(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 014 826**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **20.06.84**

(51) Int. Cl.³: **B 41 M 5/26**, G 03 C 1/72

(21) Anmeldenummer: **80100111.6**

(22) Anmeldetag: **10.01.80**

(54) **Körper mit reversiblen fixierten und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen.**

(30) Priorität: **24.02.79 DE 2907352**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.80 Patentblatt 80/18

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.06.84 Patentblatt 84/25

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 000 868
DE - A - 2 030 652
DE - C - 473 772
FR - A - 1 465 453
FR - A - 2 335 347
US - A - 3 240 932
US - A - 3 496 355

(73) Patentinhaber: **Firma Wolfgang Dabisch, Groosstrasse 11, D-6228 Eltville (DE)**

(72) Erfinder: **Dabisch, Wolfgang, Scharfensteinstrasse 18, D-6228 Eltville (DE)**
Erfinder: **Kuhn, Peter, Im Kleinen Grund 5, D-6245 Rossert 1 (DE)**
Erfinder: **Müller, Siegfried R., Schnitterweg 13, D-6227 Oestrich-Winkel 2 (DE)**
Erfinder: **Narayanan, Krishnamoorthy, Feldstrasse 21, D-6228 Eltville (DE)**

(74) Vertreter: **Weber, Dieter, Dr. et al, Dr. Dieter Weber und Klaus Seiffert Patentanwälte Gustav-Freytag-Strasse 25, D-6200 Wiesbaden 1 (DE)**

EP 0 014 826 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Es ist üblich, Informationen aller Art einschliesslich Daten, Bildern, Schriftzeichen, Mustern usw., auf transparenten Trägern aufzuzeichen, 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 optimalem 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 soche 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.

Beispeil 10b und Anspruch 9 der DE-A-2030652 betreffen einen Körper mit reversiblen, fixierten und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen, dessen Temperaturverhalten dem der anmeldungsgemässen Körper entspricht. Jedoch findet hier ein Stoffpaar aus zwei ineinander gelösten Polymeren Anwendung, während der eine Stoff des erfindungsgemässen Stoffpaares niedermolekular und zumindest teilweise ungelöst ist.

Die US-A-3240932 beschreibt zwar für einen Körper mit gleichfalls reversiblen, fixierten und temperaturabhängigen Lichtextinktionen ein Stoffpaar aus einem polymeren Matrixmaterial und einer mehr oder weniger niedermolekularen Substanz. Hier wird jedoch zur Erzeugung maximaler Lichtextinktion das Stoffpaar in den gewünschten Bereichen einer mechanischen Belastung ausgesetzt, wodurch der niedermolekulare Stoff aus seinem amorphen Zustand kristallisiert und opaken Charakter annimmt. Zur Beseitigung dieses Zustandes wird das Stoffpaar einer Erwärmung unterzogen, durch die der durchsichtige amorphe Zustand wiederhergestellt wird. Dies ist im Vergleich zum Erfindungsgegenstand ein anderer Wirkmechanismus. Auch nennt die US-A-3240932 nur andere niedermolekulare Stoffe.

Die EP-A-0000868 nennt zwar für einen Körper mit veränderlicher Lichtextinktion Stoffe eines Stoffpaares, die auch bei dem anmeldungsgemässen Stoffpaar Verwendung finden können. Doch werden diese Stoffe bei dem bekannten Stoffpaar so ausgewählt und kombiniert, dass keine fixierten Lichtextinktionen erzielt werden. Vielmehr verschwindet die durch Temperaturveränderung erzielte Veränderung der Lichtextinktion beim Unterschreiten einer bestimmten Ausgangstemperatur, so dass hier nur temporäre Aufzeichnungen möglich sind.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit 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.

