

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **78100320.7**

⑸ Int. Cl.²: **G 01 K 11/16, C 09 K 9/02,**
G 02 F 1/19

⑱ Anmeldetag: **06.07.78**

⑶ Priorität: **25.08.77 DE 2738253**

⑴ Anmelder: **TIPP-EX TECHNIK WOLFGANG DABISCH,**
Groosstrasse 11, D-6228 Eltville (DE)

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

⑵ Erfinder: **Dabisch, Wolfgang, Groosstrasse 11, D-6228**
Eltville (DE)

⑥ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LU NL SE**

⑦ Vertreter: **Weber, Dieter, Dr. et al, Gustav-Freytag-**
Strasse 25, D-6200 Wiesbaden 1 (DE)

⑤ **Körper mit reversibel veränderlicher temperaturabhängiger Lichtextinktion.**

⑦ Um bei Körpern mit reversibel veränderlicher Lichtextinktion den Übergangsbereich von transparent nach opak oder umgekehrt auf beliebige Zieltemperaturen einstellen und den Körpern beliebige Formgebung, wie Folienform, geben zu können, bestehen sie aus einem im wesentlichen optisch transparenten Polymer- und/oder Harzmatrixmaterial (A) und einer als disperse zweite Phase darin eingelagerten, zumindest teilweise darin unlöslichen organischen Substanz (B), die nach der Einlagerung in das Matrixmaterial bei der Zieltemperatur der Lichtextinktionsveränderung schmilzt oder erstarrt und deren Brechungsindex entweder oberhalb oder unterhalb der Zieltemperatur der Lichtextinktionsveränderung mit dem Brechungsindex des Matrixmaterials im wesentlichen übereinstimmt.

Solche Körper, wie z. B. in Folienform, sind verwendbar für Temperaturmess-, Temperaturanzeige- und Glatt-eiswarnvorrichtungen sowie für Sonneneinstrahlungsabschirmeinrichtungen auf Glasfenstern.

EP 0 000 868 A1

0000868

Dr. Hans-Heinrich Willrath †
Dr. Dieter Weber
Dipl.-Phys. Klaus Seiffert
PATENTANWALTE

D - 6200 WIESBADEN 1
Postfach 6145
Gustav-Freytag-Straße 25
☎ (0 61 21) 37 27 20
Telegrammadresse: WILLPATENT
Telex: 4 - 186 247

30.6.1978

Dr. We/Wh

Tipp-Ex Technik, Wolfgang Dabisch,
6228 Eltville, Groosstr. 11

Körper mit reversibel veränderlicher
temperaturabhängiger Lichtextinktion

- 1 Die Erfindung betrifft Körper mit reversibel veränderlicher temperaturabhängiger Lichtextinktion. Diese sind geeignet für Temperaturbestimmungen, Temperaturmessungen und Temperaturangaben, wie beispielsweise als Frostwarneinrichtungen, Glatteiswarneinrichtungen, Einrichtungen zur Dämpfung der Sonneneinstrahlung, etwa für Gewächshäuser, Industriebauten, Büro- und Wohnräume, Fahrzeuge usw. sowie zur Temperaturanzeige in technischen Einrichtungen und Apparaturen.
- 5
- 10 Aus der DT-PS 1 244 391 und der DT-OS 2 154 042 sind Körper mit reversibel veränderlicher temperaturabhängiger Lichtdurchlässigkeit bekannt, die aus reversibel

1 thermokoagulierbarem Kunststoff, Hydratsalzen und gegebenenfalls Wasser bzw. aus hydratisierten Polymeren und/oder Copolymeren von N-Vinyllactamen bestehen. In derartigen Körpern geben die Hydratsalze bzw. hydratisierten Kunststoffe bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur Wasser ab, das in kleinen Tröpfchen in dem Kunststoff dispergiert wird und so eine Trübung des Körpers erzeugt. Der Nachteil solcher Körper mit reversibler Temperaturabhängigkeit besteht darin, daß sie nur
10 beim Erwärmen auf relativ hohe Temperaturen eine Lichtextinktionsveränderung zeigen, daß dabei stets nur in einer Richtung ein Übergang von einem transparenten zu einem opaken Zustand möglich ist, daß die Reversibilität der Lichtextinktionsveränderung von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist und daß kein scharfer Transparenzumschlag erfolgt.

Weiterhin ist aus der DT-OS 1 812 319 ein Rückstrahler für Glatteiswarnvorrichtungen bekannt, der aus einer Flüssigkeit in einer Kapsel besteht, wobei der Erstarrungspunkt dieser Flüssigkeit so eingestellt ist, daß
20 sie dicht oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser erstarrt und so die Lichtdurchlässigkeit verliert. Derartige Rückstrahler sind relativ teuer und eignen sich nicht, in Massen an Straßenleitpfosten angebracht zu werden. Sie sind bruchempfindlich, da die Kapseln beim Anfahren oder bei mutwilliger Behandlung zerbrechen und die Flüssigkeit auslaufen kann, und schließlich haben sie den Nachteil, daß sie auf Grund ihrer Beschaffenheit nicht geeignet sind, Frostwarnschilder im gefährlichen Temperaturbereich unsichtbar zu halten und
30 erst im Warnbereich sichtbar werden zu lassen.

Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe bestand somit darin, neue Körper mit reversibel veränderlicher

- 1 temperaturabhängiger Lichtextinktion zu bekommen, bei
denen, je nach Bedarf, ein Übergang von transparent nach
opak oder von opak nach transparent erzielt und die
Lichtextinktionsveränderung auf nahezu beliebige Ziel-
5 temperaturen eingestellt werden kann. Eine spezielle
Aufgabenstellung besteht darin, solche Körper mit rever-
sibel veränderlicher temperaturabhängiger Lichtextink-
tion zu bekommen, die als Frostanzeigeeinrichtung bzw.
Glatteiswarneinrichtungen verwendet werden können und in
10 der Nähe des Gefrierpunktes von Wasser von opak nach
transparent wechseln und so im Falle von Frost oder
Glatteis dahinter befindliche Warnschriften oder Warn-
zeichen sichtbar werden lassen oder, wenn sie selbst als
Warnzeichen geformt sind, durch Trübung sichtbar werden.
15 Eine weitere Aufgabenstellung besteht darin, solche Kör-
per zu erhalten, bei denen der Übergang von transparent
zu opak oder umgekehrt möglichst scharf ist, die weder
von den atmosphärischen Bedingungen, wie der Luftfeuch-
tigkeit, abhängig sind, noch zerstörungsanfällig sind
20 und die möglichst einfach und vielfältig herstellbar und
anzubringen sind. Noch eine weitere Aufgabenstellung be-
steht darin, solchen Körpern beliebige Form, wie die von
Folien, geben zu können.

Die erfindungsgemäßen Körper mit reversibel veränderli-
25 cher temperaturabhängiger Lichtextinktion aus wenigstens
einem Polymer- und/oder Harzmaterial sind dadurch ge-
kennzeichnet, daß sie in einem im wesentlichen optisch
transparenten Polymer- und/oder Harzmatrixmaterial (A)
wenigstens eine zumindest teilweise in diesem unlösli-
30 che organische Substanz (B), die nach der Einlagerung in
das Matrixmaterial bei der Zieltemperatur der Lichtex-
tinktionsveränderung schmilzt oder erstarrt und deren
Brechungsindex entweder oberhalb oder unterhalb der
Temperatur der Lichtextinktionsveränderung mit dem Bre-

1 chungsindex des Matrixmaterials im wesentlichen überein-
stimmt, als disperse zweite Phase eingelagert enthält.

Wenn hier von Extinktion die Rede ist, soll dieser Be-
griff die Effekte nicht nur von Absorption und Streuung,
5 sondern auch von Brechung und Reflexion einschließen.

Der Begriff Licht bedeutet elektromagnetische Wellen nicht
nur im sichtbaren, sondern gegebenenfalls auch im UV-
oder IR-Bereich. Wenn schließlich die organische Sub-
stanz (B) als in dem Polymer- und/oder Harzmatrixmateri-
10 al (A) zumindest teilweise unlöslich definiert ist, so
soll dies nicht ausschließen, daß die Substanz (B) im
transparenten Zustand, also bei hoher Lichttransmission,
in dem Matrixmaterial auch echt gelöst vorliegen kann.

Diese erfindungsgemäßen Körper zeigen bei Temperaturver-
15 änderungen bei einer vorgegebenen Temperatur einen re-
versiblen Umschlag von transparent zu opak oder von opak
zu transparent. Mit anderen Worten, diese Körper besit-
zen bei einer vorbestimmten Temperatur einen relativ
scharfen Umschlag von starker optischer Extinktion zu
20 hoher Lichttransmission oder umgekehrt. Dieser Vorgang
ist uneingeschränkt reversibel und unabhängig von ir-
gendwelchen atmosphärischen Bedingungen.

Derartige Körper können beispielsweise für Temperatur-
meßeinrichtungen oder Warneinrichtungen verwendet wer-
25 den. Beispielsweise können sie als Glätteiswarneinrich-
tungen benutzt werden, wenn die Zieltemperatur wenig
oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser eingestellt wird.
Dabei ist es zweckmäßig, solche Substanzen für das Ma-
trixmaterial wie auch für die eingelagerte organische
30 Substanz zu verwenden, daß bei der Lichtextinktionsver-
änderung beim Unterschreiten der Zieltemperatur ein
Übergang von opak zu lichtdurchlässig erfolgt, d.h. die
organische Substanz (B) nach der Einlagerung in das Ma-

