DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 189

Ausschließungspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]
(11)	149 189	(44)	01.07.81	3(51) B 41 M 5/26
(21)	AP B 41 M / 219 196	(22)	21.02.80	
(31)	P 29 07 352.7	(32)	24.02.79	(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Dabisch, Wolfgang, DE; Kuhn, Peter, DE; Müller, Siegfried R., DE; Narayanan, Krishnamoorthy, IN

(73) Tipp-Ex Technik Wolfgang Dabisch, Eltville, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Körper mit reversiblen fixierbaren und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen

(57) Um auf Körpern mit reversiblen, temperaturveränderlichen Lichtextinktionen durch Erwärmen aufgezeichnete Daten auf einfache Weise löschen und den Körper dann erneut zur Datenaufzeichnung verwenden zu können, bestehen diese Körper aus wenigstens einem Polymer- und/oder Harzmatrixmaterial A und wenigstens einer zumindest teilweise in diesem unlöslichen, als disperse zweite Phase darin enthaltenen organischen niedermolekularen Substanz B, wobei das Stoffpaar A/B unterhalb einer bestimmten Temperatur T_o in Abhängigkeit von einer vorausgehenden Erwärmung über T_o unterschiedliche Lichtextinktionen besitzt und derart beschaffen ist, daß es beim Erwärmen über eine oberhalb T_o liegende Umwandlungstemperatur T_2 und anschließenden Abkühlen unter T_o maximale Lichtextinktion ergibt und beim Erwärmen im Zustand maximaler Lichtextinktion bis zu einer über T_o und unter T_2 liegenden Klartemperatur T_1 und anschließenden Abkühlen unter T_o mit steigender Temperatur kleiner werdende Lichtextinktionen und beim Erwärmen auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2 und anschließenden Abkühlen unter T_o minimale Lichtextinktion ergibt. Solche Körper, wie z.B. in Folienform oder in der Form von Überzügen, sind verwendbar als löschbare Mikrofilme und andere löschbare Aufzeichnungsträger.

22 Seiten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Körper mit reversiblen fixierbaren und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen können als löschbare und wiederbeschriftbare Aufzeichnungsträger verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist üblich, Informationen aller Art einschließlich Daten, Bildern, Schriftzeichen, Mustern usw. auf transparenten Trägern aufzuzeichnen, um sie optisch sichtbar zu speichern und entweder kopieren oder projizieren zu können. Auf diese Weise werden beispielsweise Mikrofilme und dergleichen gewonnen. Die Aufzeichnung erfolgt bekanntermaßen mit Hilfe einer lichtempfindlichen Schicht auf optischem Wege, wobei das Aufzeichnungsverfahren ein Entwickeln und Fixieren der aufzuzeichnenden Informationen einschließt.

Vielfach sind solchermaßen aufgezeichnete Informationen geheim oder sollen wenigstens nicht in fremde Hände gelangen. Wenn solche Informationsträger nicht mehr benötigt werden, müssen sie daher sorgfältig vernichtet werden, wofür vielfach ein Zerkleinern nicht ausreicht, da etwa bei Mikrofilmen die Schrift so klein ist, daß die beim Zerkleinern erhaltenen Stücke noch unerwünschte zusammenhängende Informationen beinhalten.

Es ist daher in solchen Fällen erforderlich, auf chemischem Wege die Schicht zu zerstören, was arbeitsaufwendig und durch Verwendung von Chemikalienlösungen unangenehm ist, besonders wenn größere Mengen an Aufzeichnungsträgern vernichtet werden sollen. Außerdem sind solche bekannten Aufzeichnungsträger, auf denen die Informationen gelöscht wurden, nicht wieder verwendbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine Verbesserung der bekannten Aufzeichnungsträger.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue Datenspeicherungs- und Aufzeichnungsmaterialien zu bekommen, deren aufgezeichnete Daten auf möglichst einfache Weise gelöscht werden können und die danach erneut zur Aufzeichnung von Daten verwendet werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Körper mit reversiblen fixierbaren und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen gelöst, und diese Körper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus wenigstens einem Polymer- und/oder Harzmatrixmaterial (A) und wenigstens einer zumindest teilweise in diesem unlöslichen, als disperse zweite Phase darin enthaltenen organischen niedermolekularen Substanz (B) bestehen, wobei das Stoffpaar (A/B) unterhalb einer bestimmten Temperatur (T_o) in Abhängigkeit von einer vorausgehenden Erwärmung über T_o unterschiedliche Lichtextinktionen besitzt und derart beschaffen ist, daß es beim Erwärmen über eine oberhalb T_o liegende Umwandlungstemperatur (T_2) und anschließenden Abkühlen unter T_o maximale Lichtextinktion ergibt und beim Erwärmen im Zustand maximaler Lichtextinktion bis zu einer über T_o und unter T_2 liegenden Klartemperatur (T_1) und anschließenden Abkühlen unter T_o mit steigender Temperatur kleiner werdende Lichtextinktionen

und beim Erwärmen auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2 und anschließenden Abkühlen unter T_o minimale Lichtextinktion ergibt.

Wenn hier von Körpern die Rede ist, so können diese unterschiedliche Form besitzen, wie etwa als Platten, Blöcke, Filme, Rohre und dergleichen, oder sie können die Form eines Überzuges auf einem anderen Träger, wie einer transparenten Folie haben. Der Begriff "Körper" wird hier also im weitesten Sinne verwendet.

Wenn hier von Informationen, Daten oder Aufzeichnungen die Rede ist, sollen auch diese Begriffe im weitesten Sinne verstanden werden, wie als Zahlen, Buchstaben, Bilder, Muster zu dekorativen Zwecken oder dergleichen.