Die erfindungsgemässen Körper mit reversiblen, fixierten und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen, insbesondere zur Verwendung als löschbarer Aufzeichnungsträger, bestehend aus einem Stoffpaar (A und B), dessen einer Stoff (A) aus wenigstens einem Polymer- und/oder Harzmatrixmaterial besteht und das beim Erwärmen vom Zustand maximaler Lichtextinktion aus bis zu einer unter einer Umwandlungstemperatur (T_2) liegenden Klartemperatur (T_1) und anschliessendem Abkühlen unter einen unteren Temperaturwert (T_0) mit steigender Erwärmungstemperatur (T) kleiner werdende Lichtextinktion und beim Erwärmen auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2 und anschliessendem Abkühlen unter T_0 minimale Lichtextinktionen ergibt, wobei beim Erwärmen über die oberhalb T_1 liegende Umwandlungstemperatur (T_2) mit anschliessendem Abkühlen unter T_0 erneut maximale Lichtextinktion erhalten wird, sind dadurch gekennzeichnet, dass der andere Stoff (B) des Stoffpaares wenigstens eine organische niedermolekulare Substanz ist, die zumindest teilweise als disperse unlösliche Phase im Stoff (A) erhalten und 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 ein Ester oder ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, eine gesättigte oder ungesättigte Halogenfettsäure oder ein Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, eine Arylcarbonsäure oder ein Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, eine Halogenarylcarbonsäure oder ein Ester, ein Amid oder ein Ammoniumsalz derselben, ein Thioalkohol, eine Thiocarbonsäure oder ein Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben oder ein 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, ist.

Gegenüber der EP-A-0000868 sind beim Erfindungsgegenstand die betreffenden Stoffe des Stoffpaares so ausgewählt, dass sich fixierte Lichtextinktionen ergeben mit einem Temperaturverhalten, das dem der DE-A-2030652 entspricht.

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 Laserstrahlen 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_0 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 dieser 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_0 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 Dikke 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_0 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_0 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 über T_1 hinaus bis höchstens T_2, so stellt sich beim Abkühlen des Körpers auf die Temperatur T_0 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_0 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 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 eine stabile Zustandsform bei der Klartemperatur T_1 einen Brechungsindex hat, der dem des Matrixmaterials (A) möglichst nahekommt, während die andere 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 ge-

gebenenfalls einen Härter für die Monomeren, Oligomeren oder Vorpolymeren zuzusetzen und dieses Gemisch unter Ausbildung und Formgebung des Matrixmaterials 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 Matrixmaterials 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 mechanisch 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 10000 bis 20000 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-% Vinylalkohol, Vinylchlorid-Acrylat-Copolymere, Terpolymerisate mit freien Carboxylgruppen und Polymere aus 83 Gewichts-% Vinylchlorid, 16 Gewichts-% Vinylacetat und 1 Gewichts-% Diacarbonsäure. 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.

Die Halogenatome sind in den halogensubstituierten Verbindungen der Substanz (B) 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 bestimmten 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 werden.

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

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

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

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 3M Company) in Tetrahydrofuran zugemischt. Diese Mischung wird derart auf eine 0,050 mm dicke Folie aus Polyterephthalsäureglycolester aufgebracht, dass nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein 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 Tatrahydrofuran 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.

Patentansprüche

1. Körper mit reversiblen, fixierten und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen, insbesondere zur Verwendung als löschbarer Aufzeichnungsträger, bestehend aus einem Stoffpaar (A und B), dessen einer Stoff (A) aus wenigstens einem Polymer- und/oder Harzmatrixmaterial besteht und das beim Erwärmen vom Zustand maximaler Lichtextinktion aus bis zu einer unter einer Umwandlungstemperatur (T_2) liegenden Klartemperatur (T_1) und anschliessendem Abkühlen unter einen unteren Temperaturwert (T_0) mit steigender