- 1 trixmaterial wenig oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser schmilzt und im festen Zustand einen Brechungsindex besitzt, der möglichst gut mit dem des Matrixmaterials übereinstimmt.
- 5 Ein anderes Anwendungsgebiet besteht in Temperaturwarnsystemen, etwa zur Kenntlichmachung einer Temperaturüberschreitung in Räumen oder Behältern, die auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden müssen, wie in klimatisierten Räumen, Kühlräumen oder Gefrierfächern.
- 10 In diesem Fall ist es zweckmäßig, wenn die in das Matrixmaterial eingelagerte organische Substanz B, die wiederum bei der jeweiligen Zieltemperatur der Lichtextinktionsveränderung schmelzen muß, in geschmolzenem Zustand einen Brechungsindex besitzt, der mit demjenigen
- 15 des Matrixmaterials möglichst gut übereinstimmt, da dann beim Überschreiten der Zieltemperatur eine Zustandsänderung von opak nach transparent auftritt und hinter dem Körper liegende Warnschriften, die im Normalzustand nicht lesbar sind, sichtbar werden.
- 20 Eine andere Anwendung ist die der Abschirmeinrichtungen für Sonnen- und Wärmeeinstrahlung etwa für Gewächshäuser, Frühbeete, Industriebauten, Bürofenster und Wohnraumfenster, Fahrzeugfenster und dergleichen.

Für diese Verwendung werden die Substanzen so ausgewählt, daß beim Überschreiten einer bestimmten Zieltemperatur die in das Matrixmaterial eingelagerte organische Substanz (B) schmilzt und im geschmolzenen Zustand einen vom Brechungsindex des Matrixmaterials wesentlich verschiedenen Brechungsindex besitzt, im festen Zustand

30 dagegen einen mit dem Brechungsindex des Matrixmaterials möglichst gut übereinstimmenden Brechungsindex hat. In diesem Fall ist der erfindungsgemäße Körper unterhalb der Zieltemperatur transparent, trübt sich aber schlag-

1 artig beim Überschreiten der Zieltemperatur und bietet
dann einen Schutz gegen weitere Sonnen- oder Wärmeein-
strahlung. Eine empfindlichere Reaktion des thermofunk-
tionellen Körpers auf Sonnenbestrahlung kann beispiels-
5 weise erreicht werden, indem dunkle, vorzugsweise
schwarze Farbflecken auf diesen Körper aufgebracht wer-
den. Wird der thermofunktionelle Körper im transparenten
Zustand Sonnenbestrahlung ausgesetzt, so erwärmen sich
die nur einen geringen Flächenanteil des thermofunktio-
10 nellen Körpers bedeckenden Farbflecke durch Strahlungs-
absorption besonders schnell. Diese Wärme wird durch
Wärmeleitung in Längsrichtung des Körpers an die benach-
barten Stellen weitergegeben, worauf diese Stellen durch
die erhöhte Temperatur in den streuenden, absorbierenden
15 Zustand umschlagen. In diesem Zustand wird nun wiederum
mehr Strahlung absorbiert, die entstehende Wärme weiter-
geleitet und so fort.

Wenn hier von Körpern die Rede ist, so bedeutet dieser
Ausdruck beliebige Formlinge, wie Platten, Folien, Lami-
20 nate, Blöcke oder beliebig geformte Einrichtungen, aber
auch Überzüge auf anderen Gegenständen, wie auf Kunst-
stofffolien, Kunststoffplatten oder Glasplatten. Da das
Matrixmaterial aus einem Kunststoff oder Kunstharz be-
steht, kann es beliebig geformt werden. Besonders zweck-
25 mäßig ist es aber, wenn die erfindungsgemäßen Körper in
der Form von Folien oder Überzügen auf transparenten Ge-
genständen, wie Glasplatten oder Kunststoffplatten oder
Kunststofffolien vorliegen.

Wenn oben gesagt ist, daß die in das Matrixmaterial (A)
30 eingelagerte, in diesem wenigstens teilweise unlösliche
organische Substanz (B) nach der Einlagerung in dieses
Matrixmaterial bei der Zieltemperatur der Lichtextink-
tionsveränderung schmelzen oder erstarren soll, so sei

1 damit zum Ausdruck gebracht, daß dieser Schmelz- oder Er-
starrungspunkt nicht zwangsläufig mit dem Schmelz- oder
Erstarrungspunkt der reinen organischen Substanz (B)
übereinstimmen muß. Gewöhnlich liegt dieser Schmelzpunkt
5 oder Erstarrungspunkt der organischen Substanz (B) nach
Einarbeitung in das Matrixmaterial (A) um einige Celsi-
usgrade unterhalb desjenigen der reinen organischen Sub-
stanz (B), wobei die Abweichung von dem Verfahren abhän-
gen kann, nach dem die organische Substanz (B) mit dem
10 Matrixmaterial (A) vereinigt wird. Wenn die organische
Substanz (B) mit dem gelösten oder geschmolzenen Matrix-
material (A) vereinigt wird, liegt die Schmelzpunktab-
weichung gewöhnlich innerhalb eines Bereiches von 5 Cel-
siusgraden, während im Falle, daß das Matrixmaterial aus
15 seinen Monomeren und einem Gemisch derselben mit organi-
scher Substanz (B) polymerisiert wird, die Abweichung
bis zu 20 Celsiusgrade betragen kann. Es ist aber für
den Fachmann einfach, mit Hilfe weniger Versuche festzu-
stellen, wie sich bei einer betreffenden Methode und der
20 Einarbeitung der organischen Substanz in das Matrixmate-
rial und bei Auswahl eines bestimmten Matrixmaterials
und einer bestimmten organischen Substanz deren Schmelz-
punkt durch die Einarbeitung in das Matrixmaterial er-
niedrigt. Bei der Auswahl der organischen Substanzen (B)
25 wird man daher gewöhnlich eine Verbindung oder ein Ver-
bindungsgemisch verwenden, die oder das als solche oder
solches wenige Celsiusgrade oberhalb der Zieltemperatur
schmilzt, so daß durch die Schmelzpunkterniedrigung bei
der Einarbeitung in das Matrixmaterial (A) die Zieltem-
30 peratur beim Schmelzen möglichst nahekommend erreicht
wird.