Mit dem Erfindungsgegenstand wurde überraschenderweise gefunden, daß es erfindungsgemäß möglich ist, durch einfache Wärmeentwicklung ohne Nachbehandlung und ohne chemische Naßverfahren Aufzeichnungen zu erzeugen, d.h. auch ohne Entwicklungsverfahren und Fixierverfahren, wie sie bei lichtempfindlichen Schichten erforderlich sind. Besonders überraschend ist es, daß die durch Wärme erzeugten Aufzeichnungen ebenfalls ausschließlich durch Wärmeeinwirkung gelöscht werden können, ohne daß chemische Verfahren oder Naßbehandlungen erforderlich wären.

Weiterhin ist es überraschend, daß die so gelöschten Aufzeichnungsmaterialien erneut für Datenaufzeichnungen verwendet werden können, wobei der Aufzeichnungsvorgang und Löschvorgang beliebig oft wiederholt werden kann.

Die für die Bilderzeugung benötigte Wärme kann auf beliebige Weise zugeführt werden, vorzugsweise mittels fein gebündelter Wärme- oder Lichtstrahlung oder durch Kontaktwärme aus elektrischen Leiterbahnen. Je feiner die Wärmestrahlenbündelung ist und die Abmessungen der Leiterbahnen sind, desto schärfere Aufzeichnungen lassen sich erhalten. Mit La-

serstrahlen bekommt man ein hohes Auflösungsvermögen in der Größenordnung von 10^{-6} m. Dieses hohe Auflösungsvermögen führt zu einer scharfen Bildwiedergabe.

Die auf den Aufzeichnungsmaterialien nach der Erfindung erhaltenen Bilder lassen sich mit dem Auge deutlich erkennen oder mit üblichen photoelektronischen Geräten im mikroskopischen Bereich ablesen. Es sind Datenaufzeichnungen nach dem Analogverfahren wie auch nach dem Digitalverfahren möglich.

Erstaunlicherweise kann man mit dem Erfindungsgegenstand auch Zwischentöne erzeugen, so daß man bei entsprechender Temperatureinstellung photographieartige Abbildungen mit hohem Auflösungsvermögen erhalten kann.

Die Aufzeichnungen können im Positivverfahren wie auch im Negativverfahren erfolgen. Geht man von dem Zustand minimaler Lichtextinktion, d.h. vom maximal transparenten Zustand aus, so bekommt man durch Erhitzen über die Umwandlungstemperatur T_2 auf dem transparenten Grund opake Abbildungen, wie Schriftzeichen und dergleichen. Diese besitzen alle die maximal erreichbare Opazität. Um Halbtöne bzw. Grautöne zu erzielen, muß bei diesem Positivverfahren der Bildbereich maximaler Opazität, der aufgehellt werden soll, in einem zweiten Vorgang auf eine Temperatur zwischen T_o und T_1 erwärmt werden, wobei je nach der Erwärmungstemperatur in diesem Bereich eine unterschiedliche Aufhellung erreicht wird. Beim Positivverfahren kann man jedes aufgezeichnete Element vollständig löschen, indem man den Bereich dieses aufgezeichneten Elemente auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2 erwärmt. Dabei wird die zu korrigierende Stelle wieder vollständig transparent. Durch anschließendes erneutes Erwärmen dieser Stelle auf eine Temperatur oberhalb T_2 läßt sich dann an der gleichen Stelle das richtige Aufzeichnungselement einfügen.

Beim Negativverfahren geht man von dem Zustand maximaler Opazität bzw. maximaler Lichtextinktion aus. Erwärmt man auf

eine Temperatur im Bereich zwischen T_o und T_1, bekommt man je nach der Erwärmungstemperatur beliebige Grautöne zwischen dem Zustand maximaler Opazität und dem Zustand maximaler Transparenz. Diese Grautöne können beim Negativverfahren in einem Arbeitsgang erzielt werden.

Unabhängig davon, ob man nach dem Negativverfahren oder nach dem Positivverfahren arbeitet, kann man ein Auflösungsvermögen von mindestens 300 bis 400 Linien pro Millimeter erzielen, so daß das Verfahren für jegliche optische Datenaufzeichnung, etwa auch für die Herstellung von Mikrofilmen, geeignet ist. Zur besseren Absorption von Laserstrahlen kann die Schicht schwach eingefärbt werden, und es lassen sich dann einzelne Punkte mit einem Durchmesser von weniger als 0,003 mm aufzeichnen, wobei die für die Aufzeichnung eines Punktes erforderliche Zeit je nach Energie des Laserstrahles im Mikrosekundenbereich liegt. Mit den gleichen Laserstrahlen, jedoch durch Reduktion der Leistung, lassen sich die Aufzeichnungen wieder löschen.

Die Abmessungen der erfindungsgemäßen Körper können beliebig gewählt werden. Die bevorzugte Ausbildung dieser Körper besteht in einer transparenten Trägerfolie mit einer Beschichtung mit dem Stoffpaar A/B. Die Dicke dieser Beschichtung kann beliebig variiert werden und beispielsweise zwischen etwa 10^{-6} m und einigen Millimetern liegen. Beschichtungen mit einer Dicke zwischen 10^{-6} m und 10^{-4} m sind bevorzugt. Selbstverständlich können die Stoffpaare A/B auch selbsttragende Folien oder Filme bilden, wenn man Matrixmaterialien auswählt, die zusammen mit den eingelagerten organischen niedermolekularen Substanzen ausreichend mechanisch stabil sind, um nicht auf einem zusätzlichen Träger abgestützt werden zu müssen.

