(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 35 589 T2** 2008.05.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 684 463 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 35 589.9**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 303 099.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **05.05.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.11.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **05.09.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.05.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***G01K 11/00*** (2006.01)
G01K 11/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

425162	**26.04.1995**	**US**
191254	**06.05.1994**	**US**

(73) Patentinhaber:
3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
Hof, Craig R, The Bahamas, BS

(54) Bezeichnung: **Temperaturanzeigevorrichtung und Zusammensetzung zur Verwendung darin**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Verwendung in einem reversiblen Thermometer, ein temperaturanzeigendes Gerät und ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung zur Verwendung in einem Thermometer. Die Zusammensetzung kann in einem klinischen Thermometer verwendet werden, welches sein Signal ausreichend lang hält, um abgelesen zu werden, aber danach in seinen Ursprungszustand zurückkehrt.

[0002] US-3946612 offenbart ein klinisches Thermometer, umfassend eine Vielzahl von Hohlräumen, die mit festen Lösungen von zwei auf Temperaturänderungen ansprechenden Materialien in jeder Tasche gefüllt sind. Der Schmelzpunkt des Inhalts jeder Tasche variiert als Folge des Verhältnisses der zwei Verbindungen in jeder Tasche. Die Zusammensetzungen werden so gemischt, dass sie den klinischen Temperaturbereich in Schritten von 0,36°C (0,2°F) abdecken. Das bevorzugte auf Temperaturänderungen ansprechende Material umfasst eine feste Lösung von ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Bromnitrobenzol (OCNB bzw. OBNB).

[0003] Die Zusammensetzung, die in US-3946612 offenbart wird, erfährt ein Unterkühlungsphänomen. Beim Schmelzen verbleibt die Zusammensetzung im flüssigen Zustand lange nachdem die Zusammensetzung auf eine Temperatur unter ihrem Schmelzpunkt gebracht wurde. Für die Thermometer des Typs, der nach dem Stand der Technik in Betracht gezogen wird, ist dies problematisch, und es sind Mittel ausgearbeitet worden, um zu bewirken, dass sich die Zusammensetzungen rasch verfestigen, wenn sie unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt werden.

[0004] US-3980581 offenbart Zusammensetzungen, die als Keimbildner in den festen OCNB/OBNB-Lösungen des Stands der Technik verwendbar sind. Diese Keimbildner sind Salze von Metallen und schließen Natriumborat, Kryolith, Natriumacetat und Cobaltchlorid ein.

[0005] Die Keimbildner, auf die in US-3980581 Bezug genommen wird, sind wirksam, erfahren aber einen „Vergiftungs"effekt. In dem Maße, wie die auf Temperaturänderungen ansprechenden Materialien Schmelz- und Wiederverfestigungszyklen durchmachen, werden die Poren des Keimbildners schließlich mit dem auf Temperaturänderungen ansprechenden Material gefüllt. Als Folge wurde der Keimbildner unwirksam. Dieses „Vergiftungs"problem wird durch die Erfindung, die in US-3956153 offenbart wird, gelöst. Dieses Dokument offenbart einen regenerativen Keimbildner, umfassend eine Verbindung, die in dem auf Temperaturänderungen ansprechenden Material schwerlöslich ist. Auch wenn sich eine geringe Menge des Materials in dem auf Temperaturänderungen ansprechenden Material löst, wenn es schmilzt, verbleibt ausreichend ungelöstes Material, um als ein Keimbildner zu fungieren. Da der Keimbildner schwerlöslich ist, wird seine Oberfläche kontinuierlich regeneriert, und es wird kein Vergiftungseffekt beobachtet.

[0006] US-4397570 offenbart ein Einwegthermometer, das demjenigen, das in US-4232552 offenbart wird, ähnlich ist, welches einen Haftkleber nutzt, der einen Keimbildner enthält, um ein Thermometer herzustellen, das reversibel ist und sein Signal etwa 3 bis 5 Minuten lang hält. Der genutzte Klebstoff ist ein Polyisobutylenklebstoff des Typs, der in US-4189942 offenbart wird. Die Keimbildner sind im Allgemeinen Zusammensetzungen des Mineraltyps, wie Talkum, Gibbsit, Calciumaluminat usw.

[0007] US-4248089 offenbart ein reversibles Thermometer, bei dem das temperaturempfindliche Material eine Kombination von Fettsäuren mit hohem Molekulargewicht umfasst. Ein Keimbildner, der ermöglicht, dass das Thermometer sowohl reversibel ist als auch gleichzeitig sein Signal eine vernünftige Zeit lang hält, um abgelesen zu werden, ist eingeschlossen. Geeignete Keimbildner schließen Farbstoffe ein, wie Auramine, Acridingelb, -rot und -orange; Rhodamine und Sudanschwarz.

[0008] US-4299727 offenbart ein reversibles Thermometer, das eine wärmeempfindliche Zusammensetzung nutzt, vorzugsweise wie in US-4232552 offenbart, umfassend ein matrixbildendes amorphes Material und ein filmbildendes Material, das stärker kristallin als die matrixbildende Verbindung ist. Die wärmeempfindliche Zusammensetzung kann ein ortho-Chlornitrobenzol (OCNB), ortho-Bromnitrobenzol (OBNB), 1-Thymol, 2-Naphthol und Naphthalin sein. Das matrixbildende amorphe Material kann mikrokristalline Wachse und Polyisobutylen umfassen. Geeignete filmbildende Materialien schließen hochschmelzende aliphatische Alkohole ein. Gegebenenfalls kann ein solubilisierendes Material, wie Docosanol, eingeschlossen werden. Die bevorzugte wärmeempfindliche Zusammensetzung ist eine Kombination von OCNB und OBNB.

[0009] US-4150572 offenbart ein reversibles Thermometer, bei dem das Signal durch die Zugabe eines Polymers zu einem thermisch empfindlichen Material eine vernünftige Zeit lang gehalten wird. Das bevorzugte

thermisch empfindliche Material ist eine Kombination von OCNB und OBNB. Das Polymer muss in dem thermisch empfindlichen Material mit einem Gehalt von etwa 10 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das thermisch empfindliche Material, beim Schmelzpunkt des thermisch empfindlichen Materials löslich sein. Geeignete Polymere schließen thermoplastische Polymere ein, wie Polystyrol, Polyacrylate und Polyvinylbutyral.

[0010] Derzeit ist das einzige, im Handel erhältliche Thermometer des chemischen Typs, das die festen Lösungen des Typs nutzt, der in US-3949612 offenbart wird, ein Gerät, wie es in US-4232552 offenbart wird. Auch wenn das Dokument Zusammensetzungen offenbart, die Keimbildner nach dem Stand der Technik nutzen, enthält das Gerät, das vermarktet wird, keinen Keimbildner. Dieses Thermometer stützt sich auf den Unterkühlungseffekt, wodurch sich ein Signal ergibt, das ausreichend lang beibehalten wird, um abgelesen zu werden. Da das Thermometer als ein Gerät zur einmaligen Verwendung verkauft wird, ist die Umkehrung des Signals nicht erforderlich. Die Verwendung von Keimbildnern nach dem Stand der Technik führt jedoch zu einer Umkehrung, welche für die Verwendung, wo das Gerät abgelesen werden soll, nachdem es von der Wärmequelle, beispielsweise dem Mund, entfernt wurde, zu rasch ist. Damit das Gerät, das in US-4232552 offenbart wird, wiederverwendbar ist, muss es innerhalb einer vernünftigen Zeitspanne in seinen ursprünglichen festen Zustand zurückkehren, während es gleichzeitig ausreichend lange ein Signal halten muss, um es dem Anwender zu ermöglichen, die angezeigte Temperatur abzulesen.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt eine Zusammensetzung, die mit dem Verfahren aus Anspruch 15 erhältlich ist, für ein reversibles Thermometer bereit, welches eine Matrix einer amorphen organischen Verbindung umfasst, in der ein thermisch empfindliches Material bei der Temperatur unlöslich ist, die von dem thermisch empfindlichen Material angezeigt werden soll.

[0012] Demgemäß stellt die Erfindung in einem Gesichtspunkt eine Materialzusammensetzung nach Anspruch 1 bereit.

[0013] Das bevorzugte thermisch empfindliche Material ist eine feste Lösung von o-Chlornitrobenzol (OCNB) und o-Bromnitrobenzol (OBNB). Das matrixbildende amorphe Material ist vorzugsweise ein Polymer, beispielsweise Polyisobutylen.

[0014] In anderen Gesichtspunkten stellt die Erfindung ein Verfahren zum Dispergieren des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials in dem matrixbildenden Material gemäß Anspruch 15 und ein temperaturanzeigendes Gerät gemäß Anspruch 14 bereit.

[0015] Die vorliegende Erfindung wird nun, lediglich um ein Beispiel zu geben, unter Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben, wobei:

[0016] Fig. 1 ein Teilaufriss eines ebenen oder abgestuft gekrümmten wärmeleitenden Trägers nach dem Stand der Technik mit einem darin definierten Hohlraum ist, wobei der Hohlraum eine Einfassung für eine temperaturempfindliche „klassische" Materialzusammensetzung darin bildet, wenn ein solcher Hohlraum mit einer transparenten flächigen Abdeckungseinrichtung in dichtender Verbindung abgedeckt wird, wobei die Trägereinrichtung über der wärmeleitenden Trägereinrichtung liegt und oberhalb des Hohlraums;

[0017] Fig. 2 eine Teildraufsicht auf ein Gerät über einen Teil des klinischen Bereichs der Temperaturen, das Prinzipien, auf die in US-4232552 Bezug genommen wird, verkörpert, in Grad Celsius ist;

[0018] die Fig. 3A bzw. Fig. 3B eine Draufsicht auf ein ebenes temperaturanzeigendes Gerät nach dem Stand der Technik, umfassend eine wärmeleitende Trägereinrichtung mit einem Gitter aus Hohlräumen darauf; bzw. ein Aufriss entlang der Linie 13-13 in Fig. 3A, der die wärmeleitende Trägereinrichtung innerhalb der transparenten flächigen Abdeckungseinrichtung und einer Bodenplatteneinrichtung zeigt, sind;

[0019] Fig. 4 eine Querschnittsansicht eines ebenen oder stufenweise gekrümmten wärmeleitenden Trägers mit einem darin definierten Hohlraum ist, wo eine Deckschicht durch eine Haftkleberschicht, umfassend Polyisobutylen (PIB), an eine Trägerschicht gebunden ist:
Diese Erfindung betrifft Thermometer des chemischen Typs. Insbesondere betrifft sie reversible klinische Thermometer des chemischen Typs. Chemische Thermometer sind diejenigen Thermometer, welche als das temperaturempfindliche Material eine normalerweise feste chemische (organische) Verbindung an Stelle von Quecksilber oder anderen flüssigen Materialien verwenden.

[0020] Spezifisch betrifft diese Erfindung Zusammensetzungen für ein reversibles Thermometer des chemi-

schen Typs. Im Allgemeinen erfordern klinische chemische Thermometer, dass die thermisch empfindlichen Materialien einen gewissen Grad der Unterkühlung erfahren, so dass der Anwender ausreichend Zeit hat, um das Thermometer abzulesen, nachdem es vom Patienten entfernt wurde. Unterkühlung bezieht sich auf das Phänomen, welches ein normalerweise festes Material im flüssigen Zustand hält, nachdem es geschmolzen wurde und seine Temperatur auf unterhalb seinen Schmelzpunkt verringert wird. Auch wenn jedes chemische Thermometer bei der Durchführung dieser Erfindung verwendet werden kann, solange die hier beschriebenen Kriterien erfüllt werden, ist das bevorzugte Thermometer des chemischen Typs dasjenige des Typs, der in US-4232552 offenbart wird, wie nachstehend ausführlicher erläutert.

[0021] In der gesamten Beschreibung werden nachstehend die Begriffe „neue auf Temperaturänderungen ansprechende Substanz", „neues auf Temperaturänderungen ansprechendes Material", „neue temperaturanzeigende Materialzusammensetzungen", „neue temperaturempfindliche feste Lösungen", „neue temperaturanzeigende feste Lösungen" und „neue feste Lösungen" oder Varianten davon austauschbar verwendet, um dieselben neuen Materialien zu bezeichnen, die in US-4232552 offenbart werden. Ansonsten werden die Begriffe „Materialzusammensetzungen" oder „klassische Materialzusammensetzungen" austauschbar verwendet, um Verbindungen zu bezeichnen, die sich lediglich von lichtundurchlässig nach transparent mit einer entsprechenden Übergang vom festen in den flüssigen Zustand oder umgekehrt verändern.

1. Materialzusammensetzungen

[0022] US-4232552 offenbart, dass bestimmte organische Verbindungen (die nachstehend zu beschreiben sind) feste Lösungen bilden, welche eine Zustandsänderung von fest nach flüssig bei exakten und vorher bestimmten Temperaturen mit einem entsprechenden Wechsel der Farbe, der für das bloße Auge sichtbar ist, durchmachen, und gleichermaßen flüssige Lösungen bilden, welche eine Zustandsänderung von flüssig nach fest bei vorher bestimmten Temperaturen mit einem entsprechenden Wechsel der Farbe, der für das bloße Auge sichtbar ist, durchmachen. Der Begriff „feste Lösung" ist bekannt und bezieht sich üblicherweise auf eine homogene Lösung eines Feststoffs in einem anderen. Die festen Lösungen, die in der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen werden, bestehen aus zwei oder mehr, vorzugsweise drei oder vier unterschiedlichen organischen Verbindungen mit variierenden Anteilen von mindestens zwei Verbindungen, welche ein Lösungsmittel für die Lösung bilden. Jede feste Lösung macht bei einer vorher bestimmten Temperatur oder im Wesentlichen darum herum eine rasche Zustandsänderung durch. Mit einem „Wechsel der Farbe, der für das bloße Auge sichtbar ist" einer Quelle meinen wir eine Änderung der Wellenlänge des Lichtstroms des Lichts (von der Quelle, die eine solche Energie im Bereich des elektromagnetischen Spektrums von etwa 390 nm bis etwa 760 nm (3900 Å bis 7600 Å) vor oder nach dem Wechsel oder vorzugsweise beides verteilt oder reflektiert), die für eine Person mit normaler Sehkraft und Sehvermögen sichtbar ist, wobei die Intensität des Lichtstroms, der die Quelle umgibt, mehr als oder etwa 53 lux (5 lumen·ft^{-2}) beträgt. In den meisten Fällen beträgt diese Änderung der Wellenlänge des Lichtstroms für das Auge mindestens etwa 17,5 nm (175 Å) und vorzugsweise mindestens etwa 50 nm (500 Å).