Es ist auch selbstverständlich, daß das Schmelzen der
organischen Substanz (B) über einen begrenzten Tempera-
turbereich erfolgen kann und darf, doch muß die Zieltem-

1 peratur in diesen Schmelzbereich bzw. Erstarrungsbereich
fallen.

Der Brechungsindex der eingearbeiteten organischen Sub-
stanz (B) soll entweder oberhalb oder unterhalb der
5 Zieltemperatur der Lichtextinktionsveränderung mit dem
Brechungsindex des Matrixmaterials im wesentlichen über-
einstimmen. Dies bedeutet, daß keine vollständige Iden-
tität erforderlich ist. Je besser aber diese Überein-
stimmung ist, desto schärfer ist die Lichtextinktions-
10 veränderung und desto transparenter ist der Körper ent-
weder oberhalb oder unterhalb der Zieltemperatur.

Die Schärfe des Effektes, d.h. der Lichtextinktionsver-
änderung hängt auch davon ab, wie stark sich der Bre-
chungsindex der organischen Substanz bei der Phasenände-
15 rung, d.h. beim Übergang von fest nach flüssig oder um-
gekehrt, ändert. Um einen praktisch verwertbaren Effekt
zu bekommen, ist es zweckmäßig, daß diese Veränderung
des Brechungsindex der organischen Substanz (B) bei de-
ren Phasenänderung mindestens 2 %, vorzugsweise minde-
20 stens 5 % der Ausgangswertes beträgt.

Die organische Substanz (B) ist in dem Matrixmaterial
(A) als zweite, d.h. als diskrete Phase eingelagert, und
zwar zweckmäßig fein verteilt in der Form kleiner bis
kleinster Tröpfchen bzw. Kristallite, vorzugsweise in
25 der Größenordnung der oder kleiner als die Wellenlänge
des Lichtes, wo bei der Lichtextinktionsveränderung sich
gewöhnlich Tröpfchen in Kristallite oder die Kristallite
in Tröpfchen umwandeln. Der Grad der Feinverteilung der
organischen Substanz in dem Matrixmaterial kann je nach
30 dem erwünschten Effekt und Verwendungszweck eingestellt
werden.

Die organische Substanz (B) kann in das Matrixmaterial
in unterschiedlicher Weise eingearbeitet und darin fein

1 verteilt werden. Eine Methode besteht darin, Monomere
und/oder Oligomere und/oder Vorpolymere des Matrixmate-
rials (A) mit der organischen Substanz (B) zu vermischen
und gegebenenfalls einen Härter für die Monomeren, Oli-
5 gomerer oder Vorpolymeren zuzusetzen und dieses Gemisch
unter Ausbildung und Formgebung des Matrixmaterials aus-
zupolymerisieren. Dabei kann die organische Substanz (B)
in den Monomeren, Oligomeren oder Vorpolymeren des Ma-
trixmaterials durchaus gelöst vorliegen, sofern zu ir-
10 gendeinem Zeitpunkt während -er Polymerisation eine Un-
verträglichkeit bzw. Schwerlöslichkeit bzw. Phasentren-
nung auftritt, so daß dann im Endprodukt tatsächlich Ma-
trixmaterial und organische Substanz als zwei getrennte
Phasen vorliegen, von denen diejenige organische Sub-
15 stanz (B) die innere oder disperse Phase ist, die in der
Matrixphase gewöhnlich mehr oder weniger feinteilig dis-
pergiert ist.

Eine andere Methode besteht darin, die organische Sub-
stanz (B) mit einer Lösung des Matrixmaterials in einem
20 organischen Lösungsmittel zu vermischen und anschließend
das Lösungsmittel unter Formgebung des Matrixmaterials
zu verdampfen. Auch hier kann zunächst beim Auflösen die
organische Substanz sich vollständig in der gemeinsamen
Lösung auflösen, muß aber beim Verdampfen des Lösungs-
25 mittels zu irgendeinem Zeitpunkt in feinteiliger Form
als zweite Phase ausfallen. Selbstverständlich ist es
auch möglich, die Substanzen so auszuwählen, daß die or-
ganische Substanz (B) sich überhaupt nicht vollständig
in der Lösung des Matrixmaterials auflöst, sondern stets
30 als zweite Phase darin dispergiert bleibt, wobei dafür
Sorge getragen werden muß, daß man eine feinteilige Dis-
pergierung etwa in der Form von kleinen Tröpfchen oder
Kristalliten bekommt, etwa durch wirksame Röhreinrich-

1 tungen, Ultraschall oder wirksame Zerkleinerung des
Feststoffes.