In der Zeichnung bedeutet

Fig. 1 eine graphische Darstellung eines typischen Kurvenverlaufes der Abhängigkeit der Lichtextinktion von der Erwärmungstemperatur bei einem Stoffpaar (A/B)

nach der Erfindung,

Fig. 2 die entsprechende Kurve für das konkrete Stoffpaar des Beispiels 1,

Fig. 3 die entsprechende Kurve für das konkrete Stoffpaar des Beispiels 2 und

Fig. 4 die entsprechende Kurve für das konkrete Stoffpaar des Beispiels 3.

Anhand der Fig. 1 läßt sich das Verhalten der erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffpaare von Matrixmaterial A und niedermolekularer organischer Substanz B erläutern. Wenn man die Lichtextinktion gegen die Erwärmungstemperatur aufträgt, so kann man unterschiedliche Kurvenverläufe bei den erfindungsgemäßen Stoffpaaren bekommen, doch gehorchen diese Kurvenverläufe alle den eingangs aufgezeigten Prinzipien.

Nimmt man einen Körper aus einem Stoffpaar A/B nach der Erfindung im Zustand maximaler Opazität und erwärmt diesen Körper von einer Temperatur T_o aus, und geht man dabei nicht über die Temperatur T_1, so hellt sich die Opazität je nach Temperatursteigerung mehr und mehr auf, d.h. der Körper wird an den erwärmten Stellen lichtdurchlässiger, d.h. transparenter. Beim Abkühlen bis auf die Temperatur T_o oder darunter bleibt dieser Trübungszwischenwert zwischen maximaler Opazität und maximaler Transparenz erhalten oder im wesentlichen erhalten. Auf diese Weise gelingt es, bei den Aufzeichnungen erfindungsgemäß Halbtöne oder Grautöne zu erzeugen.

Erwärmt man jedoch bis zur Temperatur T_1 oder über diese hinaus bis zur Temperatur T_2, so stellt sich beim Abkühlen des Körpers auf die Temperatur T_o oder darunter stets maximale Transparenz oder minimale Lichtextinktion ein.

Man braucht also, um zu maximaler Transparenz zu kommen, nicht auf einen scharfen Temperaturwert zu erwärmen, sondern es genügt, an den transparent zu machenden Stellen auf eine Temperatur irgendwo zwischen T_1 und T_2 zu erhitzen. Je

größer dieser Temperaturabstand zwischen T_1 und T_2 ist, desto leichter läßt sich die maximale Lichtdurchlässigkeit ohne Gefahr von Zwischenwerten oder Rückkehr zur maximalen Opazität erreichen. Vorzugsweise beträgt der Abstand zwischen T_1 und T_2 mindestens 5° C, besonders bevorzugt 5 bis 50, und besonders 5 bis 15° C. Wenn der Abstand von T_1 zu T_2 zu groß ist, muß man im Negativverfahren beim Löschen der Aufzeichnungen zu hoch erhitzen, was bei bestimmten Matrixmaterialien oder Anwendungen von Nachteil sein kann.

Erwärmt man den erfindungsgemäßen Körper auf die Temperatur T_2 oder darüber, so stellt sich beim Abkühlen zwingend wieder die maximale Opazität ein.

Je nach Temperatureinstellung auf den betreffenden Stellen des erfindungsgemäßen Körpers läßt sich dort also frei nach Wahl maximale Opazität, maximale Transparenz oder ein von der Temperatureinwirkung abhängiger opaker Zwischenton einstellen.

Verwendet man im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Negativverfahren ein Positivverfahren und geht von einem erfindungsgemäßen Körper im Zustand maximaler Transparenz aus, so bleibt diese Transparenz bis zur Umwandlungstemperatur T_2 nach dem Abkühlen auf dem maximalen Ausgangswert. Erst bei Erreichen der Temperatur T_2 oder einer darüberliegenden Temperatur wird der Körper beim Abkühlen opak und erreicht die maximale Opazität.

Ausgehend vom transparenten Zustand lassen sich also keine Zwischentöne erreichen, sondern nur maximale Transparenz und maximale Opazität, doch läßt sich, wie oben dargelegt, durch ein zweites Erwärmen der bereits opak gemachten Stellen auf eine Temperatur zwischen T_o und T_1 jeder beliebige Zwischenton nachträglich einstellen.

Die Fig. 2 bis 4 zeigen konkrete Ausführungsbeispiele für Stoffpaare gemäß den Ausführungsbeispielen 1 bis 3.

Aufgrund der obigen technischen Lehre ist es dem Fachmann also möglich, anhand einiger Routineversuche jene Stoffpaare auszuwählen, die unter den Erfindungsgegenstand fallen. Hierzu braucht er lediglich von dem Stoffpaar, das durch Dispergieren der Substanz B in dem Matrixmaterial A erhalten wurde, ein Diagramm der Lichtextinktion in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Lichtdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur anzufertigen, was letzteres mit handelsüblichen Apparaturen und automatischen Aufzeichnern möglich ist. Wenn die dabei erhaltene Kurve den oben geschilderten Verlauf mit einer Umwandlungstemperatur T_2 und einer Klartemperatur T_1 zeigt, entspricht das Stoffpaar zwingend dem Erfindungsgegenstand.

Zweckmäßig besitzt die organische niedermolekulare Substanz (B) bei Umgebungstemperatur im festen Zustand einen Brechungsindex, der dem des Matrixmaterials (A) möglichst nahekommt, da dann im transparenten Zustand maximale Transparenz erreicht wird. Das Stoffpaar A/B kann also nach diesem Kriterium ausgewählt werden.

Die Temperatur T_2 stimmt im wesentlichen mit dem Schmelzpunkt bzw. Erstarrungspunkt der organischen, niedermolekularen Substanz (B) überein. Deshalb kann letzterer als weiteres Auswahlkriterium herangezogen werden.