[0023] Vorzugsweise wenn eine kleine, aber wirksame Menge (im Allgemeinen ein Gewichtsanteil von etwa 0,005 bis 0,2 Gew.-% und im Allgemeinen etwa 0,05 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung, aber das Optimum kann nach Experimentieren mehr oder weniger betragen, in Abhängigkeit von den nachstehend beschriebenen ausgewählten Gruppe-I-III-Verbindungen und dem ausgewählten Lösungsmittel, bis beide Phasen dunkel erscheinen, gleichfarbig erscheinen oder der Schmelzpunkt zu breit für die gewünschte Anwendung wird – ein gewisser Spielraum zum Experimentieren ist hier vorhanden) einer oder mehrerer Gruppe-III-Verbindungen, umfassend: Pinacyanoliodid, 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaniniodid, Chinaldinrot, Pinacyanolchlorid, Thionin, Methylenblau, Cresolrot, Chlorphenolrot, Neutralrotiodid, Neutralrotchlorid, Kristallviolett, Acridinorange, Orasol Orange RLN™, Orasol Navy Blue™, Irgalith Red PR™, Fat Red BS™, Xylene Cyanol FF™, Rhodamine B, Rhodamine 6G™, Irgalith Magenta TCB™, Irgalith Pink TYNC™, Toluidin Blue O™, Savinyl Green B, Savinyl Blue RS™, Purpurin-3,3"-diethylthiadicarbocyaniniodid, Cryptocyanin, Dicyanine A™, Merocyanine 540™, 4-(p-Ethoxyphenylazo)-m-phenylendiaminmonohydrochlorid, Yellow Orange S™, Chrysoidin G™, Fuchsin, Aurintricarbonsäure (Ammoniumsalz), Victoria Blue R™, Pyronin G™, Gallein, Erythrosin Yellowish Blend™, Chlorphenolblau, Bromphenolblau, Bromcresolviolett, Coriphospine O™, Acriflavin, Acridinorange, Rhodulinviolett, Alizarin cyanin 2R™, Alizarin Red S™, Alcannin, Aurantia™, Direct Green G™, Fast Red Salt 3GL™, Fast Blue Salt BB™, Fast Garnet Salt GBC™, Carta Yellow G 180 o/o Murexide, Savinly Blue GLS™, Irgalith Blue GLSM™, Phthalocyanin, Di Amingreen B™, Alizarin Blue S. Celiton Blue Extra™, Neocyanin, Janus Green™, Dimethylgelb, Fast Yellow, Methylrot-Natriumsalz, Alizarin yellow R™, Eriochrome black T™, Chromotrope 2R™, Ponceau 6R™, Brilliant Ponceau G/R/2R™, Chromolangelb, Sudan red B™, Bismarck brown G™, Fat Black™, Resorcin Brown™, Benzofast pink 2 BL™, Oil Red EGN™, Euroglaucin, Fuchsin NB™, Parafuchsin, Patent Blue™, Irgalith Blue TNC™, Phloxin B™, Fluorescein-Natriumsalz, Rhodamine B base™,

Eosinscharlach, Eosin Yellowish™, Erythrosin extrabluish, 4,5-Dibromfluorescein, Ethyleosin, Phloxine™, Cyanosin B™, Chlorcresolgrün, Pinacyanolbromid, 2-(p-Dimethylaminostyryl)-1-ethylpyridiniumiodid, Ethylpyridiniumiodid, Ethylrot, Nigrosin, Savinyl blue B™, Orasol Blue BLN™, Safranin O™, Solophenyl Brilliant Blue BL™, Nile Blue A™, Gallocyanin, Gallaminblau, Coelestinblau, Methylengrün, Azure A/B/C™, Blue VIF™, Organol™, Alizarin, Nitrofast Green GSB™, Chinalizarin, Oil Blue N™, Solvay purple, Ciba Blue™, Indigo synthetic™, Chromophtal Bordeaux RS™, Acid Alizarin Red B™, 5-Aminofluorescein, Rose Bengal™, Martius Yellow™, Chicago Blue 6B™, Alcian blue 8GX™, Cresylviolett, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzylhydrol, Zinkpthalocyanin, Sudan III™, Pyronin Y™, Toluylene Blue™, Cresylviolettperchlorat, Mendola's Blue™, 3,3'-Diethylthiadicarbocyaniniodid, Phosphine Dye™, Nitron™, Cresylviolettacetat, Ceres Orange R™, 4-Phenylazo-1-naphthylamin, 4-(4-Dimethylamino-1-naphtylazo-3-methoxybenzolsulfonsäure, Bindschedlers Green™ und p-(p-Dimethylaminophenylazo)benzoesäure oder eine der anderen organischen Einheiten, die zu beschreiben sind (eine oder mehrere Gruppe-I-Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppe-II-Verbindungen) mit einem geeigneten Lösungsmittel kombiniert wird, beispielsweise einem reinen Gemisch aus ortho-Chlornitrobenzol (OCNB) und ortho-Bromnitrobenzol (OBNB) zur Verwendung in klinischen Anwendungen. Die Temperatur der Zustandsänderung einer Anzahl von festen Lösungen mit einem entsprechenden Wechsel der Farbe kann in Intervallen von ungefähr 0,1°C (0,2°F) erreicht werden, d. h. eine Zustandsänderung der einen temperaturempfindlichen Materialzusammensetzung bei einer Temperatur, die sich um 0,1°C (0,2°F) von der Temperatur der Zustandsänderung einer anderen neuen Materialzusammensetzung in einem angrenzenden Bereich, der einen anderen Anteil derselben organischen Einheiten in ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Bromnitrobenzol enthält, unterscheidet. So stellen beispielsweise in menschlichen klinischen Anwendungen, wo Temperaturmessungen im Bereich von 35,5°C bis 40,5°C (96°F bis 105°F) üblicherweise erwünscht sind, 45 bis 50 unterschiedliche feste Lösungen, die sich in ihren prozentualen Zusammensetzungen unterscheiden, aber ansonsten aus denselben zwei Komponenten hergestellt sind, alle die notwendigen Temperaturabstufungen in Schritten von 0,1°C (0,2°F) bereit, das heißt 35,5°C, 35,6°C, 35,7°C usw. bis zu und einschließlich 40,4°C (96,0°F, 96,2°F, 96,4°F usw. bis zu und einschließlich 104,8°F). Die Lösung aus ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Bromnitrobenzol stellt, wenn das ortho-Bromnitrobenzol von 56,2 Gew.-% bis 96,0 Gew.-% variiert, ein ausgezeichnetes Ausgangsgemisch zur Bestimmung von Temperaturen im menschlichen klinischen Temperaturbereich bereit. Üblicherweise beeinflusst die Zugabe der organischen Einheiten der Gruppe I-III (nachstehend manchmal „organische Einheiten"), die aus einem kleinen, aber wirksamen Prozentsatz einer oder mehrerer der vorstehenden Gruppe-III-Verbindungen oder einer Kombination von einer oder mehreren Gruppe-I-Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppe-II-Verbindungen besteht, die Temperaturkurve der festen Lösung durch lediglich ein geringes Inkrement, welches entlang der gesamten Kurve im Wesentlichen konstant ist. Ungeachtet des ausgewählten Lösungsmittelsystems für einen gegebenen, vorher bestimmten Temperaturbereich ist es notwendig, dass die organischen Einheiten, die für den Farbwechsel ausgewählt wurden, eine kleine, aber wirksame Menge von Einheiten ausmachen, z. B. mindestens die Menge, die ausreicht, um einen Farbwechsel, der für das bloße Auge sichtbar ist, hervor zu rufen, und vorzugsweise bis zu einer gesättigten Lösung der organischen Einheiten von Gruppe I-III und am stärksten bevorzugt etwa 0,005 bis etwa 0,2 Gew.-% von inerten, vorzugsweise aromatischen Lösungsmittelbestandteilen, die den verbleibenden Rest des Gemischs ausmachen. Die Gruppe-I-Gruppe-III-Einheiten können in einigen Fällen 0,2 Gew.-% überschreiten, so lange der Schmelzpunkt scharf bleibt und beide Phasen nicht so dunkel sind, dass sie einen Farbwechsel, der für das bloße Auge sichtbar ist, beseitigen. Wenn eine zu kleine Menge an organischen Einheiten eingesetzt wird, sind die Farben und der Farbwechsel unter schwachem Licht zu schwach; wenn eine zu große Menge eingesetzt wird, sind die Farben zu dunkel und der Farbwechsel ist schwieriger sichtbar zu machen und es besteht eine Möglichkeit, dass die Schärfe des Schmelzpunkts beeinträchtigt sein kann. Es wird auch angemerkt, dass die organischen Einheiten und das geeignete Lösungsmittel, welche zu beschreiben sind, im Wesentlichen frei von Verunreinigungen sein sollten, im Allgemeinen sollten solche Verunreinigungen bei weniger als 0,3 % der gesamten Zusammensetzung gehalten werden. Übergesättigte Lösungen werden aus Gründen, die nachstehend aufgezählt werden, nicht bevorzugt.

[0024] Die Farbstoffsysteme (organische Einheiten), auf die in US-4232552 Bezug genommen wird, sind bei der Durchführung dieser Erfindung verwendbar und werden in die festen Lösungen bei einer bevorzugten Konzentration von etwa 0,03 Gew.-% bis etwa 0,15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der festen Lösung plus organische Einheit; stärker bevorzugt bei etwa 0,035 bis etwa 0,1 Gew.-% eingebracht. Sobald ein vorgeschlagenes Lösungsmittelsystem (das aus einer oder mehreren Verbindungen besteht) für die Temperatur(en), die zu bestimmen ist (sind), ausgewählt wurde, muss (müssen) die Verbindung(en) des Systems für die Gruppe-I-III-Einheiten auf Stabilität (d. h. inertes Verhalten) und Löslichkeit der Gruppe-I-III-Einheiten in der (den) Verbindung(en) des Lösungsmittels getestet werden. Dies erfolgt durch Routinetests. Erst nachdem von der (den) Verbindung(en) des Lösungsmittelsystems gezeigt ist, dass sie die Gruppe-I-III-Einheiten lösen und gegenüber diesen inert sind, kann ein solches Lösungsmittelsystem zur Verwendung in der Zusammensetzung der Erfindung geeignet sein.

[0025] Es ist klar, dass organische Verbindungen anders als kristalline Materialien eher einen Schmelzpunktsbereich als einen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Beispielsweise zeigen das OCNB und OBNB einen Schmelzpunktsbereich von etwa 1,1°C (2,0°F). Temperaturablesungen im Bereich von etwa 0,1°C (0,2°F) werden erzielt, indem Temperaturen des vollständigen Schmelzens ausgewählt werden, die sich voneinander um die gewünschte inkrementelle Ablesung unterschieden.

[0026] Auch wenn manchmal unter günstigen Umständen das Lösungsmittelsystem aus lediglich einer Verbindung bestehen kann, ist in den meisten Fällen die Temperatur, die zu bestimmen ist, nicht einfach erhältlich, ohne zwei oder mehrere organische Verbindungen für das Lösungsmittelsystem zu mischen. Daher sind für ein temperaturanzeigendes Gerät zwei oder mehr verwandte organische Verbindungsbestandteile im Lösungsmittel besonders hilfreich, um vierzig oder mehr Temperaturen zu messen, die in regelmäßigen inkrementellen Abständen auftreten.

[0027] Die Auswahl von einem oder mehreren inerten Lösungsmitteln gegenüber den organischen Einheiten zur Verwendung in der Materialzusammensetzung erfordert eine sorgfältige Untersuchung, da nicht alle organischen Verbindungen für diesen Zweck verwendbar sind und viele aus einem gewünschten Temperaturbereich herausfallen können. Ein geeignetes Lösungsmittel kann jedes Lösungsmittel sein, das gegenüber den organischen Einheiten inert ist und in dem die organischen Einheiten löslich sind, während das Lösungsmittel in der flüssigen Phase ist. In einigen Fällen können einfache Alkohole und andere organische Substanzen an Stelle aromatischer Verbindungen geeignet sein. Die organischen Verbindungen, die speziell für die Bildungen von festen Lösungen angepasst sind, welche einer temperaturanzeigenden Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung dienen können, sind im Allgemeinen diejenigen, die schwach polare (z. B. Verbindungen, die in Wasser nicht mischbar sind und eine Dielektrizitätskonstante von weniger als etwa 35 aufweisen) oder mäßig polare aromatische organische Verbindungen sind, ebenso wie die Anforderungen von Löslichkeit der organischen Einheit und Reaktionsträgheit gegenüber den organischen Einheiten. So wurde festgestellt, dass schwach polare oder mäßig polare aromatische organische Verbindungen, welche analoge chemische Strukturen aufweisen (z. B. Analoga, Homologe und optische Isomere), im Wesentlichen dasselbe molekulare Volumen aufweisen oder ähnliche Kristallstrukturen aufweisen (z. B. isomorph) und welche die festen Lösungen bilden, die für Lösungsmittelsystembestandteile bei der Herstellung eines Gitters der Materialzusammensetzung verwendbar sind, die im vorher bestimmten Temperaturbereich zur Bestimmung einer Temperatur, die in den Bereich fällt, zu verwenden sind. Außerdem wird bevorzugt, dass die Lösungsmittellösungen eine lineare oder eine im Wesentlichen lineare Temperatur-Zusammensetzung-Liquiduskurve insbesondere über den gewünschten Temperaturbereich, wie beispielsweise über den menschlichen klinischen Temperaturbereich, aufweisen.

