled CNT, unbundled as grown, 95 %ig, 3 bis 5 Schichten, mittlerer Durchmesser 35 nm, mittlere Länge 100 µm, Fa. Ahwahnee, San Jose, USA)

[0061] Als Stabilisator wurde verwendet: PEO-b-PPO-b-PEO-Blockcopolymer mit einem Molgewicht M_n von 14.600 g/mol (PEG = 80 % (G/G), Aldrich Nr. 542342). Der Stabilisator wurde in einer Konzentration von 1 Gew.-% in demineralisiertem Wasser gelöst.

[0062] Es wurde dann eine 1 Gew.-% Dispersion von Carbon-Nanotubes in dieser Lösung hergestellt, wobei ein Ultraschallbad als Dispergierhilfe verwendet wurde. Nach vier Stunden Behandlung mit Ultraschall waren ca. 70 % der CNTs dispergiert (optische Abschätzung) und die Dispersion war bis zur weiteren Verarbeitung über mehrere Tage stabil. Die nicht dispergierten Nanotubes wurden abgefiltert.

[0063] Die Dispersion wurde auf eine 23 µm dicke PET-Folie aufgerakelt und getrocknet, so dass sich eine trockene Schichtdicke von etwa 0.1 µm ergab.

[0064] Es wurde dann eine etwa 20 µm dicke Schicht einer Acrylat-Haftklebmasse (acResin 258 von BASF, vernetzt mit 36 mJ/cm²) auf die leitfähige Schicht aufgetragen, wobei an den Rändern ein Streifen frei gelassen wurde. Dieser Bereich wurde sodann mit einem Streifen

Silberleitlack bepinselt. Eine schematische Zeichnung dieses Heizelements zeigt Fig. 1. Der Abstand zwischen den Kontaktstreifen betrug 5 cm, die Länge des Heizelements 10 cm.

[0065] Das Heizelement zeigte bei einer angelegten Spannung von 12.8 V eine Aufheizrate von etwa 10°C/min und erreichte ausgehend von Raumtemperatur eine Gleichgewichtstemperatur von 39 °C, welche auf der Klebmasse gemessen wurde.

[0066] Die Transmissionsmessung durch das Heizelement nach DIN 5036-3 ergab einen Transmissionsgrad τ von 63 %.

Beispiel 2:

[0067] Es wurde eine mit etwa 0.05 Gew.-% (bezogen auf den Bindemittelanteil) Single-Walled-Carbon-Nanotubes gefüllte wässrige Bindemitteldispersion, die von der Fa. Eikos, Franklin, MA, USA, zu beziehen ist, auf eine 23 µm dicke PET-Folie aufgerakelt und getrocknet, so dass sich eine trockene Schichtdicke von etwa 0.5 µm ergab.

[0068] Es wurde dann eine etwa 20 µm dicke Schicht einer Acrylat-Haftklebmasse (acResin 258 von BASF, vernetzt mit 36 mJ/cm²) auf die leitfähige Schicht aufgetragen, wobei an den Rändern ein Streifen frei gelassen wurde. Dieser Bereich wurde sodann mit einem Streifen Silberleitlack bepinselt. Eine schematische Zeichnung dieses Heizelements zeigt Fig. 1. Der Abstand zwischen den Kontaktstreifen betrug 5 cm, die Länge des Heizelements 10 cm.

[0069] Das Heizelement zeigte bei einer angelegten Spannung von 12.8 V eine Aufheizrate von etwa 6°C/min und erreichte ausgehend von Raumtemperatur eine Gleichgewichtstemperatur von 28 °C, welche auf der Klebmasse gemessen wurde.

[0070] Die Transmissionsmessung durch das Heizelement nach DIN 5036-3 ergab einen Transmissionsgrad τ von 72 %.