Bevorzugt werden Stoffpaare A/B so ausgewählt, daß die organische niedermolekulare Substanz (B) im festen Zustand zwei unterschiedliche Zustandsformen, wie z.B. Kristallformen, besitzt, die unterschiedliche Brechungsindices haben, wobei die bei Raumtemperatur stabile Zustandsform einen Brechungsindex hat, der dem des Matrixmaterials (A) möglichst nahekommt, und die bei Raumtemperatur stabile Zustandsform einen Brechungsindex hat, der zwischen diesem und dem der Schmelze der organischen niedermolekularen Substanz (B) liegt. Im Zusammenspiel mit dem Matrixmaterial (A) stellen sich in Abhängigkeit der Temperaturvorbehandlung entsprechende Zustandsformen der Substanz (B) ein.

Die organische niedermolekulare 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 Teilchen, wie als Tröpfchen bzw. Kristallite. Der Grad der Feinverteilung der organischen Substanz in dem Matrixmaterial kann je nach dem erwünschten Effekt und Verwendungszweck eingestellt werden.

Die organische Substanz (B) kann in das Matrixmaterial in unterschiedlicher Weise eingearbeitet und darin fein verteilt werden. Eine Methode besteht darin, Monomere und/oder Oligomere und/oder Vorpolymere des Matrixmaterials (A) mit der organischen Substanz (B) zu vermischen und gegebenenfalls einen Härter für die Monomeren, Oligomeren oder Vorpolymeren zuzusetzen und dieses Gemisch unter Ausbildung und Formgebung des Materialmaterials auszupolymerisieren. Dabei kann die organische Substanz (B) in den Monomeren, Oligomeren oder Vorpolymeren des Matrixmaterials durchaus gelöst vorliegen, sofern zu irgendeinem Zeitpunkt während der Polymerisation eine Unverträglichkeit bzw. Schwerlöslichkeit bzw. Phasentrennung auftritt, so daß dann im Endpunkt tatsächlich Matrixmaterial und organische Substanz als zwei getrennte Phasen vorliegen, von denen diejenige organische Substanz (B) die innere oder disperse Phase ist, die in der Matrixphase gewöhnlich mehr oder weniger feinteilig dispergiert ist.

Eine andere Methode besteht darin, die organische Substanz (B) mit einer Lösung des Matrixmaterials in einem 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 Lösungsmittels zu irgendeinem Zeitpunkt in feinteiliger Form als zweite Phase ausfallen. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Substanzen so auszuwählen, daß die organische Substanz (B) sich überhaupt nicht vollständig in der Lösung des Matrix-

materials auflöst, sondern stets als zweite Phase darin dispergiert bleibt, wobei dafür Sorge getragen werden muß, daß man eine feinteilige Dispergierung etwa in der Form von kleinen Tröpfchen oder Kristalliten bekommt, etwa durch wirksame Rühreinrichtungen, Ultraschall oder wirksame Zerkleinerung des Feststoffes.

Eine weitere Methode besteht darin, das Matrixmaterial zu schmelzen, sodann die organische Substanz (B) zuzumischen oder zu dispergieren und abschließend nach gleichmäßigem Durchmischen das Matrixmaterial unter Formgebung abzukühlen.

Die Formgebung kann darin bestehen, daß man das Matrixmaterial mit der darin feinverteilten organischen Substanz (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 Formverfahren, wie Folienformverfahren, anwendet oder aber das Matrixmaterial als Beschichtung auf einem anderen transparenten Körper, wie einer Glasplatte oder transparenten Kunststoffolie, auspolymerisieren oder durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Erstarren eine Beschichtung dieses transparenten Körpers, wie einer Glasplatte, bilden läßt. Grundsätzlich sind alle bekannten Formverfahren anwendbar, da es sich bei dem Matrixmaterial um Polymer- oder Harzmaterialien handelt, deren Formgebung dem Fachmann bekannt ist.

Die Matrixmaterialien können thermoplastische oder duroplastische Kunststoffe, natürliche oder synthetische Harze sein, sie können zu Elastomeren oder starren Körpern härten.

Als Matrixmaterialien können die unterschiedlichsten Stoffklassen verwendet werden, wobei sich die spezielle Auswahl einerseits nach dem Brechungsindex und andererseits nach den für einen speziellen Verwendungszweck benötigten physikalischen Eigenschaften richtet. Sie sollen möglichst me-

chanisch stabil und filmbildend sein. Beispiele geeigneter Matrixmaterialien sind etwa Polyester, Polyamide, Polystyrol, Polyacrylate und Polymethacrylate sowie Siliconharze. Unter den Polyestern sind besonders die hochmolekularen linearen gesättigten Polyester, besonders solche mit Molekulargewichten von 10 000 bis 20 000 geeignet. Besonders brauchbar als Matrixmaterial sind Vinylidenchlorid-Copolymere, wie Polyvinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymere, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid-, Vinylacetat- und Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere und/oder Polyester. Spezielle Beispiele von Matrixmaterialien sind Polymere aus 91 Gewichts-% Vinylchlorid, 3 Gewichts-% Vinylacetat und 6 Gewichts-% Vinylalkohol, aus 83 Gewichts-% Vinylchlorid, 16 Gewichts-% Vinylacetat und 1 Gewichts-% Maleinsäure oder aus 90 Gewichts-% Vinylchlorid, 5 Gewichts-% Polyvinylacetat und 5 Gewichts-% Vinylakohol, Vinylchlorid-Acrylat-Copolymere, Terpolymerisate mit freien Carboxylgruppen und Polymere aus 83 Gewichts-% Vinylchlorid, 16 Gewichts-% Vinylacetat und 1 Gewichts-% Dicarbonsäure. Handelsnamen solcher Polymere sind Vinylite VAGH, VMCC und VROH (Union Carbide), Vinnol E 5/48A, E 15/40A und H 15/45M (Wacker-Chemie) und Vilit MC 39 (Chemische Werke Hüls AG). Günstigerweise verwendet man Matrixmaterialien (A), die Weißbruch zeigen.