[0028] Beispielhafte schwach polare oder nicht polare aromatische Lösungsmittel sind ortho-Chlornitrobenzol, ortho-Bromnitrobenzol, Naphthalin, 2-Ethoxybenzamid, 1-Thymol, 2-Naphthol, ortho-Iodnitrobenzol, meta-Iodnitrobenzol, para-Iodnitrobenzol, para-Dibromnitrobenzol und para-Toluylsäure. Es muss betont werden, dass natürlich ein geeignetes Lösungsmittel, das für eine Auswahl an organischen Einheiten verwendbar ist, für eine andere möglicherweise nicht verwendbar sein kann, und dass ein funktionsfähiges Lösungsmittel bei dem einen Temperaturbereich bei einem anderen Bereich möglicherweise nicht funktionieren kann. Es wird empfohlen, dass man für eine gegebene Temperatur, die gemessen werden soll, seine Untersuchungen für die geeignete Temperatur(en), die zu bestimmen ist (sind), mit einem geeigneten Lösungsmittelsystem beginnt, ausgewählt aus Verbindungen von den folgenden:

(1) mäßig polare oder schwach polare aromatische Verbindungen, d. h. Verbindungen mit einer Dielektrizitätskonstante von weniger als etwa 35;

(2) Wasser; oder

(3) andere aromatische und aliphatische Verbindungen als diejenigen in den Gruppen (1) und (2), welche für die Temperaturen, die zu bestimmen sind, geeignet sind und welche „inert" gegenüber den Gruppe-I-III-Farbstoffen sind.

[0029] Die Bestandteile der Materialzusammensetzungen umfassen:

(1) ein Lösungsmittel (I), das aus einer einzelnen Substanz oder einem Gemisch von Substanzen besteht und darauf abgestimmt ist, im Wesentlichen bei einer bestimmten Temperatur vom festen Zustand in den flüssigen Zustand überzugehen und

(2) ein Indikatorsystem (II), das aus einer oder mehreren, von (I) verschiedenen Substanzen besteht, dadurch gekennzeichnet, dass

(a) (II) in (I) löslich ist, wenn das Letztere in der flüssigen Phase ist und

(b) (II) die Farbe wechselt, was für das bloße Auge sichtbar ist, wenn (I) von der festen in die flüssige Phase oder von der flüssigen in die feste Phase übergeht.

[0030] Es liegt im Wissensbereich von Fachleuten, für einen gegebenen Temperaturbereich, der gemessen werden soll, und für einen gewünschten Farbwechsel (wobei aus den verschiedenen Gruppe-I-III-Verbindungen gewählt wird) ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, d. h. eines, welches gegenüber den Gruppe-I-III-Verbindungen inert ist und für welches das Letztere ein Lösliches in der flüssigen Phase gegenüber dem Lösungsmittel.

[0031] Von den festen Lösungen aus ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Bromnitrobenzol wurde festgestellt, dass sie die am stärksten bevorzugten zur Verwendung bei Temperaturmessungen im klinischen Bereich innerhalb der vorstehenden Genauigkeit sind. Für Fachleute ist natürlich klar, dass beliebige zwei oder mehrere aromatische Lösungsmittel, die wie vorstehend definiert sind, in denen die organischen Einheiten, die nachstehend zu beschreiben sind, löslich, stabil und inert sind, für Thermometer eingesetzt werden können, wenn sie an den Temperaturbereich, der getestet werden soll, anpassbar sind, und wenn sie zusammen eine homogene feste Lösung bilden können.

[0032] Vorzugsweise besteht die Materialzusammensetzung im Wesentlichen aus:

(A) einem geeigneten Lösungsmittel, das darauf abgestimmt ist, bei einer bestimmten Temperatur vom festen Zustand in den flüssigen Zustand überzugehen, und

(B) eine wirksame Menge von einer oder mehreren geeigneten organischen Einheiten, die in dem Lösungsmittel im flüssigen Zustand löslich sind und darauf abgestimmt sind, die Farbe der Zusammensetzung bei der Zustandsänderung des Lösungsmittels im Wesentlichen bei der bestimmten Temperatur sichtbar für das bloße Auge zu wechseln, und die ausgewählt sind aus einer oder mehreren von

(1) einem Gruppe-III-Körper einzelner Verbindungen aus der Cyanin-Farbstoffklasse, geeigneten Farbstoffen aus den folgenden Klassen: Monoazo, Diazo, Triarylmethan, Xanthen, Sulfonphthalein, Acridul, Chinolin, Azin, Oxazin, Thiazin, Anthrachinon, Indigold und den folgenden einzelnen Verbindungen: Aurantia™, Orasol orange RLN™, Diamin green B™, Direct green G™, Fast red salt 3 GL™, Fast blue salt BB™, Fast Garnet salt GBC™, Carta Yellow G 180 o/o™, Murexide, Savinyl blue GLS, Irgalith blue GLSMv, Phthalocyanin und Alcannin,

(2) Gemischen von:

(a) einer oder mehreren organischen Säureverbindungen mit einem pK von weniger als etwa vier und

(3) Gemischen von

(a) einer oder mehreren organischen Säuren mit einem pK von weniger als etwa 2 und

(b) einem oder mehreren Säurefarbstoffen oder Säureindikatoren

(4) Gemischen von

(a) einer oder mehreren organischen Säureverbindungen mit einem pK von weniger als etwa 4 und

(b) einem oder mehreren Mitgliedern der Gruppe-I-Verbindungskörper,

(5) Gemischen von

(a) einem oder mehreren basischen Farbstoffen oder basischen Indikatoren und

(b) einem oder mehreren Mitgliedern der Gruppe-I-Verbindungskörper,

(6) Gemischen von

(a) einem oder mehreren Farbstoffen mit einer Molekülstruktur, die eine Lactongruppe enthält, und

(b) einer oder mehreren Säuren mit einem pK von etwa 8 bis etwa 12.

[0033] Die Verbindungen, die in Gruppe III erwähnt werden, werden gemäß dem Colour Index, 3. Auflage (1971), veröffentlicht von der Society of Dyers and Colourists, Großbritannien, und Conn's Biological Stains (9. Aufl. 1977) klassifiziert.

Geeignete Monoazofarbstoffe schließen ein: 4-(p-Ethoxyphenylazo)-m-phenylendiaminmonohydrochlorid, Orasol Navy Blue™, Organol Orange, Janus Green™, Irgalith red P4R, Dimethylgelb, Fast Yellow, Methylrot-Natriumsalz, Alizarin Yellow R-, Eriochrome Black T, Chromotrope 2R, Ponceau 6R, yellow Orange S™, Brilliant Ponceau 5R™, Chrysolidin G™, Eriochrome black A, Benzyl orange, Brilliant ponceau G/R/2R™ und Chromolangelb.

Geeignete Diazofarbstoffe schließen ein: Fat red BS™, Sudan Red B™, Bismarck Brown G™, Fat Black™, Resorcin Brown™, Benzofast Pink 2 BL™ und Oil Red EGN™

Geeignete Triarylmethanfarbstoffe schließen ein: Methylviolett, Xylene cyanol FF™, Erioglaucine™, Fuchsin NB™, Fuchsin, Parafuchsin, Aurintricarbonsäure-Ammoniumsalz, Patent Blue, Victoria blue R™, Kristallviolett und Irgalith Blue TNC™

Geeignete Xanthenfarbstoffe schließen ein: Phloxin B, Fluorescein-Natriumsalz, Rhodamine B, Rhodamine B Base™, Rhodamine 6G™, Pyronin G, Irgalith Magenta TCB™, Irgalith Pink TYNC™, Eosin Scarlet™, Eosin Yellowish, Erythrosin extra bluish™, 4'5'-Dibromfluorescein, Ethyleosin, Gallein, Phloxine™, Erythrosin yellowish Blend™ und Cyanosin B™.

Geeignete Sulfonphthaleine schließen Cresolrot, Chlorphenolrot, Chlorphenolblau, Bromphenolblau, Bromcre-

solviolett und Chlorcresolgrün ein.
Geeignete Acridinfarbstoffe schließen ein: Corisphosphine O™, Acriflavin und Acridinorange.
Besonders bevorzugte Chinolinfarbstoffe schließen ein: Pinacyanolchlorid, Pinacyanolbromid, Pinacyanoliodid, Chinaldinrot, Cryptocyanin, 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaniniodid, 2-(p-Dimethylaminostyryl)-1-ethyl-pyridiniumiodid, 3,3'-Diethylthiadicarbocyaniniodid, Ethylrot, Dicyanine A, Merocyanine 540™ und Neocyanine™
Geeignete Azinfarbstoffe schließen ein: Neutralrotchlorid, Neutralrotiodid, Nigrosine™, Savinyl blue B™, Orasol blue BLN™, Safranin O™, Azocarmin G™, Phenosafranine™, Azocarmine BX™ und Rhodulinviolett.
Geeignete Oxazinfarbstoffe schließen ein: Solophenyl Brilliant Blue BL™, Nile blue A™, Gallocyanine™, Gallamine Blue™ und Coelestinblau.
Geeignete Farbstoffe schließen ein: Methylenblau, Thinonin Toluidine Blue O, Methylengrün und Azure A/B/C™.
Geeignete Anthrachinonfarbstoffe schließen ein: Savinyl Green B™, Savinyl Blue RS, D+C Green 6™, Blue VIF Organol™, Alizarin, Alizarin Cyanine 2R™, Celliton Blue Extra™, Alizarin Blue S™, Nitro Fast Green GSB, Alizarin red S, Chinalizarin, Oil Blue N, Solvay Purple™ und Purpurin™.
Geeignete Indigoldfarbstoffe schließen ein: Ciba Blue™, Indigo Synthetic™, Chromophtal Bordeaux RS™ und Thioindigorot.

[0034] Alternative Bezeichnungen für Verbindungen, auf die in dieser Beschreibung Bezug genommen wird, sind wie folgt, wobei der Colour-Index-Name aus The Color Index, veröffentlicht von The Society of Dyers and Colourists und der American Association of Textile Chemists and Colorists, 2. Auflage, 1956 1963, entnommen ist:

Marke	Colour-Index-Name
Nile Blue A	Basic Blue 12
Oil Blue N	Solvent Blue 59
Indigo Synthetic	Vat Blue 1
Fat Red BS	Solvent Red 24
Fast Garnet Salt GBC	Azoic Diazo Component 4
Fast Red Salt 3GL	Azoic Diazo Component 9
Fast Blue Salt BB	Azoic Diazo Component 20
Rhodamine 6G	Basic Red 1
Rhodamine B Base	Solvent Red 49
Rose Bengal	Acid Red 94
Savinyl Green B	Solvent Green 19
Savinyl Blue RS	Solvent Blue 45
Savinyl Blue GLS	Solvent Blue 44
Sudan Red B	Solvent Red 25
Sudan III	Solvent Red 23
Direct Green G	Direct Green 8
Celliton Blue Extra	Disperse Blue 1
Cerse Orange R	Solvent Orange 1
Alizarine Red S	Mordant Red 3
Alizarine Yellow R	Mordant Orange 1
Alcian Blue 8GX	Ingraint Blue 1
Victoria Blue R	Basic Blue II
Eriochrome Black T	Mordant Black 11
Ponceau 6R	Acid Red 44
Phloxin B	Acid Red 92
Phloxine	Acid Red 98
Patent Blue	Acid Blue 1
Bismark Brown G	Basic Brown 1
Savinyl Blue B	Solvent Blue 10

[0035] Gruppe-I-Verbindungen können einzeln oder in Gemischen verwendet werden.

[0036] Die Gruppe von organischen sauren Verbindungen mit einem pK von weniger als etwa vier besteht im Allgemeinen aus organischen Säuren oder den halogenierten Sulfonphthaleinen oder beiden, welche in dem ausgewählten Lösungsmittel löslich sind, wenn sich das Letztere im flüssigen Zustand befindet. Beispiele für diese Säuren schließen Oxalsäure, Maleinsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, 2-Naphthalinsulfonsäure, Chloranilsäure, Bromphenolblau, Bromthymolblau, Chlorphenolrot, Bromchlorphenolblau, Bromcresolgrün, 3,4,5,6-Tetrabromphenol-sulfonphthalein, Bromphenolrot, Chlorcresolgrün, Chlorphenolblau, Bromcresolviolett und 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure ein.

[0037] Die Gruppe von basischen Farbstoffen oder basischen Indikatoren schließt die Aminotriphenylmethane, die auch als die Triarylmethane bekannt sind, oder deren lösliche Salze, 8-Hydroxychinolin und die Chinolinfarbstoffe, vorzugsweise die Cyanine, ein. Beispiele sind: basisches Fuchsin, Pinacyanoliodid, Pinacyanolchlorid, Pinacyanolbromid, 2-p-(Dimethylaminostyryl)-1-ethyl-pyridiniumiodid, Kristallviolett, Cryptocyanin, Dicyanine A, 3,3'-Diethylthiacarbocyaniniodid, 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaniniodid, Ethylrot, Chinaldinrot, Ethylviolett, Brilliant Green, Pararosanilin, Pararosanilinacetat, 8-Hydroxychinolin, 1-Ethylpyridiniumiodid und 5-(p-Dimethylaminobenzilidin)rhodanin. Vorzugsweise beträgt das Gewicht der Säureverbindungen etwa das Dreifache

oder mehr des Gewichts der basischen Verbindungen.

[0038] Die vorstehend erwähnten pK-Werte beziehen sich auf die in Wasser gemessenen pK-Werte. Im Allgemeinen wird es bevorzugt, dass der pK der sauren Verbindung niedriger ist als der entsprechende pK-Wert der basischen Verbindung. Vorzugsweise weisen die Säureverbindungen einen pK-Wert von weniger als etwa vier auf und weisen die basischen Verbindungen einen pK-Wert von weniger als etwa 5 auf.

[0039] Es sollte angemerkt werden, dass, wenn die basische Verbindung einzig aus einem oder mehreren Aminotriphenylmethanen oder deren löslichen Salzen besteht, die Säureverbindung aus tetrahalogenierten Sulfonphthaleinen und den anderen organischen Säuren mit einem pK von weniger als etwa 2 ausgewählt werden sollte.

[0040] Bevorzugte Kombinationen von sauren Verbindungen mit einem pK von weniger als etwa 4 und basischen Farbstoffen oder basischen Indikatoren schließen Bromphenolblau/basisches Fuchsin, Chlorphenolblau/Ethylrot und Trichloressigsäure/3,3'-Diethylthiadicarbocyaniniodid ein.

[0041] Gemische aus einer oder mehreren organischen Säuren mit einem pK von weniger als etwa 2 und einem oder mehreren Säurefarbstoffen oder Säureindikatoren, die in der Materialzusammensetzung verwendet werden, wechseln die Farbe, wenn das Lösungsmittel vom festen in die flüssige Phase übergeht oder umgekehrt. In dieser Kombination sind die verwendeten Säurefarbstoffe vorzugsweise halogenierte Sulfonphthaleine.