Beispiel 3:

[0071] Zu einer toluolischen Lösung enthaltend 20 Gew.-% einer Acrylat-Haftklebmasse (acResin 252 der Fa. BASF, Ludwigshafen) wurde eine Dispersion von 1 Gew.-% Single-Walled-Carbon-Nanotubes in Toluol der Fa. Zyvex im Verhältnis 5:1 gemischt, so dass sich ein Anteil von etwa 0.01 Gew.-% Carbon-Nanotubes bezogen auf die Acrylathaftklebmasse ergab.

[0072] Die Dispersion wurde auf eine 23 µm dicke PET-Folie aufgerakelt und getrocknet, so dass sich eine trockene Schichtdicke von etwa 2 µm ergab. Diese Schicht wurde mittels UV-Strahlung mit einer UV-C-Dosis von 36 mJ/cm² mittels eines Mitteldruck-Quecksilberstrahlers vernetzt.

[0073] Es wurde dann eine etwa 20 µm dicke Schicht einer Acrylat-Haftklebmasse (acResin 258 von BASF, vernetzt mit einer UV-C-Dosis von 36 mJ/cm²) auf die

leitfähige Schicht auflaminiert, wobei an den Rändern ein Streifen frei gelassen wurde. Dieser Bereich wurde sodann mit einem Streifen Silberleitlack bepinselt. Eine schematische Zeichnung dieses Heizelements zeigt Fig. 1. Der Abstand zwischen den Kontaktstreifen betrug 5 cm, die Länge des Heizelements 10 cm.

[0074] Das Heizelement zeigte bei einer angelegten Spannung von 12,8 V eine Aufheizrate von etwa 15°C/min und erreichte ausgehend von Raumtemperatur τ eine Gleichgewichtstemperatur von 45 °C, welche auf der Klebmasse gemessen wurde.

[0075] Die Transmissionsmessung durch das Heizelement nach DIN 5036-3 ergab einen Transmissionsgrad τ von 59 %.

Patentansprüche

1. Heizelement mit einem Stromleiter, wobei elektrischer Strom im Wesentlichen durch den Stromleiter leitbar ist und wobei durch einen Spannungsabfall an einem ohmschen Widerstand Strom in Wärme wandelbar ist, wobei das Heizelement als Flächengebilde oder bandförmiges Gebilde ausgebildet ist und mindestens eine Trägerschicht (1) und eine Klebeschicht (3) aufweist, wobei der Stromleiter als zusätzliche Schicht - stromleitende Schicht (2) - ausgebildet ist, wobei die stromleitende Schicht (2) zwischen der Trägerschicht (1) und der Klebeschicht (3) angeordnet ist und **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trägerschicht (1), die stromleitende Schicht (2) und die Klebeschicht (3) transparent sind und die stromleitende Schicht (2) Carbon-Nanotubes enthält.
2. Heizelement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die stromleitende Schicht (2) derart ausgebildet ist, dass mindestens 90%, vorzugsweise mindestens 95%, weiter vorzugsweise mindestens 98 % des insgesamt durch das Heizelement fließenden Stromes durch die stromleitende Schicht (2) fließt.
3. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Heizelement Bereiche mit unterschiedlicher Heizleistung aufweist, vorzugsweise, dass die stromleitende Schicht (2) eine bereichsweise unterschiedliche Konzentration an Carbon-Nanotubes und/oder eine bereichsweise unterschiedliche Dicke aufweist.
4. Heizelement nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet,**

dass die Carbon-Nanotubes in eine transparente Matrix eingebettet sind.

