



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 30 210 T2** 2005.08.04

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 900 409 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 30 210.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/04688**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 916 931.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/044708**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.03.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **27.11.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.03.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **11.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.08.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **G03C 1/735**  
**G03C 5/56, C07C 57/18, C07C 57/24**

(30) Unionspriorität:  
**652144 23.05.1996 US**

(73) Patentinhaber:  
**ISP Investments Inc., Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:  
**LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**LEWIS, F., David, Monroe, US; VARMA, S., Sangya,  
Bedminster, US**

(54) Bezeichnung: **VERARBEITUNGSFREIE DIACETYLENISCHE SALZFILME ZUR ENTWICKLUNG EINES SCHWARZEN BILDES**

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****HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die Schwarz-Weiß-Photographie hängt größtenteils von der Verwendung von Silbersalzen, z. B. gemischten Halogeniden, als aktiven Bestandteil ab. Ein Merkmal des Silberverfahrens ist seine hohe Lichtempfindlichkeit, die durch Verstärkungen erzielt wird; dieser Vorteil geht jedoch auf Kosten der Auflösung. Außerdem erfordern Bilder mit hoher Schärfe und Dichte eine Bearbeitung mit flüssigen Chemikalien mit inhärenten Verfahrensbeschränkungen und umweltbezogenen Nachteilen. Im Gegensatz dazu werden auf Polyacetylen basierende, "bearbeitungsfreie" Filme nur durch Anwendung eines oder mehrerer einfacher physikalischer Mittel abgebildet, beispielsweise, indem sie ionisierender Strahlung ausgesetzt werden, was sofortiges Einprägen von 1.000 Zeilen/mm oder höhere Auflösung mit hoher Dichte bewirkt. Alternativ dazu kann ein erstes einfaches physikalisches Mittel zum Aussetzen gegenüber Wärmestrahlung durch die Deaktivierung der Polyacetylen-Abbildungskomponente zu latenter Bildentwicklung führen. Das endgültige Bild kann dann durch ein zweites einfaches physikalisches Mittel entwickelt werden, das Aussetzen gegenüber ionisierender Strahlung umfasst. In beiden Fällen verringert diese Art der Abbildung nicht nur die Dauer zum Erhalt eines abgebildeten Produkts, sondern verhindert auch Sicherheits- und Umweltprobleme in Zusammenhang mit chemischer Entwicklung, beseitigt die Kosten solch einer Bearbeitung und erhöht die Qualität und Effizienz der Abbildung.

**[0002]** Trotz der Vorteile von Polyacetylenfilmen ergeben die meisten Diacetylenverbindungen, die zu Farbentwicklung fähig sind, blaue, purpurfarbene, magentarote und rote Färbung; Gelb ist weniger häufig und reines Permanentschwarz ist praktisch unbekannt. Ein weiteres Problem in Zusammenhang mit einer gewählten Farbentwicklung ist die stark variierende Lichtempfindlichkeit der einzelnen farberzeugenden Diacetylene.

**ZIELE DER ERFINDUNG**

**[0003]** Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Films auf Polyacetylenbasis, der in schwarzer oder fast schwarzer neutraler Farbe in hoher Dichte abbildbar ist.

**[0004]** Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines lichtempfindlichen, thermochromen Polyacetylenfilms, der durch Aussetzen gegenüber ionisierender Strahlung und Wärme in schwarzer oder fast schwarzer neutraler Farbe abbildbar ist.

**KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG**

**[0005]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Gemisch aus durch Strahlung abbildbaren Polyacetylenverbindungen mit ähnlicher Lichtempfindlichkeit bereit, die in Komplementärfarben abbildbar sind, die kombiniert werden können, um eine schwarze oder fast schwarze Farbe zu erzeugen, wobei das Gemisch (a) ein abbildbares Zinksalz einer  $C_6-C_{48}$ -Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäure, das eine erste Farbe entwickelt, und (b) eine oder mehrere abbildbare Polyacetylenverbindungen umfasst, die zur Entwicklung oder gemeinsamen Entwicklung einer zweiten Farbe fähig sind, die komplementär zu ersten Farbe ist, um die schwarze oder fast schwarze Farbe zu erzeugen.

**[0006]** Weiters stellt die vorliegende Erfindung ein in Anspruch 9 oder 10 definiertes Laminat und ein Verfahren zur Abbildung eines Laminats gemäß Anspruch 9 oder 10 bereit, wie es in Anspruch 11 definiert ist. Außerdem stellt die Erfindung einen in Anspruch 16 definierten abbildbaren Film bereit.

**[0007]** Die Polyacetylenverbindungen der vorliegenden Erfindung umfassen die konjugierte chemische Gruppe  $(-C\equiv C-)_n$  (worin im Allgemeinen  $n = 2$  bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 und noch bevorzugter 2 ist) und liegen im Allgemeinen in geordnetem Zustand, wie beispielsweise in Kristallen oder in einer gerichteten Monoschicht vor. Diese kristallinen oder gerichteten Polyacetylene sind zu intermolekularer Ausrichtung fähig, wofür durch spezifische chemische Ionen, Atome oder Gruppen gesorgt wird, die an die Polyacetylengruppierung gebunden sind und Festphasen-Polymerisation zu Polyacetylenpolymeren erfahren können (im Allgemeinen durch Reaktionen vom 1,4-Additionstyp), indem die monomeren Polyacetylenverbindungen ionisierender Strahlung ausgesetzt werden. Diese chemischen Ionen, Atome oder Gruppen sorgen für molekulare Ausrichtung in der Kristallstruktur, sodass nur geringfügige atomare Bewegung innerhalb der Polyacetyleneinheit erforderlich ist, um Polymerisation auszulösen.

**[0008]** Nun wurde entdeckt, dass Mischungen oder separate einstückige Schichten aus bestimmten abbildbaren Polyacetylenmetallsalzen oder Gemische aus einer Metallsalz- und einer Nichtmetallsalz-Polyacetylen-

verbindung, die nach Polymerisation Abbildungen in Komplementärfarben bilden (z. B. Blau-Gelb, Magenta-rot-Grün, Cyan-Rot usw.), zur Bildung einer permanenten schwarzen oder neutralen fast schwarzen Farbe fähig sind, wenn Gemische, die diese Polyacetylenkomponente enthalten, ionisierender Strahlung und dann Wärme ausgesetzt werden. In bevorzugten Ausführungsformen wird die schwarze Bildfarbe erzeugt, indem zuerst die Mischung oder die separaten Schichten ionisierender Strahlung ausgesetzt werden, gefolgt von einem zweiten Schritt, bei dem die Mischungen oder Schichten Wärmestrahlung ausgesetzt werden. In einer noch bevorzugteren Ausführungsform kann ein einzelnes Metallsalz einer Polyacetylen-carbonsäure verwendet werden, um die permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe zu erzeugen.

**[0009]** In weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann die schwarze Bildfarbe, nachdem ein erster Wärmebestrahlungsschritt angewandt wurde, um bestimmte Anteile von Polyacetylenverbindungen in einem Gemisch zu inaktivieren, in einem zweiten Schritt erzeugt werden, bei dem ionisierende Strahlung eingestrahlt wird, gefolgt von einem dritten Schritt des Aussetzens gegenüber Hitze oder Wärmestrahlung. Unter Verwendung dieses Verfahrens tritt die schwarze Bildfarbe, die nach dem zweiten Bestrahlungsschritt gebildet wird, in Kombination mit einem farblosen oder weißen Bereich auf, der durch Inaktivierung eines Teils des Gemischs in einem ersten Wärmebestrahlungsschritt gebildet wird, wodurch die erzeugte schwarze Bildfarbe hervorgehoben wird.

**[0010]** In weiteren bevorzugten Ausführungsformen gemäß vorliegender Erfindung wird die permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe durch die Komplementärfarben Blau und Gelb erzeugt.

**[0011]** Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung können verwendet werden, um unter anderem hochauflösende Laser-Scanning-Filme herzustellen, hochauflösende Bilder in Laserdruckanwendungen zu erzeugen und Halbtonphotografien herzustellen.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Die folgenden Definitionen werden in der gesamten Beschreibung verwendet, um die vorliegende Erfindung zu beschreiben.

**[0013]** Der Begriff "permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe" steht hierin für ein Bild, das schwarz oder fast schwarz aussieht und irreversibel ist, d. h. nicht zu einer weiteren Farbe abbildbar ist. Das gewünschte Ergebnis, das mittels Durchführung der vorliegenden Erfindung erzielt wird, ist die Herstellung einer permanenten schwarzen oder fast schwarzen Bildfarbe, vorzugsweise in Gestalt oder Form eines Musters. Es ist aber auch möglich, dass die schwarze Bildfarbe als Hintergrund für ein helles, farbloses oder weißes Bild in Form eines Musters aufscheint.

**[0014]** Der Begriff "abbildbar" wird in der gesamten Beschreibung der vorliegenden Erfindung zur Bezeichnung einer Zusammensetzung, eines Films, eines Gemischs, eines Laminats usw. verwendet, die Polyacetylenverbindungen enthalten, die, wenn sie ionisierender Strahlung ausgesetzt werden, ein Farbbild erzeugen. Die Begriffe "photochrom", "lichtempfindlich thermochrom" und "thermochrom" sind Unterbegriffe der Bezeichnung "abbildbar" und beziehen sich im Allgemeinen auf die Art der Energie oder Strahlung, die zur Erzeugung einer Farbe oder eines Bildes durch die Polyacetylenverbindungen gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden können. Eine photochrome Verbindung ist beispielsweise eine Verbindung, die unter Verwendung einer zur Erzeugung der Bildfarbe wirksamen Menge ionisierender Strahlung und/oder sichtbaren Lichts (d. h. in einer bestimmten Konzentration und für eine bestimmte Dauer) eine Bildfarbe erzeugt. Eine lichtempfindliche thermochrome Verbindung ist eine Verbindung, die solch eine Bildfarbe unter Verwendung wirksamer Mengen ionisierender Strahlung und/oder sichtbaren Lichts oder Wärme erzeugen kann. Eine thermochrome Verbindung ist eine Verbindung, die ein Farbbild erzeugt, indem die Verbindung wirksamen Mengen an Wärme, d. h. einer Wärmemenge, die zur Erzeugung einer Bildfarbe wirksam ist, ausgesetzt wird. Polyacetylenverbindungen gemäß vorliegender Erfindung sind vorzugsweise thermochrom, d. h. sie erzeugen ein schwarzes oder fast schwarzes Bild, nachdem die Verbindung Wärme ausgesetzt wurde. In vielen Fällen wird das schwarze oder fast schwarze Bild gemäß vorliegender Erfindung erzeugt, indem zuerst die Polyacetylenverbindung(en) wirksamen Mengen an ionisierender Strahlung (wobei der Begriff auch sichtbares Licht umfasst) ausgesetzt werden, gefolgt von einem zweiten Heizschritt.

**[0015]** Der Begriff "ionisierende Strahlung" wird in der gesamten Beschreibung für Energie in beliebiger Form (jedoch keine thermische oder Wärmeenergie) gebraucht, der Polyacetylenverbindungen gemäß vorliegender Erfindung in einem ersten Schritt ausgesetzt werden (wobei der zweite Schritt ein Wärmeschritt ist), um die permanenten schwarzen oder fast schwarzen Bildfarben der vorliegenden Erfindung zu erzeugen. Im Allge-

meinen umfasst der Begriff ionisierende Strahlung alle Formen von Strahlung außer Wärmestrahlung, die in einem ersten Schritt zur Erzeugung des endgültigen schwarzen oder fast schwarzen Bildes verwendet werden können. Ionisierende Strahlung ist im Allgemeinen Energie in Form von Strahlung mit einer wirksamen Wellenlänge unter etwa 400 nm. Quellen von ionisierender Strahlung umfassen beispielsweise Strahlung, die durch einen Elektronenstrahl, eine Quecksilber-Xenonbogenlampe, eine Quecksilberbogenlampe, eine Xenonblitzlampe, photochemische Strahlung, Neutronen, Röntgenstrahlen, Gammastrahlen, Betastrahlen, Alphaeteilchen, Elektronenkoronaentladung oder einen UV-Laser oder eine andere UV-Lichtquelle, die zur Polymerisation der kristallinen lichtempfindlichen Acetylenkomponente(n) zum/zu den entsprechenden abbildbaren Homopolymer(en) fähig ist, erzeugt wird; so wird eine positive, sichtbar gefärbte Reproduktion des übertragenen Bildes erzeugt. Der Begriff ionisierende Strahlung umfasst auch Energie in Form von sichtbarem Licht oder von Quellen sichtbaren Lichts, das ebenfalls in einem ersten Schritt verwendet werden kann, um die schwarzen oder fast schwarzen Bildfarben gemäß vorliegender Erfindung zu erzeugen.

**[0016]** Der Begriff "Komplementärfarben" bezieht sich hierin auf eine Kombination aus übereinandergeschichteten oder miteinander vermischten Farben, die ein schwarzes oder neutrales fast schwarzes Farbbild gemäß vorliegender Erfindung erzeugen. Die Farbe, die eine Verbindung erzeugt, hängt von dem sichtbaren Lichtspektrum ab, das durch die Verbindung durchgelassen wird, wobei der Rest des sichtbaren Spektrums von der Verbindung absorbiert wird. Der Begriff Komplementärfarben stammt von der Verwendung zweier oder mehrerer Verbindungen oder Isomere, die dazwischen im Wesentlichen das gesamte sichtbare Spektrum absorbieren, wodurch eine permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe erzeugt wird. "Komplementärfarbstoffe" sind zwei oder mehr Farbstoffe gemäß vorliegender Erfindung, die Komplementärfarben erzeugen und somit, wenn sie kombiniert werden, eine permanente schwarze oder neutrale fast schwarze Bildfarbe ergeben. Komplementärfarben, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, umfassen beispielsweise Blau und Gelb; Magentarot und Grün; Cyan und Rot; usw.

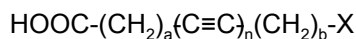
**[0017]** Der Begriff "Polyacetylenverbindung, -komponente oder -monomer" wird zur Beschreibung von Polyacetylenvorläufern verwendet, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, um schließlich polymere Verbindungen herzustellen ("Polyacetylenpolymere" wie hierin nachstehend genauer erläutert wird), welche das gewünschte schwarze oder fast schwarze Bild erzeugen. Diese Polyacetylenverbindungen enthalten die konjugierte chemische Gruppe  $(C\equiv C)_n$  (worin im Allgemeinen  $n = 2$  bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 und noch bevorzugter 2 ist). In der vorliegenden Erfindung sind Diacetylene ( $n = 2$ ) bevorzugt. Der Begriff umfasst konjugierte Metallsalz-Polyacetylene gemäß vorliegender Erfindung.

**[0018]** Der Begriff "Diacetylenverbindung, -komponente oder -monomer" wird in der gesamten Beschreibung für Metall- und Nichtmetall-Diacetylenverbindungen verwendet, die in der vorliegenden Erfindung zur Erzeugung einer permanenten schwarzen oder fast schwarzen Bildfarbe aus Komplementärfarben verwendet wird. Die meisten dieser Diacetylenkomponenten, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden in kristalliner Form hergestellt und eingesetzt. Der Begriff Diacetylenkomponente ist ein Unterbegriff der Bezeichnung "Polyacetylen" oder "Polyacetylenverbindung, -komponente oder -monomer".

**[0019]** Der Begriff "komplementäre Polyacetylenkomponente" wird in der gesamten Beschreibung für verschiedene Metallsalze und/oder Kombinationen aus Metallsalz- und nichtmetallischen Polyacetylenverbindungen, -komponenten oder -monomeren verwendet, die zusammen eingesetzt werden, um eine permanente schwarze oder neutrale fast schwarze Farbe zu erzeugen. Diese Polyacetylenkomponenten erzeugen im Allgemeinen (nicht jedoch ausschließlich) Polyacetylenpolymere, die dem/den Film(en), die diese Polyacetylenpolymere enthalten, jeweils eine Komplementärfarbe und eine daraus resultierende schwarze Bildfarbe verleihen.

**[0020]** Der Begriff "Polyacetylenmetallsalz" oder "Metallsalz eines Polyacetylens" wird in der gesamten Beschreibung in Bezug auf Metallsalze von Polyacetylenverbindungen (vorzugsweise einschließlich Di-, Tri- und Tetraacetylenverbindungen) verwendet, die eine Farbe erzeugen, nachdem sie ionisierender Strahlung und/oder Wärmestrahlung ausgesetzt wurden (im Allgemeinen, nicht jedoch ausschließlich, gefolgt von einer Bildung von Polyacetylenpolymeren). Der Begriff Polyacetylenmetallsalz umfasst Diacetylenmetallsalz, das in der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Bevorzugte Polyacetylenmetallsalze zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen einwertige und mehrwertige Metallsalze von Polyacetylenmonocarbon- oder -dicarbonsäuren, vorzugsweise  $C_6$ - $C_{48}$ -Mono- oder -dicarbonsäuren (vorzugsweise Diacetylenicarbonsäuren der oben genannten Kohlenstoffkettenlänge), noch bevorzugter  $C_{14}$ - $C_{48}$ -Mono- oder -dicarbonsäuren, noch bevorzugter Metallsalze von  $C_{15}$ - $C_{35}$ -Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäuren. Besonders bevorzugte Monocarbon- oder -dicarbonsäuren der vorliegenden Erfindung sind Diacetylenmono- oder -dicarbonsäuren mit der Kohlenstoffkettenlänge  $C_{20}$  bis  $C_{29}$ , wobei Monocarbonsäuren bevorzugt sind.

**[0021]** Der Begriff "Polyacetylen-carbonsäure" wird in der gesamten Beschreibung für Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäureverbindungen verwendet. Bevorzugte Polyacetylen-carbonsäuren gemäß vorliegender Erfindung weisen eine chemische Formel auf, die einer Kohlenstoffkettenlänge von C<sub>6</sub> bis C<sub>48</sub> entspricht:



worin X = H, eine Arylgruppe (insbesondere Phenyl) oder COOH ist;

n = 2 bis 6, noch bevorzugter 2 bis 4, insbesondere 2 ist;

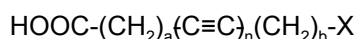
a eine ganze Zahl von 0 bis 24 ist; und

b eine ganze Zahl von 0 bis 24 ist,

wobei gilt:  $0 \leq a + b \leq 34$ , wenn X = Aryl oder COOH ist und

$1 \leq a + b \leq 35$ , wenn X = M ist.