[0042] Gemische von einem oder mehreren organischen Farbstoffen mit einer Molekülstruktur, die eine Lactongruppe aufweist, und einer oder mehreren Säuren mit einem pK von etwa 8 bis etwa 12, die in einem Lösungsmittel verwendet werden, wechseln auch die Farbe, wenn das Lösungsmittel von der festen Phase in die flüssige Phase übergeht oder umgekehrt. In dieser Kombination sind die bevorzugten Verbindungen Kristallviolett-Lacton und eine oder mehrere der Säuren, wie Phenol, Bisphenol A, Brenzcatechin oder 3-Nitrophenol.

[0043] Die Materialzusammensetzungen umfassen am stärksten bevorzugt (a) ein geeignetes inertes Lösungsmittel, wie vorstehend beschrieben, das darauf abgestimmt ist, im Wesentlichen bei einer bestimmten Temperatur vom festen Zustand in den flüssigen Zustand überzugehen, und (b) eine oder mehrere organische Einheiten, die in dem Lösungsmittel löslich sind und darauf abgestimmt sind, bei der Zustandsänderung des Lösungsmittels im Wesentlichen bei einer bestimmten Temperatur die Farbe zu wechseln, wenn sie so gelöst sind, und die ausgewählt sind aus:

(1) einer oder mehreren Gruppe-III-Verbindungen, bestehend aus Pinacyanoliodid, Chinalidinrot, 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaniniodid, Pinacyanolchlorid, Thionin, Methylenblau, Cresolrot, Chlorphenolrot, Neutralrotiodid, Neutralrotchlorid, Kristallviolett, Acridinorange, Toluidin blue O, Orasol Orange RLN™, Orasol Navy Blue™, Irgalith Red PR™, Fat Red BS™, Methylviolett, Xylene Cyanol FF™, Rhodamine B™, Rhodamine 6G™, Irgalith Magenta TCB™, Irgalith Pink TYNC™, Toluidin Blue O™, Savinyl Green B™, Savinyl Blue RS™, Purpurin-3,3'-diethylthiadicarbocyaniniodid, Cryptocyanin, Dicyanine A, Merocyanine 540, 4-(p-Ethoxyphenylazo)-m-phenylendiamin-monohydrochlorid, Yellow Orange S™, Chrysidan G™, Fuchsin, Aurintricarbonsäure (Ammoniumsalz), Victoria Blue R™, Pyronin G™, Gallein, Phloxine, Erythrosin Yellow Blend™, Chlorphenolblau, Bromphenolblau, Bromcresolviolett, Coriphospine O™, Acriflavin, Acridinorange, Rhodulinviolett, Alizarin cyanin 2R™, Alizarin Red S™, Alcannin, Aurantia, Direct Green G™, Fast Red Salt 3GL™, Fast Blue Salt BB™, Fast Garnet Salt GBC™, Carta Yellow G 180 o/o™, Murexide, Savinyl Blue GLS™, Irgalith Blue GLSM™, Phthalocyanin, Di Amingreen B™, Alizarian Blue S™, Celliton Blue Extra, Neocyanin, Janus Green™, Dimethylgelb, Fast Yellow™, Methylrot-Natriumsalz, Alizarin yellow R™, Eriochrome black T™, Chromotrope 2R™, Ponceau 6R™ Brilliant Ponceau G/R/2R™, Chromolangelb, Sudan Red B™, Bismarck Brown G™, Fat Black™, Resorcin Brown™, Benzofast pink 2BL™, Oil Red EGN™, Euroglaucine, Fuchsin NB™, Parafuchsin, Patent Blue™, Irgalith Blue TNC™, Phloxin B™, Fluorescein-Natriumsalz, Rhodamine B base™, Eosinscharlach, Eosin Yellowish™, Erythrosin extra bluish, 4'5-Dibromfluorescein, Ethyleosin, Phloxine™, Cyanovin B™, Chlorcresolgrün, Pinacyanolbromid, 2-p-Dimethylaminostyryl)-1-1-ethylpyridiniumiodid, Ethylrot, Neutralrotiodid, Nigrosin, Savinyl Blue B™, Orasol Blue BLN™, Safranin-O™, Azocarnum G™, Phenosafranine, Azocarmine BX™, Solophenyl Brilliant Blue BL™, Nile Blue A™, Gallocyanin, Gallaminblau, Coelestinblau, Methylengrün, Azure A/B/C™, Blue VIF Organol™, Alizarin, Nitrofast Green GSB™, Chinalizarin, Oil Blue N™, Solvay Purple™, Ciba Blue™, Indigo Synthetic™, Chromophtal Bordeaux RS™, Thiorifolex™, Acid Alizarin Red B™, 5-Aminoflourescein, Rose Bengal™, Martius Yellow™, Chicago Blue 6B™, Alcian Blue 8GX™, Cresylviolett, 4,4'Bis(dimethylamino)benzylhydrol, Zinkpthalocyanin, Sudan III™, Pyronin Y™, Toluylene Blue™, Cresylviolettperchlorat, Mendola's Blue™, Phosphine Dye™, Nitron™, Cresylviolettacetat, Ceres orange R™, 4-Phenylazo-1-naphthyl-amin, 4-(4-Dimethylamino-1-napthyla-

zo)-3-methoxybenzolsulfonsäure, Bindschedler's Green™ und p-(p-Dimethylaminophenylazo)benzoesäure (nachstehend als die Gruppe-III-Verbindungen oder organische Einheiten der Gruppe III bezeichnet), oder
(2) einem Zweistoffgemisch von
(A) einer oder mehrerer aus einem Gruppe-I-Verbindungskörper (nachstehend als die Gruppe-I-Verbindungen bezeichnet), bestehend aus (a) den organischen Säuren, welche, wenn sie in das Lösungsmittelsystem bei anderen Bedingungen als Übersättigung eingeführt werden, einen Farbwechsel ergeben, der für das bloße Auge sichtbar ist, und auch einen pK von weniger als etwa vier aufweisen, und (b) den halogenierten Sulfonphthaleinen; und
(B) einer oder mehreren aus einem Gruppe-II-Verbindungskörper (nachstehend als die Gruppe-II-Verbindungen bezeichnet), bestehend aus den Aminotriphenylmethanen und deren löslichen Salzen, 8-Hydroxychinolin und den Cyaninen, mit der Maßgabe, dass, wenn keine Gruppe-III-Verbindung vorhanden ist und wenn die Gruppe-II-Verbindungen aus einem oder mehreren der Gruppe, die einzig aus einem oder mehreren Aminotriphenylmethanen oder deren löslichen Salzen besteht, ausgewählt werden muss, dann die Gruppe-I-Verbindung ausgewählt werden muss aus einem oder mehreren der Gruppe, die aus Oxalsäure, geeigneten Sulfonsäuren und den tetrahalogenierten Sulfonphthaleinen besteht, und anderen organischen Säuren mit einem pK_1 von etwa oder weniger als 2.

[0044] Selbstverständlich ist die hauptsächliche Anwendung der vorliegenden Erfindung da, wo die Zustandsänderung der Materialzusammensetzung durch Temperaturkräfte zur Verwendung in einem temperaturanzeigenden Gerät induziert wird. Mit „geeignete Sulfonsäuren" sind Sulfonsäuren gemeint, die im ausgewählten Lösungsmittel löslich sind; diese können in Abhängigkeit vom Lösungsmittel beispielsweise Benzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Anthracensulfonsäure usw. sein.

[0045] Ein interessantes Phänomen, das sich bei den Zusammensetzungen der Erfindung zeigt, wird durch das Beispiel einer Zusammensetzung veranschaulicht, die im Wesentlichen aus Pinacyanoliodid (mit 0,035 Gewichtsprozent) in ortho-Bromnitrobenzol:ortho-Chlornitrobenzol (75:25) als Lösungsmittel besteht. In der flüssigen Phase ist diese Zusammensetzung blau, und in der festen Phase erscheint sie rosa/hellbraun. Wenn jedoch die Zusammensetzung auf eine sehr niedrige Temperatur mit einer anfangs sehr hohen Abkühlgeschwindigkeit abgekühlt wird, erscheint die Farbe des Feststoffs als violett. Wenn sich die Zusammensetzung auf Zimmertemperatur erwärmen kann, wechselt die Farbe von violett nach rosa/hellbraun, was etwa 3 bis 5 Minuten erfordert, bis die Farbe rosa/hellbraun wird. Ähnliche Phänomene wurden bei anderen Zusammensetzungen beobachtet, die andere Gruppe-III-Einheiten oder andere Gruppe-I-plus-Gruppe-III-Kombinationen enthalten.

[0046] Ein weiteres Beispiel für eine besonders bevorzugte Gruppe-I-Verbindung ist Chlorphenolrot bei einer Konzentration von etwa 0,05 Massenprozent. Wenn es in einem Lösungsmittel, wie OCNB/OBNB, Dibenzofuran, para-Toluylsäure und anderen Halogennitrobenzolen gelöst ist, hat die flüssige Zusammensetzung eine gelbe Farbe.

[0047] Wie vorstehend aufgezählt müssen in Abwesenheit einer oder mehreren Gruppe-III-Verbindungen, die als die organischen Einheiten im Lösungsmittelsystem verwendet werden sollen, eine oder mehrere aus einem Gruppe-I-Verbindungskörper zusammen mit einer oder mehreren aus einem Gruppe-II-Verbindungskörper eingesetzt werden. Der Gruppe-I-Verbindungskörper besteht im Allgemeinen aus (a) den organischen Säuren, welche, wenn sie in das Lösungsmittelsystem (bei anderen Bedingungen als Übersättigung) eingeführt werden, einen Farbwechsel ergeben, der für das bloße Auge sichtbar ist, und einen pK von weniger als etwa vier aufweisen und (b) den halogenierten Sulfonphthaleinen, welche in dem ausgewählten, nachstehend beschriebenen, schwach polaren oder nicht polaren aromatischen Lösungsmittel löslich sind. Vorzugsweise weist die Gruppe-I-Verbindung einen pK zwischen null und drei und am stärksten bevorzugt zwischen etwa null und etwa zwei auf. Beispiele für diesen Gruppe-I-Verbindungskörper schließen Oxalsäure, Naphthalin-sulfonsäure, Trichloressigsäure, Bromphenolblau, Bromthymolblau, Chlorphenolrot, Bromchlorphenolblau, Bromcresolgrün, 3,4,5,6-Tetrabromphenolsulfonphthalein, Bromphenolrot und Chlorcresolgrün ein. Einige Verbindungen, wie Maleinsäure, funktionieren, falls sie in dem eingesetzten, vorher bestimmten Lösungsmittelsystem löslich sind, wenn die korrekte Gruppe-II-Verbindung gewählt wird.

[0048] Diese ersten Gruppen von Verbindungen, welche im Allgemeinen die halogenierten Sulfonphthaleine sind, sind Derivate der Sulfonphthaleine auf die folgende Weise: zuerst sind die unsubstituierten Verbindungen zweibasige Säureaase-Indikatoren, die jeweils pK-Werte von (1) einem pK_1 von etwa 2 und (2) einem pK_2 von etwa 7 bis etwa 9 aufweisen. Die halogenierten Derivate zeigen lediglich einen pK, der viel niedriger ist als der pK_2 des unsubstituierten Sulfonphthaleins. Da es die Halogensubstituenten am Sulfonphthaleinmolekül gibt, wird (ohne Einschränkung der Erfindung) angenommen, das der pK-Wert verringert und die Säurestärke der

Gruppe I erhöht wird. Als Folge davon reagieren die halogenierten Derivate in Kombination mit einer oder mehreren Gruppe-II-Verbindungen, die nachstehend aufgezählt sind, derart, dass die Farbreaktion hervorgerufen wird. Beispielsweise ergibt in einem OCNB-OBNB-Lösungsmittelsystem und in Kombination mit basischem Fuchsin (ein Gruppe-II-Material) Bromchlorphenolblau (ein Gruppe-I-Material) eine grüne Farbe in der festen Phase und eine auffallend rote Farbe in der flüssigen Phase. Dies ist der Farbe sehr ähnlich, die festgestellt wird, wenn das Bromphenolblau (eine Gruppe-I-Verbindung) mit basischem Fuchsin in demselben ortho-Chlornitrobenzol:ortho-Bromnitrobenzol-Lösungsmittelsystem kombiniert wird.