5. Heizelement nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,** **dass** die transparente Matrix ein polymeres Bindemittel aufweist, wobei, vorzugsweise, das polymere Bindemittel aus einer Lösung oder Dispersion in einem oder mehreren organischen Lösemitteln oder in Wasser in die stromleitende Schicht (2) überführt wird.
6. Heizelement nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** **dass** die zur Herstellung des Matrixmaterials dienenden Monomere dermaßen gewählt sind, dass die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können.
7. Heizelement nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** **dass** das Matrixmaterial eine Acrylathafklebmasse ist.
8. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** **dass** zwei Flächenbereiche vorgesehen sind, die zur Stromeinleitung in die stromleitende Schicht (2) ausgebildet sind und **dass** in den Flächenbereichen entweder keine Klebeschicht (3) auf der stromleitenden Schicht (2) angeordnet ist und/oder eine andersartige elektrisch leitfähige Schicht (5) angeordnet ist, wobei diese Schicht (5) eine gegenüber der stromleitenden Schicht (2) mindestens 10fach höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist.
9. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** **dass** zwei weitere transparente Schichten (5) oberhalb und unterhalb der stromleitenden Schicht angeordnet sind, die ebenfalls elektrisch leitfähig sind, wobei diese Schichten (5) eine gegenüber der stromleitenden Schicht (2) mindestens 10fach höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen.
10. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** **dass** die Carbon-Nanotubes eine durchschnittliche Länge von zumindest 10 μm aufweisen.
11. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** **dass** die Carbon-Nanotubes einen durchschnittlichen Außendurchmesser haben von weniger als 40 nm.

12. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Carbon-Nanotubes ein durchschnittliches Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von mindestens 250 aufweisen. 5
13. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Oberfläche der Carbon-Nanotubes chemisch modifiziert ist. 10
14. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Carbon-Nanotubes einwandige Carbon-Nanotubes sind. 15
15. Heizelement nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Carbon-Nanotubes mehrwandige Carbon-Nanotubes sind. 20
16. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Carbon-Nanotubes innerhalb der stromleitenden Schicht (2) zumindest teilweise, vorzugsweise mehrheitlich, in einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind 25
17. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die stromleitenden Schicht (2) neben den Carbon-Nanotubes weitere leitfähige Komponenten, bevorzugt intrinsisch leitfähige Polymere, aufweist. 30
18. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Klebeschicht (3) als Selbstklebeschicht ausgebildet ist. 35
19. Heizelement nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Selbstklebemasse eine Acrylatmasse ist. 40
20. Heizelement nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Selbstklebemasse eine Styrolblockcopolymermasse ist. 45
21. Heizelement nach einem der Ansprüche 18 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Selbstklebemasse eine Transparenz größer 70%, vorzugsweise größer 80%, weiter vorzugsweise größer 90% aufweist. 50
22. Heizelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die im Wesentlichen den Strom leitende Schicht (2) eine Transparenz von höchstens 80%

aufweist

23. Beheizbare Scheibe mit einem Heizelement, insbesondere für ein Kraftfahrzeug oder Luftfahrzeug, **dadurch gekennzeichnet**,
dass das Heizelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22 ausgebildet ist.
24. Beheizbare Scheibe nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Scheibe aus Mineralglas oder Kunststoffglas, insbesondere Plexiglas besteht.

15 Claims

1. Heating element having a current conductor, where electrical current can be conducted substantially through the current conductor and where, as a result of a drop in voltage at an ohmic resistor, current can be converted into heat, where the heating element is designed as a planar structure or tapelike structure and has at least one backing layer (1) and an adhesive layer (3), where the current conductor is designed as an additional layer: current-conducting layer (2), where the current-conducting layer (2) is disposed between the backing layer (1) and the adhesive layer (3), and **characterized in that** the backing layer (1), the current-conducting layer (2), and the adhesive layer (3) are transparent and the current-conducting layer (2) comprises carbon nanotubes.
2. Heating element according to Claim 1, **characterized in that** the current-conducting layer (2) is designed such that at least 90%, preferably at least 95%, more preferably at least 98% of the current flowing overall through the heating element flows through the current-conducting layer (2).
3. Heating element according to either of the preceding claims, **characterized in that** the heating element has regions with different heating power, preferably **in that** the current-conducting layer (2) has a regionally different concentration of carbon nanotubes and/or a regionally different thickness.
4. Heating element according to Claim 3, **characterized in that** the carbon nanotubes are embedded in a transparent matrix.
5. Heating element according to Claim 4, **characterized in that** the transparent matrix has a polymeric binder,

where, preferably, the polymeric binder is converted into the current-conducting layer (2) from a solution or dispersion in one or more organic solvents or in water.