Es ist günstig, das Gewichtsverhältnis von organischer Substanz (B) zu Matrixmaterial (A) im Bereich von 1 : 3 bis 1 : 16, vorzugsweise von 1 : 6 bis 1 : 12 zu halten, so daß 3 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 Gewichtsteile Matrixmaterial auf ein Gewichtsteil der organischen Substanz (B) kommen. Besonders brauchbare organische Substanzen (B) sind solche mit wenigstens einem Heteroatom, besonders Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen, im Molekül.

Beispiele geeigneter organischer Substanzen (B) sind Alkanole, Alkandiole, Halogenalkanole oder -alkandiole, Alkylamine, Alkane, Alkene, Alkine, Halogenalkane, -alkene oder -alkine, Cycloalkane, -alkene und -alkine, gesättigte oder

ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren oder Ester, Amide oder Ammoniumsalze derselben, gesättigte oder ungesättigte Halogenfettsäuren oder Ester, Amide oder Ammoniumsalze derselben, Acrylcarbonsäuren oder deren Ester, Amide oder Ammoniumsalze, Halogenarylcarbonsäuren oder deren Ester, Amide oder Ammoniumsalze, Thioalkohole, Thiocarbonsäuren oder deren Ester, Amide oder Ammoniumsalze oder Carbonsäureester von Thioalkoholen sowie Gemische derselben, wobei alle diese Verbindungen zweckmäßig 10 bis 60, vorzugsweise 10 bis 38, besonders 10 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten. In den Estern können die Alkoholgruppen ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und/oder halogensubstituiert sein. Die Halogenatome sind in diesen Verbindungen zweckmäßig Chlor oder Brom, besonders Chlor. Zweckmäßig enthalten die Halogenverbindungen einen oder zwei Halogensubstituenten. Als besonders günstig erwiesen sich solche Verbindungen als organische Substanz (B), die wenigstens eine geradkettige aliphatische Gruppe, zweckmäßig mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, enthalten. In den Arylverbindungen ist die Arylgruppe vorzugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl.

Niedermolekular bedeutet bei den Substanzen (B) vorzugsweise Molekulargewichte von 100 bis 700, vorzugsweise 300 bis 500. Zweckmäßig benutzt man solche Substanzen (B), die bei der Phasenveränderung von fest nach flüssig oder umgekehrt einen Volumensprung von wenigstens 5 %, vorzugsweise von 5 bis 15 % zeigen.

Zur Verbesserung der optischen Eigenschaften, wie zur Erhöhung der optischen Absorption in einem bestimmen Wellenlängenbereich oder zur Erhöhung des Kontrastes gegenüber der Umgebung, kann man den jeweiligen Stoffpaaren A/B Farbstoffe, Aufheller, UV- oder IR-Absorber zusetzen. Im Falle der Verwendung von Laserstrahlen zur Datenaufzeichnung ist es möglich, den Farbstoff bzw. die Wellenlänge des Lasers so aufeinander abzustimmen, daß bei einer gegebenen Resonanzfrequenz eine möglichst hohe Wärmeenergie zugeführt wird. Auch können den Stoffgemischen geeignete Netzmittel und

Verlaufshilfsmittel zugesetzt werden, wie sie beispielsweise in der Lackindustrie zur Erzielung besserer Haftung und Oberflächenglattheit benutzt wird.

Wenn oben von Stoffpaaren (A/B) die Rede ist, bedeutet dies selbstverständlich, daß die Komponente A aus einem oder mehreren Polymeren oder Harzen und die Komponente B aus einer oder mehreren organischen niedermolekularen Substanzen bestehen kann.

Aufgrund der besonderen überraschenden Eigenschaften lassen sich die erfindungsgemäßen Körper mit Vorteil als löschbare Aufzeichnungsträger verwenden. Diese können auf verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt werden, wie zur Datenspeicherung, zu Dekorationszwecken, zu Werbezwecken und anderem.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

10 Gewichtsteile eines hochmolekularen linearen Copolyesters auf der Basis aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole (Polyester Dynapol L 206 der Firma Dynamit Nobel) werden bei ca. 160° C aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze wird ein Teil Docosansäure zugemischt und die Schmelze in einer 0,01 mm dicken Schicht auf eine Glasplatte aufgebracht.

Die so erzeugte thermofunktionelle Schicht ist nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur opak/weiß und zeigt beim Erwärmen auf 72° C und anschließender Abkühlung eine fixierte Transparenz, die erst wieder durch erneute Erwärmung auf Temperaturen über 77° C in den opaken Zustand überführt werden kann.

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Lichtextinktion von der Temperatur für dieses Material.

Beispiel 2

Zu 6 Gewichtsteilen einer 30 %igen Lösung eines Copolymeren aus Vinylidenchlorid und Acrylnitril (Saran F 310 der Firma Dow Chemicals & Co.) in Tetrahydrofuran werden 6 Gewichtsteile einer 5 %igen Lösung von Docosansäure in Tetrahydrofuran gemischt.

Zur Verbesserung der Verlaufseigenschaften werden 0,2 % einer 16 %igen Lösung von FC 430 (Fluorad Netzmittel der 3 M Company) in Tetrahydrofuran zugemischt. Diese Mischung wird derart auf eine 0,050 mm dicke Folie aus Polyterephthalsäureglycolester aufgebracht, daß nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine Schichtdicke von 0,01 mm resultiert. Die so erzeugte thermofunktionelle Schicht ist opak/weiß und zeigt beim Erwärmen auf 63° C und anschließender Abkühlung eine fixierte Transparenz, die erst wieder durch erneute Erwärmung auf Temperaturen über 74° C in den opaken Zustand überführt werden kann.