[0049] Es wird angenommen, dass die Gruppe-II-Verbindungen, welche im Allgemeinen die Aminotriphenylmethane, deren lösliche Salze, 8-Hydroxychinolin und die Cyanine sind, als Bestandteile fungieren, die eine „Farbstoff"funktion erfüllen. Selbstverständlich kann auch, wie durch die vorstehende Offenbarung angegeben, eine Gruppe-I-Verbindung als eine „Farbstoff"funktion fungieren. Beispiele für Gruppe-II-Verbindungen schließen Ethylrot, Kristallviolett, Pararosanilin (oder „para Rosaniline Base"), Pararosanilinacetat (oder „para Rosaniline acetate"), basisches Fuchsin, 8-Hydroxychinolin, Ethylviolett, Brilliant Green, Pinacyanolchlorid und 3,3-Diethylthiodicarbocyaniniodid ein. Die Gruppe-I-Verbindungen werden vorzugsweise aus Bromphenolblau, Bromchlorphenolblau und Bromthymolblau ausgewählt. Man bemerkt, dass die zweite Gruppe von Verbindungen im Allgemeinen aus Farbstoffen besteht, die basische Stickstoffgruppen entweder als Aminsubstituenten oder in heterocyclischen Ringen aufweisen. Im Allgemeinen stellt die Zugabe von einer oder mehreren aus der ersten Gruppe von Verbindungen zusammen mit der zweiten Gruppe von Verbindungen zu einer Lösung des (der) zuvor beschriebenen nicht polaren oder schwach polaren aromatischen Lösungsmittel(s), wie ortho-Chlornitrobenzol- und ortho-Bromnitrobenzollösungen, einen Farbunterschied zwischen den festen und flüssigen Phasen des aromatischen Lösungsmittels bereit. Es wird bevorzugt, dass das Gesamtgewicht der Gruppe-I- und Gruppe-II-Verbindungen etwa 0,025 bis etwa 0,05 Gewichtsprozent insgesamt des gesamten Gewichts der Materialzusammensetzung beträgt. Es wird empfohlen, dass der Schmelzpunkt der Gruppe-III- oder Gruppe-I- und Gruppe-II-Einheiten höher als der Schmelzpunkt des Lösungsmittelsystems ist. Es wird bevorzugt, dass der Schmelzpunkt von jedem der Gruppe-I- und Gruppe-II-Bestandteile wesentlich höher als der Schmelzpunkt des ausgewählten Lösungsmittelsystems ist, und es wird stark bevorzugt, dass diese Gruppe-I- und Gruppe-II-Verbindungen bei mehr als sechzig Grad über dem Schmelzpunkt des Lösungsmittelsystems schmelzen. Eine Grundvoraussetzung ist, dass mindestens eine der Gruppe-I- und Gruppe-II-Verbindungen Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums bei oder unter dem Schmelzpunkt des Lösungsmittelsystems oder in der Alternative bei oder über dem Schmelzpunkt des Lösungsmittelsystems oder beides in unterschiedlichen Farben reflektiert oder absorbiert, so dass ein Wechsel der Farbe für das bloße Auge sichtbar ist. Es wird auch bevorzugt, dass die Gruppe-I-Verbindungen das Dreifache oder mehr des Gewichts der Gruppe-II-Verbindungen wiegen. Auch wenn 0,05 Gewichtsprozent der Gruppe-I- und Gruppe-II-Verbindungen insgesamt oder der Gruppe-III-Verbindung(en) am stärksten bevorzugt ist, reicht jede wirksame Menge von der geringsten, bei welcher der Wechsel der Farbe bei der Änderung der Phasen für das bloße Auge sichtbar ist, aus und sicher nicht mehr als die Löslichkeitsgrenzen der Gruppe-I- und Gruppe-II-Verbindungen (oder Gruppe-III-Verbindung(en)) in dem Lösungsmittelsystem beim Schmelzpunkt könnten auch betroffen sein. Eine übersättigte Lösung von Gruppe-I- und Gruppe-II-Verbindungen (oder Gruppe-III-Verbindung(en)) im Lösungsmittelsystem wird nicht bevorzugt, da Gruppe-I-III-Verbindungen wesentlich teurer als die Bestandteile des Lösungsmittelsystems sind und ein Überschuss davon verschwenderisch ist. Ein beliebiger Druck kann bei Herstellung oder Verwendung der Materialzusammensetzung(en) in einem temperaturanzeigenden Gerät eingesetzt werden, so lange das Lösungsmittel keinen merklichen Dampf bei der Anwendung der Zusammensetzung erzeugt. Wenn keine Gruppe-III-Verbindung eingesetzt wird, wird es bevorzugt, dass die Gruppe-I-Verbindung einen niedrigeren pK_1- und pK_2-Wert als die entsprechenden pK-Werte der Gruppe-II-Verbindung aufweist. Vorzugsweise sollte die Gruppe-II-Verbindung einen pK_1-Wert von weniger als etwa 5 aufweisen, und die Gruppe-I-Verbindung sollte einen pK_1 von weniger als etwa 4 aufweisen.

[0050] Wie Fachleuten klar ist, die Zugang zu dieser Offenbarung haben, ist es mit der vorstehend angegebenen Offenbarung möglich, nahezu jede Gruppe-I-Verbindung mit angegebenem pK, welche in dem ausgewählten Lösungsmittelsystem löslich ist (beispielsweise ein Lösungsmittelsystem aus ortho-Bromnitrobenzol:ortho-Chlornitrobenzol), und ein komplementäres Säure-Base-Material aus Gruppe II zu kombinieren und praktisch jeden gewünschten Wechsel der Farbe zu erzeugen. Die Überlegungen für Fachleute sind (1) die Auswahl der Gruppe-III- und/oder Gruppe-I- und Gruppe-II-Verbindung(en), welche einen zufrieden stellenden Wechsel der vorher bestimmten Farben ergeben; (2) dass diese Verbindungen in dem Lösungsmittelsystem im flüssigen Zustand löslich sind; (3) dass das Lösungsmittelsystem passend für den gewünschten Temperaturbereich bestimmt wird; (4) dass die Gruppe-I- und/oder Gruppe-II-Verbindungen (oder Gruppe-III-Verbindungen) im gewünschten System löslich sind und, (5) falls anwendbar, dass eine Verbindung der Gruppe-I-Verbindungen als eine starke Säure gegenüber einer oder mehreren der Gruppe-II-Verbindungen im Lösungsmittelsystem wirkt.

[0051] Wie von Fachleuten, die Zugang zu dieser Offenbarung haben, erkannt wird, kann man Kombinationen von mehr als einer Gruppe-III-Einheit oder Kombinationen von mehr als einer Gruppe-III-Einheit oder eine Kombination einer Gruppe-III-Einheit und einer Gruppe-I-Einheit oder eine Kombination einer Gruppe-II-Einheit und Gruppe-III-Einheit oder mehr als eine Gruppe-I-Einheit mit mehr als einer Gruppe-II-Einheit einsetzen, um Farbverschiebungen zu erhalten, die sich im Allgemeinen nicht in einem Einzelsystem finden, z. B. ergibt ein Gemisch von Pinacyanoliodid und Chinaldinrot (zwei Gruppe-III-Verbindungen) einen hellbraunen Feststoff und eine tief-dunkelviolette Flüssigkeit. Es gibt einige Fälle, wo zwei Gruppe-I-Verbindungen funktionsfähig sind, wobei die eine als eine Säure im Verhältnis zur anderen fungiert, z. B. (1) Naphthalinsulfonsäure und eines oder mehrere aus (2) Bromchlorphenolblau, Chlorphenolblau oder Bromcresolviolett.

[0052] Als eine Alternative zur Verwendung von einer oder mehrerer Gruppe-II-Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppe-I-Verbindungen kann eine der vorstehend aufgeführten Gruppe-III-Verbindungen ausgewählt werden, mit (oder vorzugsweise) an Stelle einer Kombination aus einer oder mehreren Gruppe-I-Verbindungen und einer oder mehreren Gruppe-II-Verbindungen. Ein Vorbehalt und eine Bedingung muss angeführt werden: bei Fehlen einer Gruppe-III-Verbindung sollte man eine oder mehrere Gruppe-I-Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppe-II-Verbindungen einsetzen; wenn die Gruppe-II-Verbindungen einzig aus einem oder mehreren Aminotriphenylmethanen oder deren löslichen Salzen bestehen, dann sollte die Gruppe-I-Verbindung aus einem oder mehreren aus Oxalsäure, geeigneten Sulfonsäuren, tetrahalogenierten Sulfonphthaleinen und anderen löslichen starken organischen Säuren mit einem pK_1 von etwa oder weniger als 2 sein.

[0053] Ein weiteres Beispiel für eine Gruppe-I-Verbindung und ein Gruppe-II-Verbindung ist Bromphenolblau und basisches Fuchsin. In der festen Form verhielt sich das basische Fuchsin, als ob es bei einem sehr niedrigen pH-Wert vorläge, und war in einer Form, welche zwischen seinem pK_1 und pK_2 eine grüne Farbe aufwies. Diese grüne Farbe von basischem Fuchsin bei sehr niedrigem pH-Wert ist eine wenig bekannte Tatsache, kann aber einfach in jedem Labor mit gebräuchlichen Reagenzien gezeigt werden. In der flüssigen Form jedoch ist das Bromphenolblau gelb. Das basische Fuchsin war nicht in seiner ersten Säureform und wurde rot. Somit war die Farbe der Flüssigkeit rot.

[0054] Es ist klar, dass im Allgemeinen die Farbe der Flüssigkeit dieselbe oder ähnlich wie die Farbe der Gruppe-II-Verbindung oder Gruppe-III-Verbindung ist, wenn sie in der flüssigen Phase der meisten der eingesetzten geeigneten Lösungsmittel gelöst ist.

[0055] In ähnlicher Weise bildet Kristallviolett, welches ein pH-Wert-Indikator mit einem pK_1 von ungefähr 1 ist, in Kombination mit Oxalsäure und gelöst in der OCNB/OBNB-Lösung eine blaue Flüssigkeit und einen gelben Feststoff.

[0056] Es wurde auch festgestellt, dass auch (1) Chinaldinrot (eine Gruppe-III-Verbindung), welches einen pK_1 von ungefähr 1,6 aufweist; (2) Ethylviolett, welches einen pK_1 von etwa 1,2 aufweist; und (3) Brilliant Green, welches einen pK_1 von etwa 1,4 aufweist, alle in Lösungen mit Naphthalinsulfonsäure reagieren, wodurch sich unterschiedlich gefärbte feste-dann flüssige-Phasen bilden.

[0057] Als Alternative zu dem vorstehenden für Gruppe-I-Gruppe-II-Kombinationen können sich, wenn das Gruppe-I-Material etwas anderes als eine einfache Säure ist und eine „Farbstoff"verbindung (wie Bromphenolblau) ist, zusätzlich zu dem Verhalten der Gruppe I als eine Säure in der Zusammensetzung Aggregate, gemischte Polymere und dergleichen bilden, welche etwas verursachen, was in der Literatur als „Metachromie" oder „Metachromasie" bezeichnet wird. Metachromasie ist diejenige Eigenschaft einer Substanz, welche sich als ein Wechsel der Farbe (gemäß der Wellenlänge des Lichts, in der es betrachtet wird) auf Grund einer äußeren Kraft zeigt. Metachromasie wird hauptsächlich demjenigen Farbwechsel-Phänomen zugeschrieben, wenn ein Farbstoff mit bestimmten „Gewebs"molekülen (Makromoleküle, z. B. feste Materialien, wie Heparin, Polysaccharide) zusammen gebracht wird. Bestimmte organische Farbstoffe sind jedoch durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet, wenn sie in inerten Lösungsmitteln gelöst sind, was als „Solvatochromie" (siehe HACK'S CHEMICAL DICTIONARY 421 (4. Aufl. 1969)) beschrieben wird.

[0058] Sobald die organischen Einheiten der Gruppe-III-Verbindungen und/oder Gruppe-I- und Gruppe-II-Verbindungen für den gewünschten Farbwechsel bestimmt sind, werden sie zu einem flüssigen Gemisch der Lösungsmittelbestandteile für die vorher bestimmte Temperatur gegeben und gemischt, vorzugsweise durch jede geeignete industrielle mechanische Mischvorrichtung, bis eine im Wesentlichen vollständige Auflösung erhalten wurde.

[0059] Nachdem die Lösungsmittelgewichtsanteile bestimmt wurden und die Materialzusammensetzung für

jeden der zu testenden Temperaturabstände gebildet wurde, wird ein geeignetes temperaturanzeigendes Gerät ausgearbeitet, wie das nachstehend beschriebene Gerät mit einer Vielzahl von temperaturempfindlichen Bereichen, vorzugsweise mit Hohlräumen in einem wärmeleitenden Träger, wie Aluminium, in welchem jede Materialzusammensetzung, die einem der vorher ausgewählten Punkte entlang der Temperaturkurve entspricht, einen der Bereiche, vorzugsweise einen Hohlraum, in dem wärmeleitenden Trägergerät füllt. Ein Verfahren und Apparat zum Abscheiden von genau abgemessenen Mengen einer temperaturempfindlichen Materialzusammensetzung auf einer Oberfläche werden in US-3810779 offenbart. Ein geeignetes Gerät zum Abdichten mit einer wärmeempfindlichen transparenten flächigen Abdeckungseinrichtung in vakuumdichter Verbindung mit einem wärmeleitenden Aluminiumträger über Hohlräumen in dem Träger ist die Maschine Webb Modell Nr. 2, hergestellt von Bio-Medical Sciences, Inc. in Fairfield, New Jersey. Die Webb-Maschine prägt die wärmeleitende Trägereinrichtung, füllt die geprägten Hohlräume mit auf Temperaturänderungen ansprechendem Material, wobei das in US-3810779 offenbarte Füllsystem genutzt wird, und legte eine transparente flächige Abdeckung in dichtender Verbindung mit der Trägereinrichtung ab.

2. Temperaturanzeigendes Gerät

[0060] Ein Temperaturanzeigegerät ist in Fig. 1 gezeigt, umfassend eine ebene, stufenweise gekrümmte oder im Wesentlichen krummlinige wärmeleitende Trägereinrichtung mit einem oder mehreren hier definierten Hohlräumen in Abständen voneinander, um eine gleiche Anzahl von bestimmten Temperaturen in einem Temperaturbereich mittels einer gleichen Anzahl von unterschiedlichen, auf Temperaturänderungen ansprechenden Materialzusammensetzungen festzulegen. Jede der vorher bestimmten Temperaturen ist mit einer Materialzusammensetzung verknüpft, die im Wesentlichen ohne Verunreinigungen ist, und kann die vorstehend angeführten Materialzusammensetzungen sein oder nicht, aber eine Materialzusammensetzung, welche sich von einer lichtundurchlässigen Form, wenn sie fest ist, zu einer transparenten Flüssigkeit beim Schmelzen ändert. Das temperaturanzeigende Gerät umfasst (1) einen ebenen, stufenweise gekrümmten oder im Wesentlichen krummlinigen wärmeleitenden Träger mit einem oder mehreren darin eingeprägten Hohlräumen; (2) (wenn die Materialzusammensetzungen dieser Erfindung nicht eingesetzt werden) eine Indikatorvorrichtung, die am Boden jedes dieser Hohlräume angebracht ist; (3) eine transparente flächige Abdeckungseinrichtung in dichtender Verbindung mit der vorstehenden Trägereinrichtung und über jedem der Hohlräume liegend, wodurch eine Einfassung zwischen den Wänden des Hohlraums und der transparenten flächigen Abdeckungseinrichtung gebildet wird; und (4) eine Materialzusammensetzung, welche im Wesentlichen den Hohlraum füllt und darauf abgestimmt ist, sich bei einer bestimmten Temperatur, die mit dem Hohlraum verknüpft ist, vom Feststoff zur Flüssigkeit zu verändern.