6. Heating element according to Claim 5, **characterized in that** the monomers serving to prepare the matrix material are selected such that the resulting polymers can be used as pressure-sensitive adhesives at room temperature or higher temperatures. 5
7. Heating element according to any of Claims 4 to 6, **characterized in that** the matrix material is a pressure-sensitive acrylate adhesive. 10
8. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** two surface regions are provided which are designed for introduction of current into the current-conducting layer (2) and **in that** in the surface regions there is either no adhesive layer (3) disposed on the current-conducting layer (2) and/or there is a different kind of electrically conductive layer (5) disposed, said layer (5) having an electrical conductivity which is at least 10 times higher than that of the current-conducting layer (2). 15
9. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** two further transparent layers (5) are disposed above and below the current-conducting layer, and are likewise electrically conductive, said layers (5) having an electrical conductivity which is at least 10 times higher than that of the current-conducting layer (2). 20
10. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** the carbon nanotubes have an average length of at least 10 μm . 25
11. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** the carbon nanotubes have an average outer diameter of less than 40 nm. 30
12. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** the carbon nanotubes have an average ratio of length to outer diameter of at least 250. 35
13. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** the surface of the carbon nanotubes is chemically modified. 40
14. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** the carbon nanotubes are single-walled carbon nanotubes. 45

15. Heating element according to any of Claims 1 to 13, **characterized in that** the carbon nanotubes are multi-walled carbon nanotubes. 50

16. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** at least some, preferably a majority, of the carbon nanotubes within the current-conducting layer (2) are oriented in a preferential direction. 55

17. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** the current-conducting layer (2), in addition to the carbon nanotubes, has further conductive components, preferably intrinsically conductive polymers. 60

18. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** the adhesive layer (3) is designed as a self-adhesive layer. 65

19. Heating element according to Claim 18, **characterized in that** the self-adhesive is an acrylate adhesive. 70

20. Heating element according to Claim 18, **characterized in that** the self-adhesive is a styrene block copolymer adhesive. 75

21. Heating element according to any of Claims 18 to 20, **characterized in that** the self-adhesive has a transparency of greater than 70%, preferably greater than 80%, more preferably greater than 90%. 80

22. Heating element according to any of the preceding claims, **characterized in that** the layer (2) which substantially conducts the current has a transparency of not more than 80%. 85

23. Heatable pane with a heating element, especially for a motor vehicle or aircraft, **characterized in that** the heating element is designed in accordance with any of Claims 1 to 22. 90

24. Heatable pane according to Claim 23, **characterized in that** the pane is composed of mineral glass or plastic glass, especially Plexiglas. 95

Revendications

1. Élément chauffant avec un conducteur électrique, dans lequel un courant électrique peut être conduit essentiellement par le conducteur électrique et dans lequel un courant peut être converti en chaleur par une chute de tension aux bornes d'une résistan-