Erwärmungstemperatur (T) kleiner werdende Lichtextinktionen und beim Erwärmen auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2 und anschliessendem Abkühlen unter T_0 minimale Lichtextinktion ergibt, wobei beim Erwärmen über die oberhalb T_1 liegende Umwandlungstemperatur (T_2) mit anschliessendem Abkühlen unter T_0 erneut maximale Lichtextinktion erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, dass der andere Stoff (B) des Stoffpaares wenigstens eine organische niedermolekulare Substanz ist, die zumindest teilweise als disperse unlösliche Phase im Stoff (A) enthalten und ein Alkanol, Alkandiol, Halogenalkanol oder -alkandiol, Alkylamin, Alkan, Alken, Alkin, Halogenalkan, -alken oder -alkin, Cyloalkan, -alken oder -alkin, eine gesättigte oder ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure oder ein Ester oder ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, eine gesättigte oder ungesättigte Halogenfettsäure oder ein Ester, ein Amid oder Ammonimsalz derselben, eine Acrylcarbonsäure oder ein Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, eine Halogenarylcarbonsäure oder ein Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben, ein Thioalkohol, eine Thiocarbonsäure oder ein Ester, ein Amid oder Ammoniumsalz derselben oder ein Carbonsäureester eines Thioalkohols oder Gemische dieser Verbindungen, deren jede 10 bis 60, vorzugsweise 10 bis 38, besonders 10 bis 30 Kohlenstoffatome bestitzt, wobei in den Estern die Alkoholgruppe ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und/oder halogensubstituiert sein kann, ist.

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

3. Körper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische niedermolekulare Substanz (B) so ausgewählt ist, dass sie bei Phasenveränderung von fest nach flüssig oder umgekehrt einen Volumensprung von wenigstens 5%, vorzugsweise von 5 bis 15%, erfährt.

4. Körper nach einer der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er als Matrixmaterial (A) einen Polyester, Polyvinylchlorid, ein Vinylchloridvinylacetat-Copolymer oder ein anderes Vinylacetat-Copolymer, Vinylchlorid-Copolymer und/oder Vinylidenchlorid-Copolymer enthält.

5. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Matrixmaterial (A) enthält, das Weissbruch zeigt.

6. Körper nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, 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.

Claims

1. Body with reversible, fixed and temperature-variable light extinctions, especially for the use as erasable record carrier, consisting of a pair of materials (A and B), one material (A) of which consists of at least one polymer and/or resin matrix material and which when heated from the state of maximum light extinction to a clear temperature (T_1) lying below a conversion temperature (T_2) and subsequently cooled off below a low temperature (T_0) yields light extinctions which become smaller with increasing heating temperature (T), and when heated to a temperature between T_1 and T_2 and subsequently cooled below T_0 yield minimum light extinction, whereby when heated above the conversion temperature (T_2) lying above T_1 and subsequently cooled below T_0 again maximum light extinction is obtained, characterized in that the other material (B) of the pair of materials is at least one organic low-molecular substance which is contained in the material (A) at least partially as dispersed second phase and which is an alkanol, alkandiol, haloalkanol or haloalkandiol, alkylamine, alkane, alkene, alkine, haloalkane, haloalkene or haloalkine, cycloalkane, cycloalkene or cycloalkine, a saturated or unsaturated mono- or dicarboxylic acid or an ester or an amide or an ammonium salt thereof, a saturated or unsaturated halogen fatty acid or an ester, an amide or an ammonium salt thereof, an arylcarboxylic acid or an ester, and amide or an ammonium salt thereof, a haloarylcarboxylic acid or an ester, an amide or an ammonium salt thereof, a thioalcohol, a thiocarboxylic acid or an ester, an amide or an ammonium salt thereof or a carboxylic acid ester of a thioalcohol or mixtures of these compounds, each of which has 10 to 60, preferably 10 to 38, especially 10 to 30 carbon atoms, whereby in the esters the alcohol group may be saturated or unsaturated and/or halogensubstituted.

2. Body according to claim 1, characterized in that it contains the organic substance (B) in a weight ratio to the matrix material (A) of from 1:3 to 1:16, preferably from 1:6 to 1:12.

3. Body according to claim 1 or 2, characterized in that the organic low-molecular substance (B) is elected so that, upon phase alteration from solid to liquid or reversibly, it possesses a difference in volume of af least 5%, preferably of from 5 to 15%.