[0061] Wie in Fig. 1 gezeigt, füllt das Farbmittel **1** den Boden eines Hohlraums „A" in einer ebenen wärmeleitenden Trägereinrichtung **2** einer bestimmten Dicke (angezeigt durch die Pfeile **6**), wobei die Trägereinrichtung im Wesentlichen mit einer „klassischen" festen Lösung **5** gefüllt ist. Der Hohlraum „A" ist mit einer transparenten flächigen Abdeckungseinrichtung **4** abgedeckt, welche in dichtender Verbindung an die wärmeleitende Trägereinrichtung **2** passt, die unmittelbar den Hohlraum „A" umgibt und die feste Lösung **5**, welche den Hohlraum „A" füllt, abdeckt. Innerhalb der festen Lösung **5** ist ein im Wesentlichen sphärischer Hohlraum **3**, welcher einen Durchmesser aufweist, der nur geringfügig kleiner als die Breite **12** des Hohlraums minus der geringen Breite **11** des Farbmittels **1** ist. In der Ausführungsform, die in Fig. 1 gezeigt ist, ist der Hohlraum in der Trägereinrichtung in Gestalt eines Trapezoids, das um seine Achse gedreht wird, das einen großen Durchmesser **8** oben am Hohlraum und einen kleineren Durchmesser **9** unten am Hohlraum aufweist. Die Breite **7** des transparenten Films **4** ist vorzugsweise im Wesentlichen gleich der Breite **6** der wärmeleitenden Trägereinrichtung **2**. Auch wenn die genauen Abmessungen (**6**, **7**, **8**, **9**, **11**, **12**) eines Hohlraums in Punkten, wie denjenigen in Fig. 1, mit dem eingesetzten Lösungsmittelsystem, den ausgewählten Materialien und der Materialzusammensetzung, welche vorher bestimmt ist (egal ob es eine der vorstehend beschriebenen Materialzusammensetzungen oder eine klassische Materialzusammensetzung ist, die sich von lichtundurchlässig nach transparent mit dem Wechsel der Phasen von fest nach flüssig verändert, oder nicht) variieren, ist es gut, ein kürzlich gebautes Gerät zu beschreiben, das ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Bromnitrobenzol einsetzt.

[0062] Wie in Fig. 1 gezeigt, ist die wärmeleitende Trägereinrichtung **2** eine Aluminiumfolie der Dicke **6** von ungefähr 0,076 mm (0,003 Zoll). Die wärmeleitende Trägereinrichtung **2** ist vorzugsweise ein Material, welches eine hohe thermische Leitfähigkeit und verhältnismäßig große Kontaktfläche mit dem Testobjekt aufweist und von minimaler Dicke ist, wobei es seine strukturelle Integrität bewahrt, um rasche Wärmeleitung in den Hohlraum zu erlauben, wie in Fig. 1 gezeigt. Wenn Aluminium verwendet wird, kann seine Dicke von etwa 0,025 mm (0,001 Zoll) bis etwa 0,10 mm (0,004 Zoll) variieren. In einer besonders wirksamen Ausführungsform kann die wärmeleitende Trägereinrichtung aus Kunststoff hergestellt sein. Der Träger wird mit der notwendigen Festigkeit versehen, damit er als der strukturelle Hauptträger dient, während er gleichzeitig für eine rasche und

gleichmäßige Verteilung der Temperatur überall im Thermometergerät sorgt. Als Folge davon ist die Zeit, die zum Messen der Temperatur erforderlich ist, wesentlich verringert. Die Tiefe **12** des Hohlraums „A" im Gerät, das in Fig. 1 gezeigt wird, wird so gewählt, dass sie vorzugsweise etwa 0,10 mm (0,004 Zoll) beträgt, wobei die obere horizontale Breite **9** ungefähr 0,89 mm (0,035 Zoll) beträgt. Die Dicke **7** des transparenten Films beträgt ungefähr 0,025 mm (0,001 Zoll), wobei der Buchstabe eine gemalter Buchstabe auf dem Boden des Hohlraums „A" ist. Wie in Fig. 1 gezeigt, wird eine Schicht **1** aus Farbmittelmaterial, wie ein Lack, auf den Boden jedes Hohlraums „A" aus einem sichtbaren Material aufgestempelt, das beim Schmelzen der „klassischen" festen Lösung **5** etwas in die Materialzusammensetzung oder feste Lösung **5** absorbiert werden kann, um das Farbmittelmaterial besser sichtbar zu machen.

[0063] Die Abdeckungseinrichtung aus transparentem Film **4** kann Polypropylen, Polyethylenterephthalat (wie dasjenige, das unter der Marke Mylar verkauft wird), Nitrocellulose, Polyvinylchlorid usw. sein. Wie in Fig. 1 gezeigt, ist die Abdeckungseinrichtung aus transparentem Film **4** vorzugsweise ein thermoplastisches Material und kann ein coextrudierter Film aus Nylon 6™ (hergestellt von der Allied Chemical Company) und Surlyn 1652™ (hergestellt von E I du Pont de Nemours & Company) sein, wobei dieser Film von Pierson Industries Incorporated hergestellt wird, der nachfolgend von Millprint Company aus Milwaukee, Wisconsin, auf Polypropylen laminiert wird.

[0064] In jeden Hohlraum „A" im Gerät, das in Fig. 1 gezeigt wird, wird eine der vorher bestimmten Materialzusammensetzungen, die mit einem vorher bestimmten Schmelzpunkt verknüpft ist, in den Hohlraum gegossen, wobei ungefähr 60 % des Hohlraums gefüllt werden. Nach dem teilweisen Füllen jedes Hohlraums „A" mit einer speziellen Materialzusammensetzung (hier OCNB:OBNB), die mit einer zu messenden Temperatur (hier zwischen 35,3°C und 40,4°C (96,0°F und 104,8°F)) verknüpft ist, wird der transparente Film **4** durch die Verwendung einer Maschine, wie das Webb Modell Nr. 2, hergestellt von Bio-Medical Sciences Inc aus Fairfield, New Jersey, in dichtende Verbindung mit Aluminiumfolie **2** gebracht. Kleine Abweichungen können bei den Verhältnissen der Abmessungen **6** bis **12** gemacht werden oder alternativ könnten die Verhältnisse für unterschiedlich große Systeme beibehalten werden (beispielsweise indem die Abstände **6** bis **12** mit einer einheitlichen, aber unterschiedlichen Konstante multipliziert werden), ohne die Leistung des Geräts wesentlich zu beeinträchtigen.

[0065] Fig. 2 zeigte eine Teildraufsicht von oben und die Seite eines bekannten Thermometers des Typs, der in US-4232552 offenbart wird, welches eine wärmeleitende Trägereinrichtung „C" eines Thermometers in einer Celsius-Skala einschließt. In einer besonders wirksamen Ausführungsform dieses klinischen Thermometers wird ein rechteckiges Gitter gebildet, wobei jeder Hohlraum **13** einen Aufbau wie in Fig. 1 einsetzt und deutlich mit einer zu bestimmenden Temperatur innerhalb des zu testenden Bereichs durch Markierungen verknüpft ist, die sich an der Seite des Gitters befinden.

[0066] Die Fig. 3A und Fig. 3B zeigen ein weiteres bekanntes Thermometer zum Messen von Temperaturen in Abstufungen von 0,36°C (0,2°F) von 35,3°C bis 40,4°C (96,0°F bis 104,8°F), das die Zusammensetzungen, die im Patent US-4232552 (vorzugsweise OCNB:OBNB/Pinacyanoliodid) offenbart werden, in den Hohlräumen des Geräts, das in Fig. 1 gezeigt wird, bereitstellt.

[0067] Fig. 3A zeigt eine Draufsicht des im Wesentlichen ebenen oralen temperaturanzeigenden Geräts, wie von oben gesehen. Das Thermometer weist wiederum eine wärmeleitende Aluminium-Trägereinrichtung **44** (mit einer Dicke, die durch die Pfeile **47** in Fig. 3B angezeigt wird) auf, welche nicht nur als struktureller Hauptträger fungiert, sondern gleichzeitig für rasche und gleichmäßige Temperaturverteilung überall im Spatelteil „F" sorgt (mit einer Breite, die durch die Pfeile **54** angezeigt wird, der das Gitter „G" aus einer Vielzahl von Hohlräumen (jeder mit Durchmesser **57** und in Abständen zu jedem Nachbarn, gemessen von Mitte zu Mitte, entlang einer horizontalen Achse „x" oder vertikalen Achse „y" in Fig. 3A in Entfernung **52**) von Fig. 1 enthält, jeder Hohlraum mit der Materialzusammensetzung und jeweils verknüpft mit einer vorher bestimmten, zu messenden Temperatur in Abstufungen von 0,11°C (0,2°F) von 35,3°C bis 40,4°C (96,0°F bis 104,8°F). Der „Spatel"teil „F" des Geräts aus Fig. 3A ist aus Sicherheitsgründen abgerundet, so dass ein gewisser Abstand (angezeigt durch Pfeile **56**) zwischen der vordersten Reihe der Hohlräume und der Kante des Geräts beibehalten wird. Es ist zu beobachten, dass, wenn bekannte Zusammensetzungen an Stelle der Zusammensetzungen der Erfindung eingesetzt werden, jeder Hohlraum notwendig eine Indikatorschicht einsetzt, wie die Schicht **1** im Gerät, das in 1 gezeigt wird. Es ist klar, dass eine Indikatorschicht nicht erforderlich ist, wenn das auf Temperaturänderungen ansprechende Material ein Lösungsmittel in Kombination mit den organischen Einheiten ist, auf die in US-4232552 Bezug genommen wird.

[0068] Die wärmeleitende Aluminium-Trägereinrichtung im Gerät, das in Fig. 3A gezeigt ist, ist oben im ge-

samten Handgriffteil „E" mit einer Kunststoffdeckschicht **42** der Breite **54** abgedeckt, die vorzugsweise aus einem Kunststoff, wie Polystyrol, Polypropylen oder Polyethylen, hergestellt ist.

[0069] Der Handgriff „E" wurde von unten geprägt, so dass das Gerät zwei Wülste, Rippen oder Schwellen **41a** ausbildet, die oberhalb der Trägereinrichtung **44** um einen gewissen nominellen Abstand vorstehen, welcher ungefähr derselbe ist wie die Breite **47** der Trägereinrichtung **44** ist; desgleichen bildet das Gerät zwei Hohlräume **41b** in der Trägereinrichtung **44** aus, die den Wülsten **41a** entsprechen.

[0070] Auch wenn die Abstände, die in den Fig. 3A und Fig. 3B gezeigt sind, einfach bezüglich einander oder im Anteil eingestellt werden können (die Breiten **47**, **48**, **49**, **50**, **51**, **52**, **53**, **54**, **55**, **56**, **57** und **58** können mit unterschiedlichen Konstanten multipliziert werden). Eine bevorzugte Konfiguration des Geräts, das zum Messen menschlicher Temperaturen im Bereich von 35,3°C bis 40,4°C (96,0°F bis 104,8°F) geeignet ist, das ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Bromnitrobenzol in einem Lösungsmittelsystem mit Pinacyanoliodid in einer Menge von 0,035 Gew.-% einsetzt, wird nachstehend beschrieben, wie von PyMaH Corporation (Somerville, New Jersey) unter der Marke TEMPA DOT READY STRIP verkauft. Wiederum unter Bezug auf Fig. 3A weist das Thermometer eine Breite **54** von etwa 87 mm (0,345 Zoll) am breitesten Teil von Handgriff „E" auf und weist dieselbe Breite **54** im Spatelteil „F" des Thermometers auf. Die Hohlräume weisen jeweils einen Durchmesser **57** von etwa 1 mm (0,039 Zoll) auf, und jeder Hohlraum weist eine Tiefe von etwa 0,13 mm (0,005 Zoll) auf und ist in Abständen von jedem Nachbarn auf einer horizontalen Achse „x" oder vertikalen Achse „y" um einen Abstand **52** von 0,38 mm (0,015 Zoll) angeordnet. Die oberen bzw. unteren Reihen der Hohlräume haben einen Abstand **55** von etwa 1 mm (0,039 Zoll) von den Vorderkanten des Thermometers, und weisen eine Mittellinie an der rechten Spalte auf, welche einen Abstand **56** von etwa 4,9 mm (0,193 Zoll) von der Spitze der abgerundeten Kante des Spatelteils „G" des Thermometers hat. Fig. 3B ist ein Schnitt entlang der Linie 13-13 in Fig. 3A und zeigt das orale Thermometergerät mit einer Gesamtlänge von 10,8 cm (4,250 Zoll) und besteht aus einer wärmeleitenden Aluminium-Trägereinrichtung **44** mit einer Gesamtlänge von 10,8 cm (4,250 Zoll) und einer Tiefe **47** von etwa 0,08 mm (0,003 Zoll). Die wärmeleitende Aluminium-Trägereinrichtung **44** ist am Handgriffteil „E" des Thermometers mit einer Polypropylen- oder Polystyrolschicht der Dicke **48** von etwa 0,08 mm (0,003 Zoll) bedeckt; die Trägereinrichtung nimmt eine Polypropylen- oder Polystyrol-Bodenplatteneinrichtung **46** der Breite **49** von etwa 0,08 mm (0,003 Zoll) auf, die die gesamte Länge des Thermometers überspannt. Zwei Bänder aus thermoplastischem Material (coextrudierter Film aus Nylon 6™ und Surlyn 1652™, der nachfolgend auf Polypropylen laminiert wurde) bedecken die zwei Teilgitter 37,8 bis 40,4°C und 35,6 bis 37,7°C (100 bis 104,8°F und 96,0 bis 99,8°F) und haben jeweils die Breite **51** von ungefähr 7,6 mm (0,300 Zoll) entlang der Achse „x" und die Tiefe **50** von etwa 0,08 bis 0,13 mm (0,003 bis etwa 0,005 Zoll).

[0071] Fig. 4 zeigt eine Querschnittsansicht eines bekannten Einwegthermometers, das Hohlräume zeigt, in denen das temperaturanzeigende System **69** gehalten wird. Das wärmeleitende Material **67** ist mit einer transparenten Schicht **66** durch eine Polyisobutylenklebstoffschicht **68** bedeckt.

[0072] Das anzeigende System der vorliegenden Erfindung umfasst ein thermisch empfindliches Material, das in einem matrixbildenden Material dispergiert ist. Das matrixbildende Material ist ein amorphes organisches natürliches oder synthetisches polymeres Material, in welchem das thermisch empfindliche Material bei der vorher bestimmten Temperatur, bei der es eine flüssige Phase bildet, unlöslich ist und gegenüber dem es inert ist. Jedes thermisch empfindliche Material nach dem Stand der Technik kann genutzt werden, vorausgesetzt dass es die vorstehenden Kriterien hinsichtlich des matrixbildenden Materials erfüllt. Die bevorzugten thermisch empfindlichen Materialien sind das OCNB und OBNB, auf die in US-4232552 Bezug genommen wird. Stärker bevorzugt wird die organische Einheit, die in diesem Dokument offenbart wird, in Verbindung mit dem OCNB und OBNB genutzt.