**[0022]** Monocarbonsäuren, die eine bevorzugte Kohlenstoffkettenlänge von C<sub>14</sub> bis C<sub>43</sub> aufweisen, weisen die folgende allgemeine Formel auf:



worin X = Aryl (insbesondere Phenyl) oder H ist;

n = 2 bis 6, noch bevorzugter 2 bis 4, insbesondere 2 ist;

a eine ganze Zahl von 0 bis 19 ist; und

b eine ganze Zahl von 0 bis 19 ist,

wobei gilt:  $9 \leq a + b \leq 29$ .

**[0023]** Bevorzugte Polyacetylen-carbonsäuren zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Diacetylen-carbonsäuren, worin a vorzugsweise 2, 3, 6 oder 8 ist, was Acetylengruppen an 4, 6; 5, 7; 8, 10 und 10, 12 der Polyacetylen-carbonsäure entspricht. Noch bevorzugter ist a = 3, 6 oder 8, noch bevorzugter 3 oder 8, insbesondere 3.

**[0024]** Die Polyacetylen-carbonsäuren sind vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>48</sub>-Mono- oder -dicarbonsäuren (vorzugsweise Diacetylen-carbonsäuren der oben genannten Kohlenstoffkettenlänge), noch bevorzugter C<sub>14</sub>-C<sub>43</sub>-Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäuren, noch bevorzugter C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub>-Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäuren. Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung insbesondere bevorzugte Monocarbon- oder Dicarbonsäuren sind Diacetylenmono- oder -dicarbonsäuren mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C<sub>20</sub> bis C<sub>29</sub>, wobei Monocarbonsäuren bevorzugt sind. Im Allgemeinen sind Polyacetylenmonocarbonsäuren gegenüber Dicarbonsäuren bevorzugt. Es gilt anzumerken, dass die Polyacetylen-carbonsäuren, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, nicht auf die oben beschriebenen chemischen Formeln eingeschränkt sind, welche lediglich bevorzugte Formen darstellen. Die Polyacetylen-carbonsäuren, die in der vorliegenden Erfindung Verwendung finden, können sehr lange Kohlenstoffketten enthalten (d. h. über 40 Kohlenstoffeinheiten), wobei die Begrenzung durch die letztendlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Verbindungen (wie beispielsweise Löslichkeit) und die Menge einer Verbindung bestimmt wird, die notwendig wäre, um eine Farbe mit ausreichender Intensität zu erzeugen (was in bestimmten Fällen mit dem Molekulargewicht der verwendeten Polyacetylenkomponente zusammenhängen kann). Metallsalze der Polyacetylen-carbonsäuren, insbesondere Zinksalze dieser Monocarbonsäuren, sind in der vorliegenden Erfindung noch bevorzugter. Das Zinksalz von Eico-sa-5,7-diinsäure ist in der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

**[0025]** Der Begriff "unverzweigt" oder "linear" wird verwendet, um bevorzugte Polyacetylenverbindungen, insbesondere Polyacetylen-carbonsäuren, zu beschreiben, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Unverzweigt oder linear bezieht sich auf die Tatsache, dass die Polyacetylenverbindungen (einschließlich der Polyacetylen-carbonsäuren) in unverzweigten Kohlenstoffketten vorkommen und keine Alkyl-Seitengruppen als Verzweigungen der Hauptkette aufweisen.

**[0026]** Der Begriff "Metallkation" des Diacetylenmetallsalzes bezieht sich auf ein ein- oder mehrwertiges Metallion mit einem Atomgewicht im Bereich von etwa 7 bis etwa 180 und umfasst beispielsweise Ionen von Lithium (Li), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Zink (Zn), Rubidium (Rb), Barium (Ba), Mangan (Mn), Zirkonium (Zr), Technetium (Tc), Thallium (Tl) und Thulium (Tm), die als Gegenion zu den Diacetylen-carbonsäuren verwendet werden. Davon sind Zinkionen, Manganionen, Rubidiumionen und Lithiumionen bevorzugt.

**[0027]** Der Begriff "nichtmetallische Polyacetylenverbindung" wird in der gesamten Beschreibung für eine abbildbare Polyacetylenkomponente verwendet, die kein Metallsalz enthält. Falls sie verwendet wird, kann die

nichtmetallische Polyacetylenverbindung ein einfach oder zweifach substituiertes Säure- oder Aminsatz davon, ein Amid-, Ester-, Carbonat-, Carbamat- oder Cinnamatderivat (wobei es sich jeweils um ein einfach oder zweifach substituiertes Derivat handelt) oder ein beliebiges anderes Derivat sein, das durch ionisierende Strahlung in einer Farbe abbildbar ist, die komplementär zur Polyacetylenmetallsatzkomponente ist, sodass das resultierende Bild eine permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe aufweist.

**[0028]** Der Begriff "Metallsatznebenprodukt" oder "Nebenproduktmetallsatz" wird verwendet, um eine Salzverbindung zu beschreiben, die ein Nebenprodukt der Ionenaustauschreaktion ist, die zur Bildung oder Herstellung des Polyacetylenmetallsatzes verwendet wird.

**[0029]** Der Begriff "lineares Alkylcarboxylatanion" wird verwendet, um ein Anion zu beschreiben, das als Komponente der Abbildungsschicht gemäß vorliegender Erfindung nützlich ist, indem es dem Bild eine neutrale, schwarze Farbe verleiht. Lineare Alkylcarboxylate sind solche mit der allgemeinen Formel  $X(CH_2)_m-Y-(CH_2)_n-CO_2$ , worin  $X = H$  oder Aryl ist,  $Y = -CH_2-$ ,  $-NH-$  oder  $-O-$  ist,  $m = 0$  bis 13 ist,  $n = 0$  bis 13 ist und  $n + m \leq 13$  ist, wobei insbesondere  $X = H$  ist und  $m + n = 0$  bis 7 ist.

**[0030]** Nichtmetallische Polyacetylenverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, sind solche, die eine gelbe Farbe oder ein gelbes Bild erzeugen. Insofern, als viele metallische Polyacetylenverbindungen eine blaue Farbe oder ein blaues Bild erzeugen, ist in der vorliegenden Erfindung eine nichtmetallische Polyacetylenverbindung bevorzugt, die ein komplementäres gelbes Bild erzeugt. Nichtmetallische Polyacetylenverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung aufgrund ihrer Fähigkeit verwendet werden, eine gelbe oder goldgelbe Farbe zu erzeugen, umfassen jene, die in den US-Patenten 3.723.121; 4.705.742; 5.095.134; 5.139.927, 5.149.616; 6.149.617; 5.158.862; 5.215.869 und 5.215.870 angeführt sind. Diese Patente offenbaren eine Reihe von Polyacetylenverbindungen, die eine gelbe oder goldgelbe Farbe erzeugen, einschließlich beispielsweise 10,12-Docosadiindisäuremonomer, 5,7-Dodecadiin-1,12-bis(isopropylcarbammat), 1,12-(3,10-Dioxa-5,7-dodecadiin)diylidicinnamate, wie beispielsweise  $(C_6H_5-CH=CHOOC_2H_4OCH_2-C\equiv C)_2$ , Pentacosa-10,12-diinsäure, des Monomethylesters von Docosadiin-10,12-disäure und 3,10-Dioxa-5,7-dodecadiin-1,12-bis(isopropylcarbammat).

**[0031]** Urethanyldiacetylenverbindungen, wie beispielsweise jene, die im US-Patent Nr. 4.215.208 beschrieben sind, die goldene und grün-goldene Bilder bereitstellen, einschließlich verschiedener Urethanylderivate (einschließlich Isopropyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Ethylisocyanataacetat, n-Butylisocyanataacetat, m-Tolyl, p-Tolyl, o-Chlorphenyl, m-Chlorphenyl, p-Chlorphenyl und 2-Chlorphenyl) von 5,7-Dodecadiin-1,12-diol und 4,6-Decadiin-1,10-diol sind hierin ebenfalls als nichtmetallische Diacetylenverbindungen des vorliegenden Gemischs nützlich. Die Offenbarungen dieser Patente sind durch Verweis hierin aufgenommen. Zahlreiche weitere nichtmetallische Polyacetylenverbindungen für die vorliegende Erfindung, die nichtgelbe Bilder bereitstellen, sind ebenfalls als geeignete nichtmetallische Polyacetylenverbindungen zur Erzeugung von komplementären Farbkombinationen mit einer Metallsatzkomponente dieser Erfindung hierin aufgenommen.

**[0032]** Der Begriff "Polyacetylenpolymer" oder "Polydiacetylen" wird in der gesamten Beschreibung für polymere Verbindungen verwendet, die zumindest teilweise aus der Polymerisationsreaktion der Polyacetylenverbindungen der vorliegenden Erfindung resultieren. Es sind die Polyacetylenpolymere, die durch die Polymerisation der Polyacetylenverbindungen gebildet werden, und diese erzeugen im Allgemeinen die resultierende Farbe, welche die gewünschte permanente schwarze oder neutrale fast schwarze Farbe der vorliegenden Erfindung bereitstellen. Diese Polymere werden im Allgemeinen durch 1,4-Additionsreaktionen zwischen monomeren Polyacetylenverbindungen gebildet.

**[0033]** Der Begriff "Lichtempfindlichkeit" oder "photochemische Empfindlichkeit" wird in der gesamten Beschreibung für die relative Empfindlichkeit einer Verbindung verwendet, nach Aussetzen gegenüber Strahlungsenergie, vorzugsweise in Form von UV-Lichtenergie im kurzen Wellenlängenbereich (etwa 220 nm bis etwa 300 nm) eine Farbintensität zu erzeugen. Vorzugsweise weisen die komplementären Polyacetylenverbindungen der vorliegenden Erfindung ähnliche photochemische Empfindlichkeit auf, um ein angemessenes Gleichgewicht zwischen den Komplementärfarben sicherzustellen, was ein schwarzes Bild ergibt.

**[0034]** Im Allgemeinen reichen die Lichtempfindlichkeiten der Diacetylenverbindungen, die Komplementärfarben gemäß vorliegender Erfindung erzeugen, im Bereich von etwa 100 Nanojoule pro Quadratcentimeter (100 nJ/cm<sup>2</sup>) bis etwa 100 Joule pro Quadratcentimeter (100 J/cm<sup>2</sup>), vorzugsweise etwa 1 Mikrojoule pro Quadratcentimeter (1 µJ/cm<sup>2</sup>) bis etwa 10 J/cm<sup>2</sup>. Diese Lichtempfindlichkeitsbereiche dienen als Richtlinie, nicht als Einschränkung für die Lichtempfindlichkeit der Polyacetylenkomponenten der vorliegenden Erfindung. Es sollte klar sein, dass auch Lichtempfindlichkeiten außerhalb dieser Bereiche in der vorliegenden Erfindung einge-

setzt werden können.

**[0035]** In bevorzugten Ausführungsformen gemäß vorliegender Erfindung sollte, um eine leicht reproduzierbare, permanente schwarze oder neutrale fast schwarze Bildfarbe zu erzeugen, die Lichtempfindlichkeit einer ersten Polyacetylenkomponente im Bereich von etwa 0,1- bis etwa 10-mal der Lichtempfindlichkeit der komplementären Polyacetylenkomponente, noch bevorzugter etwa 0,3- bis etwa 3-mal der Lichtempfindlichkeit der komplementären Polyacetylenkomponente, liegen. Lichtempfindlichkeiten der ersten Polyacetylenkomponente, die etwa gleich, d. h. etwa 0,67- bis etwa 1,5-mal so groß sind wie Lichtempfindlichkeit der komplementären Polyacetylenkomponente, sind in der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

**[0036]** Ähnliche photochemische Empfindlichkeiten (d. h. Lichtempfindlichkeiten, die vorzugsweise in den oben genannte Bereichen liegen) zwischen den Polyacetylenkomponenten in einem Gemisch sind erforderlich, um effizient das geeignete Farbgleichgewicht zu erreichen, das schwarze oder fast schwarze Bildfarben durchlässt. Genauer gesagt ist, wenn sich die Empfindlichkeiten der Polyacetylenkomponenten wesentlich unterscheiden, eine größere Menge oder längere Aussetzung der Komponente mit geringerer Empfindlichkeit erforderlich, um das Farbgleichgewicht zu erhalten, das eine schwarze Bildfarbe ergibt. Obwohl ein Gleichgewicht zwischen solchen Komponenten erreicht werden kann, indem eine größere Molekülmenge oder eine dickere Schicht der weniger aktiven Polyacetylenkomponente verwendet wird, sind solche Maßnahmen schwierig zu bestimmen und umzusetzen.

**[0037]** Vorzugsweise weisen die Polyacetylenkomponenten des Gemischs ähnliche Lichtempfindlichkeiten auf, wie sie oben beschrieben sind, und die Verteilung der Teilchengrößen liegt im Bereich von etwa Submikrometergröße bis etwa 10 µm.

**[0038]** Der Begriff "Farbgleichgewicht" oder "Gleichgewicht zwischen Farben" wird in der gesamten Beschreibung für das Verhältnis zwischen roter, grüner und blauer FarbabSORPTION verwendet, die aus einer permanenten schwarzen oder fast schwarzen Bildfarbe gemäß vorliegender Erfindung resultiert. Im subtraktiven Farbsystem lässt ein blauer Farbstoff blaues Licht durch und absorbiert grünes und rotes Licht, und ein gelber Farbstoff lässt rotes Licht und grünes Licht durch, absorbiert jedoch blaues Licht. Eine geeignete Kombination von komplementären Farbstoffen, beispielsweise blauen und gelben Farbstoffen, absorbiert somit etwa gleiche Mengen an blauem, grünem und rotem Licht. Der Farbton des durchgelassenen Lichts (ausgehend von Bestrahlung mit weißem Licht) ist daher neutral, weil die Kombination aus blauem und gelbem Farbstoff des Beispiels die Beleuchtung in drei primären Bereichen des Farbspektrums moduliert hat. Das Farbgleichgewicht des durchgelassenen Lichts wird neutral oder grau genannt.

**[0039]** Dunklere oder hellere Grauschattierungen können erhalten werden, indem entweder größere oder kleinere Mengen der blauen und gelben Farbkombination bereitgestellt werden, solange die relativen Verhältnisse zwischen dem blauen und gelben Farbstoff von Probe zu Probe oder von einer Fläche des Bildes zu einer anderen konstant gehalten werden. In solch einem Fall bleibt der Farbton oder das Farbgleichgewicht des durchgelassenen Lichts von Probe zu Probe oder von Fläche zu Fläche unverändert, und die Wirkung ist, dass Licht in einer dunkleren oder helleren Grauschattierung durchgelassen wird. In Fällen, in denen sich die Verhältnisse der Farbstoffe ändern, ändert sich auch die erkennbare Farbe der jeweiligen Kombination von Farbstoffen sowie die Gesamtintensität des durchgelassenen Lichts, d. h. die helle oder dunkle Färbung.

**[0040]** Beispielsweise wird ein mittlerer Grauton von blauen und gelben Farbstoffen in gleichen Anteilen durchgelassen. Wird beim Durchlassen einer dunkleren grauen Farbe das Verhältnis blauer : gelber Farbstoff ebenfalls erhöht, nimmt die dunklere graue Farbe ein blau-graues Farbgleichgewicht an, d. h. die Farbe geht in Richtung blau. Im Gegensatz dazu nimmt, wenn beim Bilden einer dunkelgrauen Farbe der Anteil des gelben Farbstoffs im Vergleich zum blauen zunimmt, das dunklere Grau ein gelb-graues Farbgleichgewicht an, d. h. die Farbe geht in Richtung gelb.

**[0041]** Idealerweise ist das Farbgleichgewicht der Zwischengrautöne bei der Reproduktion verschiedener Grautöne zwischen weiß und schwarz identisch.

**[0042]** Der Begriff "Bindemittel" wird in der gesamten Beschreibung für ein Additiv verwendet, das in Kombination mit den Polyacetylenkomponenten eingesetzt wird, um vorzugsweise an die Oberfläche der Polyacetylenkomponenten zu binden (die im Allgemeinen in fertigen Zusammensetzungen als Kristalle oder in kristalliner Form enthalten sind), das Wachstum von Kristallen zu regeln, die Kristalle separat zu halten und ihre Agglomeration zu verhindern und/oder die Kristalle an ein Substrat oder einen Träger anzubinden. Das Bindemittel ist in den vorliegenden Zusammensetzungen in Mengen enthalten, die im Wesentlichen eine Agglomeration

der Polyacetylenkristalle verringern oder verhindern. Vorteilhafterweise ist das Bindemittel in den vorliegenden Zusammensetzungen enthalten, um der Farbentwicklung eine bestimmte Beständigkeit und Stabilität zu verleihen, und es wird eine gleichmäßige Konzentration der Polyacetylenkomponenten in den Endzusammensetzungen aufrechterhalten sowie eine sekundäre Wirkung auf die Förderung der Auflösung des Endbildes haben. Im Allgemeinen liegt das Gewichtsverhältnis zwischen Bindemittel und Polyacetylenkomponente im Bereich von etwa 1 : 10 bis etwa 10 : 1. So ist das Bindemittel in Formulierungen in Mengen enthalten, die von etwa 10 Gew.-% bis etwa 1.000 Gew.-% der Polyacetylenverbindung(en) oder mehr reichen. In bevorzugten Ausführungsformen ist das Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 10 bis etwa 1 : 1 zur Polyacetylenkomponente enthalten.

**[0043]** Bevorzugte Bindemittel für die vorliegende Erfindung umfassen natürliche und synthetische Kunststoffe, Harze, Wachse, Kolloide, Latizes, Gele und dergleichen, einschließlich beispielsweise Gelatine, Polymere und Copolymere von Vinylpyrrolidon und Harzen vom Acryltyp, insbesondere Acrylpolymerharze, die Acrylsäurereste enthalten, unter anderem polymere Materialien, wie z. B. Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, andere Polyvinylcopolymere und Styrolpolymere. Außerdem können Bindemittel verschiedene Polysaccharide, wie z. B. Dextran, Dextrin, hydrophile Celluloseether und -ester, acetylierte Stärken, natürliche und synthetische Wachse usw., die auf dem Gebiet der Erfindung als photographische Bindemittel bekannt sind, enthalten. In Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung weist das Bindemittel vorteilhafterweise einen Schmelzpunkt auf, der höher ist als die Temperatur, auf welche die vorliegende Zusammensetzung erhitzt wird, um die endgültige permanente schwarze Bildfarbe zu erzeugen. Das bevorzugte Bindemittel sollte außerdem denselben oder einen sehr ähnlichen Brechungsindex aufweisen wie die Kristalle der Polyacetylenkomponenten.

**[0044]** Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung umfassen ein Bindemittel in einer Menge, die ausreicht, um die Beständigkeit der Farbe in den vorliegenden Verbindungen aufrechtzuerhalten. In Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung liegt die Menge des Bindemittels in Bezug auf die Polyacetylenkomponenten im Allgemeinen im Bereich von 10 Gew.-% bis etwa 1.000 Gew.-%, noch bevorzugter etwa 10 Gew.-% bis etwa 100 Gew.-%.