- ce ohmique,
 dans lequel l'élément chauffant est conçu comme une structure plate ou une structure en forme de bande et présente au moins une couche porteuse (1) et une couche adhésive (3),
 dans lequel le conducteur électrique est conçu comme une couche supplémentaire - une couche électriquement conductrice (2) -,
 dans lequel la couche électriquement conductrice (2) est disposée entre la couche porteuse (1) et la couche adhésive (3), et
caractérisé en ce que la couche porteuse (1), la couche électriquement conductrice (2) et la couche adhésive (3) sont transparentes et la couche électriquement conductrice (2) contient des nanotubes de carbone.
2. Elément chauffant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche électriquement conductrice (2) est conçue de telle manière qu'au moins 90 %, de préférence au moins 95 %, et de préférence encore au moins 98 % du courant circulant au total à travers l'élément chauffant circule à travers la couche électriquement conductrice (2).
 3. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'élément chauffant présente des zones ayant une puissance de chauffage différente, de préférence **en ce que** la couche électriquement conductrice (2) présente une concentration localement différente en nanotubes de carbone et/ou une épaisseur localement différente.
 4. Elément chauffant selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont noyés dans une matrice transparente.
 5. Elément chauffant selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la matrice transparente présente un liant polymère, dans lequel, de préférence, le liant polymère est transféré dans la couche électriquement conductrice (2) à partir d'une solution ou d'une dispersion dans un ou plusieurs solvants organiques ou dans l'eau.
 6. Elément chauffant selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** les monomères utilisés pour la production du matériau de matrice sont choisis de telle manière que les polymères obtenus puissent être utilisés à la température ambiante ou à des températures plus élevées comme masses adhésives.
 7. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** le matériau de matrice est une masse adhésive acrylique.
 8. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est prévu deux zones de surface, qui sont conçues pour l'introduction du courant dans la couche électriquement conductrice (2), et **en ce que**, dans les zones de surface, ou bien aucune couche adhésive (3) n'est disposée sur la couche électriquement conductrice (2) et/ou bien il se trouve une couche électriquement conductrice d'une autre nature (5), dans lequel cette couche (5) présente une conductibilité électrique au moins 10 fois plus élevée que la couche électriquement conductrice (2).
 9. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** deux autres couches transparentes (5) sont disposées au-dessus et en dessous de la couche électriquement conductrice, qui sont également électriquement conductrices, dans lequel ces couches (5) présentent une conductibilité électrique au moins 10 fois plus élevée que la couche électriquement conductrice (2).
 10. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone présentent une longueur moyenne d'au moins 10 μm .
 11. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone présentent un diamètre extérieur moyen de moins de 40 nm.
 12. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone présentent un rapport moyen de la longueur au diamètre extérieur d'au moins 250.
 13. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la surface des nanotubes de carbone est chimiquement modifiée.
 14. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont des nanotubes de carbone à paroi unique.
 15. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont des nanotubes de carbone à parois multiples.
 16. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont orientés, à l'intérieur de la couche électriquement conductrice (2), au moins partiellement, de préférence majoritairement,

dans une direction préférentielle.

17. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche électriquement conductrice (2) présente, en plus des nanotubes de carbone, d'autres composants conducteurs, de préférence des polymères intrinsèquement conducteurs. 5
18. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche adhésive (3) est conçue comme une couche autoadhésive. 10
19. Elément chauffant selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** la masse autoadhésive est une masse acrylique. 15
20. Elément chauffant selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** la masse autoadhésive est une masse de copolymère bloc de styrène. 20
21. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, **caractérisé en ce que** la masse autoadhésive présente une transparence supérieure à 70 %, de préférence supérieure à 80 %, et de préférence encore supérieure à 90 %. 25
22. Elément chauffant selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche essentiellement conductrice du courant (2) présente une transparence de 80 % au maximum. 30
23. Vitre chauffante avec un élément chauffant, en particulier pour un véhicule automobile ou un véhicule aérien, **caractérisée en ce que** l'élément chauffant est conçu selon l'une quelconque des revendications 1 à 22. 35
24. Vitre chauffante selon la revendication 23, **caractérisée en ce que** la vitre est constituée de verre minéral ou de verre en matière synthétique, en particulier en plexiglas. 40