[0073] Veranschaulichende, nicht begrenzende Beispiele für matrixbildende Materialien, die bei der Durchführung dieser Erfindung verwendbar sind, sind Polyisobutylen, Polyethylen niederer Dichte, amorphes Polypropylen und mikrokristalline Wachse. Das bevorzugte matrixbildende Material ist Polyisobutylen. In seiner bevorzugten Form weist das matrixbildende Material ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 2500 bis etwa 400000, beispielsweise etwa 2500 bis etwa 75000 auf. Das Polyisobutylen Parapol™ weist typischerweise eine Viskosität von etwa 3000 cSt bis etwa 4400 cSt bei 100°C, beispielsweise 3500 bis 4400 cSt auf. Parapol 2500 weist ein typisches Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 2500 auf, welches einer Viskosität von 4400 cSt at bei 100°C entspricht. Die Temperaturfühlerzusammensetzung dieser Erfindung umfasst etwa 50 bis etwa 75 Gewichtsprozent matrixbildendes Material und etwa 25 bis etwa 50 Gewichtsprozent auf Temperaturänderungen ansprechendes Material. Wenn das auf Temperaturänderungen ansprechende Material andere Verbindungen, wie Farbstoffe, organische Einheiten, wie in US-4232552 offenbart, Keimbildner usw., enthält, schließt der Gewichtsprozentsatz des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials solche

anderen Verbindungen ein. Vorzugsweise umfasst das matrixbildende Material etwa 60 bis etwa 70 Gewichtsprozent der Temperaturfühlerzusammensetzung.

[0074] In einer bevorzugten Ausführungsform werden das OCNB und OBNB, auf die in US-4232552 Bezug genommen wird, in Kombination mit den organischen Einheiten, die darin offenbart werden, als das auf Temperaturänderungen ansprechende Material genutzt. Wie in diesem Dokument beschrieben wird, wird eine unterschiedliche Zusammensetzung der festen Lösung für jede Temperatur, die zu überwachen ist, genutzt. Bei einem klinischen Thermometer deckt dies im Allgemeinen den Bereich von etwa 35,3°C bis etwa 40,4°C (96,0°F bis 104,8°F) ab. Das auf Temperaturänderungen ansprechende Material, das in US-4232552 (OCNB/OBNB) offenbart wird, wird zusammen mit beliebigen anderen Verbindungen als „TRM" bezeichnet.

[0075] Das Einbringen eines Keimbildners in die Temperaturfühlerzusammensetzung kann die Zeit bis zur Rückkehr des Thermometers in seinen Ausgangszustand auf etwa 3 bis 4 Minuten verringern. Wenn das TRM die auf Temperaturänderungen ansprechenden Materialien, die in US-4232552 offenbart werden, enthält, ist der bevorzugte Keimbildner Anthrachinon. Vorzugsweise wird das Anthrachinon in eine Menge des matrixbildenden Materials dispergiert.

[0076] In den Beispielen, die folgen, werden die Beispiele 1 und 2 zu veranschaulichenden Zwecken bereitgestellt und fallen nicht innerhalb des Umfangs der Ansprüche.

BEISPIEL 1

[0077] Ein Thermometer wurde unter Verwendung der auf Temperaturänderungen ansprechenden festen Lösung, die in US-4232552 offenbart wird, zusammen mit Pinacyanoliodid als dem organischen Material hergestellt. Die folgende Formulierung wurde verwendet.

Komponente	Gew.-%
Polyisobutylen (Exxon Parapol 2500)	60,0
TRM	33,3
9,10-Anthrachinon in Parapol 2500, Vorgemisch (2,5 Gew.-%)	6,7

[0078] Das folgende Verfahren zur Herstellung wurde verwendet:

1. Das Polyisobutylen und TRM werden auf etwa 49°C (120°F) erhitzt.
2. Das TRM wird unter Verwendung von mechanischem Mischen im Polyisobutylen dispergiert.
3. Setze das Mischen fort, während die Zusammensetzung auf Zimmertemperatur abgekühlt wird und sich alles TRM verfestigt hat und in das Polyisobutylen dispergiert wurde.
4. Gebe das 9,10-Anthrachinon-Vorgemisch zu der gekühlten Mischung und dispergiere durch mechanisches Mischen.

[0079] Die vorstehend beschriebene temperaturempfindliche Zusammensetzung wird bei der Herstellung eines klinischen Thermometers genutzt. Die Thermometer werden ausreichend lang in ein Wasserbad, das bei der zu testenden Temperatur gehalten wird, gehalten, dass die Temperaturfühlerzusammensetzung vollständig geschmolzen wird. Eine Ablesestabilität von etwa 30 Minuten bei Zimmertemperatur wird erreicht. Die Dauer der Ablesestabilität und Rückkehrdauer können gesteuert werden, indem die genutzte Menge des Keimbildner geändert wird. An Stelle der Verwendung eines Vorgemischs wird durch Dispergieren von etwa 1 Gew.-% Anthrachinon in die PIB/TRM-Dispersion die Retentionszeit der stabilen Ablesung auf 30 Sekunden verringert und die Zeit zur vollständigen Rückkehr des Thermometers beträgt etwa 10 Minuten bei Zimmertemperatur.

BEISPIEL 2

[0080] In einer weiteren Ausführungsform wird das TRM vermahlen, wodurch sein Teilchengröße auf etwa 80 bis etwa 100 mesh (US Sieve Series) verringert wird. Das TRM wird dann durch mechanisches Mischen bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des TRM gleichmäßig in das Matrixmaterial dispergiert. Der Keimbildner oder vorzugsweise das Keimbildnervorgemisch wird dann zu der TRM-in-Matrixmaterial-Dispersion gegeben und bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des TRM gemischt, bis der Keimbildner gleichmäßig dispergiert ist. Das matrixbildende Material, beispielsweise ein Polyisobutylen, kann kein Lösungsmittel für das TRM, den Farbstoff, der im TRM dispergiert ist, oder für den Keimbildner sein. Weiterhin sollte es nicht flüchtig sein und nicht im TRM löslich sein.

[0081] Jede Kombination aus TRM und matrixbildendem Material, welche die erforderlichen Kriterien erfüllt, kann verwendet werden, um die Thermometer dieser Erfindung herzustellen. Um die Temperatur von Kindern zu messen, kann das Thermometer entweder als ein axillares oder rektales Thermometer mit passender Anpassung der Eichung verwendet werden, um die Unterschiede der Temperatur, die an einer solchen anderen Stelle als dem Mund angezeigt wird, im Vergleich zur Körperkemtemperatur zu kompensieren.

[0082] Der Begriff „temperaturempfindliche Zusammensetzung", wie er hier in der Beschreibung verwendet wird, bedeutet die Kombination des matrixbildenden Materials und des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials und gegebenenfalls eines Indikators, wie ein Farbstoff oder die organischen Einheiten, die in US-4232552 offenbart werden. Der Begriff „auf Temperaturänderungen ansprechendes Material" (TRM), wie er in der Beschreibung verwendet wird, bedeutet eine normalerweise feste Verbindung oder Gemische von Verbindungen, welche eine Zustandsänderung von einem Feststoff zu einer Flüssigkeit bei einer vorher bestimmten Temperatur innerhalb des zu überwachenden Temperaturbereichs erfährt. Das TRM sollte mindestens einige Minuten, im Allgemeinen mehrere Stunden und bis hin zu 24 Stunden lang für Unterkühlung empfänglich sein, nachdem es vom festen in den flüssigen Zustand gewechselt hat.

[0083] Gemäß der Erfindung wird das TRM in das Polyisobutylen emulgiert, wobei ein Dispergier- oder Emulgiermittel genutzt wird, um bei der Verringerung der Teilchengröße des TRM mitzuarbeiten. Es wird angenommen, dass die geringe Teilchengröße zu größerer Stabilität der Zusammensetzung unter dem Gesichtspunkt des Absetzens oder Koaleszenz des TRM führt.

[0084] Das bevorzugte Emulgiermittel ist ein gesättigter C_{14}-C_{24}-Alkohol, stärker bevorzugt ein gesättigter C_{16}-C_{22}-Alkohol. Da die Thermometer dieser Erfindung oral verwendet werden können, ist das Dispergier- oder Emulgiermittel der Wahl Cetylalkohol, da er in USP/NF-Güte leicht verfügbar ist. Andere Güten stellen kein Toxizitätsproblem dar. Jedoch vermeidet die Nutzung einer USP/NF-Güte jede Frage betreffs der Sicherheit der Verbindungen.

[0085] In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis von Polyisobutylen (PIB) zu TRM nach dem Gewicht etwa 90/10 bis etwa 66/34, vorzugsweise etwa 80/20 bis etwa 75/25. Der Keimbildner, der in dieser Zusammensetzung verwendet wird, ist 9,10-Anthrachinon, das mit etwa 0,01 bis etwa 0,10 Gewichtsprozent genutzt wird. Der gesättigte Alkohol wird mit etwa 7 ppm bis etwa 60 ppm, vorzugsweise etwa 8 ppm bis etwa 50 ppm genutzt.

BEISPIEL 3

[0086] Eine typische Formulierung zu Verwendung in der Zusammensetzung der Erfindung ist wie folgt:

Komponente	Menge
Polyisobutylen (Exxon Parapol 2500)	75,15 Gew.-%
TRM	24,75 Gew.-%
9,10-Anthrachinon	0,099 Gew.-%
Cetylalkohol	8,0 ppm

[0087] Der Cetylalkohol wird vor dem Emulgierschritt in dem TRM gelöst. Ein Vorgemisch des Anthrachinons wird hergestellt, indem es mit einer kleineren Menge des Polyisobutylens gemischt wird. Das Vorgemisch kann etwa 75 Teile PIB auf etwa 25 Teile Anthrachinon bis etwa 95 Teile PIB auf etwa 5 Teile Anthrachinon umfassen. Typischerweise umfasst die Vorgemischzusammensetzung etwa 80/20 bis etwa 90/10 Gewichtsteile PIB zu Anthrachinon; vorzugsweise etwa 90/10 Gewichtsteile PIB zu Anthrachinon. Der Emulgierschritt kann unter Verwendung eines stark scherenden Mischers durchgeführt werden. Das TRM wird durch Erhitzen verflüssigt und zu dem Polyisobutylen gegeben und im stark scherenden Mischer ausreichend lang gemischt, um die zwei Komponenten vollständig zu emulgieren. Die Mischung wird nachfolgend abgekühlt, während kontinuierlich gemischt wird. Es wurde im Allgemeinen festgestellt, dass eine Mischdauer von etwa 5 bis etwa 10 Minuten ausreicht, um die Zusammensetzungen vollständig zu emulgieren. Nachdem der Emulgierschritt beendet ist, wird das Anthrachinonvorgemisch zu der Mischung gegeben und das Mischen wird etwa 5 bis etwa 16 Minuten lang fortgesetzt.

[0088] Die passende Mischungsdauer ist eine Funktion von sowohl dem gewählten stark scherenden Mischer als auch der Ansatzgröße. Mischungsdauern werden einfach ohne übermäßiges Experimentieren bestimmt. Bei der Durchführung des Emulgierschritts wurde ein ROSS-Planetenmischer (ein 1-Quart-Modell LDM) ge-

nutzt. Anfangs wurde heißes Wasser bei 60°C (140°F) durch den Mantel des Mischers laufen gelassen. Als das Mischen fortgesetzt wurde, wurde die Wassertemperatur verringert, um die Ansatztemperatur bei etwa 60°C (140°F) zu halten. Nachfolgend, als das Mischen beendet war, wurde kaltes Wasser durch den Mantel laufen gelassen, um das Gemisch auf etwa 4,4°C (40°F) abzukühlen, wodurch das TRM verfestigt wurde. Nach der Erwärmung des Gemischs auf Zimmertemperatur wurde das Anthrachinonvorgemisch, umfassend 90 Teile PIB auf 10 Teile Anthrachinon, in einer Menge zugegeben, um die Anthrachinonkonzentration in der TRM/PIB-Mischung auf etwa 0,099 Gew.-% zu bringen, und das Mischen etwa 10 Minuten lang fortgesetzt. Die Ansatzgröße, die in dem Mischer Modell LDM genutzt wurde, betrug etwa 300 Gramm.

[0089] Nach der Herstellung des emulgierten TRM/Polyisobutylen-Gemischs durchläuft die Zusammensetzung ein 100-mesh-Sieb, um alle Teilchen des TRM zu eliminieren, die größer als 0,1 mm (0,004 Zoll) sind.

[0090] Überraschenderweise reagieren die Zusammensetzungen des reversiblen Thermometers dieser Erfindung rasch auf höhere Temperatur, wodurch sie eine Ablesung einer Gleichgewichtstemperatur erreichen, verglichen mit den vorstehend beschriebenen Thermometer nach dem Stand der Technik, die in US-4232552 offenbart werden.

[0091] Auch wenn das Verfahren als ein Emulgierverfahren beschrieben wird, ist es klar, dass das resultierende Produkt ein TRM aufweist, das in einem matrixbildenden Material dispergiert ist, welches im TRM unlöslich ist. Deshalb ist Materialzusammensetzung im Wesentlichen dieselbe wie die vorstehend beschriebene, ausgenommen dass die Teilchengröße des TRM verringert wurde, indem das Emulgierverfahren genutzt wurde.