**[0045]** In bestimmten Aspekten betrifft die vorliegende Erfindung ein Gemisch aus metallischen Polyacetylenverbindungen oder aus einer metallischen Polyacetylenverbindung und einer nichtmetallischen Polyacetylenverbindung, die, wenn sie zunächst Strahlungsenergie und dann Wärmeenergie ausgesetzt wird, eine permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe erzeugt.

**[0046]** Wie oben erläutert, können die Gemische, die in dieser Erfindung verwendet werden können, eine Kombination aus zwei oder mehr Metallsalzen von Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäuren umfassen, oder das Gemisch kann eine Kombination aus einem oder mehreren dieser Polyacetylen-salze mit einer oder mehreren Nichtmetallsalz-Acetylenverbindungen sein, die in einer komplementären Farbe abgebildet werden kann.

**[0047]** In bestimmten bevorzugten Aspekten betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines einzelnen Metallsalzes (vorzugsweise eines Zinksalzes) einer Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäure in Kombination mit wirksamen Konzentrationen von Nitrat- und/oder Alkylcarboxylatanionen. Unerwarteterweise wurde entdeckt, dass die Aufnahme dieser Kombination aus einem Metallsalz einer Polyacetylen-carbonsäure und einer wirksamen Konzentration eines oder mehrerer der oben beschriebenen Anionen zu einem permanenten schwarzen oder fast schwarzen Bild führt, ohne dass eine zusätzliche Polyacetylenkomponente erforderlich ist.

**[0048]** Die Metallionen der metallischen Polyacetylenverbindung im vorliegenden Gemisch sind ein- oder mehrwertige Metalle mit Atomgewichten von etwa 7 bis 180. Repräsentativ für diese letztere Gruppe sind Li, Mg, Ca, Zn, Rb, Ba, Mn, Zr, Ti, Te und Tm. Davon sind Zink-, Mangan-, Rubidium- und Lithiumsalze aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit und/oder Farbdichte bevorzugt. Zink ist besonders bevorzugt. Vorzugsweise sind die vorliegenden metallischen Polyacetylenverbindungen Zink-, Mangan-, Lithium- oder Rubidiumsalzderivate von  $C_6-C_{48}$ -Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäuren; wobei Zink-, Lithium- und Rubidiummetallsalze von n-Alkyl-,  $C_{14}-C_{43}$ -Mono- oder -dicarbonsäuren noch bevorzugter sind (wobei Monocarbonsäuren noch bevorzugter sind), worin Zinksalze dieser Carbonsäuren (Mono- oder Di-) besonders bevorzugt sind.

**[0049]** Wenn sie eingesetzt wird, kann die nichtmetallische Polyacetylenkomponente des Gemischs aus einer Mono- oder Dicarbonsäure, einem Amid-, Ester-, Carbonat-, Carbamat- oder Cinnamatderivat ausgewählt sein (die alle vorzugsweise als mono- oder difunktionalisiertes Derivat vorliegen), oder sie kann ein beliebiges anderes Derivat sein, dass durch Aussetzen gegenüber ionisierender Strahlung in einer Farbe abbildbar ist, die zur Farbe der Metallsalzkomponente komplementär ist, was zu einer schwarzen Bildfarbe führt. Nichtmetalli-



sche  $C_{14}$ - $C_{43}$ -Polyacetylenmonocarbonsäure-Salzderivate sind besonders nützlich für Farbgleichgewicht und Aktivität in Gemischen mit Metallsalzkomponenten.

**[0050]** Bei der Verwendung der nichtmetallischen Acetylenverbindung zeigte sich, dass Mischkristalle von nichtmetallischen Diacetylen-carbonsäuren mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffkettenlängen synergistische Eigenschaften in unerwartet hoher Lichtempfindlichkeit aufweisen. Es zeigte sich, dass Gemische aus den Zink-bis( $C_{20}$ - $C_{29}$ -)diinaten und einer unverzweigten Diinsäure mit etwa gleicher Kettenlänge oder ein Gemisch aus solchen unverzweigten Diinsäuren hochwertige schwarze Bilder ergeben.

**[0051]** In besonders bevorzugten Ausführungsformen gemäß vorliegender Erfindung wird ein Zinkmetallsalz einer  $C_6$ - $C_{48}$ -Diacetylenmono- oder -dicarbonsäure, noch bevorzugter einer  $C_{14}$ - $C_{43}$ -Diacetylenmono- oder -dicarbonsäure, noch bevorzugter einer  $C_{14}$ - $C_{43}$ -Diacetylenmonocarbonsäure und noch bevorzugter Zink-bis(eicosa-5,7-diinat) mit einer wirksamen Konzentration eines Additivs kombiniert, das aus der aus einem Nitrat- ( $NO_3^-$ ) Anion, einem linearen Alkylcarboxylatanion oder vorzugsweise Gemischen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist. In bestimmten Ausführungsformen ist der Zusatz der Natriumsalzverbindungen der oben genannten Anionen von besonderem Vorteil. Zu Zwecken dieses Aspekts der vorliegenden Erfindung ist eine wirksame Konzentration der anionischen Verbindung die Menge eines Anions, die in Kombination mit dem Zinkmetallsalz der Diacetylen-carbonsäure eine irreversible gelbe Farbe erzeugen, wenn das Gemisch aus Salz und Anion zuerst ionisierender Strahlung und dann Hitzeenergie mit einer Temperatur ausgesetzt wird, die ausreicht, um eine gelbe Farbe zu erzeugen (vorzugsweise zumindest etwa  $50^\circ C$ , noch bevorzugter zumindest etwa  $100^\circ C$ , bis zu einer Temperatur von weniger als etwa  $500^\circ C$ , noch bevorzugter weniger als etwa  $200^\circ C$ ). Die resultierende gelbe Farbe ist komplementär zu den blauen Farben, die durch viele metallische und nicht-metallische Polyacetylenverbindungen erzeugt werden, wodurch ein einfaches Mittel zur Bildung der gewünschten permanenten schwarzen oder fast schwarzen Bilder der vorliegenden Erfindung bereitgestellt wird.

**[0052]** Dieser Aspekt der vorliegenden Erfindung nutzt die thermochromen Übergangseigenschaften der polymerisierten Zinkmetallsalze von  $C_6$ - $C_{48}$ -Diacetylen-carbonsäuren, vorzugsweise des polymerisierten Zinksalzes von Pentacosa-10,12-diinsäure und Eicosa-5,7-diinsäure, die beide eine blaue Farbe erzeugen, wenn sie Licht ausgesetzt werden. Genauer gesagt weist in Gegenwart einer wirksamen Konzentration des Natriumsalzes eines linearen Alkylcarboxylatanions und/oder Nitratanions (die Konzentration des Anions reicht im Allgemeinen von etwa 4 : 1 bis etwa 1 : 20, noch bevorzugter etwa 1 : 1 bis etwa 1 : 8, bezogen auf das Gewicht des Zinkmetallsalzes) das Zinkpolyacetylsalz bei etwa  $100^\circ C$  oder mehr eine irreversible Farbveränderung von Blau zu Gelb auf. In dieser Ausführungsform wird, wenn das Zinkpolyacetylsalz stattdessen mit einem Zinkion kombiniert wird, sodass das Zinkion in überschüssiger Konzentration vorhanden ist, d. h. in einem signifikanten Überschuss des stöchiometrischen 1 : 2-Verhältnisses, das zu Bildung des Zink-bis(diacetylen-carboxylats) erforderlich ist, die blaue Bildfarbe bei oder über derselben Temperatur von  $100^\circ C$  gelb, kehrt jedoch zur ursprünglichen blauen Farbe zurück, wenn es unter die Übergangstemperatur von  $100^\circ C$  abgekühlt wird.

**[0053]** Durch Kombination dieser Ausführungsformen (die jeweils eine blaue oder gelbe Farbe erzeugen) in einer separaten einstückigen Schicht ist die Kombination von blauer und gelber Farbe komplementär, wodurch eine schwarze oder neutrale fast schwarze Farbe erzeugt wird. Ähnliche Gemische, in denen Lithium oder Magnesium anstelle von Zink verwendet wird, weisen ebenfalls ähnliche hochwertige Abbildungseigenschaften bei der Erzeugung von schwarzer oder fast schwarzer Bildfarbe auf.

**[0054]** Wie Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung leicht erkennen werden, kann das Molverhältnis zwischen den metallischen Polyacetylsalzkomponenten oder Polyacetylenmetallsalzen und den nichtmetallischen Polyacetylsalzkomponenten je nach ihrer jeweiligen Empfindlichkeit in Gemischen für das Farbgleichgewicht stark variieren. Im Allgemeinen variiert das Molverhältnis zwischen den beiden Komponenten zwischen etwa 10 : 1 und etwa 1 : 10, noch bevorzugter zwischen etwa 2 : 1 und etwa 1 : 2. Vorzugsweise sind in den vorliegenden Gemischen im Wesentlichen gleiche Mengen bezogen auf das Gewicht von komplementär gefärbten Kristallen, z. B. blauen und gelben, bereitgestellt.

**[0055]** Es gilt anzumerken, dass in Bezug auf die Menge einer bestimmten Komponente, die in Zusammensetzungen gemäß vorliegende Erfindung enthalten sein soll, die oben genannten Molverhältnisse lediglich als Leitfaden dienen, nicht jedoch als Einschränkung der Konzentrationen der Polyacetylenkomponenten, die in den Zusammensetzungen enthalten sein können. Auch andere Überlegungen, wie beispielsweise die Lichtempfindlichkeit der einzelnen Verbindungen, das allgemeine Farbgleichgewicht des Gemischs sowie die von der Verbindung durchgelassene Farbe und das von ihr absorbierte Spektrum können die gewählte Konzentration der Polyacetylenkomponente beeinflussen.

**[0056]** Wie oben erwähnt werden die einzelnen Komponenten des vorliegenden Gemischs aufgrund ihrer Fähigkeit gewählt, Bilder in Komplementärfarben zu entwickeln. Nachstehend sind Beispiele für Farben angeführt, die zum Zwecke dieser Erfindung als komplementär betrachtet werden: Blau und Gelb; Magentarot und Grün; Cyan und Rot. Im Wesentlichen sind Komplementärfarben solche, die aufgrund ihrer Fähigkeit gewählt werden, einen Teil des sichtbaren Spektrums zu absorbieren. In bevorzugten Ausführungsformen absorbiert das Gemisch aus Komplementärfarben das gesamte Spektrum sichtbaren Lichts, wodurch eine schwarze Bildfarbe erzeugt wird. Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung können Polyacetylenverbindungen für die vorliegende Erfindung leicht basierend auf der Fähigkeit von Photoprodukten der einzelnen Komponenten auswählen, Teile des sichtbaren Spektrums zu absorbieren, sodass das Gemisch im Wesentlichen das gesamte sichtbare Lichtspektrum absorbiert und eine permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe erzeugt.

**[0057]** In Tabelle I sind die Metallsalze von Polyacetylen-carbonsäuren zusammengefasst, die zum Zwecke dieser Erfindung getestet wurden. Das in der Tabelle als Standart verwendete Metallsalz, nämlich Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat), weist eine Lichtempfindlichkeit von etwa 8 mJ/cm<sup>2</sup> auf, was fast doppelt so hoch ist wie die Lichtempfindlichkeit von Pentacosa-10,12-diinsäure. Das Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat) und die anderen Metallsalze in der folgenden Tabelle wurden getestet, indem eine wässrige Dispersion des Polyacetylenmetallsalzes in einer dünnen Schicht mit einer Dicke von etwa 5 µm auf ein Substrat aufgetragen wurde, die Dispersion getrocknet wurde, und die resultierende Beschichtung der 254-nm-Emission einer Quecksilberbogenlampe ausgesetzt wurde. Die Dispersionen wurden durch Mischen einer wässrigen Gelatinelösung und einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes der gewählten Polyacetylen-carbonsäure und Zusetzen einer wässrigen Zinkacetatlösung bei erhöhter Temperatur und unter leichtem Rühren hergestellt.

**[0058]** Ein weiteres geeignetes Verfahren zum Vergleich verschiedener Polyacetylene bestand darin, einen einzelnen Tropfen einer Dispersion, die eine Standardmenge des Polyacetylenmetallsalzes enthielt, auf ein Filterpapier zu geben, das einen Punkt Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)-Dispersion enthielt, die als Vergleichsbezug diente. Bei der Durchführung der oben genannten Tests ist es besonders nützlich, bei der Herstellung der Dispersion eine gleichmäßige Molmenge des Polyacetylen zu verwenden, wodurch ein genauerer Vergleich der Lichtempfindlichkeiten möglich ist. Von besonderem Vorteil ist es, wenn die Standardmenge des Polyacetylen im Bereich von etwa 0,001 mol bis etwa 0,5 mol pro Kilogramm Dispersion liegt. Nachdem die Punkte getrocknet waren, wurde das Filterpapier aus einer Entfernung von etwa 4 Fuß mit der 254-nm-UV-Strahlung einer Quecksilberlampe bestrahlt. Der Abstand von 4 Fuß wurde gewählt, um eine im Wesentlichen gleichförmige Bestrahlung der gesamten Probe zu gewährleisten. Bei der Belichtung zeigte sich, dass die Punkte dunkler wurden. Aus der Geschwindigkeit des Dunkelwerdens wurden die Lichtempfindlichkeiten der verschiedenen Diacetylen-carboxylatmetallsalze in Bezug auf Zinkbis(pentacosa-10,12-diinat) bestimmt. Die Farben der Punkte wurden ebenfalls untersucht und aufgezeichnet. Aus den in der folgenden Tabelle enthaltenen Beobachtungen ist ersichtlich, dass die Metallsalze meist dieselbe Empfindlichkeit aufweisen wie die Ausgangs-Diacetylen-carbonsäure, außer in den Fällen von Lithium, Zink, Mangan, Rubidium und Thulium, in denen viele der Metallsalze empfindlicher waren als die Ausgangsverbindungen.

Farbe von metallischen Diacetylen-carboxylaten und Lichtempfindlichkeit in Bezug auf Zink-bis(pentacosa-10, 12-diinat)										
Metallion/ Kation	Diacetylen-carboxylat									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
H <sup>+</sup>	blau/1	-	blau/1	blau/1	0	-	blau/1	blau/1	blau/1	-
Li <sup>+</sup>	-	-	dunkelrot/3	rot/4	blau/2	-	blau/2	blau/5	-	violett/1
Mg <sup>2+</sup>	rosa/1	purpur/2	0	0	purpur/1	purpur/1	blau/1	blau/1	0	blau/1
Al <sup>3+</sup>	0	0	0	0	blau/1	blau/1	0	blau/1	0	blau/1
Ca <sup>2+</sup>	0	0	0	0	blau/1	violett/1	blau/1	blau/2	0	blau/1
Sc <sup>3+</sup>	0	0	0	0	0	blau/1	0	0	0	blau/1
Cr <sup>3+</sup>	blau/1	0	blau/1	0	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	0	0
Mn <sup>2+</sup>	blau/2	0	rosa/2	rosa/2	purpur/1	violett/4	violett/3	violett/4	0	0
Fe <sup>2+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co <sup>2+</sup>	0	0	braun/1	braun/1	0	0	0	0	0	0
Cu <sup>2+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn <sup>2+</sup>	blau/3	blau/1	blau/3	blau/4	blau/3	blau/1	blau/3	blau/3	0	blau/1
Rb <sup>+</sup>	blau/2	blau/3	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/4
Zr <sup>4+</sup>	blau/1	blau/1	blau/3	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	0	blau/1
Mo <sup>3+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	blau/1
Sn <sup>4+</sup>	blau/2	blau/2	blau/2	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/2
Ba <sup>2+</sup>	rosa/1	rosa/1	rosa/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	blau/1	0	blau/1
La <sup>3+</sup>	0	0	purpur/1	blau/1	blau/1	violett/1	blau/1	blau/1	0	blau/1
Tm <sup>3+</sup>	blau/2	blau/2	blau/2	blau/1	blau/1	blau/3	blau/1	blau/1	0	blau/2

Lichtempfindlichkeitsskala (bei 254 nm):

0. Keine nennenswerte Lichtempfindlichkeit  
 1. Viel weniger lichtempfindlich als Zink-bis(pentacosa-10, 12-diinat)  
 2. Weniger lichtempfindlich als Zink-bis(pentacosa-10, 12-diinat)  
 3. Gleiche Lichtempfindlichkeit wie Zink-bis(pentacosa-10, 12-diinat)  
 4. Lichtempfindlicher als Zink-bis(pentacosa-10, 12-diinat)  
 5. Viel lichtempfindlicher als Zink-bis(pentacosa-10, 12-diinat)

- A: Heptadeca-4, 6-diinsäure  
 B: Nonadeca-4, 6-diinsäure  
 C: Octadeca-5, 7-diinsäure  
 D: Eicosa-5, 7-diinsäure  
 E: Heneicosa-8, 10-diinsäure  
 F: Tricosa-8, 10-diinsäure  
 G: Tricosa-10, 12-diinsäure  
 I: Pentacosa-12, 14-diinsäure  
 J: Heptacosa-12, 14-diinsäure

[0059] Zahlreiche Metall- und Nichtmetall-Diacetylenverbindungen können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Bevorzugte Metall- und Nichtmetall-Diacetylenverbindungen sind solche, die komplementäre blaue/gelbe Bildfarben erzeugen. Im Allgemeinen erzeugt in diesem Gemisch aus komplementären Diacetylenverbindungen entweder eine metallische oder nichtmetallische Polyacetylenverbindung eine blaue oder

gelbe Farbe, sodass die resultierende Kombination dieser komplementären Farben die gewünschte permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe ist.

**[0060]** Die hierin eingeschlossenen Polyacetylenverbindungen zur Bereitstellung eines gelben Bildes sind jene, die in den US-Patenten Nr. 3.723.121; 4.705.742; 5.095.134; 5.139.927, 5.149.616; 6.149.617; 5.158.862; 5.215.869 und 5.215.870 angeführt sind. Urethanylpolyacetylenverbindungen, die im US-Patent 4.215.108 beschrieben sind, die goldene und grün-goldene Bilder bereitstellen, sind hierin ebenfalls als Nichtmetallsalzkomponente des vorliegenden Gemischs nützlich. Die Offenbarungen dieser Patente sind durch Verweis hierin aufgenommen. Andere Polyacetylenverbindungen, die nichtgelbe Bilder bereitstellen, sind ebenfalls als geeignete nichtmetallische Komponenten in komplementären Farbkombinationen mit einer Metallsalzkomponente hierin aufgenommen.