Eine weitere Methode besteht darin, das Matrixmaterial
zu schmelzen, sodann die organische Substanz (B) zuzumi-
5 schen oder zu dispergieren und abschließend nach gleich-
mäßigem Durchmischen das Matrixmaterial unter Formgebung
abzukühlen.

Die Formgebung kann darin bestehen, daß man das Matrix-
material mit der darin feinverteilten organischen Sub-
10 stanz (B) in einer Form polymerisieren, aushärten oder
erstarren läßt, indem man das Matrixmaterial in üblichen
Extrudern mit Mundstücken zu Folien oder Platten oder
anderen Formlingen verformt oder andere übliche Formver-
fahren, wie Folienformverfahren, anwendet oder aber das
15 Matrixmaterial als Beschichtung auf einem anderen trans-
parenten Körper, wie einer Glasplatte, auspolymerisieren
oder durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Er-
starren eine Beschichtung dieses transparenten Körpers,
wie einer Glasplatte, bilden läßt. Grundsätzlich sind
20 alle bekannten Formverfahren anwendbar, da es sich bei
dem Matrixmaterial um Polymer- oder Harzmaterialien han-
delt, deren Formgebung bekannt ist.

Die Matrixmaterialien können thermoplastische oder duro-
plastische Kunststoffe, natürliche oder synthetische
25 Harze sein, sie können zu Elastomeren oder starren Kör-
pern härten oder auch in gewissem Umfang plastisch sogar
klebrig bleiben, wie beispielsweise im Falle bestimmter
Harzmatrixmaterialien. In diesem Fall und manchmal auch
in anderen Fällen ist es zweckmäßig, das Matrixmaterial
30 sandwichartig zwischen anderen transparenten Körpern,
wie Glasplatten oder Kunststofffolien, einzuschließen.

Als Matrixmaterialien können die unterschiedlichsten
Stoffklassen verwendet werden, wobei sich die spezielle

1 Auswahl einerseits nach dem Brechungsindex und andererseits nach den für einen speziellen Verwendungszweck benötigten physikalischen Eigenschaften richtet. So kann es erwünscht sein, daß das Matrixmaterial eine starre
5 Folie oder Platte ergibt, etwa zur Befestigung an Straßenleitpfosten als Glatteiswarneinrichtungen. Es kann aber auch erwünscht sein, daß das Matrixmaterial eine biegsame Folie oder einen klebrigen oder plastischen Überzug ergibt. Auf Grund der oben festgelegten Bedingungen an das Matrixmaterial ist es für den Fachmann ein
10 leichtes, aus der Vielzahl bekannter Polymere und Harze ein geeignetes Harzmaterial für eine bestimmte organische Substanz oder umgekehrt auszuwählen. Beispiele geeigneter Matrixmaterialien sind etwa Polyester, Polyamide, Polystyrol, Polyacrylate und Polymethacrylate sowie
15 Silikonharze. Unter den Polyestern sind besonders die hochmolekularen linearen gesättigten Polyester, besonders solche mit Molekulargewichten von 10 000 bis 20 000 geeignet. Ein geeignetes Matrixmaterial ist auch ein Polyvinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymer, das im wesentlichen keine Verzweigungen und Ungesättigtheiten enthält.

Es ist günstig, das Gewichtsverhältnis von organischer Substanz (B) zu Matrixmaterial (A) im Bereich von 1 : 3
25 bis 1 : 16, vorzugsweise von 1 : 6 bis 1 : 12 zu halten, so daß 3 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 Gewichtsteile Matrixmaterial auf 1 Gewichtsteil der organischen Substanz (B) kommen.

Beispiele geeigneter organischer Substanzen (B) sind Alkanole, Alkandiole, Halogenalkanole oder -alkandiole,
30 Alkylamine, Alkane, Alkene, Alkine, Halogenalkane, -alkene oder -alkine, gesättigte oder ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren oder Ester oder Amide derselben, gesättigte oder ungesättigte Halogenfettsäuren oder Ester

1 oder Amide derselben, Arylcarbonsäuren oder deren Ester
oder Amide, Thioalkohole, Thiocarbonsäuren oder deren
Ester oder Amide oder Carbonsäureester von Thioalkoholen
sowie Gemische derselben, wobei alle diese Verbindungen
5 zweckmäßig 10 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Kohlen-
stoffatome enthalten. In den Estern können die Alkohol-
gruppen ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und/oder
halogensubstituiert sein. Die Halogenatome sind in die-
sen Verbindungen zweckmäßig Chlor oder Brom, besonders
10 Chlor. Als besonders günstig erwiesen sich solche Ver-
bindungen als organische Substanz (B), die wenigstens
eine geradkettige aliphatische Gruppe, zweckmäßig mit 10
bis 30 Kohlenstoffatomen, enthalten. In den Arylverbindun-
gen ist die Arylgruppe vorzugsweise Phenyl oder substi-
15 tuiertes Phenyl. Durch geeignete Auswahl der organischen
Substanz (B) kann man die Hysterese des erfindungsgemä-
ßen Körpers mit reversibel temperaturabhängiger Transpa-
renz gezielt einstellen, d.h. man kann bei dem reversi-
blen Wechsel zwischen festem und flüssigem Zustand der
20 eingelagerten organischen Substanz (B) gezielt einen Tem-
peraturunterschied zwischen Schmelzen und Erstarren bzw.
einen Temperaturunterschied der Lichtextinktionsverände-
rung beim Erwärmen bzw. Abkühlen bekommen. Eine relativ
große Hysterese, d.h. ein solcher Temperaturunterschied
25 von einigen Celsiusgraden, ist beispielsweise bei der An-
wendung der Erfindung auf Glatteiswarneinrichtungen er-
wünscht. Dadurch erreicht man, daß die eingelagerte orga-
nische Substanz (B) etwas oberhalb ihres Erstarrungs-
punktes schmilzt, so daß die Glatteiswarnung noch bei
30 Temperaturen sichtbar bleibt, bei denen zwar normaler-
weise kein Glatteis mehr auftreten wird, in bestimmten
ungünstigen Lagen aber noch lokal auftreten kann.