4. Body according to one of the claims 1 through 3, characterized in that it contains as matrix material (A) a polyester, polyvinyl chloride, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer or another vinyl acetate copolymer, vinyl chloride copolymer and/or vinylidene chloride copolymer.

5. Body according to one of the claims 1 through 4, characterized in that it contains a matrix material (A) which shows crazing.

6. Body according to claims 1 through 5, characterized in that it consists of a pair of materials (A/B) with a difference between T_1 and T_2 of at least 5°C, preferably of from 5 to 50°C.

Revendications

1. Corps à effets d'extinction lumineuse réversible et fixée, variable en fonction de la température, en particulier pour une utilisation en tant que suppor d'enregistrement effaçable, se composant d'une paire de substances (A et B), dont une substance (A) se compose d'au moins un maté-

riau de polymère et/ou de résine, et qui, lors d'un chauffage depuis l'état d'ectinction maximale jusqu'à une température de clarification (T_1) située endessous d'une température de transition (T_2), et d'un refroidissement ultérieur en-dessous d'une valeur de température inférieure (T_0), donne, quand augmente la température de chauffage (T), des effets d'extinction lumineuse devenant plus faible et, par chauffage à une température comprise entre T_1 et T_2, suivi d'un refroidissement en-dessous de T_0, des effets d'extinction lumineuse minimaux, ce qui fait que, lors d'un chauffage au-delà de la température de transition (T_2) située au-dessus de 5_1, suivi d'un refroidissement en-dessous de T_0, l'extinction lumineuse maximale se produit de nouveau, caractérisé en ce que l'autre substance (B) de la paire de substances est au moins une substance organique à faible masse moléculaire, qui est au moins en partie contenue dans la substance (A) en tant que phase dispersée insoluble, et qui est un alcanol, un alcanediol, un halogène-alcanol ou -alcanediol, une alkylamine, un alcane, un alcène, un alcyne, un halogène-alcane, -alcène ou -alcyne, un cyclo-alcane, -alcène ou -alcyne, un acide mono- ou dicarboxylique saturé ou insaturé ou un ester ou un amide ou un sel d'ammonium de ce dernier, un acide gras halogéné saturé ou insaturé ou un ester, un amide ou un sel d'ammonium de ce dernier, un acide arylcarboxylique ou un ester, un amide ou un sel d'ammonium de ce dernier, un acide halogènarylcarboxylique ou un ester, un amide ou un sel d'ammonium de ce dernier, un thioalcool, un acide thiocarboxylique ou un ester, un amide ou un sel d'ammonium de ce dernier ou un ester carboxylique d'un thioalcool ou des mélanges de ces composés, dont chacun contient 10 à 60, de préférence 10 à 38, en particulier 10 à 30 atomes de carbone, le groupe alcool, dans les esters, pouvant pour sa part être saturé ou insaturé et/ou halogène-substitué.

2. Corps selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient la substance organique (B) en un rapport pondéral par rapport au matériau de matrice (A) de 1:3 à 1:16, de préférence de 1:6 à 1:12.

3. Corps selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la substance organique à faible masse moléculaire (B) est choisie de façon que, lors du changement de phase de l'état solide à l'état liquide ou inversement, elle subisse un changement brusque de volume d'au moins 5%, de préférence de 5 à 15%.

4. Corps selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient en tant que matériaus de matrice (A) un polyester, un poly (chlorure de vinyle), un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle ou un autre copolymère d'acétate de vinyle, un copolymère de chlorure de vinyle et/ou un copolymère de chlorure de vinylidène.

5. Corps selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient un matériaux de matrice (A) qui présente une cassure blanche.

6. Corps selon la revendication 1 à 5, caractérisé en ce qu'il se compose d'une paire de substances (A/B) avec entre T_1 et T_2 une différence d'au moins 5° C, de préférence de 5 à 50° C.