Darüberhinaus lassen sich bei entsprechender Temperatursteuerung beliebig viele Stufen zwischen Maximal- und Minimalwert der Extinktion entsprechend Temperaturen zwischen 40 und 63° C erreichen.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Lichtextinktion von der Temperatur für dieses Material.

Beispiel 3

Zu 6 Gewichtsteilen einer 30 %igen Lösung eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymers (Vilit AS 47 der Firma Chemische Werke Hüls AG) in Methylisobutylketon werden 6 Gewichtsteile einer 10 %igen Lösung von Docosanol in Tetrahydrofuran gemischt. Diese Lösung wird derart auf eine

0,075 mm dicke Folie aus Polyterephthalsäureglycolester aufgebracht, daß nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine Schichtdicke von ca. 0,01 mm resultiert. Die so erzeugte thermofunktionelle Schicht ist opak/weiß und zeigt beim Erwärmen auf 68° C und anschließender Abkühlung eine fixierte Transparenz, die erst wieder durch erneute Erwärmung auf Temperaturen über 70° C in den opaken Zustand überführt werden kann.

Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit der Lichtextinktion von der Temperatur für dieses Material.

Beispiel 4

In 6 Gewichtsteilen einer 20 %igen Lösung eines Polyesters auf der Basis eines Gemisches aromatischer und nichtaromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole (Polyester Dynapol L 206 der Firma Dynamit Nobel) in Trichloräthylen wird ein Teil Docosansäure gelöst. Diese Lösung wird mit Hilfe eines Drahtrakels derart auf eine 0,075 mm dicke Folie aus Polyterephthalsäureglycolester aufgebracht, daß nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine Schichtdicke von 0,02 mm resultiert.

Die so erzeugte thermofunktionelle Schicht ist opak/weiß und zeigt beim Erwärmen auf 72° C und anschließender Abkühlung auf Temperaturen unter 72° C eine fixierte Transparenz, die erst wieder durch erneute Erwärmung auf Temperaturen über 77° C in den opaken Zustand überführt werden kann.

1 Erfindungsanspruch

1. Körper mit reversiblen, fixierbaren und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen, gekennzeichnet dadurch, daß er aus wenigstens einem Polymer und/oder Harzmatrixmaterial (A) und wenigstens einer zumindest teilweise in diesem unlöslichen, als disperse zweite Phase darin enthaltenen organischen niedermolekularen Substanz (B) besteht, wobei das Stoffpaar (A/B) unterhalb einer bestimmten Temperatur (T_o) in Abhängigkeit von einer vorausgehenden Erwärmung über T_o unterschiedliche Lichtextinktionen besitzt und derart beschaffen ist, daß es beim Erwärmen über eine obergalb T_o liegende Umwandlungstemperatur (T_2) und anschließenden Abkühlen unter T_o maximale Lichtextinktion ergibt und beim Erwärmen im Zustand maximaler Lichtextinktion bis zu einer über T_o und unter T_2 liegenden Klartemperatur (T_1) und anschließenden Abkühlen unter T_o mit steigender Temperatur kleiner werdende Lichtextinktionen und beim Erwärmen auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2 und anschließenden Abkühlen unter T_o minimale Lichtextinktion ergibt.

2. Körper nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß er als niedermolekulare organische Substanz (B) eine solche mit wenigstens einem Heteroatom, vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und/oder Halogen, enthält.

3. Körper nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß er als niedermolekulare organische Substanz (B) ein Alkanol, Alkandiol, Halogenalkanol oder -alkandiol, Alkylamin, Alkan, Alken, Alkin, Halogenalkan, -alken oder -alkin, Cycloalkan, -alken oder -alkin, eine gesättigte oder ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure oder einen Ester oder ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, eine gesättigte oder ungesättigte Halogenfettsäure oder einen Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, eine Arylcarbonsäure oder einen Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, eine Halogenarylcarbonsäure oder einen Ester,

ein Amid oder ein Ammoniumsalz derselben, einen Thioalkohol, eine Thiocarbonsäure oder einen Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben oder einen Carbonsäureester eines Thioalkohols oder Gemische dieser Verbindungen, deren jede 10 bis 60, vorzugsweise 10 bis 38, besonders 10 bis 30 Kohlenstoffatome besitzt, wobei in den Estern die Alkoholgruppe ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und/oder halogensubstituiert sein kann, enthält.

4. Körper nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß er die organische Substanz (B) in einem Gewichtsverhältnis zu dem Matrixmaterial (A) von 1 : 3 bis 1 : 16, vorzugsweise von 1 : 6 bis 1 : 12 enthält.

5. Körper nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß er eine organische niedermolekulare Substanz (B) enthält, die bei Phasenveränderung einen Volumensprung von wenigstens 5%, vorzugsweise von 5 bis 15%, besitzt.

6. Körper nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß er als Matrixmaterial (A) einen Polyester, Polyvinylchlorid, ein Vinylchloridvinylacetat-Copolymer oder ein anderes Vinylacetat-Copolymer, Vinylchlorid-Copolymer und/oder Vinylidenchlorid-Copolymer enthält.

7. Körper nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß er ein Matrixmaterial (A) enthält, das Weißbruch zeigt.

8. Körper nach Punkt 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß er aus einem Stoffpaar (A/B) mit einem Unterschied zwischen T_1 und T_2 von mindestens 5° C, vorzugsweise von 5 bis 50°C, besteht.