Um eine möglichst kleine Hysterese zu bekommen, verwen-
det man zweckmäßig als organische Substanz (B) Verbin-

1 dungen mit Heteroatomen, wie Halogen, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Einige organische Substanzen neigen zur Ausbildung unterkühlter Schmelzen. Wenn dies verhindert werden soll,
5 kann es zweckmäßig sein, der organischen Substanz (B) Kristallisationskeime in der Form organischer oder anorganischer Kristallite zuzusetzen, wie gemahlenen Quarz, Basalt, Glimmer oder Benzamidkristalle. Solche Kristallisationskeime bewirken eine spontane Kristallisation
10 bei der Zieltemperatur der Lichtextinktionsveränderung.

Bei der Anwendung als Temperaturmeß- oder Temperaturwarnsysteme können die erfindungsgemäßen Körper als Überzug, Folie, Platte oder anderer Formling vor einer Tafel mit einem Schriftaufdruck, einer bestimmten Farb-
15 tafel, einem Symbol oder einem Reflektor angebracht werden, so daß oberhalb oder unterhalb des Punktes der Lichtextinktionsveränderung ein Schriftbild, eine bestimmte Farbe, ein Symbol oder eine Rückstrahlung beim Anstrahlen mit Fahrzeugscheinwerfern sichtbar wird. Der
20 Aufdruck kann beispielsweise eine bestimmte Temperaturangabe oder etwa das Wort "Glatteis" oder dergleichen sein.

Selbstverständlich ist es auch möglich, eine Stoffkombination zu verwenden, bei der die dispergierte Substanz
25 (B) oberhalb ihres Phasenumschlagpunktes den gleichen und unterhalb dieses Punktes aber einen zum Harzmatrixmaterial (A) verschiedenen Brechungsindex hat. Der so erhaltene thermofunktionelle Körper wird im Warnbereich opak-weiß und bildet einen sehr deutlichen Kontrast zu
30 einem dunklen oder reflektierenden Hintergrund. Dabei reicht zur Erzielung eines wirksamen Kontrastes eine Dicke der thermofunktionellen Schicht von nur 0,005 bis 0,050 mm. Wenn diese auf einem dünnen, eventuell selbst-

1 klebenden Filmträger aufgebracht wird, lassen sich da-
raus unschwer beliebige Buchstaben oder Zeichen ausstan-
zen, die sehr unempfindlich und preiswert sind und wegen
ihres geringen Volumens eine geringe Wärmekapazität ha-
5 ben und deshalb eine fast trägheitslose Anpassung an
wechselnde Temperaturen erlauben.

Im Falle der Verwendung als Sonnenstrahlungs- oder Wär-
mestrahlungsschutz besteht der erfindungsgemäße Körper
zweckmäßig aus einer Beschichtung auf oder zwischen Fen-
10 sterglasscheiben.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung
der Erfindung.

Beispiel 1

10 Gewichtsteile eines lösungsmittelfreien Silikonharzes
15 mit einem Brechungsindex $n_{10}^D = 1,43$ ("Sylgard 184 encaps-
ulating agent" der Firma Dow Chemical) werden mit
1 Gewichtsteil Härter ("Sylgard 184 curing agent" der
Firma Dow Chemical) bis zur Homogenität verrührt. 5 Ge-
wichtsteile dieser Mischung werden mit 1 Gewichtsteil
20 Octadecansäurepentylester mit einem Brechungsindex $n_{10}^D =$
 $1,45$ und $n_O^D = 1,55$ versetzt, wiederum bis zur Homogeni-
tät verrührt und in einer 0,5 mm dicken Schicht auf eine
Glasplatte aufgebracht. Nach einer 4-stündigen Aushär-
tung des Silikonharzes bei 65°C entsteht eine reversi-
25 bel thermofunktionelle Schicht, welche oberhalb 5°C
eine gute Transparenz und unterhalb 5°C eine starke
Opazität (Lichtextinktion) zeigt.