Fig.1

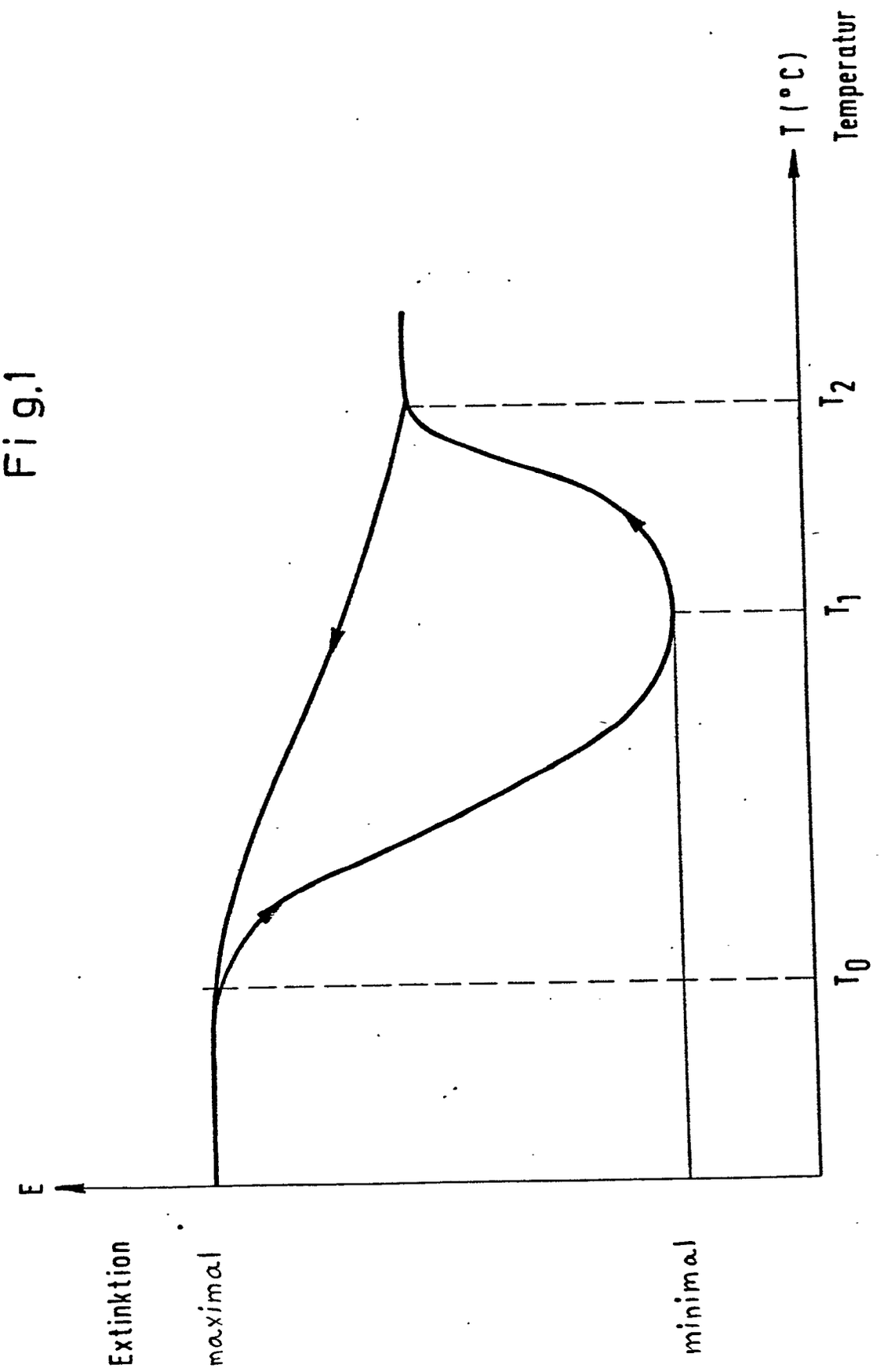