9. Verwendung eines Körpers nach Punkt 1 bis 8 als löschbarer Aufzeichnungsträger.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

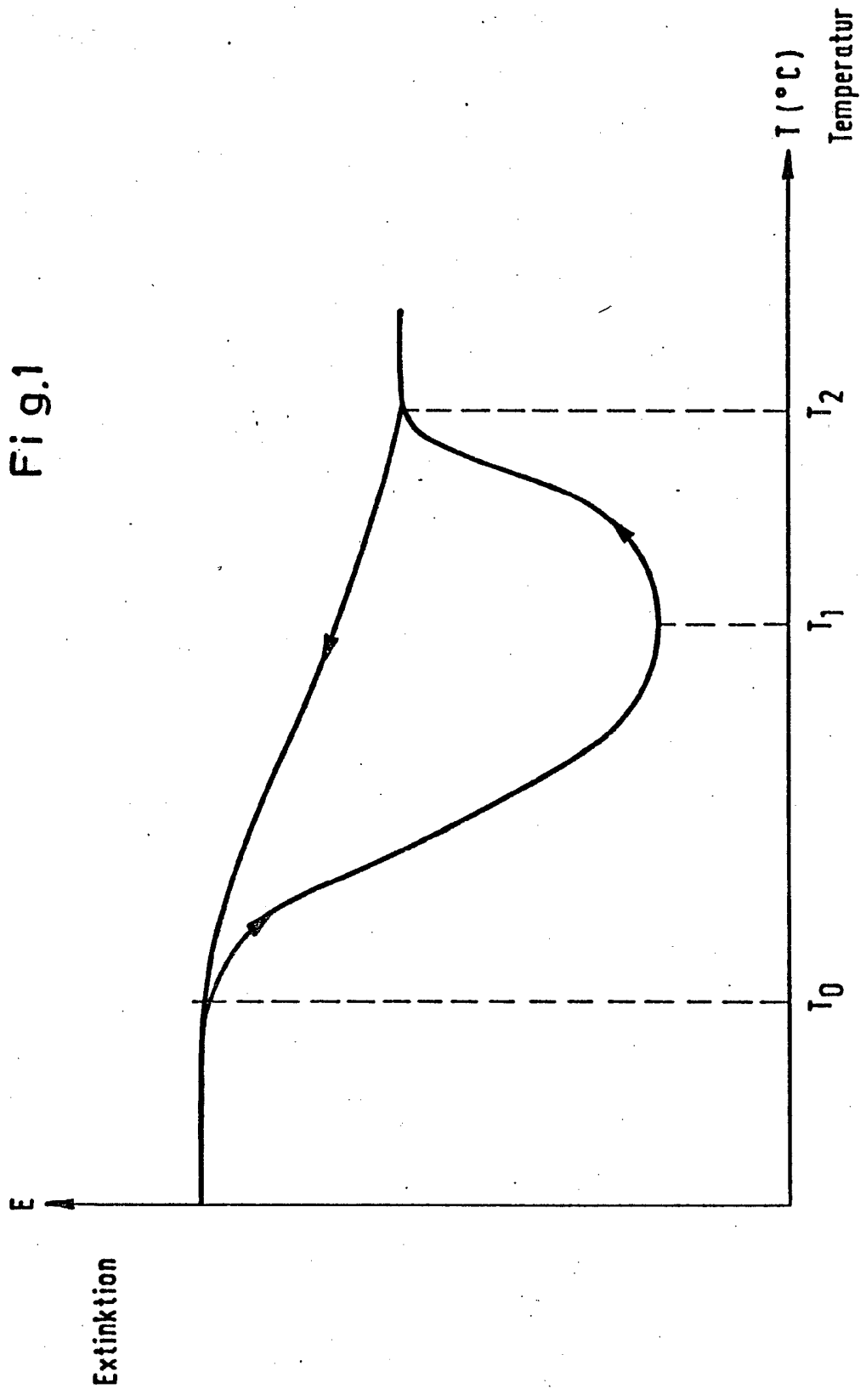


Fig.1

Fig.2

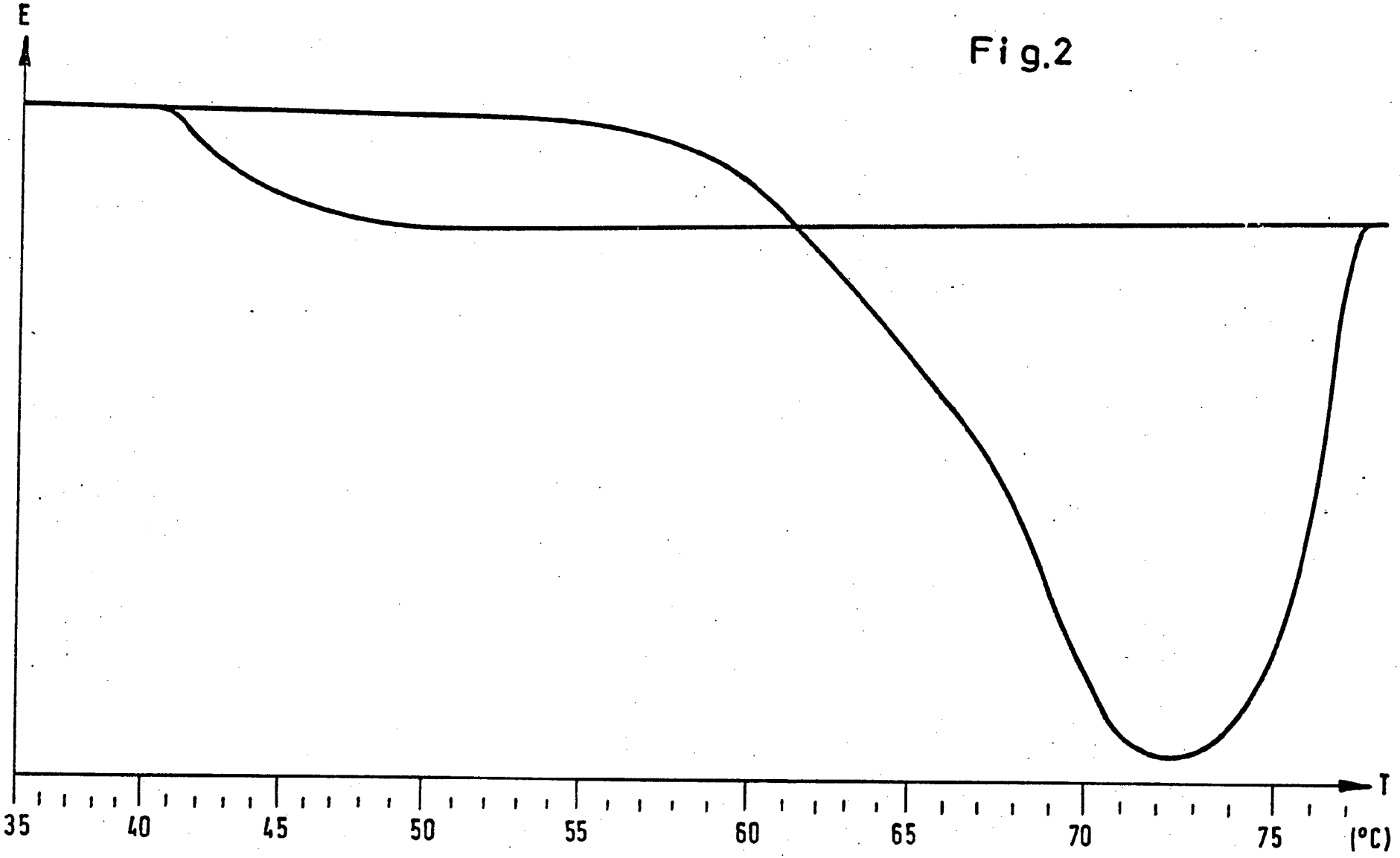


Fig.3

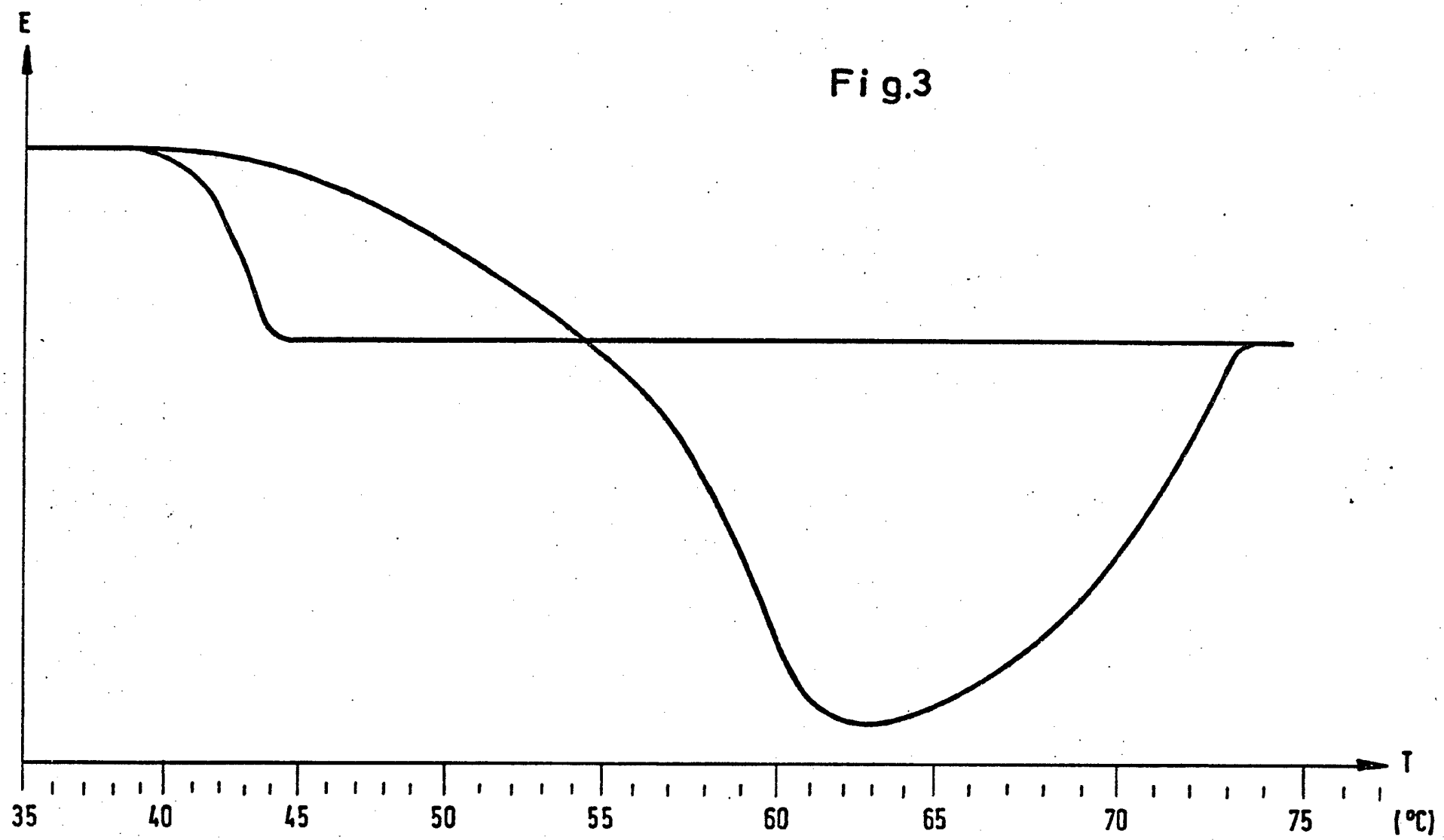


Fig.4