**[0061]** Im Allgemeinen sind Reaktionen, die auf Metallionenaustausch zwischen Metallen der elektrochemischen Reihe, z. B. zwischen einem Metallsalz einer Carbonsäure und einem weiteren Salz eines zweiten Metalls, umfassend bekannt. Solche Reaktionen sind auch für die Herstellung der neuen Zinksalze der vorliegenden Polyacetylen-carbonsäuren anwendbar.

**[0062]** Ein spezielles Verfahren, das zur Herstellung von Metallsalzen dieser Erfindung eingesetzt wird, umfasst beispielsweise die Umsetzung der  $C_6-C_{48}$ -Polyacetylen-carbonsäure oder eines Gemischs davon mit einer wässrigen Lösung von Ammoniak oder dem Hydroxid eines Metalls der Gruppe I des Periodensystems, um das entsprechende Ammonium- oder Salz des Gruppe-I-Elements der  $C_6-C_{48}$ -Polyacetylen-carbonsäure herzustellen. Das resultierende Salz in wässriger Lösung wird dann mit einer wässrigen Lösung eines Salzes eines anderen Metalls, wie z. B. Zn, das gewählt ist, um das Polyacetylenmetallsalz in einer Ionenaustauschreaktion zu bilden, umgesetzt. Das resultierende Metallsalz der Polyacetylen-carbonsäure wird entweder direkt verwendet oder zur Verwendung als Komponente in einem Gemisch gemäß vorliegender Erfindung gewonnen. Wird es nicht zur Gewinnung oder Abtrennung des Polyacetylen-salzes eingesetzt, sondern zur direkten Verwendung, wird die Ionenaustauschreaktion vorzugsweise in Gegenwart einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines Bindemittels durchgeführt. Bevorzugte Bindemittel umfassen Gelatine, Polymere und Copolymere von Vinylpyrrolidon und Acrylpolymere und -copolymere, die Acrylsäurereste enthalten.

**[0063]** Ähnliche Ionenaustauschreaktionen, der Ersatz anderer Ionen durch Ammonium- oder Gruppe-I-Metallionen und/oder der Ersatz des Zinkions kann verwendet werden, um die gewünschte Metallsalzkomponente dieser Erfindung unter Bezugnahme auf die elektrochemische Spannungsreihe von Metallen, die den Metallionenaustausch angibt, herzustellen. Neben dem Metallsalz, z. B. Zinksalz, eines Diacetylen-carboxylats wird als Metallsalznebenprodukt ein Ammonium- oder Gruppe-I-Metallsalz gebildet, worin Ammonium oder ein Ion der Gruppe I mit einem Anion kombiniert ist, das anfangs eine Komponente des ursprünglichen Metallsalz- (z. B. Zinksalz-)Reaktanden war.

**[0064]** Im Allgemeinen erzeugt ein Metallsalzreaktand, der das Metallsalz von Ameisensäure ist, oder eine sekundäre oder tertiäre Alkylcarbonsäure, die zwischen 2 und 8 Kohlenstoffatomen enthält, ein Acetylenprodukt, das in roter Farbe abbildbar ist, wenn es zuerst Strahlung ausgesetzt und dann wärmebehandelt wird, wobei es jedoch auch Ausnahmen gibt; die Metallsalzreaktanden von linearen Alkylcarboxylatanionen ergeben Produkte, die in gelben Tönen abbildbar sind, und hydroxysubstituierte Metallsalzcarboxylatreaktanden, z. B.  $HO(CH_2)_3-COO$  ergeben Produkte, die in Magentatönen abbildbar sind. Bei der Herstellung von Polyacetylen-salzen, die einen gelben Farbton erzeugen, ist es von besonderem Vorteil, die Austauschreaktion zwischen dem Natriumsalz eines Polyacetylen-carboxylats und einem Metallsalz eines linearen Alkylcarboxylats durchzuführen. Diese Reaktionen sollten bei der Herstellung von chromogenen Acetylenverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, als Leitlinie und nicht als Einschränkung für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung dienen.

**[0065]** Metallchloridreaktanden stellen Acetylenverbindungen bereit, die orangefarben abbildbar sind, und Metallsulfat- und -nitratreaktanden ergeben Acetylenverbindungen, die blau abbildbar sind. Wenn ein Polyacetylenmetallsalz oder ein Gemisch eines Polyacetylenmetallsalzes mit einem Nichtmetallsalz gewünscht ist, kann ein Teil des Polyacetylenmetallsalzderivats, der mit der gewählten Konzentration für ein gewünschtes Farbgleichgewicht übereinstimmt, durch mehrere Wasserwaschungen oder eine Behandlung mit einem Ionenaustauschharz von einem Metallsalznebenprodukt gestrippt werden. Die resultierenden Teile können in situ erhalten werden oder separat hergestellt und verwendet werden, indem sie einzeln eingemischt werden, bevor sie oder bevor jede Komponente als separate Schicht auf ein geeignetes Substrat, z. B. einen Folienträger, eine Glasplatte, eine Cellulosebasis usw., aufgetragen werden.

**[0066]** In einem bevorzugten Aspekt zur Herstellung von Zinksalzen gemäß vorliegender Erfindung wird das Natriumsalz einer C<sub>6</sub>-C<sub>48</sub>-Polyacetylen-carbonsäure, noch bevorzugter ein Natriumsalz einer C<sub>14</sub>-C<sub>43</sub>-Polyacetylen-carbonsäure, in situ mit dem Zinksalz eines linearen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarboxylats umgesetzt (wobei gegebenenfalls Zinknitrat anstelle von oder zusätzlich zu Zinkpolycarboxylat verwendet wird), um das jeweilige C<sub>6</sub>-C<sub>48</sub>-Zinkpolyacetylen-carboxylat zu bilden. Bei der Bildung des C<sub>6</sub>-C<sub>48</sub>-Zinkpolyacetylen-carboxylats in situ ergibt das resultierende Gemisch, welches das Natriumsalz des linearen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Carboxylats und/oder Natriumnitrat als Nebenproduktmetallsalz enthält, nach einem anfänglichen Schritt des Aussetzens gegenüber Licht gefolgt von einem Erwärmungs- oder Erhitzungsschritt eine gelbe Farbe. Diese In-situ-Herstellung des Zinkpolyacetylen-carboxylats wird vorzugsweise eingesetzt, um ein komplementäres Gelb zu erzeugen, das in Kombination mit einer blauen Farbe eine schwarze Bildfarbe bildet, indem eine wirksame Konzentration Nitrat- oder Carboxylatanion in Kombination mit Zinkdiacetylen-carboxylat zugeführt wird. Eine Alternative zur In-situ-Herstellung des Gemischs, das eine gelbe Farbe erzeugt, ist ein Verfahren, bei dem ein beliebiges wasserlösliches Zinksalz eingesetzt wird und bei dem zuerst das C<sub>6</sub>-C<sub>48</sub>-Zinkpolyacetylen-carboxylat erzeugt wird, dann Nebenproduktmetallsalz herausgewaschen wird, und die restliche C<sub>6</sub>-C<sub>48</sub>-Zinkpolyacetylen-carboxylatspezies mit einer wirksamen Konzentration des Natriumsalzes oder eines linearen Alkylcarboxylats kombiniert wird, um ein Gemisch herzustellen, das in gelber Farbe abbildbar ist.

**[0067]** In einem insbesondere bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das Natriumsalz einer C<sub>6</sub>-C<sub>48</sub>-Polyacetylen-carbonsäure, noch bevorzugter ein Natriumsalz einer C<sub>14</sub>-C<sub>43</sub>-Diacetylenmonocarbonsäure, in situ mit einem Gemisch aus Zinknitrat und dem Zinksalz einer linearen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonsäure umgesetzt, um die jeweilige Zinkdiacetylen-carbonsäure herzustellen. Bei der Bildung dieser Zinkdiacetylen-carbonsäure in situ erzeugt das resultierende Gemisch, das Natriumnitrat und lineares C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Natriumalkylcarboxylat als Nebenproduktmetallsalze enthält, nach Aussetzung gegenüber Licht und einem Wärmebehandlungsschritt eine schwarze Farbe. Diese In-situ-Herstellung der Zinkacetylen-carbonsäure wird vorzugsweise verwendet, um Zusammensetzungen herzustellen, die eine schwarze Bildfarbe erzeugen, indem wirksame Konzentrationen Natriumnitrat und lineares C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Natriumalkylcarboxylat zugeführt werden, sodass sie in Kombination mit dem Zinkdiacetylen-carboxylat gleichzeitig blaue und gelbe Komplementärfarben ergeben, die zur Bildung einer schwarzen Bildfarbe beitragen. Die jeweilige Schattierung von Schwarz kann verändert werden, indem die relativen Mengen der Nitrat- und der linearen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarboxylatanionen geändert werden. Eine Alternative zur In-situ-Herstellung des Gemischs ist ein Verfahren, bei dem zuerst das Zinkdiacetylen-carboxylat erhalten wird, dann die Nebenproduktmetallsalze herausgewaschen werden. Das verbleibende Zinkacetylen-carboxylat wird dann mit einer wirksamen Konzentration Natriumnitrat und einer wirksamen Konzentration linearem C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Natriumalkylcarboxylat kombiniert, um ein Gemisch herzustellen, das gleichzeitig blaue und gelbe Farben bereitstellt, die zusammen eine schwarze Farbe bilden. In bestimmten Ausführungsformen unter Verwendung dieses Aspekts der vorliegenden Erfindung ist die Zufuhr eines Polyethylenoxid-hältigen Additivs (wie es nachstehend genauer erläutert wird) von Vorteil.

**[0068]** Bei der Herstellung der Verbindungen gemäß vorliegender Erfindung können verschiedene Verfahren eingesetzt werden, die alle das Einmischen der Polyacetylenkomponenten in eine wirksame Menge Bindemittel umfassen, um die Polyacetylenkomponenten zu stabilisieren. Komplementäre Polyacetylenkomponenten in kristalliner Form können mit einem Bindemittel kombiniert und dann direkt in dieser Form verwendet werden oder in ein oder mehrere filmbildende Polymere eingemischt oder mit diesen vermischt und demgemäß verwendet werden.

**[0069]** Darüber hinaus können Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung, die ein Gemisch aus Polyacetylenverbindungen und einem Bindemittel enthalten, auch eine Menge anderer Verbindungen enthalten, die wirksam sind, um die Endzusammensetzung mit einem angemessenen oder gleichmäßigen Farbgleichgewicht zu versehen. Unerwarteterweise wurde entdeckt, dass die Aufnahme einer Verbindung, die eine Polyethylenoxid- oder Polypropylenoxidgruppierung oder -kette enthält, der Endzusammensetzung ein vorteilhaftes gleichmäßiges Farbgleichgewicht verleiht. Zu dieser Gruppe von Additiven gehören die Polyethylenoxidpolymere (einschließlich Polyethylenoxid/Polypropylen glykol-Copolymere) mit unterschiedlicher Kettenlänge (beispielsweise mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 200 bis mehrere Hunderttausend und noch bevorzugter mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 500 bis etwa 100.000, die substituiert oder unsubstituiert sein können). Polypropylen glykolpolymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht können in der vorliegenden Erfindung auch anstelle der Polyethylenoxidpolymere verwendet werden. Außerdem können auch nichtionische Polyethylenoxid-hältige Tenside, wie beispielsweise solche der Reihe von Alkylphenoethoxylat-tensiden (wie beispielsweise die Igepal<sup>TM</sup>-Tenside, wie z. B. Igepal CA-630, Igepal CO-990, Igepal CO-850, von Rhone-Poulenc Corporation, oder Triton X-100 von Rohm & Haas, Inc., oder ein Tensid, das Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Copolymerketten enthält, wie z. B. Poloxalen, oder die Pluronic<sup>TM</sup>- oder Plaxamer<sup>TM</sup>-Tenside, wie z. B. Pluronic F68 und L62LF, Oloxamer 182LF, 188 oder 331, die von verschiedenen Anbietern er-

hältlich sind), enthalten sein, um die Farbentwicklung in den vorliegenden Zusammensetzungen zu stabilisieren. Andere nichtionische Tenside zur Verwendung in den vorliegenden Zusammensetzungen zu diesem Zweck umfassen die Polyethylenoxidfettalkoholether, wie beispielsweise Alfonic-Ethoxylate, die Bio-Soft™-Tenside und Brij™, die Polyoxyethylenoxidfettsäureester, wie z. B. die Emerest-Serie 2600, und zahlreiche andere, einschließlich Polyoxyethylensorbitanmonooleat (z. B. die Tween™-Tenside). Zahlreiche zusätzliche Tenside, die Polyethylenoxid- und/oder Polypropylenoxidketten enthalten, können ebenfalls in diesem Aspekt der Erfindung verwendet werden.

**[0070]** Das nichtionisches Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid enthaltende Additiv ist in den vorliegenden Zusammensetzungen, welche die Polyacetylenkomponenten und ein Bindemittel enthalten, in Mengen enthalten, die wirksam sind, um den Endzusammensetzungen ein gleichmäßiges Farbgleichgewicht zu verleihen. Das Additiv ist im Allgemeinen in der Endzusammensetzung (wobei die Zusammensetzung eine Polyacetylenkomponente und ein Bindemittel enthält) in einer Menge im Bereich von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, noch bevorzugter etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-% der Zusammensetzung, noch bevorzugter etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 0,2 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten. In bestimmten Ausführungsformen gemäß vorliegender Erfindung, vor allem in Ausführungsformen, worin eine Zink-bis-diacetylen-carboxylatverbindung in Kombination mit einem Nitrat- oder linearen Alkylcarboxylatanion formuliert wird, kann das Polyethylenoxid-hältige Additiv, insbesondere ein Tensid dieser Art, zusammen mit dem Nitrat- oder linearen Alkylcarboxylatanion zugeführt werden oder es kann einen Teil des oder das gesamte lineare Alkylcarboxylat ersetzen, um wirksame Zusammensetzungen herzustellen.

**[0071]** Es gilt anzumerken, dass neben den oben genannten Ethylenoxid- oder Propylenoxid-hältigen Additiven und Tensiden auch andere Tenside zu den vorliegenden Zusammensetzung zugesetzt werden können, um den Endzusammensetzungen Gleichmäßigkeit und Netzbarkeit zu verleihen, wenn unter Verwendung der vorliegenden Zusammensetzungen ein Film hergestellt wird. Praktisch jedes auf dem Gebiet der Erfindung bekannte Tensid, das Filmen Netzeigenschaften verleiht, kann zu diesem Zweck zu den vorliegenden Zusammensetzungen zugesetzt werden. Wenn ein Tensid verwendet wird, wird es im Allgemeinen in einer Menge zugesetzt, die wirksam ist, um den Lösungen, die Polyacetylenverbindungen und ein Bindemittel enthalten und als Filme auf Substrate aufgebracht werden, Netzeigenschaften zu verleihen. Die Tensidmenge liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,005 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-%, noch bevorzugter etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 0,5 Gew.-%.

**[0072]** Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung umfassen wirksame Mengen zumindest einer Polyacetylenmetallsalzverbindung oder zumindest einer Polyacetylenmetallsalzverbindung und zumindest einer nichtmetallischen Polyacetylenverbindung, die komplementäre Farben erzeugen, wenn sie Strahlungsenergie oder Wärmeenergie ausgesetzt werden, sodass das resultierende Bild eine permanente schwarze oder fast schwarze Bildfarbe ist, in Kombination mit einem Bindemittel. Zusammensetzungen könne gegebenenfalls ein nichtionisches Polyoxyethylen- oder Polypropylenoxid-hältiges Tensid sowie andere Komponenten, wie z. B. Filmbildner und andere Additive, umfassen.

**[0073]** Polyacetylenverbindungen gemäß vorliegender Erfindung können, um im fertigen Bild Komplementärfarben bereitzustellen, in derselben Schicht oder in mehreren Schichten (d. h. ein Laminat aus zwei oder mehr Schichten) enthalten sein. Es versteht sich, dass jedes einzelne farbbildende Polyacetylen der vorliegenden Komplementärfarbgemische vor der Abbildung in einer separaten Schicht eines Laminats enthalten sein kann. So können beispielsweise zwei Polyacetylenverbindungen, die zusammen eine der Komplementärfarben erzeugen, jeweils eine Schicht bilden, und eine dritte oder separate Schicht kann für ein weiteres Metallsalz- oder Nichtmetallsalzpolyacetylen eingesetzt werden, das in der komplementären Farbe abbildbar ist, die erforderlich ist, um die gewünschte schwarze Bildfarbe zu erzeugen.

**[0074]** Bei der Herstellung von Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung können die Polyacetylenkomponenten in kristalliner Form in Gegenwart eines Bindemittels, vorzugsweise in Form einer 1%- bis 30%igen wässrigen Lösung, eingemischt werden, um konsistente Formulierungen herzustellen. Beispielsweise können die gewählten kristallinen Komponenten in einer wässrigen Bindemittellösung, -dispersion- oder -emulsion hergestellt werden, die beispielsweise Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, z. B. K 15-K 90, ein Vinylpyrrolidoncopolymer, z. B. Poly(vinylpyrrolidon/α-buten); oder ein (Meth)acrylat-Polymer oder -Copolymer (insbesondere ein Polymer oder Copolymer von Acrylsäure) enthält, die jeweils alleine oder in Gemischen, als Suspension, Dispersion oder Emulsion verwendet werden können. Zu der Bindemittellösung werden vorzugsweise etwa 1 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%, noch bevorzugter zwischen etwa 4 Gew.-% und etwa 15 Gew.-%, feste Mikrokristalle der vorliegenden abbildbaren Polyacetylenkomponenten zugesetzt oder in situ gebildet. Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung werden leicht erkennen, dass durch eine Modifikation der Konzentrationen

von Bindemittel und Polyacetylenverbindung(en) in Lösung eine Endzusammensetzung erhalten werden kann, welche die gewünschten Gewichtsverhältnisse zwischen Bindemittel und Polyacetylenverbindung(en) aufweist. Solch ein Verfahren wird beispielsweise im US-Patent Nr. 4.784.934 beschrieben. Tenside können auch zusammen mit anderen Additiven, wie beispielsweise filmbildenden Polymeren (andere als die Bindemittel, die selbst bestimmte Filmbildungseigenschaften aufweisen können), Stabilisatoren, Viskositätsmodifikatoren, wie z. B. Verdickungsmitteln, usw., in geeigneten Mengen zugesetzt werden.