Fig.2

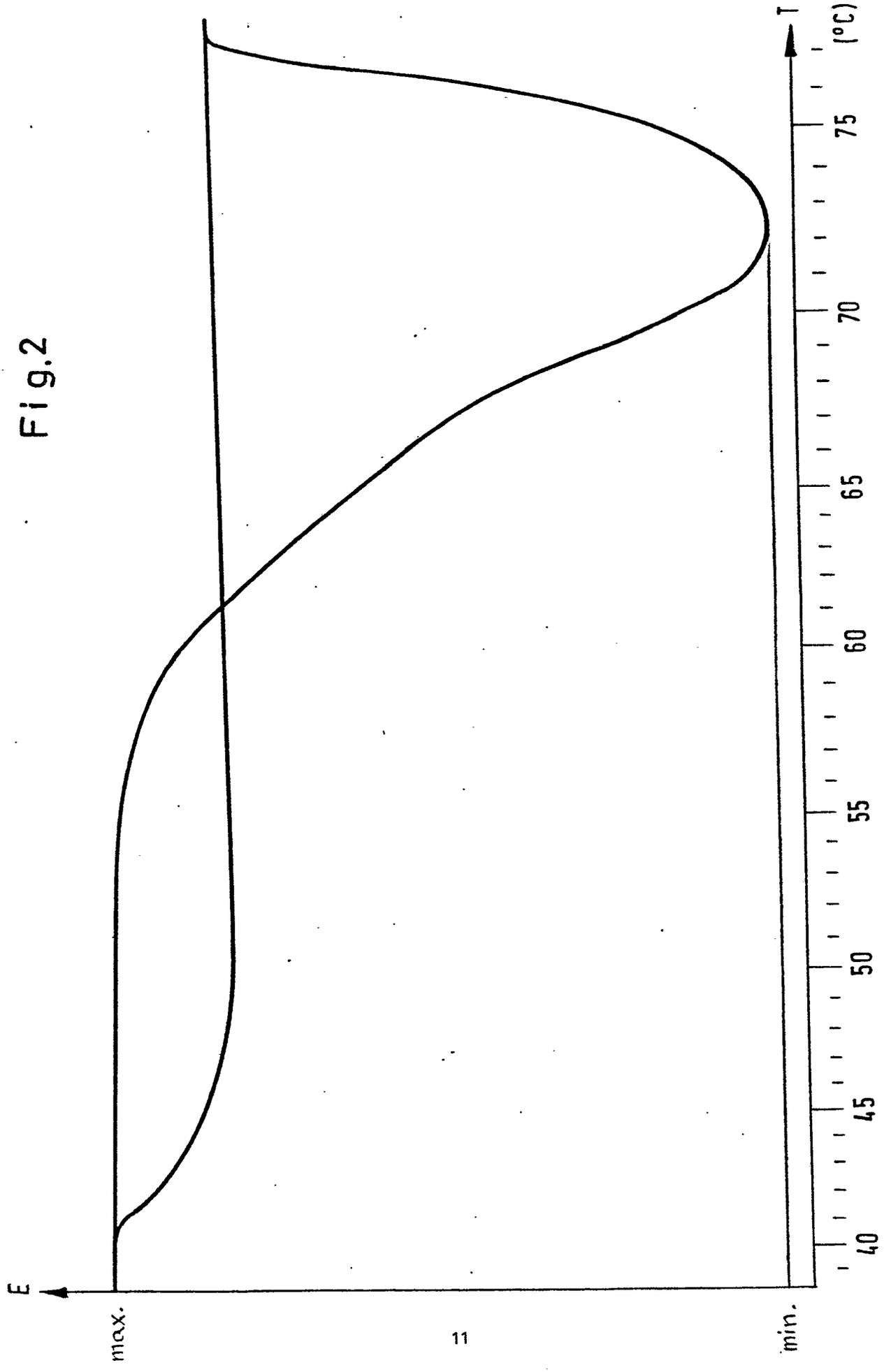


Fig.3