Beispiel 2

3 Gewichtsteile thermoplastischen Polyamidharzes, näm-
30 lich eines Kondensationsproduktes von polymeren Fettsäu-
ren mit aliphatischen Diaminen (Versalon 1175 der Firma

1 Schering AG) werden bei 150° C aufgeschmolzen. Zu dieser
Schmelze wird 1 Gewichtsteil Heptansäuretetradecylester
zugerührt und die Schmelze in einer 0,1 mm dicken
Schicht auf eine Glasplatte aufgebracht. Nach Abkühlung
5 auf Raumtemperatur entsteht eine reversible thermofunk-
tionelle Schicht, welche oberhalb 7° C Opazität und un-
terhalb 7° C Transparenz zeigt.

Beispiel 3

In 20 Gewichtsteilen einer 15 %-igen Lösung eines hoch-
10 molekularen, linearen Copolyesters auf der Basis aroma-
tischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole ("Polye-
ster Dynapol L 206" der Firma Dynamit Nobel) in Tri-
chloräthylen wird ein Teil Phenylessigsäurestearylester
gelöst. Diese Lösung wird mit Hilfe eines Drahttrakels
15 derart auf eine 0,05 mm dicke Folie aus Polyterephthal-
säureglykolester aufgebracht, daß nach dem Verdampfen
des Lösungsmittels eine Schichtdicke von 0,02 mm resul-
tiert. Die so erzeugte Schicht thermofunktioneller
Transparenz zeigt oberhalb 40° C Opazität und unterhalb
20 40° C Transparenz.

Beispiel 4

In 10 Gewichtsteilen einer 20 %-igen Lösung eines Poly-
esters auf der Basis eines Gemisches aromatischer sowie
nichtaromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole
25 ("Polyester CR 04-178" der Firma Bostik, Oberursel) in
Trichloräthylen wird ein Teil eines innigen Gemisches
von 10 Teilen Essigsäureheptadecylester, 10 Teilen Hexa-
decansäureheptylester und 1 Teil Octadecansäureoctade-
cylester (als Kristallisationskeim) gelöst. Diese Lösung
30 wird mit Hilfe eines Drahttrakels derart auf eine 0,075
mm dicke Folie aus Polyterephthalsäureglykolester aufge-
bracht, daß nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine

1 Schichtdicke von 0,02 mm resultiert. Die so erzeugte
Schicht temperaturabhängiger Lichtextinktion zeigt ober-
halb von 18,0° C Opazität und unterhalb 17,3° C Transpa-
renz. Dieser enge Bereich zwischen den Umschlagstempla-
5 turen beim Erwärmen bzw. Abkühlen wird hierbei durch die
Zugabe des Octadecansäureoctadecylesters als Kristalli-
sationskeim erreicht.

Beispiel 5

3 Gewichtsteile eines thermoplastischen Polystyrols
10 ("Hostyren N 2000" der Firma Hoechst AB) werden bei ca.
160° C aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze wird ein Teil
Heptansäuretetradecylester zugeführt und die Schmelze in
einer 0,1 mm dicken Schicht auf eine Glasplatte aufge-
bracht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur entsteht eine
15 reversible thermofunktionelle Schicht, welche oberhalb
7° C Opazität und unterhalb 7° C Transparenz zeigt.

Beispiel 6

4 Gewichtsteile eines schmelzbaren Polymethacrylates
("Plexigum P 28" der Firma Röhm GmbH, Darmstadt) werden
20 bei ca. 160° C aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze wird
1 Gewichtsteil Eicosan zugeführt und die Schmelze in
einer 0,07 mm dicken Schicht auf eine Glasplatte aufge-
bracht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur entsteht eine
erfindungsgemäße Schicht, welche oberhalb 35° C Transpa-
25 renz und unterhalb 35° C Opazität zeigt.

Beispiel 7

9 Gewichtsteile eines linearen gesättigten Copolyesters
mit einem Brechungsindex $n_{25}^D = 1,52$ ("Polyester RFF-221
174" der Firma Bostik, Oberursel) werden bei ca. 160° C
30 aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze wird 1 Gewichtsteil
Octadecan mit einem Brechungsindex $n_{25}^D = 1,51$ und $n_{28}^D =$

1 1,43 zugerührt und die Schmelze in einer 0,1 mm dicken Schicht auf einer Glasplatte aufgebracht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur resultiert eine reversible thermofunktionelle Schicht, in der das Octadecan bei 25° C schmilzt, so daß die Schicht oberhalb 25° C Opazität und unterhalb 25° C Transparenz zeigt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1 1. Körper mit reversibel veränderlicher temperaturabhän-
giger Lichtextinktion aus wenigstens einem Polymer-
und/oder Harzmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß er
in einem im wesentlichen optisch transparenten Poly-
5 mer- und/oder Harzmatrixmaterial (A) wenigstens eine
zumindest teilweise in diesem unlösliche, organische
Substanz (B), die nach der Einlagerung in das Matrix-
material bei der Zieltemperatur der Lichtextinktions-
veränderung schmilzt oder erstarrt und deren Bre-
10 chungsindex entweder oberhalb oder unterhalb der
Zieltemperatur der Lichtextinktionsveränderung mit
dem Brechungsindex des Matrixmaterials im wesentli-
chen übereinstimmt, als disperse zweite Phase einge-
lagert enthält.
- 15 2. Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
er in dem Matrixmaterial (A) eine solche organische
Substanz (B) eingelagert enthält, deren Brechungsindex
sich bei der Phasenänderung um mindestens 2 %, vorzugsweise mindestens 5 % verändert.
- 20 3. Körper nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß er die organische Substanz (B) in der Form kleiner
Tröpfchen oder Kristallite in dem Matrixmaterial
(A) fein verteilt enthält.
4. Körper nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
25 daß er die organische Substanz (B) in einem Gewichts-
verhältnis zu dem Matrixmaterial (A) von 1 : 3 bis
1 : 16, vorzugsweise von 1 : 6 bis 1 : 12 enthält.
5. Körper nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß er als organische Substanz (B) ein Alkanol, Al-
30 kandiol, Halogenalkanol oder -alkandiol, Alkylamin,