**[0075]** Ein Ersatz der gesamten Gelatine oder eines Teils davon durch Vinylpyrrolidonpolymere oder -copolymere führt zu länger andauernder Wärmedesensibilisierung der Diacetylenkomponente. Das/die resultierende(n) Produkt(e) als vermischte oder separate wässrige Gemische können dann auf jedes beliebige flexible oder inflexible Substrat oder einen solchen Träger aufgetragen werden, einschließlich beispielsweise einen Folienträger, Papier, Glas usw., und zwar in einer oder mehreren Schichten und durch jedes beliebige herkömmliche Verfahren einschließlich Extrusion, Kaskadenbeschichtung, Spaltenbeschichtung, Schleuderbeschichtung, Walzenbeschichtung, Vorhangbeschichtung und Sprühbeschichtungsverfahren. Filmträger, die im Allgemeinen auf dem Gebiet der Erfindung verwendet werden, umfassen beispielsweise Polyethylen-, Polypropylen- oder Polyesterfilme, andere Kunststoffe und Harze, Papier alleine oder mit Kunststoff, wie z. B. Polyethylen und Polyvinylchlorid, beschichtet, sowie andere auf dem Gebiet der Erfindung bekannte. Vorzugsweise weist der Filmträger eine Schmelztemperatur auf, die höher ist als die Behandlungstemperatur zur Erzeugung der schwarzen oder neutralen fast schwarzen Farbe.

**[0076]** Für die Polyacetylenkomponenten des Filmträgers wird eine Schichtdicke zwischen etwa 0,2 und etwa 50 µm, noch bevorzugter zwischen etwa 0,5 und etwa 10 µm empfohlen. Die jeweilige Schichtdicke einzelner beschichteter Komponenten kann etwas modifiziert werden, um Unterschieden in der Lichtempfindlichkeit zwischen einzelnen lichtempfindlichen Komponente Rechnung zu tragen, die in unterschiedlichen Farben abbildbar sind. Die Schicht der am wenigsten aktiven lichtempfindlichen Komponente wird im Allgemeinen in einer relativ dickeren und/oder dichteren Schicht aufgetragen, um das gewünschte Farbgleichgewicht zu erreichen.

**[0077]** Es versteht sich, dass jedes einzelne farbbildende Polyacetylen der vorliegenden Komplementärfarbgemische vor dem Abbilden in einer separaten Schicht enthalten sein kann. So könne beispielsweise zwei Metallsalzdacetylen-carbonsäuren, die zusammen eine der Komplementärfarben erzeugen, jeweils eine Schicht bilden, und eine dritte oder separate Schicht kann für ein anderes Metallsalz- oder Nichtmetallsalz-Diacetylen eingesetzt werden, die in der Farbe abbildbar ist, die erforderlich ist, um die gewünschte schwarze Bildfarbe zu erzeugen. Diese Schichten können aneinander grenzen oder durch eine oder mehrere Zwischenschichten getrennt sein. Schichten können gleichzeitig, nacheinander oder durch Laminieren zweier oder mehrerer separater Schichten gebildet werden.

**[0078]** Die Zusammensetzungen können in Gegenwart eines filmbildenden Polymers verwendet werden, um Polymerfilme herzustellen, es muss jedoch bedacht werden, dass das filmbildende Polymer einen Teil der Strahlungsenergie absorbieren kann, die zur Entwicklung von Farbe dient. Bei der Auswahl eines filmbildenden Polymers muss mit Vorsicht vorgegangen werden, um dessen energieabsorbierende Wirkung zu minimieren, um den Farbentwicklungsvorgang nicht zu komplizieren.

**[0079]** Die Entwicklung von komplementären Farben bei der Abbildung von farblosen kristallinen Metallsalz- und Nichtmetallsalz-Polyacetylenkomponenten, die für diese Erfindung von Nutzen sind, kann durch verschiedene Verfahren durchgeführt werden. Beispielsweise können das wässrige Gemisch oder die wässrigen Gemische direkt hoher Energie, beispielsweise Strahlung mit einer wirksamen Wellenlänge unter etwa 400 nm, ausgesetzt werden. Strahlungsquellen umfassen beispielsweise Strahlung, die durch Elektronenstrahl, eine Quecksilber-Xenonbogenlampe, eine Quecksilberbogenlampe, eine Xenonblitzlampe, photochemische Strahlung, Neutronen, Röntgenstrahlen, Gammastrahlen, Betastrahlen, Alphateilchen, Elektronenkoronaentladung oder einen UV-Laser oder eine andere UV-Lichtquelle, die zur Polymerisation der kristallinen lichtempfindlichen Polyacetylenkomponente(n) zum/zu den entsprechenden abbildbaren Homopolymer(en) fähig ist, erzeugt wird; so wird eine positive, sichtbar gefärbte Reproduktion des Bildes durchgelassen.

**[0080]** In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung können das Verbundgemisch oder die Schichten einzelner Komponenten zuerst auf eine Zersetzungstemperatur erhitzt werden, bei der die Photoaktivität der kristallinen Acetylenkomponente, die der Wärme ausgesetzt wird, zerstört wird. Vorzugsweise liegt diese Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 200°C, häufiger zwischen etwa 70°C und etwa 130°C. Wird diese Temperatur etwa 1 µs lang oder länger erreicht, führt das zur Bildung einer unsichtbaren, latenten Reproduktion des durchgelassenen Bildes. Dieses Wärme ausgesetzte Gemisch wird dann der oben beschriebenen energiereichen Strahlung ausgesetzt, wodurch sich aufgrund der Polymerisation der restlichen photoaktiven Poly-

acetylenkomponente in den nicht erhitzten Teilen des Gemischs Farbe entwickelt.

**[0081]** Nach der Bestrahlung durch eines der oben genannten Verfahren werden die bestrahlten Produkte einer endgültigen Wärmebehandlung unterzogen, um eine Temperatur zwischen etwa 50°C und 200°C, noch bevorzugter etwa 100°C und etwa 150°C zu erzeugen. Die Wärmebehandlung, die eine permanente schwarze Bildfarbe erzeugt, wird im Allgemeinen zumindest etwa 1 µs lang, vorzugsweise zumindest 0,01 s lang, noch bevorzugter etwa 0,01 bis etwa 10 s lang durchgeführt. Mithilfe dieser Wärmebehandlung durchläuft zumindest ein Teil des polymerisierten, farbbildenden Diacetylgemischs einen irreversiblen thermochromen Übergang.

**[0082]** Bei wohlüberlegter Auswahl von Polyacetylenkombinationen umfasst die Wärmebehandlung die Entwicklung eines ausgeglichenen Verhältnisses zwischen den beiden Komplementärfarben, welche die neutrale schwarze oder fast schwarze Bildfarbe erzeugen. Das Aussetzen gegenüber Wärmeenergie kann mithilfe herkömmlicher Mittel, wie beispielsweise einer Heizwalze, einer Heizplatte oder einer Platte, durchgeführt werden. Alternativ dazu kann das Heizmittel eine intensive Belichtung sein, die durch Absorption in der Schicht oder angrenzenden Schicht das Gemisch auf Anlaufftemperatur erhitzt und eine permanente Veränderung bewirkt. Diese Temperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 50°C bis etwa 200°C, noch bevorzugter etwa 100°C bis etwa 150°C.

**[0083]** Alternativ dazu kann Lasersendeenergie mit größerer Wellenlänge, beispielsweise über etwa 700 nm bis zu etwa 1.500 nm oder mehr, verwendet werden, solange eine geeignete energieabsorbierende, wärmeübertragende Komponente (z. B. ein energieabsorbierendes/r Polycarbocyanin, Pyrylium, Squariliumfarbstoff, oder Farbstoffgemische oder -mischungen usw.) zusammen mit dem Metallsalzkomponentengemisch verwendet wird, um Energie vom Laser zu absorbieren und ausreichend Wärme auf das Homopolymer zu übertragen, sodass ein permanentes latentes Bild oder Muster durchgelassen wird. Das energieabsorbierende, wärmeübertragende Mittel ist eines mit Absorptionsfähigkeit in einem Wellenlängenbereich, der jenem des Aussendelasers ähnelt, und kann die Temperatur des Homopolymers auf zwischen 50°C und 500°C, vorzugsweise zwischen etwa 100°C und etwa 150°C erhöhen.

**[0084]** Wenn ein energieabsorbierender Farbstoff verwendet wird, kann das Gewichtsverhältnis zwischen Homopolymer und Farbstoff zwischen etwa 1000 : 1 und etwa 1 : 10 variieren, je nach der Menge des vorhandenen Homopolymers und der Menge an Strahlungsenergie, die in Wärmeenergie umgewandelt werden muss. Meistens umfasst der Farbstoff zwischen etwa 0,005 und etwa 1 Gew.-% der aktiven Abbildungskomponente.

**[0085]** Die Polyacetylsalzfärbstoffe, die zur Absorption von Energie bei Wellenlängen von 575 nm oder mehr fähig sind, und ihre Herstellung sind in den US-Patenten 5.153.106; 5.137.964 und 5.232.820 offenbart, die durch Verweis herein aufgenommen sind. Diese Polyacetylsalzfärbstoffe sind in den vorliegenden Gemischen als Komponente geeignet, welche die komplementären Farben bereitstellt. Geeignete Laser für diese endgültige, energiereiche Bestrahlung umfassen GaAlAs, NaYbAl-Granat, Rubin, NaYAg, Ar, He-Ne, He-Cd, GaAsNeYAl-Granat, NaYag, Krypton-Ionen, Kupferdampf-Laser usw.

**[0086]** Demgemäß können Kristall-, Gas-, Flüssigfarbstoff- oder amorphe Feststoff-, gepulste oder kontinuierliche Laser verwendet werden, die Temperaturen im Bereich von 110°C bis 160°C übertragen, was ausreicht, um eine thermochrome, permanente Farbänderung in laserbestrahlten Bereichen der Acetylgemische zu auszulösen.

**[0087]** Nach der allgemeinen Beschreibung der Erfindung werden nachstehend Beispiele angeführt, die zur Illustration bevorzugter Ausführungsformen und zu Vergleichszwecken dienen, nicht jedoch als Einschränkung des Schutzmangels dieser Erfindung zu verstehen sind, der weiter oben und in den beiliegenden Ansprüchen dargelegt ist.

## BEISPIEL 1

### KONTROLLEDISPERSION VON PENTACOSA-10,12-DIINSÄURE IN GELATINE

**[0088]** Die folgenden Lösungen wurden hergestellt:

#### Teil A

**[0089]** 5 g Gelatine und 0,1 g Alkanol-XC (duPont-Markennamen für Natriumalkylnaphthalinsulfonat) wurden in



110 g entionisiertem Wasser mit 50°C gelöst.

#### Teil B

**[0090]** Pentacosa-10,12-diinsäure (5 g) wurde in 5 g n-Butanol mit 50°C gelöst.

**[0091]** Um die Dispersion herzustellen, wurden Teil A auf 75°C erhitzt und mit einem Mischer-Emulgator mit hoher Geschwindigkeit gerührt, während Teil B zugesetzt wurde. Nach 5 Minuten wurde das Rühren beendet, und das Gemisch wurde bei etwa 4°C kalt gestellt, in etwa 1 cm große Würfel geschnitten und getrocknet, um etwa 85% des n-Butanol zu entfernen. Dieses Dispersionsprodukt wurde durch Schmelzen bei 50°C und Zusetzen von entionisiertem Wasser, um die Flüssigkeit zu ersetzen, die während des Trocknungsverfahrens verloren ging, auf die ursprüngliche Konzentration verdünnt. Schließlich wurde die Dispersion durch den Zusatz von 9 Gew.-% Methanol und langsames Rühren bei 50°C gereift. Die Dispersion wurde abgekühlt und gekühlt gelagert.

### BEISPIEL 2

#### HERSTELLUNG EINER DISPERSION AUS ZINK-BIS(PENTACOSA-10,12-DIINAT) IN GELATINE

**[0092]** Die folgenden Lösungen wurden hergestellt:

#### Teil A

**[0093]** 5 g Knochenkalkgelatine wurden gequollen und in 20 g entionisiertem Wasser mit 50°C gelöst.

#### Teil B

**[0094]** 5 g (0,0134 mol) Pentacosa-10,12-diinsäure wurden in 13,4 ml 1 N Natriumhydroxid und 65 g entionisiertem Wasser mit 70°C gelöst.

#### Teil C

**[0095]** 1,46 g (0,0067 mol) Zinkacetat-dihydrat wurden in entionisiertem Wasser gelöst, um eine 0,5-Mol-Lösung herzustellen.

**[0096]** Um eine Dispersion von Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat) herzustellen, wurden Teil A und Teil B bei 50°C vermischt, um eine viskose Lösung herzustellen. Während die resultierende Lösung gerührt wurde, wurde Teil C (50°C) direkt in die Mischzone zugesetzt. Die Viskosität des resultierenden Gemischs nahm rasch ab, und das Gemisch wurde langsam trüb, als sich eine Dispersion von Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)-Teilchen in der Gelatinelösung entwickelte. Nach dem Zusatz von Teil C wurde die Dispersion bei 50°C gehalten, und von Zeit zu Zeit wurden kleine Mengen Dispersion entfernt und auf Filterpapier getropft. Wenn diese Punkte dann der 254-nm-Emission einer Quecksilberlampe ausgesetzt wurden, wurden sie hellblau. Aus der Tiefe der Farbe, die entstand, wenn die Dispersionspunkte gleichen Mengen UV ausgesetzt wurden, war ersichtlich, dass die Lichtempfindlichkeit der Dispersion in den ersten 10 Minuten nach dem Vermischen rasch zunahm und nach etwa 30 Minuten sich einem konstant hohen Wert asymptotisch annäherte.

**[0097]** Als ein Punkt der Zinksalzdispersion und ein Punkt der Kontrolldispersion aus Beispiel 1 nebeneinander auf Filterpapier gegeben wurden und gleich mit der 254-nm-Emission einer Quecksilberlampe ausgesetzt wurden, entwickelte die Zinksalzdispersion viel rascher eine blaue Farbe als die Kontrollprobe. Tatsächlich dauerte es mehr als doppelt so lange, um dieselbe Farbtiefe in der Kontrolldispersion zu erhalten. Aus dieser Beobachtung wurde abgeleitet, dass die Zinksalzdispersion zumindest doppelt so lichtempfindlich ist wie die Kontrolldispersion.

**[0098]** Die Zinksalzdispersion kann abgekühlt und gekühlt gelagert werden:

### BEISPIEL 3

#### DISPERSION DES ZINKSALZES VON NONADECA-4,6-DIINSÄURE

**[0099]** Das Verfahren aus Beispiel 2 wurde verwendet, um diese Dispersion herzustellen, mit der Ausnahme,

dass Teil B 5 g (0,0172 mol) Nonadeca-4,6-diinsäure und 17,2 ml 1 N Natriumhydroxid enthielt und Teil C 1,89 g (0,0086 mol) Zinkacetat-dihydrat enthielt. Nachdem Teil A, B und C vermischt worden waren, um eine Dispersion von Zink-bis(nonadeca-4,6-diinat) herzustellen, wurden in verschiedenen Zeitintervallen kleine Mengen der Dispersion entnommen und auf Filterpapier getropft. Als die Punkte einer 254-nm-UV-Lichtquelle ausgesetzt wurden, zeigte sich, dass die Dispersion bis 10 bis 15 Minuten nach dem Vermischen keine volle Lichtempfindlichkeit entwickelte.

**[0100]** Als Punkte der Dispersion dieses Beispiels und aus Beispiel 2 nebeneinander auf Filterpapier gegeben wurden und 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wurden, entwickelte sich in der zweiten Dispersion eine etwas größere Menge blaue Farbe, was darauf hinweist, dass sie die lichtempfindlichere der beiden war.

#### BEISPIEL 4

##### DISPERSION DES ZINKSALZES VON EICOSA-5,7-DIINSÄURE

**[0101]** Das Verfahren aus Beispiel 2 wurde verwendet, um diese Dispersion herzustellen, mit der Ausnahme, dass Teil B 5 g (0,0164 mol) Eicosa-5,7-diinsäure und 16,4 ml 1 N Natriumhydroxid enthielt und Teil C 1,81 g (0,00825 mol) Zinkacetat-dihydrat enthielt.

**[0102]** Als Punkte dieser Dispersion und der Dispersion aus Beispiel 2 nebeneinander auf Filterpapier gegeben wurden und 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wurden, entwickelte die Dispersion mit Eicosa-5,7-diinsäure stärkere blaue Färbung, was darauf hinweist, dass sie die lichtempfindlichere der beiden war.

#### BEISPIEL 5

##### DISPERSION DES LITHIUMSALZES VON PENTACOSA-10,12-DIINSÄURE

**[0103]** Diese Dispersion wurde durch das Verfahren aus Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Teil C 0,568 g (0,0134 mol) Lithiumchlorid enthielt, das in entionisiertem Wasser gelöst war, um eine 1 M Lösung herzustellen.

**[0104]** Nachdem Teil A, B und C vermischt worden waren, wurde eine Dispersion von Lithiumpentacosa-10,12-diinat mehrere Minuten lang entwickelt. Die maximale Empfindlichkeit gegenüber 154-nm-UV-Strahlung trat nach etwa 10 bis 15 Minuten auf. Als ein Punkt der Dispersion dieses Beispiels neben einen Punkt der Dispersion aus Beispiel 2 auf Filterpapier gegeben wurde und die Punkte 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wurden, entwickelten beide Punkte eine dunkelblaue Farbe, aber das Zinksalz aus Beispiel 2 musste viel länger bestrahlt werden, um dieselbe Farbtiefe zu erreichen. Das weist darauf hin, dass das Lithiumsalz dieses Beispiels lichtempfindlicher war als das Zinksalz. Es wurde geschätzt, dass die Lithiumsalzdispersion zumindest 10-mal lichtempfindlicher war.

#### BEISPIEL 6

##### DISPERSION DES LITHIUMSALZES VON EICOSA-5,7-DIINSÄURE

**[0105]** Diese Dispersion wurde durch das Verfahren aus Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Teil B 5 g (0,0164 mol) Eicosa-5,7-diinsäure und 16,4 ml 1 N Natriumhydroxid enthielt und Teil C 0,695 g (0,0164 mol) Lithiumchlorid enthielt, das in entionisiertem Wasser gelöst war, um eine 1 M Lösung herzustellen. Nachdem Teil A, B und C vermischt worden waren, bildete sich über einen Zeitraum von mehreren Stunden langsam eine Dispersion. Als Punkte der Dispersion auf Filterpapier getropft und UV-Licht ausgesetzt wurden, war die Empfindlichkeit nach dem Mischen gering, stieg jedoch nach einigen Stunden auf ein Maximum. Im Gegensatz zu allen vorherigen Beispielen 1 bis 5 war das Photoprodukt dieser Dispersion hellrot und nicht blau. Dieser Farbunterschied erleichterte einen Vergleich der Lichtempfindlichkeit mit den anderen Dispersionen. Nichtsdestotrotz entwickelte diese Dispersion bei UV-Bestrahlung rascher eine Färbung als die Dispersion aus Beispiel 2. Das weist darauf hin, dass die Lithiumdispersion dieses Beispiels die empfindlichere der beiden war.