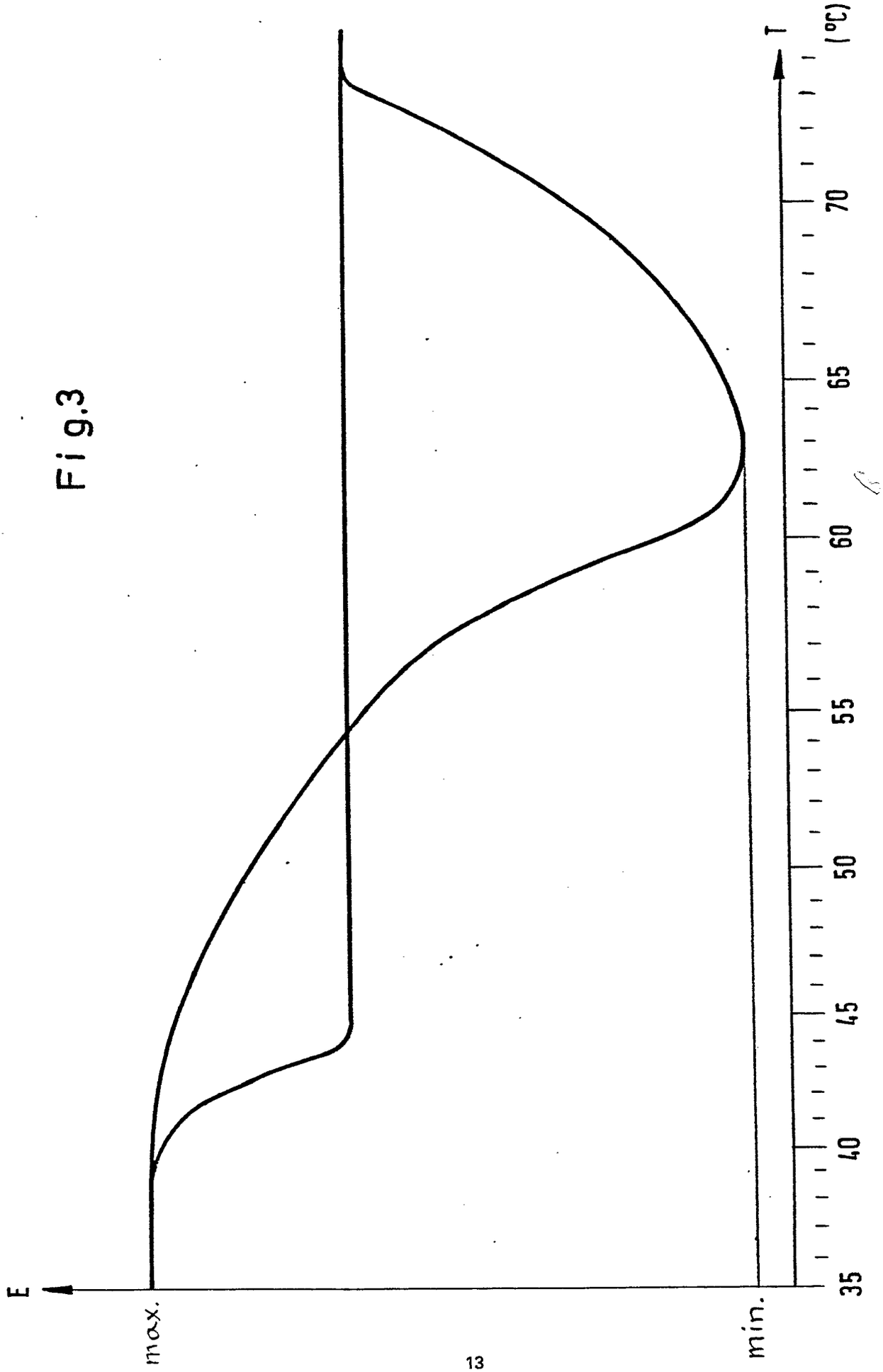


Fig.4