Patentansprüche

1. Für den Gebrauch in einem reversiblen Thermometer geeignete Materialzusammensetzung, umfassend
(a) ein eine amorphe organische Verbindung umfassendes matrixbildendes Material,
(b) ein Gemisch eines auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials und eines Emulgators, geeignet, für mindestens einige Minuten unterkühlt zu werden, und im Wesentlichen bei einer bestimmten Temperatur eine Zustandsänderung von fest nach flüssig erfahrend, dispergiert im matrixbildenden Material, wobei das matrixbildende Material unlöslich in und inert gegenüber dem auf Temperaturänderungen ansprechenden Material und dem Emulgator ist,
(c) eine Einrichtung zur visuellen Verfolgung der Zustandsänderung, die einen scharfen Farbumschlag beim Übergang des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials vom flüssigen in den festen Zustand oder vom festen Zustand in den flüssigen Zustand zeigt,
(d) einen Keimbildner, dispergiert in dem matrixbildenden Material bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der festen Teilchen des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials, wobei die Materialzusammensetzung reversibel auf Temperaturänderungen anspricht und für eine Zeit im flüssigen Zustand verbleibt, die ausreicht, dem Benutzer der Zusammensetzung zu erlauben, die Zustandsänderung zu beobachten, und wobei der Keimbildner die Zeit verringert, die von der Materialzusammensetzung beansprucht wird, um zum festen Zustand zurückzukehren, nachdem sie von einer Heizquelle entfernt wurde, wobei die Materialzusammensetzung durch ein Verfahren des Dispergierens des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials in dem matrixbildenden Material erhältlich ist, wobei das Verfahren die Schritte
(a) des Umwandelns des Gemischs des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials und des Emulgators in eine Flüssigkeit durch Erhitzen derselben über die bestimmte Temperatur,
(b) des Emulgierens des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials in das matrixbildende Material durch mechanisches Scheren, wodurch eine Emulsion des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials in dem matrixbildenden Material gebildet wird,
(c) des ausreichendes Kühlens der Emulsion des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials und des matrixbildenden Materials, um das auf Temperaturänderungen ansprechende Material zu verfestigen und
(d) des Zugebens des Keimbildners
umfasst.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher das matrixbildende Material ein Polyisobutylen, Polyethylen niederer Dichte, amorphes Polypropylen oder Gemische davon umfasst.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher das matrixbildende Material Polyisobutylen ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher das auf Temperaturänderungen ansprechende Material zusammen mit der Einrichtung zur visuellen Verfolgung der Zustandsänderung

(a) ein Lösungsmittel, welches eine auf Temperaturänderungen ansprechende Zusammensetzung bereitstellen kann, welche eine feste Lösung im festen Zustand bildet und darauf abgestimmt ist, im Wesentlichen bei einer bestimmten Temperatur vom festen Zustand in den flüssigen Zustand überzugehen, und
(b) eine wirksame Menge mindestens einer organischen Einheit, gelöst in und inert gegenüber dem Lösungsmittel, welche, wenn gelöst, darauf abgestimmt ist, die Farbe der Zusammensetzung bei der Zustandsänderung im Wesentlichen bei der bestimmten Temperatur sichtbar für das bloße Auge zu wechseln, umfasst,
wobei die organische Einheit aus
(1) mindestens einer der Gruppe-III-Verbindungen, bestehend aus Pinacyanoliodid, Quinaldinrot, 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaniniodid, Pinacyanolchlorid, Thionin, Methylenblau, Cresolrot, Chlorphenolrot, Neutralrotiodid, Neutralrotchlorid, Kristallviolett, Acridinorange, Toluidine Blue O™, Orasol Orange RLN™, Orasol Navyblau™, Irgalith Red PR™, Fat Red BS™, Methylviolett, Xylene Cyanol FF™, Rhodamine 6G™, Rhodanine B™, Irgalith Magenta TCB™, Irgalith Pink TYNC™, Savinyl Green B™, Savinyl Blue RS™, Purpurin-3,3-di-ethylthiadicarbocyaniniodid, Cryptocyanin, Dicyanin-A™, Merocyanin 540™,
4-(p-Ethoxyphenylazo)-m-phenylen Blue™, Phosphine Dye, Nitron™, Cresylviolettacetat, Ceres Orange R™, 4-Phenylazo-1-naphthylamin, 4-(4-Dimethylamino-1-naphthylazo)-3-methoxybenzolsulfonsäure, Bindschedlers Green™ und p-(p-Dimethylaminophenylazo)benzoesäure,
(2) einem Zweistoffgemisch von
(A) mindestens einer der Gruppe-I-Verbindungen, löslich in dem genannten Lösungsmittel und bestehend aus den halogenierten Sulfonphthaleinen und den organischen Säuren mit einem pK_1 von weniger als oder ungefähr vier; und
(B) mindestens einer der Gruppe-II-Verbindungen, bestehend aus Aminotriphenylmethanen und ihren löslichen Salzen, 8-Hydroxyquinolin und den Cyaninen;
mit der Maßgabe, dass, wenn die Gruppe-II-Verbindungen ausschließlich aus mindestens einem Aminotriphenylmethan oder seinem löslichen Salz besteht, die Gruppe-I-Verbindung aus mindestens einer, aus Oxalsäure, geeigneten löslichen Sulfonsäuren und den tetrahalogenierten Sulfonphthaleinen und den anderen löslichen organischen Säuren mit einem pK_1 von weniger oder ungefähr 2 bestehenden Gruppe ausgewählt werden muss,
und in welchem das Gewichtsverhältnis der Gruppe-I-Verbindungen zu Gruppe-II-Verbindungen mehr als oder ungefähr 3:1 ist, und
(3) mindestens einer der vorstehenden Gruppe-III-Verbindungen mit mindestens einer der Gruppe-I oder Gruppe-II-Verbindungen
ausgewählt ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, in der das Lösungsmittel eine schwach polare oder nicht polare, aromatische, eine oder mehrere Verbindung(en) aus o-Chlornitrobenzol, o-Bromnitrobenzol, meta-Iodnitrobenzol, para-Iodnitrobenzol und para-Toluylsäure umfassende Verbindung ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, in welcher das Lösungsmittel eine feste Lösung von o-Chlornitrobenzol und o-Bromnitrobenzol ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 4, in welcher die organische Einheit eine wirksame Menge eines Gemischs von Ethylrot und Bromphenolrot umfasst, das in dem Lösungsmittel gelöst ist, und einen Farbwechsel bei Zustandsänderung des Lösungsmittels bei einer bestimmten Temperatur erfährt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 4, in welcher die organische Einheit eine wirksame Menge eines Gemischs von Ethylrot und Bromcresolviolett umfasst, das in dem Lösungsmittel gelöst ist, und einen Farbwechsel bei Zustandsänderung des Lösungsmittels bei einer bestimmten Temperatur erfährt.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 4, in welcher die organische Einheit eine wirksame Menge von Pinacyanoliodid umfasst, das in dem Lösungsmittel gelöst ist, und einen Farbwechsel bei Zustandsänderung des Lösungsmittels bei einer bestimmten Temperatur erfährt.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 4, in welcher die organische Einheit eine wirksame Menge eines Gemischs von Ethylrot und Bromphenolblau umfasst, das in dem Lösungsmittel gelöst ist, und einen Farbwechsel bei Zustandsänderung des Lösungsmittels bei einer bestimmten Temperatur erfährt.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher der Keimbildner 9,10-Anthraquinon umfasst.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher das Lösungsmittel eine feste Lösung von o-Chlornitrobenzol und o-Bromnitrobenzol ist und der Keimbildner Anthraquinon ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher der Emulgator ein gesättigter C_{14}-C_{24}-Alkohol, bevorzugt ein gesättigter C_{16}-C_{22}-Alkohol und stärker bevorzugt Cetylalkohol ist.

14. Temperaturanzeigendes Gerät, welches einen wärmeleitenden Träger mit einer Mehrzahl von darin festgelegten Bereichen in Abständen voneinander umfasst, um eine gleiche Anzahl von bestimmten Temperaturen in einem bestimmten Temperaturintervall festzulegen, wobei die Bereiche in Abständen voneinander eine gleiche Anzahl unterschiedlicher Materialzusammensetzungen beinhalten, der Träger eine transparente flächige Abdeckungseinrichtung in dichtender Verbindung damit besitzt und die Materialzusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 sind.

15. Verfahren zur Dispersion des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials in dem matrixbildenden Material einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die Schritte
(a) des Umwandelns des Gemischs des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials und des Emulgators in eine Flüssigkeit durch Erhitzen desselben über die bestimmte Temperatur,
(b) des Emulgierens des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials in das matrixbildende Material durch mechanisches Scheren, wodurch eine Emulsion des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials in dem matrixbildenden Material gebildet wird,
(c) des ausreichenden Kühlens der Emulsion des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials und des matrixbildenden Materials, um das auf Temperaturänderungen ansprechende Material zu verfestigen und
(d) des Zugebens des Keimbildners
umfassend.

16. Verfahren nach Anspruch 15, in welchem die Temperatur des Gemischs des auf Temperaturänderungen ansprechenden Materials und des matrixbildenden Materials vor der Zugabe des Keimbildners auf Raumtemperatur eingestellt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

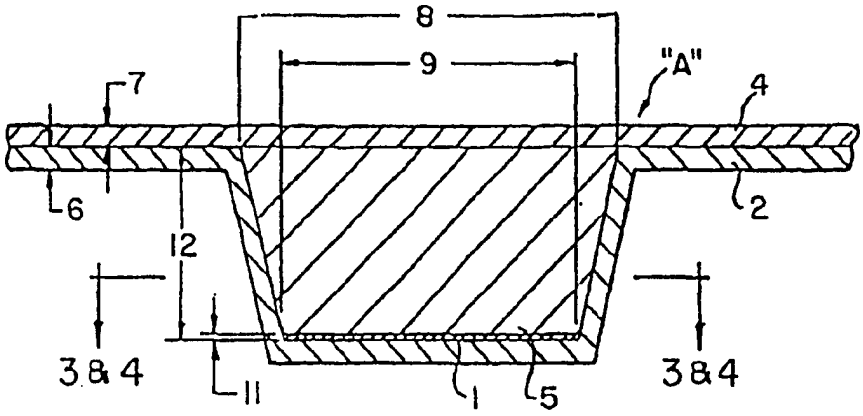

FIG. 1

STAND DER TECHNIK

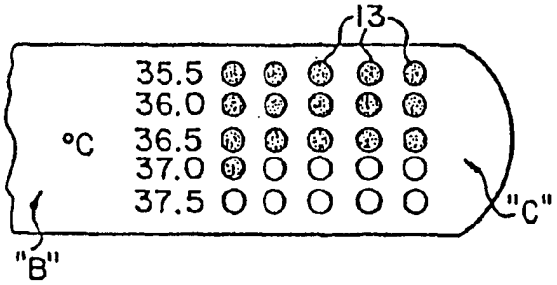

FIG. 2

STAND DER TECHNIK

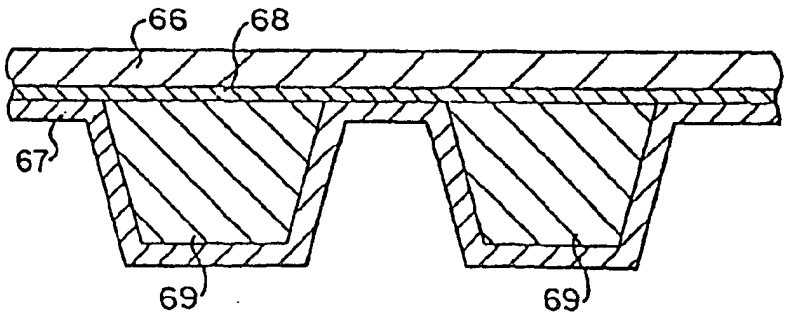

FIG. 4

STAND DER TECHNIK

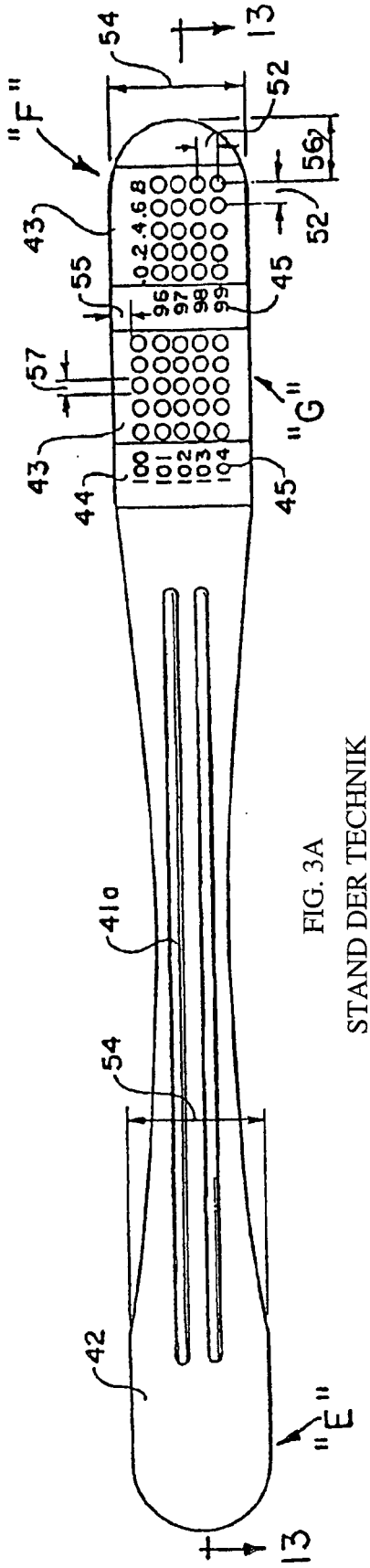

FIG. 3A
STAND DER TECHNIK

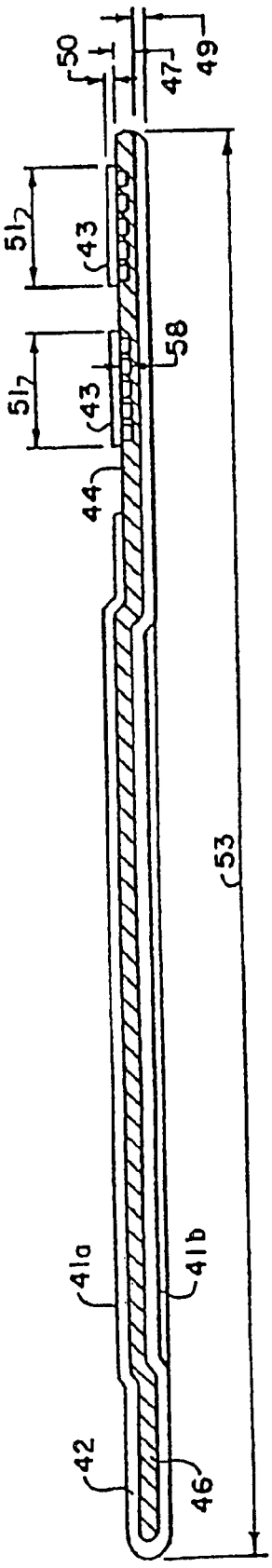

FIG. 3B
STAND DER TECHNIK