- 1 Alkan, Alken, Alkin, Halogenalkan, -alken oder -al-
kin, eine gesättigte oder ungesättigte Mono- oder Di-
carbonsäure oder einen Ester oder ein Amid derselben,
eine gesättigte oder ungesättigte Halogenfettsäure
5 oder einen Ester oder ein Amid derselben, eine Aryl-
carbonsäure oder deren Ester oder Amid, einen Thioal-
kohol, eine Thiocarbonsäure oder einen Ester oder ein
Amid derselben oder einen Carbonsäureester eines Thi-
oalkohols oder Gemische dieser Verbindungen, deren
10 jede 10 bis 30 Kohlenstoffatome besitzt, wobei in den
Estern die Alkoholgruppe ihrerseits gesättigt oder
ungesättigt und/oder halogensubstituiert sein kann,
enthält.
6. Körper nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
15 daß er als organische Substanz (B) eine Verbindung
mit wenigstens einer geradkettigen aliphatischen
Gruppe, vorzugsweise mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen,
enthält.
7. Körper nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
20 daß er als Matrixmaterial (A) einen Polyester, ei Po-
lyamid, ein Polyacrylat oder -methacrylat, Polysty-
rol, ein Silikonharz, Polyvinylchlorid, Polyvinyli-
denchlorid oder ein Polyvinylidenchlorid-Acrylnitril-
Copolymer enthält.
- 25 8. Körper nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß die organische Substanz (B) Kristallisationskeime
in der Form organischer oder anorganischer Kristalli-
te enthält, die oberhalb der Zieltemperatur der
Lichtextinktionsveränderung schmelzen und mit der or-
30 ganischen Substanz (B) keine Mischkristallite bildet.
9. Körper nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
daß er

- 1 a) durch Vermischen der organischen Substanz (B) mit
Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Vorpolyme-
ren des Matrixmaterials (A) und gegebenenfalls
5 einem Härter oder Polymerisationskatalysator für
diese das Matrixmaterial bildenden Verbindungen
und anschließende Polymerisation derselben zu dem
Matrixmaterial unter Formgebung oder
- b) durch Vermischen der organischen Substanz (B) mit
einer Lösung des Matrixmaterials (A) in einem or-
10 ganischen Lösungsmittel und anschließendes Ver-
dampfen des Lösungsmittels unter Formgebung des
Matrixmaterials oder
- c) durch Vermischen der organischen Substanz (B) mit
einer Schmelze des Matrixmaterials (A) und an-
15 schließendes Abkühlen der Schmelze unter Formge-
bung erhalten worden ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
0000868
EP 78 10 0320

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - C - 473 772 (TELEFUNKEN)</u> * Bezeichnung; Seite 2, Zeilen 34-83, Zeilen 96-104; Figuren 1,2,3 *		G 01 K 11/16 C 09 K 9/02 G 02 F 1/19

	<u>FR - A - 2 243 234 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD.)</u> * Bezeichnung; Seite 3, Zeilen 7 bis 40; Seite 4, Zeile 26 bis Seite 5, Zeile 11; Seite 6, Zeile 36 bis Seite 10, Zeile 40; Seite 11, Zeilen 1 bis 26 *	1,3,4,7,9	

	<u>FR - A - 2 010 662 (VARI-LIGHT CORPORATION)</u> * Bezeichnung; Seite 7, Zeile 28 bis Seite 9, Zeile 20; Seite 13, Zeile 13 - Seite 16, Zeile 38; Figuren 3,4,5,6,7,8 *	1,3,7,8,9	G 01 K 11/12 11/16 11/18 G 01 W 1/00 G 02 F 1/19 G 09 K 9/02

	<u>US - A - 3 445 291 (L.A. STEIN)</u> * Gesamtheit des Patentschriftes *	1,3,7,9	

	<u>US - A - 3 591 810 (G. JACKSON)</u> * Bezeichnung; Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 2, Zeile 75; Spalte 3, Zeilen 1-63 *	1,3,9	

	<u>FR - A - 2 244 564 (BIO-MEDICAL SCIENCES)</u> * Bezeichnung; Seite 2, Zeile 23 - Seite 6, Zeile 25 *	8	

☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30-11-1978	Prüfer VISSER