#### BEISPIEL 7

##### BESCHICHTUNGEN AUS DISPERSIONSPROBEN

**[0106]** 10 g Aliquoten der Dispersionen der Beispiele 1 bis 6 wurden bei 40°C geschmolzen, wonach 0,425 g

einer 10%igen Lösung des Tensids Triton X-100 (ein nichtionisches Tensid von Röhm und Haas) mit jeder Probe vermischt wurden. Die Proben wurden dann mithilfe einer Rakel mit einem Beschichtungsspalt von 0,006 Zoll auf einen Polyesterfilmträger aufgetragen. Die Beschichtungen wurden abgekühlt und getrocknet. Die Dicke der trockenen aufgetragenen Schichten betrug etwa 8 µm. Als diese Beschichtungen 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wurden, war die Lithiumpentacosa-10,12-diinat-Dispersion die empfindlichste, gefolgt von Lithiumeicosa-5,7-diinat. Die Zinksalze von Pentacosa-10,12-diinsäure, Eicosa-5,7-diinsäure und Nonadeca-4,6-diinsäure wiesen ähnliche Lichtempfindlichkeit auf, waren aber weniger empfindlich als alle Lithiumsalze. Alle Diacetylenmetallsalzdyspersionen waren empfindlicher als die Pentacosa-10,12-diinsäure-Dispersion aus Beispiel 1.

**[0107]** Bestrahlte Bereiche aller Beschichtungen wurden unter 500facher Vergrößerung untersucht. Es zeigte sich, dass alle Beschichtungen hervorragende Klarheit und sehr geringe Körnigkeit aufwiesen. Diese Beobachtung stimmt mit der Größe der Dispersionsteilchen überein, die im Wesentlichen kleiner als 1 µm sind.

#### BEISPIEL 8

##### SICHTBARE ABSORPTIONSSPEKTREN

**[0108]** Die Beschichtungen aus Beispiel 7 wurden 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt, die ausreichte, um eine sichtbare Absorptionsdichte von etwa 1,0 zu entwickeln.

**[0109]** Die Absorptionsspektren der farbigen Photoprodukte wurden auf einem Spektralphotometer gemessen und führten zu den folgenden Ergebnissen:

##### Absorptionsmaxima

<u>Beispiel</u>	<u>Aktive Komponente</u>	<u>nm</u>
1	Pentacosa-10,12-diinsäure	655
2	Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)	635
3	Zink-bis(nonadeca-4,6-diinat)	650
4	Zink-bis(eicosa-5,7-diinat)	655
5	Lithium-pentacosa-10,12-diinat	660
6	Lithium-eicosa-5,7-diinat	560
7	Zink-bis(octadeca-5,7-diinat)	665

#### BEISPIEL 9

##### DIACETYLENCARBOXYLATMETALLSALZE

**[0110]** Die folgenden Schritte sind repräsentativ für das allgemeine Verfahren, durch das Metallsalze von Diacetylen-carboxylaten hergestellt werden können.

**[0111]** 5 g einer 0,01-molaren wässrigen Lösung von Natrium-pentacosa-10,12-diinat werden auf 50°C erhitzt und rasch mit 2,5 g einer wässrigen 0,01 M Lösung von Zinkacetat-dihydrat vermischt. Das Zinkdiacetylen-carboxylatsalz fällt sofort aus. Mit anderen einbasigen Diacetylen-carbonsäuren wird ein 5-g-Teil einer 0,01-molaren Lösung des Diacetylen-carboxylats verwendet. Wenn andere Metallsalze oder Kationen verwendet werden, werden andere Mengen der 0,1-molaren wässrigen Lösungen dieser Salze verwendet:

Für einwertige Metallionen oder -kationen:	5 g
Für zweiwertige Metallionen oder -kationen:	2,5 g
Für dreiwertige Metallionen oder -kationen:	1,67 g
Für vierwertige Metallionen oder -kationen:	1,25 g

## BEISPIEL 10

## THERMOCHROME EIGENSCHAFTEN VON PENTACOSA-10,12-DIINSÄURE

**[0112]** Unter Verwendung des Verfahrens aus Beispiel 7 wurde eine Beschichtung aus der Pentacosa-10,12-diinsäure-Dispersion aus Beispiel 1 hergestellt. Diese Beschichtung wurde 254-nm-UV-Licht ausgesetzt, was zur charakteristischen Entwicklung einer blauen Farbe führte, die das Ergebnis einer Polymerisation des Diacetyls ist.

**[0113]** Als dieser blaue Film etwa 5 Sekunden lang über eine Heißwalze mit etwa 75°C laufen gelassen wurde, veränderte sich die blaue Farbe sofort und wurde irreversibel rot. Die rote Farbe blieb, als der Film auf Umgebungstemperatur (20°C bis 25°C) abgekühlt wurde, und sogar als der Film in flüssigem Stickstoff abgekühlt wurde, bestehen. Bei Walzentemperaturen bis etwa 150°C fand im Wesentlichen dieselbe Veränderung von blau zu rot statt. Als der Film jedoch auf zwischen 150°C und 200°C erhitzt wurde, verlief die anfängliche Farbveränderung von blau zu gelb. Dann, als der Film auf unter etwa 150°C abgekühlt wurde, wurde die gelbe Farbe langsam durch dieselbe permanente rote Farbe ersetzt, wie sie oben beschrieben wurde.

**[0114]** Absorptionsspektren des blauen und roten Films zeigten klar, dass die Wärmebehandlung dazu führte, dass die Absorptionsbanden des blauen Films im roten Film um etwa 100 nm zu einer niedrigeren Wellenlänge verschoben wurden. Als der blaue und der rote Film übereinander gelegt wurden, ergab dies eine purpurne Farbe.

## BEISPIEL 11

## THERMOCHROME EIGENSCHAFTEN EINER ZINK-BIS(PENTACOSA-10,12-DIINAT)-DISPERSION

**[0115]** Unter Anwendung des Verfahrens aus Beispiel 7 wurde eine Beschichtung aus der Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)-Dispersion aus Beispiel 2 hergestellt. Als diese Beschichtung 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wurde, entwickelte sich aufgrund der Polymerisation des Diacetyls rasch eine blaue Farbe.

**[0116]** Der blaue Film wurde dann etwa 6 Sekunden lang über eine Heißwalze mit zwischen etwa 105°C und 150°C geführt, worauf sich die Farbe unerwarteterweise sofort zu orange-gelb änderte. Diese Farbänderung war permanent und blieb bis zumindest Flüssigstickstofftemperatur bestehen. Die Absorptionsspektren der blauen und orange-gelben Farben zeigten, dass die beiden Absorptionsbanden bei etwa 635 nm und 580 nm im blauen Film verschmolzen waren, um eine einzelne Bande bei etwa 495 nm im orange-gelben Film zu bilden. Als der orange-gelbe Film über den blauen Film gelegt wurde, ergab dies eine schwarze Bildfarbe.

**[0117]** Beispiel 2 beschreibt die Verwendung von Natriumhydroxid Beispiele der Herstellung der Dispersion. Wenn Dispersionen stattdessen mit Ammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Rubidiumhydroxid oder Cäsiumhydroxid hergestellt werden, findet die Farbveränderung von blau zu orange-gelb nicht statt, stattdessen findet jedoch eine Farbveränderung von blau zu rot-orange statt.

**[0118]** Wird Natriumhydroxid wie in Beispiel 2 beschrieben verwendet und die Knochenkalkgelatine außerdem durch eine Säureverfahren-Schweinehautgelatine oder durch andere wasserlösliche Bindemittel, einschließlich Polyvinylpyrrolidon, GANEX P-904 (Marke von ISP), GAFQUAT 755N (Marke von ISP), Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, Poly(natriumacrylat) und Polyacrylamid, ersetzt, tritt ebenfalls eine Farbveränderung von blau zu orange-gelb auf, wie weiter oben beschrieben ist. Wenn jedoch phthalatierte Gelatine verwendet wird, findet die Farbveränderung von blau zu rot-orange statt.

## BEISPIEL 12

## WASCHUNG DER ZINK-BIS(PENTACOSA-10,12-DIINAT)-DISPERSION AUS BEISPIEL 2 UND DEREN THERMOCHROME EIGENSCHAFTEN

**[0119]** Eine 100-g-Probe der Dispersion aus Beispiel 2 wurde hergestellt, auf 4°C gekühlt und in etwa 1 cm<sup>3</sup> große Stücke geschnitten. Die Dispersionsstücke wurden zumindest 4 Stunden lang in etwa 1 l umfassenden Mengen entionisiertem Wasser eingeweicht. Das entionisierte Wasser wurde abgelassen und zweimal wieder aufgefüllt, wobei das Einweichen jedesmal zumindest 4 Stunden dauerte. Schließlich wurde die Dispersion abgelassen. Während des Waschvorgangs werden wasserlösliche Ionen (z. B. Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Acetat) aus der Dispersion entfernt.

**[0120]** Die gewaschene und abgelassene Dispersion wurde bei 40°C geschmolzen, und etwa 5 g einer 10%igen wässrigen Lösung von TRITON X-100 wurden als Beschichtungshilfe zugesetzt. Teile der Dispersion wurden dann unter Verwendung einer Rakel mit einem Spalt von 0,006 Zoll auf einen Polyesterfilmträger aufgetragen. Nach dem Trocknen wiesen diese Beschichtungen eine Dicke von etwa 8 µm auf. Die Beschichtungen wurden dann 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt, wobei sie sich rasch blau färbten.

**[0121]** Die Photoreaktivität und spätere blaue Farbe der Beschichtungen aus gewaschenen Dispersionen konnten von der Photoreaktivität und Farbe der ungewaschenen Dispersion aus Beispiel 2 nicht unterschieden werden. Als jedoch der blau gefärbte Film aus der gewaschenen Dispersion auf Temperaturen zwischen 105°C und 130°C erhitzt wurde, wurde eine anfängliche Veränderung zu Magentafärbung beobachtet. Außerdem zeigte sich, dass die Magentafarbe nicht permanent war, und als der Film auf Temperaturen unter etwa 90°C abgekühlt wurde, kam die ursprüngliche blaue Farbe zurück. Dieselbe reversible Farbveränderung wurde beobachtet, als der Erhitzungs-Abkühlungs-Zyklus mehrere Male wiederholt wurde. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum Verhalten der ungewaschenen Dispersion aus Beispiel 11 und zeigt, dass das Mittel, das für die orange-gelbe Farbbildung in Beispiel 11 verantwortlich war, entfernt wurde.

### BEISPIEL 13

#### ZUSATZ VON METALLSALZEN ZUR GEWASCHENEN DISPERSION AUS BEISPIEL 12

**[0122]** 5 g Aliquoten der gewaschenen Dispersion aus Beispiel 12 (einschließlich der Beschichtungshilfe TRITON X-100) wurden auf 40°C erwärmt. Etwa 0,6 g 1 M Natriumchlorid, 1 M Kaliumchlorid, 1 M Natriumacetat, 0,5 M Zinkacetat, 0,5 M Calciumchlorid, 0,33 M Lanthanumchlorid und 0,25 M Zirkoniumsulfat wurden zugesetzt, um Dispersionsproben abzutrennen, und die Proben wurden unter Verwendung einer Rakel mit einem Spalt von 0,006 Zoll auf einen Polyesterfilmträger aufgetragen.

**[0123]** Wurden sie 254-nm-UV ausgesetzt, photopolymerisierten alle Beschichtungen und ergaben dieselbe charakteristische blaue Farbe. Die Lichtempfindlichkeit der Proben war im Wesentlichen gleich. Als die blauen Filme jedoch auf 105°C bis 130°C erhitzt und dann wieder auf Umgebungstemperatur (20°C bis 25°C) abgekühlt wurden, traten die in der folgenden Tabelle zusammengefassten Unterschiede auf:

<u>Additiv</u>	<u>Anfängliche Farbe</u> <u>(Umgebungstemperatur<sup>1</sup>)</u>	<u>Thermochrome Veränderungen</u> <u>Farbe bei 105 - 125 °C</u>	<u>Endgültige Farbe bei</u> <u>Umgebungstemperatur<sup>1</sup></u>
Natriumchlorid	blau	orange-gelb	rot-orange
Kaliumchlorid	blau	orange-gelb	rot-orange
Natriumacetat	blau	gelb	orange-gelb
Zinkacetat	blau	magentarot	blau
Calciumchlorid	blau	orange-gelb	rot
Lanthanumchlorid	blau	orange-gelb	rot-orange
Zirkoniumsulfat	blau	orange-gelb	rot

<sup>1</sup> Die Umgebungstemperatur betrug 20 °C bis 25 °C.

Aus diesen Beobachtungen wurde abgeleitet, dass, um eine endgültige Farbe zu erhalten, die am nächsten zu Gelb ist, vorteilhafterweise sowohl Natriumionen als auch Acetationen vorhanden sind. Die Gegenwart eines der Ionen alleine reichte in diesem Versuch nicht aus, um diese Farbe zu erzeugen. Außerdem wurde beobachtet, dass mit geringeren Mengen eines der Additive das Farbveränderungsverhalten zu reversiblen Verhalten tendierte, wie sie auch bei der gewaschenen Dispersion selbst beobachtet wurde, d. h. Blau zu Magentarot zu Blau. Auf der anderen Seite tendierte das Verhalten bei größeren Mengen Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Lanthanumchlorid oder Zirkoniumsulfat zu Farbveränderungen von Blau zu Orangerot (bei 105°C bis 130°C) zu rot (bei Abkühlung auf eine Umgebungstemperatur von 20°C bis 25°C).

## BEISPIEL 14

## ZUSATZ VON ZINKSALZEN ZUR ZINK-BIS(PENTACOSA-10,12-DIINAT)-DISPERSION AUS BEISPIEL 2

**[0124]** 10 g der gewaschenen Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)-Dispersion aus Beispiel 12 wurden bei 40°C geschmolzen, wonach 0,25 g einer 10%igen wässrigen Lösung des Tensids Triton X-100 zugesetzt wurden. Danach wurden etwa 1,3 g einer 0,5 M Lösung Zinkacetat-dihydrat zugesetzt, und das Gemisch wurde mithilfe einer Rakel mit einem Spalt von 0,006 Zoll auf einen Polyesterfilmträger aufgetragen. Die Beschichtung wurden abgekühlt und getrocknet.

**[0125]** Als die Beschichtung 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wurde, entwickelte sie rasch die charakteristische blaue Farbe, die in den vorangegangenen Beispielen beschrieben ist. Als dieser blaue Film jedoch 5 Sekunden lang über eine Heißwalze mit 110°C laufen gelassen wurde, trat keine irreversible Veränderung von Blau zu Orangegelb auf, wie sie in Beispiel 11 beschrieben ist, stattdessen folgte er dem Verhalten, das für die gewaschene Dispersion aus Beispiel 12 beschrieben ist, und kehrte zu einer blauen Farbe zurück, als der Film auf Umgebungstemperatur von 20°C bis 25°C abkühlte. Das zeigte, dass die Gegenwart von überschüssigen Zinkionen die irreversiblen thermochromen Farbveränderungen unterdrückt.

## BEISPIEL 15

## TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON THERMOCHROMEN VERÄNDERUNGEN DES ZINK-BIS(PENTACOSA-10,12-DIINATS) AUS BEISPIEL 2 UND NEUTRALE FARBENTWICKLUNG

**[0126]** In Beispiel 11 ist beschrieben, dass, wenn ein Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat) enthaltender Film 254-nm-Strahlung ausgesetzt wird, der Film eine blaue Farbe entwickelt. Außerdem tritt, wenn dieser blau gefärbte Film auf über etwa 110°C erhitzt und dann auf 20°C bis 25°C abgekühlt wird, eine irreversible Veränderung zu orangegelber Farbe auf.

**[0127]** Außerdem wurde jedoch beobachtet, dass andere irreversible Farbveränderungen stattfinden, wenn der blaue Film auf Temperaturen im Bereich von etwa 75°C bis etwa 105°C erhitzt und dann auf Umgebungstemperatur von etwa 20°C bis 25°C abgekühlt wird. Eine Untersuchung der wärmebehandelten Filmproben zeigte, dass die blaue Bildfarbe zu einer neutraleren Farbe wechselte, wie sie durch ein Gemisch aus orangegelber und blauer Farbe erhalten würde. Das Farbgleichgewicht veränderte sich mit steigender Behandlungstemperatur, wie durch einen Anstieg des Verhältnisses Orangegelb : Blau belegt wurde. Die Wirkung war, dass die Filmprobe bei einer Behandlungstemperatur von 90°C bis 100°C ein neutrales Farbgleichgewicht annahm und grau-schwarz aussah, nachdem sie auf Umgebungstemperatur abgekühlt war. Das zeigte, dass unter Verwendung einer einzelnen Schicht aus Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat) als Abbildungskomponente ein neutral gefärbtes Bild hergestellt werden kann.

**[0128]** Eine weitere Beobachtung zeigte, dass beim Zusatz von Natriumacetat zur Dispersion die Beschichtungen modifiziertes thermochromes Verhalten aufwiesen, und zwar insofern, dass orange-gelbe Bildfarbe bei gleichen Behandlungstemperaturen vorherrschte.

## BEISPIEL 16

## BELICHTUNGSKEILE UND NEUTRALE FARBENTWICKLUNG

**[0129]** Unter Verwendung des Verfahrens aus Beispiel 7 wurden Beschichtungen aus nicht gewaschenen (Beispiel 2) und gewaschenen (Beispiel 12) Dispersionen von Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat) hergestellt. 1" × 8" große Streifen wurden aus jeder Beschichtung herausgeschnitten, nebeneinander gelegt und mit 254-nm-UV-Licht bestrahlt, um Belichtungskeile ("exposure step tablets") herzustellen. Die Belichtungszeiten für nebeneinander liegende Stufen auf dem Belichtungskeil standen in einem Faktor von etwa der Quadratwurzel von 2 ( $\sqrt{2}$ ) zueinander.

**[0130]** Zu Beginn waren beide Belichtungskeile blau und wiesen in entsprechenden Stufen ähnliche visuelle Dichten auf. Das Ergebnis des Übereinanderlegens der Belichtungskeile war ein blauer Mehrschichtkeil. Beide Belichtungskeile wurden dann etwa 5 Sekunden lang über eine Heißwalze mit 110°C laufen gelassen, wonach der Belichtungskeil aus der nicht gewaschenen Dispersionsbeschichtung eine helle orangegelbe Farbe entwickelte und der Belichtungskeil aus der gewaschenen Dispersion blau blieb. Als diese Belichtungskeile übereinander gelegt und unter Durchlicht betrachtet wurden, war das Ergebnis ein Mehrschichtbelichtungskeil mit ei-

ner neutralen grau-schwarzen Farbe.