45

50

55

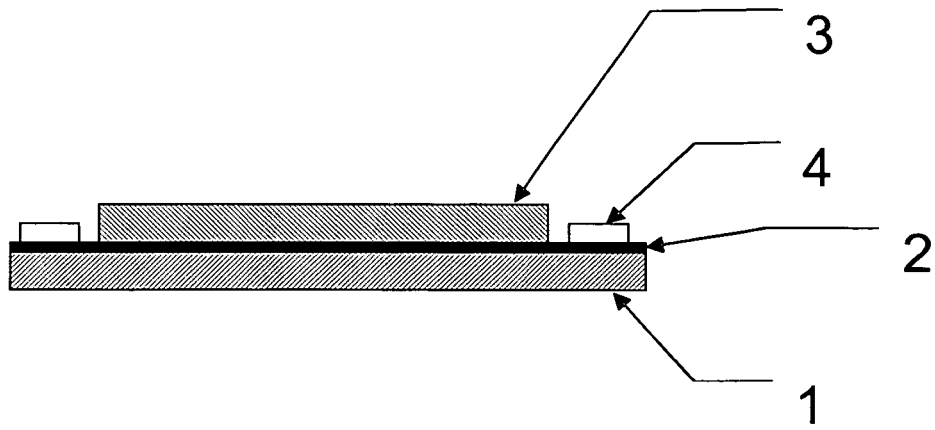


Fig. 1

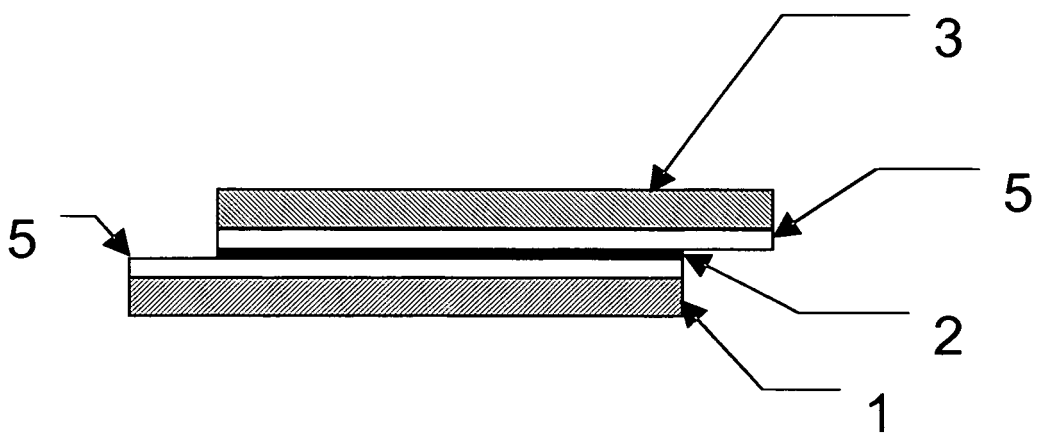


Fig. 2

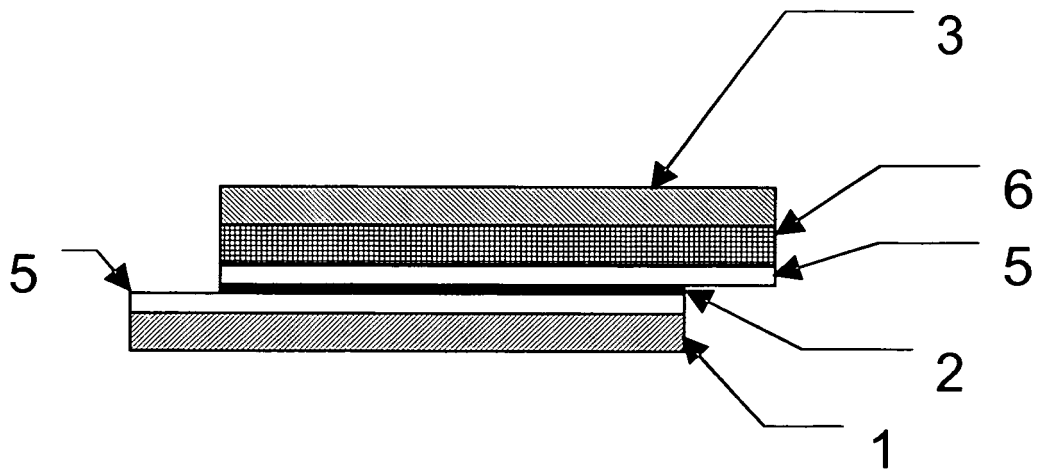


Fig. 3

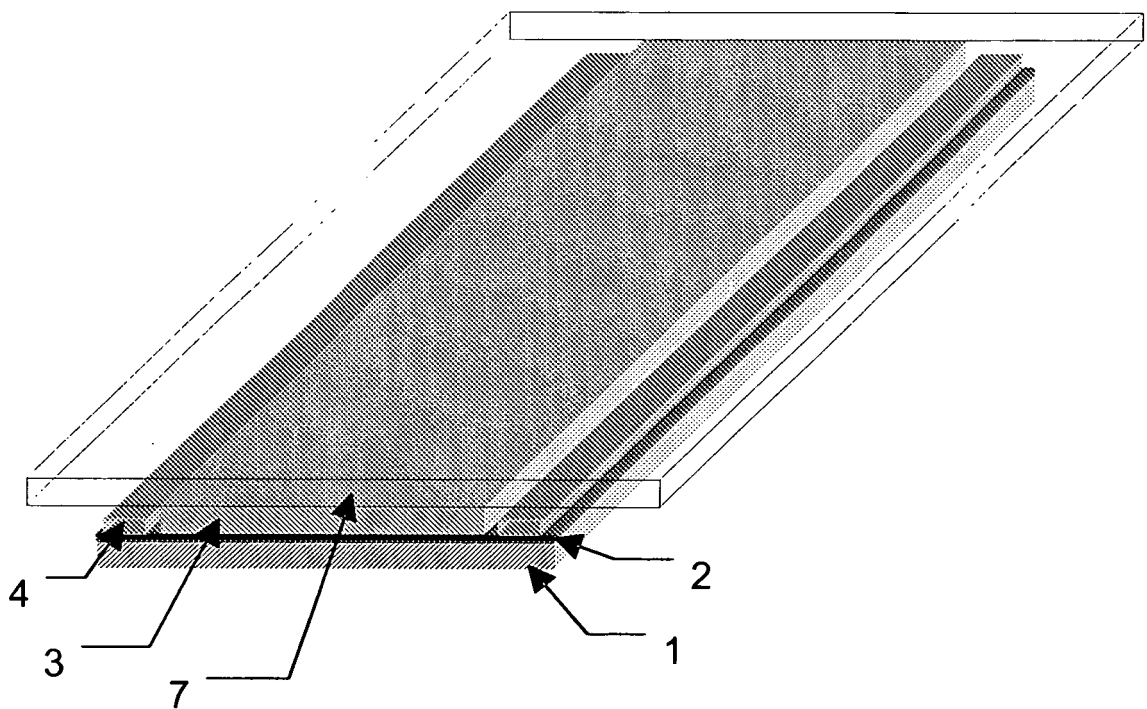


Fig. 4

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6084217 A [0005]
- WO 20061122736 A2 [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **RAY H. BAUGHMANN ; ANVAR A. ZHKHIDOV ; WALT A. DE HEER.** Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications. *Science*, 2002, vol. 297, 787 [0030]
- **Z. WU ; Z. CHEN ; X. DU ; J.M. LOGAN ; J. SIPPEL ; M. NIKOLOU ; K. KAMARAS ; J.R. REYNOLDS ; D. B. TANNER ; A.F. HEBARD.** Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science*, 2004, vol. 305, 1273 [0030]
- **I. SZLEIFER ; R. YERUSHALMI-ROZEN.** Polymers and carbon nanotubes - dimensionality, interactions and nanotechnology. *Polymer*, 2005, vol. 46, 7803 [0031]
- **M. S. LEE et al.** Synthesis and Characterization of Conducting Polythiophene/Carbon Nanotubes Composites. *J. Pol. Sci. A*, 2006, vol. 44, 5283 [0040]
- **R. SHVARTZMAN-COHEN ; Y. LEVI-KALISMAN ; E. NATIV-ROTH ; R. YERUSHALMI-ROZEN.** *Langmuir*, 2004, vol. 20, 6085-6088 [0059]