#### BEISPIEL 17

##### DISPERSIONEN VON ZINK-BIS(NONADECA-4,6-DIINAT) UND ZINK-BIS(EICOSA-5,7-DIINAT)

**[0131]** Dispersionen der Zinksalze von Nonadeca-4,6-diinsäure und Eicosa-5,7-diinsäure sind in Beispiel 3 bzw. 4 beschrieben. Als diese Dispersionen separat unter Anwendung des Verfahrens aus Beispiel 7 aufgetragen und dann 254-nm-UV-Licht ausgesetzt wurden, wurden sie rasch blau. Als diese blauen Filme kurz auf etwa 110°C erhitzt und dann auf 20°C bis 25°C abgekühlt wurden, durchliefen sie irreversibel Farbveränderungen von Blau zu Gelb. Das steht im Gegensatz zu Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat), das, wie in Beispiel 11 beschrieben, orange-gelb wird.

**[0132]** Als die Zink-bis(nonadeca-4,6-diinat)- und Zink-bis(eicosa-5,7-diinat)-Dispersionen wie für Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat) in Beispiel 12 beschrieben gewaschen wurden, wiesen beide dahingehend dasselbe Verhalten auf, dass sie nach der Belichtung ein blaues Photoprodukt bildeten, beim Erhitzen auf 110°C keine irreversiblen Farbveränderungen durchliefen und bei der Rückkehr zur Umgebungstemperatur von 20°C bis 25°C die blaue Farbe beibehielten.

#### BEISPIEL 18

##### HERSTELLUNG EINER DISPERSION DES BARIUMSALZES VON DOCOSA-10,12-DIINSÄURE

**[0133]** Das Verfahren aus Beispiel 2 wurde verwendet, um diese Dispersion herzustellen, mit der Ausnahme, dass Teil B 5 g (0,0138 mol) Docosa-10,12-diinsäure und 27,6 ml 1 N Natriumhydroxid enthielt und Teil C mit 3,52 g (0,0138 mol) Bariumacetat hergestellt wurde.

**[0134]** Als Punkte dieser Dispersion und der Dispersion aus Beispiel 2 nebeneinander auf Filterpapier gegeben und 254-nm-UV-Licht ausgesetzt wurden, entwickelte die Dispersion mit Pentacosa-10,12-diinsäure stärkere Färbung, was darauf hinweist, dass sie die lichtempfindlichere der beiden ist. Tatsächlich war die Dispersion aus Beispiel 2 viel lichtempfindlicher als die Dispersion dieses Beispiels. Auch das Bariumsalz produzierte, sogar nach extensiver Bestrahlung, ein zwetschgenfarbiges Polymer, und nicht das schwarz gefärbte in Die Makromolekulare Chemie 154, 35–48 (1972) veröffentlichte.

#### BEISPIEL 19

##### HERSTELLUNG EINER DISPERSION VON DOCOSA-10,12-DIINSÄURE

**[0135]** Das Verfahren aus Beispiel 18 wurde verwendet, um diese Dispersion herzustellen, mit der Ausnahme, dass Teil C 27,6 ml 1 N Schwefelsäure enthielt. Als Punkte dieser Dispersion und der Dispersion aus Beispiel 2 nebeneinander auf Filterpapier gegeben und 254-nm-UV-Licht ausgesetzt wurden, entwickelte die Dispersion mit Pentacosa-10,12-diinsäure eine stärkere blaue Färbung, was darauf hinweist, dass sie die empfindlichere der beiden ist. Die Lichtempfindlichkeit dieser Dispersion war viel geringer als die jener aus Beispiel 2. Nach extensiver Bestrahlung entwickelte sich ein blasses blaufärbiges Polymer, das im Gegensatz zur blau-schwarzen Farbe stand, die in Die Makromolekulare Chemie 154, 35–48 (1972) veröffentlicht ist.

#### BEISPIEL 20

##### THERMOCHROME EIGENSCHAFTEN EINER DISPERSION VON DOCOSA-10,12-DIINSÄURE UND IHRES BARIUMSALZES

**[0136]** Beschichtungen aus den Dispersionen der Beispiele 18 und 19 wurden durch das Verfahren aus Beispiel 7 hergestellt. Thermochrome Eigenschaften wurden bewertet, indem zuerst die Beschichtungen 254-nm-UV-Licht ausgesetzt wurden, was eine blaue Farbe ergab, und die belichteten Beschichtungen dann etwa 8 Sekunden lang erhitzt wurden (100°C–150°C). Beschichtungen beider Beispiele 18 und 19 weisen keine irreversiblen thermochromen Eigenschaften auf.



## BEISPIEL 21

## DISPERSION VON ZINK-BIS(EICOSA-5,7-DIINAT) IN GELATINE HERGESTELLT MIT EINEM GEMISCH AUS ZINKACETAT-DIHYDRAT UND ZINKNITRAT-HEXAHYDRAT

**[0137]** Das Verfahren aus Beispiel 4 wurde verwendet, um diese Dispersion herzustellen, mit der Ausnahme, dass Teil C 1,20 g (0,00545 mol) Zinkacetat-dihydrat und 0,82 g (0,00274 mol) Zinknitrat-hexahydrat enthielt, das in 10,5 g entionisiertem Wasser gelöst war, sodass das Molverhältnis zwischen Zinkacetat-dihydrat und Zinknitrat-hexahydrat 2 : 1 betrug.

**[0138]** Bei diesem Verfahren ist es nicht notwendig, zwei Arten von Dispersionen herzustellen – eine, die eine blaue Farbe ergeben würde (entweder durch Waschen einer Dispersion, wie in Beispiel 12, oder durch Zusetzen eines geeigneten Metallsalzes, wie in Beispiel 13), und eine andere, welche die komplementäre gelbe Farbe ergeben würde (wie in Beispiel 13), um die neutrale schwarze Bildfarbe zu erzeugen (beschrieben in Beispiel 16).

## BEISPIEL 22

## THERMOCHROME EIGENSCHAFTEN VON ZINK-BIS(EICOSA-5,7-DIINAT) HERGESTELLT MIT EINEM GEMISCH AUS ZINKACETAT-DIHYDRAT UND ZINKNITRAT-HEXAHYDRAT

**[0139]** Unter Verwendung des Verfahrens aus Beispiel 7 wurde eine Beschichtung aus der Zink-bis(eico-sa-5,7-diinat)dispersion aus Beispiel 21 hergestellt. Als diese Beschichtung 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wurde, entwickelte sich als Ergebnis der Bildung von Polydiacetylen eine charakteristische blaue Farbe.

**[0140]** Somit kann durch eine einzige Dispersion, die aus einem Diacetylen hergestellt wird, und eine einzelne Beschichtungsschicht ein neutral schwarzer Film erhalten werden.

## BEISPIEL 23

## TRITON X-100

## HILFSMITTEL FÜR DIE AUFTRAGBARKEIT UND DAS FARBGLEICHGEWICHT

**[0141]** Triton X-100 wird wie in Beispiel 7 beschrieben als Beschichtungshilfe verwendet. Der Ersatz von Triton X-100 durch ein weiteres Tensids, nämlich FC-129(FC-129 und FC-135 sind fluorchemische Tenside, die durch 3M Co hergestellt werden.), verbesserte die Auftragbarkeit der Dispersionen, weil das fluorchemische Tensid aktiver bei der Verringerung der Oberflächenspannung der Dispersion ist.

**[0142]** Überraschenderweise werden, wenn dieser Ersatz mit der Dispersion aus Beispiel 21 durchgeführt wird, die thermochromen Eigenschaften der Dispersion beeinflusst. Aussetzen gegenüber 254-nm-UV-Strahlung ergab blaues Polydiacetylen. Eine Wärmebehandlung ergab jedoch eine grün-schwarze Bildfarbe anstelle der neutraleren grau-schwarzen Bildfarbe, die unter Verwendung von Triton X-100 erhalten wurde.

**[0143]** Dieses Ergebnis wurde bestätigt, indem der Ersatz von Tensiden mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung auf sowohl FC-129 als auch Triton X-100 ausgeweitet wurde. FC-135, Igepal CA-630, Igepal CO-990 und Igepal CO-850 wurden getestet. FC-135, das ähnliche chemische Zusammensetzung aufweist wie FC-129, ergab ähnliche Ergebnisse, während die Igepal(Igepal-Tenside sind nichtionische, ethoxylierte Alkylphenole. Igepal ist ein Markenname der Rhone-Poulenc Corporation.)-Reihe, die chemisch ähnlich ist wie Triton X-100, dieselbe Wirkung auf die Thermochromie hatte wie Triton X-100. Das weist auf die Bedeutung von Triton X-100 nicht nur als Beschichtungshilfe, sondern auch als Hilfsmittel für das geeignete Farbgleichgewicht hin.

## BEISPIEL 24

## ZINKPROPIONAT:

## EIN WICHTIGES ADDITIV FÜR DAS FARBGLEICHGEWICHT

**[0144]** Dispersionen werden durch die in Beispiel 29 beschriebenen Verfahren gereift, um ihre Empfindlichkeit

gegenüber UV-Strahlung zu erhöhen. Es wurde bestimmt, dass die Neutralisierung des überschüssigen Natriumsalzes von 5,7-Eicosadiinsäure durch eine äquimolare Menge Zinkpropionat in Bezug auf die thermochromen Eigenschaften des Films besser ist, als wenn die Neutralisierung durch die Verwendung von Zinkacetat, Zinkformiat oder Zinknitrat durchgeführt wird. Eine Neutralisierung mit Zinkpropionat ergab ein besseres neutral schwarzes Farbgleichgewicht, wie durch die gleiche Absorption von rotem, grünem und blauem Licht belegt wurde.

## BEISPIEL 25

### NEUTRALE FARBENTWICKLUNG

#### GEMISCH AUS GEREIFTEN UND UNGEREIFTEN DISPERSIONEN

**[0145]** Eine Dispersion von Zink-bis(eicosa-5,7-diinat) wurde gemäß Beispiel 4 hergestellt. Ein Teil dieser Dispersion wurde wie in Beispiel 29 beschrieben gereift und dann gemäß Beispiel 12 gereift. Der Rest wurde ungereift und ungewaschen gelassen. Eine 8 µm dicke Schicht aus dem ungewaschenen und ungereiften Teil wies eine Lichtempfindlichkeit von etwa 2 mJ/cm<sup>2</sup> auf (UV-Bestrahlung mit 254 nm ist erforderlich, um eine visuelle Dichte von 2,0 zu erreichen). Die UV-Bestrahlung ergab ein blaues Bild, das auch nach Wärmebehandlung bei 110°C blau blieb. Eine ähnliche Beschichtung aus dem ungewaschenen und ungereiften Teil wies eine Lichtempfindlichkeit von etwa 13 mJ/cm<sup>2</sup> auf. Diese Probe wies bei Bestrahlung mit UV-Strahlung anfänglich eine blaue Farbe auf, die beim Erhitzen auf 110°C eine thermochrome Veränderung zu hellgelb erfuhr.

**[0146]** 1,5 g der ungereiften Dispersion wurden mit 1,0 g gereifter Dispersion kombiniert und wie in Beispiel 7 beschrieben aufgetragen. 254-nm-UV-Strahlung erzeugte ein blaues Bild, das bei Wärmebehandlung bei 110°C neutral schwarz wurde. Die Lichtempfindlichkeit des Gemischs betrug 10 mJ/cm<sup>2</sup>. Triton X-100 erwies sich als wichtiger Bestandteil für gewünschte thermochrome Eigenschaften (wie in Beispiel 23). Eine mikroskopische Bewertung der Beschichtungen ergab, dass die Beschichtungen aus der Dispersion aus Beispiel 21 bessere Klarheit und Körnigkeit aufweist als das Gemisch dieses Beispiels.

## BEISPIEL 26

### NEUTRALE FARBENTWICKLUNG, BEARBEITUNGSTEMPERATUR UND -DAUER

**[0147]** Eine Filmbeschichtung aus der Zink-bis(eicosa-5,7-diinat)-Dispersion (Beispiel 29) wird blau, wenn sie 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wird. Die endgültige Farbe des Films, die nach einer Wärmebehandlung erhalten wird, hängt von der Bearbeitungstemperatur ab. Bei Temperaturen unter der Optimaltemperatur tritt in den Bereichen mit hoher Dichte ein leicht blauer Ton auf, und bei einer zu hohen Bearbeitungstemperatur sind die Bereiche mit geringer Dichte leicht rosa. Das Ergebnis hängt von der tatsächlichen Temperatur ab, die in der Abbildungsschicht erreicht wird. Bei einer Beschichtung mit einer Dicke von 8 µm reicht eine Temperatur von 110 bis 115°C aus, um die neutrale schwarze Farbe zu erzeugen.

## BEISPIEL 27

### DESENSIBILISIERUNG ODER FIXIERUNG DES BILDES

**[0148]** Eine Beschichtung aus Zink-bis(eicosa-5,7-diinat) wurde wie in Beispiel 29 beschrieben hergestellt. Sie wurde mit einem einfachen Muster maskiert und 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt. Jene Bereiche, die nicht maskiert waren, wurden blau. Dann wurde die Maske entfernt, und der Film wurde wie in Beispiel 15 beschrieben bearbeitet. Die blauen Bereiche wurden neutral schwarz, während die markierten, unbestrahlten Bereich weiß/klar blieben. Der bearbeitete Film mit dem Bild wurde erneut 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt. Das führte jedoch zu keinen Dichteveränderungen in den neutral schwarzen oder klaren Bereichen, was darauf hinweist, dass das Bild fixiert war und das unbestrahlte Diacetylenmetallsalz desensibilisiert wurde.

## BEISPIEL 28

### KEINERLEI AUSWIRKUNG DER BEARBEITUNG AUF DIE AUFLÖSUNG

**[0149]** Unter Verwendung des Verfahrens aus Beispiel 27 wurde auf einem Film aus Zink-bis(eicosa-5,7-diinat) ein Linienmuster gebildet. Das Linienmuster bestand aus 0,75 µm breiten Linien mit 0,75 µm breiten Abständen. Die bestrahlten Bereiche wurden blau, während die unbestrahlten Bereiche klar blieben. Ein solches

Bild wurde wie in Beispiel 15 beschrieben bearbeitet, um die neutrale schwarze Bildfarbe zu erzeugen. Vergleichende mikroskopische Analysen von bearbeiteten (neutral) und unbearbeiteten (blau) Bildern zeigten, dass die Bearbeitung keinerlei Auswirkung auf das Auflösungsvermögen des Films hatte.

## BEISPIEL 29

## HERSTELLUNG UND REIFUNG EINER DISPERSION VON ZINK-BIS(EICOSA-5,7-DIINAT)

**[0150]** 40 g Knochenkalkgelatine wurden gequollen und in 310 g deionisiertes Wasser gelöst, um Teil A herzustellen. Teil B bestand aus 40 g (0,132 mol) Eicosa-5,7-diinsäure, die in einem Gemisch aus 133,6 g 0,985 N-Natriumhydroxid und 276 g entionisiertem Wasser bei 70°C gelöst war. Teil C war eine Lösung von 9,63 g (0,044 mol) Zinkacetat-dihydrat und 6,52 g (0,022 mol) Zinknitrat-hexahydrat, das in 84 g entionisiertem Wasser gelöst war.

**[0151]** Teil A wurde in ein ummanteltes Gefäß gefüllt und auf 50°C erhitzt. Während diese Gelatinelösung gerührt wurde, wurden Teil B und C gleichzeitig mit etwa 15 g/min bzw. 3,33 g/min zugesetzt. Während des Zusetzens wurde die Lösung des Teils B bei einer Temperatur von zwischen etwa 45°C und 70°C gehalten. Der Zusatz der Teile B und C war nach etwa 30 Minuten abgeschlossen.

**[0152]** Nach Ende des Zusetzens hatte sich eine Dispersion von Submikrometerteilchen von Zink-bis(eicosa-5,7-diinat) in der Gelatinelösung gebildet. Die Dispersion wurde auf etwa 4°C abgekühlt und gekühlt gelagert.

**[0153]** Danach wurden mehrere 20 g umfassende Teile der Dispersion entnommen und bei 60°C geschmolzen. Zu diesen Proben wurden verschiedene geringe Mengen entweder einer 16,15%igen Lösung von Zinkacetat oder einer 8,89%igen Lösung von Natrium-eicosa-5,7-diinat zugesetzt. Die zugesetzten Mengen reichten aus, um einen geringen stöchiometrischen Überschuss des einen oder anderen Materials zu erzeugen, und zwar bezogen auf die Mengen an Zinkionen oder Eicosa-5,7-diinationen, die bei der Herstellung der ursprünglichen Dispersion verwendet wurden. Die Dispersionsproben mit ihren zusätzlichen Bestandteilen wurden dann gereift, indem die Dispersion 2,5 Stunden lang langsam bei 60°C gerührt wurde. In bestimmten Abständen während der Reifungsperiode wurden kleine Mengen der Dispersion entnommen und mit einer kleinen Menge eines Tensids vermischt, das als Beschichtungshilfe diente. Diese Proben wurden mithilfe einer Spiralarakel Nr. 46 auf einen Polyesterfilmträger aufgetragen, und die Beschichtungen wurden getrocknet. Dann wurden die Beschichtungen bekannten Mengen UV-Strahlung mit kurzer Wellenlänge von etwa 250 nm ausgesetzt, um sensitometrische Belichtungskeile herzustellen. Danach wurde die visuelle Dichte der Stufen auf dem Belichtungskeil gemessen, und die Bestrahlung der einzelnen Proben, die zum Erreichen einer visuellen Dichte von 2,0 erforderlich ist, wurde berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Bestrahlung (mJ/cm<sup>2</sup>) zum Erreichen einer Dichte von 2,0

Stöchiometrischer Überschuss eines zusätzlichen Bestandteils	Reifungsdauer	
	<u>0 h</u>	<u>2,5 h</u>
7 % Zinkacetat-dihydrat		11,5 mJ/cm <sup>2</sup>
5 % Zinkacetat-dihydrat		15,0 mJ/cm <sup>2</sup>
2 % Zinkacetat-dihydrat		16,0 mJ/cm <sup>2</sup>
0,5 % Zinkacetat-dihydrat		16,0 mJ/cm <sup>2</sup>
keiner	11,0 mJ/cm <sup>2</sup>	11,0 mJ/cm <sup>2</sup>
0,5 % Natrium-eicosa-5,7-diinat		15,0 mJ/cm <sup>2</sup>
2 % Natrium-eicosa-5,7-diinat		11,0 mJ/cm <sup>2</sup>
5 % Natrium-eicosa-5,7-diinat		6,0 mJ/cm <sup>2</sup>
7 % Natrium-eicosa-5,7-diinat		6,5 mJ/cm <sup>2</sup>

**[0154]** Aus den Daten der Tabelle 1 ist klar ersichtlich, dass die Lichtempfindlichkeit der Dispersion durch die Reifung der Dispersion mit zumindest etwa einem 5%igen Überschuss an Natrium-eicosa-5,7-diinat deutlich steigt. Mit Überschuss- oder geringeren Überschussmengen an Natrium-eicosa-5,7-diinat wurde jedoch kein Anstieg, nicht einmal ein geringer Anstieg beobachtet. Der Empfindlichkeitsanstieg ist nach 2,5 Stunden besonders ausgeprägt. Weitere Steigerungen der Empfindlichkeit können erreicht werden, indem die Reifung länger durchgeführt wird.

**[0155]** Eine ähnliche Reifungswirkung, die durch den Zusatz eines kleinen stöchiometrischen Überschusses an Natrium-eicosa-5,7-diinat verursacht wurde, wurde auch bei Dispersionen beobachtet, die der oben genannten ähnelten, die aber unter Verwendung von Zinkacetat-dihydrat alleine oder Zinknitrat-hexahydrat alleine in der Lösung des Teils C hergestellt wurden.

**[0156]** Außerdem wurde beobachtet, dass die Reifung bei anderen Temperaturen als 60°C beeinträchtigt werden kann. Im Allgemeinen zeigte sich, dass die Reifungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Somit ist bei 100°C nur nach 1 Stunde Reifung eine ähnliche Wirkung auf die Empfindlichkeit zu beobachten wie sie oben beschrieben ist, während bei 40°C die Reifung länger als einen Tag bis zur Vollständigkeit braucht.

### BEISPIEL 30

#### DOPPELSCHICHTSTRUKTUR, DIE EINE NEUTRALE SCHWARZE FARBE ERGIBT

**[0157]** Eine Probe einer Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)dispersion, wie sie in Beispiel 2 beschrieben ist, wurde bei 40°C geschmolzen, und eine kleine Menge einer Beschichtungshilfe wurde zugesetzt. Das resultierende Gemisch wurde mithilfe einer Spiralrakel auf einen Polyesterfilmträger aufgetragen. Nach dem Trocknen war die aufgetragene Schicht etwa 4 µm dick. Diese Beschichtung weist eine ähnliche Zusammensetzung und ähnliche thermochrome Eigenschaften auf wie die in Beispiel 11 beschriebene, mit der Ausnahme, dass sie dünner ist.

**[0158]** Eine zweite 4 µm dicke Schicht wurde zur ersten hinzugefügt, indem ein Teil der gewaschenen Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)-Dispersion darüber aufgetragen wurde, wie in Beispiel 12 beschrieben ist.

**[0159]** Als diese Mehrschichtbeschichtung 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt wurde, entwickelte sie rasch eine tiefblaue Farbe. Nachdem diese blaue Beschichtung etwa 6 Sekunden lang über eine Heißwalze mit etwa 110°C laufen gelassen und auf Umgebungstemperatur (20°C bis 25°C) abgekühlt worden war, hatte sich die Farbe von blau zu neutral schwarz verändert.

**[0160]** Dasselbe Ergebnis wurde erhalten, als die Positionen der beiden Schichten umgekehrt wurden.

**[0161]** Ähnliche Ergebnisse wurden auch unter Verwendung der Zink-bis(eicosa-5,7-diinat)-Dispersion aus Beispiel 4 anstelle der oben beschriebenen Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)-Dispersion zum Auftragen der ersten Schicht der Mehrschichtbeschichtung erhalten.

### BEISPIEL 31

#### THERMOCHROMIE VON GEREIFTEN DISPERSIONEN

**[0162]** Eine Dispersion von Zink-bis(eicosa-5,7-diinat) wurde durch das Verfahren aus Beispiel 29 hergestellt.

**[0163]** Die Dispersion wurde gereift, indem ein 2% molarer Überschuss an Natrium-eicosa-5,7-diinat zugesetzt und das Gemisch etwa 24 Stunden lang auf etwa 50°C erhitzt wurde. Zu verschiedenen Zeitpunkten während des Reifungsverfahrens wurden Dispersionsproben entnommen, und nach dem Zusatz einer kleinen Menge einer Tensidbeschichtungshilfe wurden die Dispersionsproben auf einen Polyesterfilmträger aufgetragen, um eine trockene Schicht mit einer Dicke von etwa 8 µm zu erhalten.

**[0164]** Jede aufgetragene Probe wurde mehrmals 254-nm-UV-Licht ausgesetzt (Expositionsmaß  $E$  mJ/cm<sup>2</sup>), um einen blau gefärbten Sensitometer-Belichtungskeil herzustellen. Nachdem die visuelle Dichte ( $D$ ) der einzelnen Stufen gemessen worden war, wurden die Daten verwendet, um für jede Probe eine sensitometrische  $D$ -log $E$ -Kurve darzustellen. Mithilfe der  $D$ -log $E$ -Kurven kann die Empfindlichkeit der einzelnen Proben geschätzt werden, indem die Bestrahlung interpoliert wird, die erforderlich ist, um eine visuelle Dichte von 2,0

zu erreichen.

**[0165]** Aus den in der Tabelle angeführten Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Empfindlichkeit zunimmt (d. h. weniger Bestrahlung erforderlich, um  $D = 2,0$  zu erreichen), wenn die Reifungsdauer steigt. Außerdem wurde, als die Filmproben etwa 6 Sekunden lang über eine Heißwalze mit etwa  $110^{\circ}\text{C}$  laufen gelassen wurde, beobachtet, dass die Proben unterschiedliche thermochrome Eigenschaften aufwiesen. Somit zeigten die Proben, welche die geringste Lichtempfindlichkeit aufwiesen, die drastischste thermochrome Farbveränderung von blau zu gelb. Die lichtempfindlicheren Proben zeigten relativ geringe thermochrome Farbveränderungen von der ursprünglichen hellblauen zu einer blau-grauen Farbe. Zusammen gesehen wiesen die Proben ein kontinuierliches Spektrum an thermochrome Verhalten auf, das von der Lichtempfindlichkeit der Dispersion abhing, aus welcher die Beschichtungen hergestellt wurden.

TABELLE

<u>Reifungsdauer, h</u>	<u>Empfindlichkeit, <math>\text{mJ}/\text{cm}^2</math></u>	<u>Farbe nach Wärmebehandlung</u>
0	34,0	gelb
4	12,0	blau-grün
7,5	9,0	blau-grün
24	4,5	blau

## BEISPIEL 32

## NEUTRAL SCHWARZ GEFÄRBTER FILM AUS EINEM DISPERSIONSGEMISCH

**[0166]** Eine Dispersion, die Zink-bis(eicosa-5,7-diinat) enthielt, wurde hergestellt und etwa 24 Stunden lang mit einem 2% Überschuss Natrium-eicosa-5,7-diinat wie in Beispiel 29 beschrieben gereift. Eine 8  $\mu\text{m}$  dicke Beschichtung aus dieser Dispersion wies eine Lichtempfindlichkeit von etwa  $4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  auf (UV-Bestrahlung mit 254 nm erforderlich, um eine visuelle Dichte von 2,0 zu erreichen). Die anfängliche Farbe der bestrahlten Probe war blau. Die Probe wies unbedeutende Thermochromie auf, wenn sie etwa 6 Sekunden lang über eine Heißwalze mit etwa  $112^{\circ}\text{C}$  laufen gelassen wurde. Nach der Wärmebehandlung war die Farbe etwa mehr neutral grau-blau.

**[0167]** Eine zweite Dispersion, die Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat) enthielt, wurde gemäß Beispiel 2 hergestellt. Die Dispersion wurde nicht gereift. Eine 8  $\mu\text{m}$  dicke Beschichtung aus dieser Dispersion wies eine Lichtempfindlichkeit von etwa  $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  auf und erzeugte eine blaue Farbe, die der einer oben beschriebenen Zink-bis(eicosa-5,7-diinat)-Dispersion ähnelte. Die bestrahlte Beschichtung aus einer Zink-bis(pentacosa-10,12-diinat)dispersion wies auffällige Thermochromie von blau zu gelb auf, wenn sie 6 Sekunden lang derselben Behandlung mit einer Walze mit  $112^{\circ}\text{C}$  ausgesetzt wurde.

**[0168]** Eine Beschichtung (Dicke in trockenem Zustand von 8  $\mu\text{m}$ ) wurde dann aus einem 1 : 1-Gemisch der oben genannten Dispersionen hergestellt. Diese Beschichtung wies eine Lichtempfindlichkeit von etwa  $6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  auf und erzeugte anfangs eine blaue Bildfarbe. Als diese bestrahlte Beschichtung jedoch 6 Sekunden lang mit der Walze mit  $112^{\circ}\text{C}$  wärmebehandelt wurde, veränderte sich die Farbe dramatisch von blau zu neutral schwarz.

## BEISPIEL 33

## AUSWIRKUNG VON NATRIUMCARBOXYLATSALZEN AUF DIE THERMOCHROMIE

**[0169]** Eine gewaschene Dispersion von Zink-bis(eicosa-5,7-diinat) wurde unter Verwendung des in Beispiel 12 beschriebenen Waschverfahrens hergestellt. 10 g umfassende Teile dieser Dispersion wurden entnommen, und kleine Mengen einer 1 M wässrigen Lösung von verschiedenen Natriumcarboxylaten wurden zugesetzt. Die Zusätze reichten aus, um ein Molverhältnis von etwa 1 : 1 zwischen Zink(eicosa-5,7-diinat) und Natriumcarboxylat in der Probe herzustellen.

**[0170]** Eine kleine Menge FC-129-Tensidbeschichtungshilfe wurde zu jedem Gemisch zugesetzt, und unter Verwendung einer Spiralakel wurden Beschichtungen hergestellt. Nach dem Trocknen waren die Beschichtungen etwa 8  $\mu\text{m}$  dick. Dann wurden die Beschichtungen 254-nm-UV-Strahlung ausgesetzt, wodurch, mit

Ausnahme der Probe, die Natriumhexanat enthielt, die erwartete blaue Bildfarbe erzeugt wurde. Die bestrahlten Proben wurden dann etwa 6 Sekunden lang mit einer Walze mit etwa 110°C wärmebehandelt. Das thermochrome Verhalten ist in Tabelle A angeführt.

TABELLE A

<u>Carboxylat</u>	<u>Lichtempfindlichkeit</u>	<u>Anfängliche Farbe</u>	<u>Farbe nach Behandlung bei 110 °C</u>
<b>Kontrollprobe</b>			
kein Carboxylat	Kontrollprobe	blau	blau
Formiat	wie Kontrolle	blau	magentarot
Propiolat	"	blau	rot
Acetat	"	blau	gelb
Acrylat	"	blau	gelb
Propionat	"	blau	gelb
n-Butyrat	"	blau	gelb
n-Hexanat	viel geringer als Kontrolle	purpur	gelb
n-Octanat	wie Kontrolle	blau	gelb
Oxybat	"	blau	rot
Trimethylacetat	"	blau	magentarot
Benzoat	"	blau	purpur
Ethoxyacetat	"	blau	gelb

[0171] Die Wirkung der linearen Natriumcarboxylate, die Thermochromie von blau zu gelb erzeugten, wurde weiter untersucht. Geringere Mengen als das oben genannte Molverhältnis von 1 : 1 zwischen Natriumcarboxylat und Zinkeicosa-5,7-diinat wurden zu einer Dispersion zugesetzt. Beschichtungen wurde hergestellt, getrocknet, 254-nm-UV-Licht ausgesetzt und wärmebehandelt. Die Thermochromie wurde beobachtet.

[0172] Tabelle B zeigt die minimalen Molverhältnisse zwischen Natriumcarboxylat und Zink-bis(eicosa-5,7-diinat), die bei 110°C eine Thermochromie von blau zu gelb ergaben.

TABELLE B

Carboxylat	Minimales Molverhältnis zwischen Carboxylat und Zink-bis(eicosa-5,7-diinat), das bei 100°C eine Thermochromie von blau zu gelb ergibt
Natriumacetat	1 : 1
Natriumacrylat	1 : 1
Natriumpropionat	3 : 4
Natrium-n-butytrat	1 : 2
Natrium-n-hexanat	1 : 4
Natrium-n-octanat	1 : 4

[0173] Aus den Ergebnissen in Tabelle B wird abgeleitet, dass die Wirkung von linearen Carboxylaten auf die Thermochromie im Allgemeinen mit zunehmenden Alkylkettenlängen, zumindest bis zu n-Octanat, steigt.

[0174] Die oben beschriebenen Beispiele dienen lediglich der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung und sollten nicht als Einschränkung des Schutzzumfangs der Erfindung der vorliegenden Anmeldung angesehen werden, der in den beiliegenden Ansprüchen definiert ist.

### Patentansprüche

1. Gemisch aus durch Strahlung abbildbaren Polyacetylenverbindungen mit ähnlicher Lichtempfindlichkeit, die in komplementären Farben abbildbar sind, die kombiniert werden können, um eine schwarze oder fast schwarze Farbe zu erzeugen, wobei das Gemisch (a) ein abbildbares Zinksalz einer C<sub>6</sub>-C<sub>48</sub>-Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäure ist und (b) eine oder mehrere abbildbare Polyacetylenverbindungen umfasst, die zur

Entwicklung oder gemeinsamen Entwicklung einer zweiten Farbe fähig sind, die komplementär zu ersten Farbe ist, um die schwarze oder fast schwarze Farbe zu erzeugen.

2. Gemisch nach Anspruch 1, worin das abbildbare Polyacetylen (b) ein Gemisch aus zumindest einem abbildbaren Metallsalz einer  $C_6-C_{48}$ -Polyacetylenmonocarbonsäure und zumindest einer nichtmetallischen Diacetylenverbindung ist.

3. Gemisch nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin das abbildbare Metallsalz (a) ein Zinksalz einer  $C_6-C_{48}$ -Diacetylen-carbonsäure ist.

4. Gemisch nach Anspruch 1, worin das abbildbare Zinksalz (a) ein erstes Zinksalz einer  $C_6-C_{48}$ -Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäure ist und die abbildbare Polyacetylenverbindung (b) ein zweites Zinksalz einer  $C_6-C_{48}$ -Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäure ist, wobei die abbildbare Polyacetylenverbindung (b) in einem Gewichtsverhältnis von etwa 4 : 1 bis etwa 1 : 20, bezogen auf das Gewicht der abbildbaren Polyacetylenverbindung (b), mit einem Additiv vermischt wird, das aus der aus einem linearen  $C_2-C_8$ -Alkylcarboxylat, einem Nitratanion und Gemischen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

5. Gemisch nach Anspruch 4, worin das abbildbare Zinksalz (a) ein Zinksalz einer  $C_{14}-C_{43}$ -Polyacetylenmonocarbonsäure ist, das als blaue Farbe abbildbar ist, und das abbildbare Polyacetylen (b) ein Zinksalz einer  $C_{14}-C_{43}$ -Polyacetylenmonocarbonsäure ist, das als gelbe Farbe abbildbar ist.

6. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das abbildbare Zinksalz und die abbildbare Polyacetylenverbindung als Kristalle in einem Molverhältnis von etwa 10 : 1 bis etwa 1 : 10 mit einer Menge eines Bindemittels kombiniert werden, das die Agglomeration der Kristalle im Wesentlichen eliminieren kann.

7. Gemisch nach Anspruch 6, das außerdem eine Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid enthaltende Verbindung in einer Menge von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-% des Gemischs umfasst.

8. Gemisch nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das Zinksalz (a) Zink-bis(eicosa-5,7-dioat) ist.

9. Abbildbares Laminat, umfassend eine erste Schicht aus einem Träger und eine zweite Schicht, die ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst.

10. Abbildbares Laminat, umfassend eine erste Schicht aus einem Träger und zumindest zwei unterschiedliche Schichten, wobei zumindest eine erste Schicht Kristalle aus zumindest einem abbildbaren Zinksalz einer  $C_6-C_{48}$ -Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäure, die zur Entwicklung einer ersten Farbe fähig ist, in Kombination mit zumindest einem Bindemittel in einer Menge umfasst, die ausreicht, um die Agglomeration der Kristalle im Wesentlichen zu eliminieren; und zumindest eine weitere Schicht, die Kristalle von einer oder mehreren abbildbaren Polyacetylenverbindungen in Kombination mit zumindest einem Bindemittel in einer Menge umfasst, die ausreicht, um die Agglomeration der Kristalle im Wesentlichen zu eliminieren, wobei die Polyacetylenverbindung(en) zur Entwicklung oder gemeinsamen Entwicklung einer zweiten Farbe in der ersten Schicht fähig ist bzw. sind, die komplementär zu ersten Farbe ist, und die Polyacetylenverbindungen der beiden Schichten ähnliche Lichtempfindlichkeit aufweisen.

11. Verfahren zur Abbildung des Laminats nach Anspruch 9 oder Anspruch 10, umfassend das Bestrahlen des Laminats mit Strahlung, für die das Laminat empfindlich ist, und Erwärmen des bestrahlten Laminats auf eine Temperatur und für eine Dauer, die ausreicht, um eine permanente schwarze Bildfarbe zu erzeugen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin die Strahlung ionisierende Strahlung ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11, umfassend die Durchführung eines Erwärmungsschritts auf einem Teil des Laminats, bevor das Laminat ionisierender Strahlung ausgesetzt wird, gefolgt von Erwärmen auf die Temperatur.

14. Verfahren nach Anspruch 11 oder Anspruch 13, worin die Temperatur zumindest  $100^{\circ}\text{C}$  beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, worin die Dauer zumindest 1 Mikrosekunde beträgt.

16. Abbildbarer Film, umfassend einen Träger und eine Schicht, die eine einzelne abbildbare thermochro-

me Verbindung umfasst, die ein Zinksalz einer  $C_6$ - $C_{48}$ -Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäure zusammen mit wirksamen Konzentrationen von Natriumnitrat und linearem  $C_2$ - $C_8$ -Natriumalkylcarboxylat ist, wobei der Film in einem permanent schwarzen oder fast schwarzen Bild abbildbar ist, ohne dass eine zusätzliche Polyacetylenverbindung notwendig wäre.

17. Film nach Anspruch 16, worin das Zinksalz einer  $C_6$ - $C_{48}$ -Polyacetylenmono- oder -dicarbonsäure Zinkbis(pentacosa-10,12-diinoat) ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen