

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 80100111.6

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

②② Anmeldetag: 10.01.80

③① Priorität: 24.02.79 DE 2907352

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.80 Patentblatt 80/18

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

⑦① Anmelder: **TIPP-EX TECHNIK WOLFGANG DABISCH**
Groosstrasse 11
D-6228 Eltville(DE)

⑦② Erfinder: **Dabisch, Wolfgang**
Scharfensteinstrasse 18
D-6228 Eltville(DE)

⑦② Erfinder: **Kuhn, Peter**
Im Kleinen Grund 5
D-6245 Rossert 1(DE)

⑦② Erfinder: **Müller, Siegfried R.**
Schnitterweg 13
D-6227 Oestrich-Winkel 2(DE)

⑦② Erfinder: **Narayanan, Krishnamoorthy**
Feldstrasse 21
D-6228 Eltville(DE)

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

⑤④ **Körper mit reversiblen fixierbaren und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen und seine Verwendung als löschbarer Aufzeichnungsträger.**

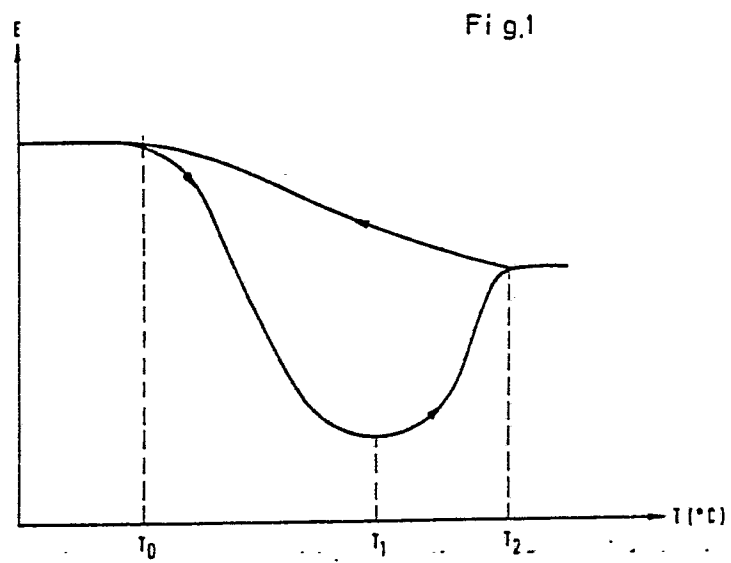
⑤⑦ Um auf Körpern mit reversiblen, temperaturveränderlichen Lichtextinktionen durch Erwärmen aufgezeichnete Daten auf einfache Weise löschen und den Körper dann erneut zur Datenaufzeichnung verwenden zu können, bestehen diese Körper aus wenigstens einem Polymer- und/oder Harzmatrixmaterial (A) und wenigstens 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_0) in Abhängigkeit von einer vorausgehenden Erwärmung über T_0 unterschiedliche Lichtextinktionen besitzt und derart beschaffen ist, daß es beim Erwärmen über eine oberhalb T_0 liegende Umwandlungstemperatur (T_2) und anschließenden Abkühlen unter T_0 maximale Lichtextinktion ergibt und beim Erwärmen im Zustand maximaler Lichtextinktion bis zu einer über T_0 und unter T_2 liegenden Klartemperatur (T_1) und anschließenden Abkühlen unter T_0 mit steigender Temperatur kleiner werdende Lichtextinktionen und

beim Erwärmen auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2 und anschließenden Abkühlen unter T_0 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.

EP 0 014 826 A2

./...



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

D - 6200 WIESBADEN 1
 Postfach 6145
 Gasse-Freytag Straße 25
 ☎ (0 61 21) 37 27 28
 Telegrammcode: WILLPATENT
 Telex: 4-111247

7. Januar 1980

Dr. We/Wh

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
 siehe Titelseite

1

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

5

Körper mit reversiblen fixierba-
 ren und temperaturveränderlichen
 Lichtextinktionen

10

Es ist üblich, Informationen aller Art einschließlich Da-
 ten, Bildern, Schriftzeichen, Mustern usw., auf transpa-
 15 renten Trägern aufzuzeichnen, um sie optisch sichtbar zu
 speichern und entweder kopieren oder projizieren zu kön-
 nen. Auf diese Weise werden beispielsweise Mikrofilme und
 dergleichen gewonnen. Die Aufzeichnung erfolgt bekannter-
 maßen mit Hilfe einer lichtempfindlichen Schicht auf opti-
 20 schem Wege, wobei das Aufzeichnungsverfahren ein Entwik-
 keln und Fixieren der aufzuzeichnenden Informationen ein-
 schließt.



1 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 viel-
5 fach 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 ar-
10 beitsaufwendig 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.

15

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
20 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_0) in Abhängigkeit von einer vorausgehenden Erwärmung über T_0 unterschiedliche Lichtextinktionen besitzt und derart beschaffen ist, daß es beim Erwärmen über eine oberhalb T_0 liegende Umwandlungstemperatur (T_2) und anschließenden Abkühlen unter T_0 maximale Lichtextink-
25 tion ergibt und beim Erwärmen im Zustand maximaler Lichtextinktion bis zu einer über T_0 und unter T_2 liegenden Klar-
30 temperatur (T_1) und anschließenden Abkühlen unter T_0 mit steigender Temperatur kleiner werdende Lichtextinktionen

1 und beim Erwärmen auf eine Temperatur zwischen T_1 und T_2
und anschließenden Abkühlen unter T_0 minimale Lichtextink-
tion ergibt.

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

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

Mit dem Erfindungsgegenstand wurde überraschenderweise ge-
funden, daß es erfindungsgemäß möglich ist, durch einfache
Wärmeentwicklung ohne Nachbehandlung und ohne chemische Naß-
20 verfahren Aufzeichnungen zu erzeugen, d.h. auch ohne Ent-
wicklungsverfahren und Fixierverfahren, wie sie bei licht-
empfindlichen Schichten erforderlich sind. Besonders überra-
schend ist es, daß die durch Wärme erzeugten Aufzeichnungen
ebenfalls ausschließlich durch Wärmeeinwirkung gelöscht wer-
25 den können, ohne daß chemische Verfahren oder Naßbehandlun-
gen erforderlich wären.

Weiterhin ist es überraschend, daß die so gelöschten Auf-
zeichnungsmaterialien erneut für Datenaufzeichnungen ver-
30 wendet 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 gebün-
35 delter Wärme- oder Lichtstrahlung oder durch Kontaktwärme
aus elektrischen Leiterbahnen. Je feiner die Wärmestrahlen-
bündelung ist und die Abmessungen der Leiterbahnen sind,
desto schärfere Aufzeichnungen lassen sich erhalten. Mit La-



1serstrahlen bekommt man ein hohes Auflösungsvermögen in der Größenordnung von 10^{-6} m. Dieses hohe Auflösungsvermögen führt zu einer scharfen Bildwiedergabe.

5Die 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.

10

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

15

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 dieses aufgezeichneten Elementes 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

1eine 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
5einem Arbeitsgang erzielt werden.

Unabhängig davon, ob man nach dem Negativverfahren oder nach
dem Positivverfahren arbeitet, kann man ein Auflösungsvermö-
gen von mindestens 300 bis 400 Linien pro Millimeter erzie-
10len, so daß das Verfahren für jegliche optische Datenauf-
zeichnung, 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
150,003 mm aufzeichnen, wobei die für die Aufzeichnung eines
Punktes erforderliche Zeit je nach Energie des Laserstrahles
im Mikrosekundenbereich liegt. Mit den gleichen Laserstrah-
len, jedoch durch Reduktion der Leistung, lassen sich die
Aufzeichnungen wieder löschen.

20

Die Abmessungen der erfindungsgemäßen Körper können beliebig
gewählt werden. Die bevorzugte Ausbildung dieser Körper be-
steht in einer transparenten Trägerfolie mit einer Beschich-
tung mit dem Stoffpaar A/B. Die Dicke dieser Beschichtung
25kann 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 selbsttra-
gende Folien oder Filme bilden, wenn man Matrixmaterialien
30auswählt, die zusammen mit den eingelagerten organischen
niedermolekularen Substanzen ausreichend mechanisch stabil
sind, um nicht auf einem zusätzlichen Träger abgestützt wer-
den zu müssen.

35In der Zeichnung bedeutet

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



- 1 nach der Erfindung,
Fig. 2 die entsprechende Kurve für das konkrete Stoffpaar
des Beispiels 1,
Fig. 3 die entsprechende Kurve für das konkrete Stoffpaar
5 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 erfindungsge-
10 mäß zu verwendenden Stoffpaare von Matrixmaterial A und
niedermolekularer organischer Substanz B erläutern. Wenn
man die Lichtextinktion gegen die Erwärmungstemperatur auf-
trägt, so kann man unterschiedliche Kurvenverläufe bei den
erfindungsgemäßen Stoffpaaren bekommen, doch gehorchen die-
15 se Kurvenverläufe alle den eingangs aufgezeigten Prinzipien.

Nimmt man einen Körper aus einem Stoffpaar A/B nach der Er-
findung im Zustand maximaler Opazität und erwärmt diesen
Körper von einer Temperatur T_0 aus, und geht man dabei nicht
20 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. transpa-
renter. Beim Abkühlen bis auf die Temperatur T_0 oder darun-
ter bleibt dieser Trübungswert zwischen maximaler
25 Opazität und maximaler Transparenz erhalten oder im wesent-
lichen erhalten. Auf diese Weise gelingt es, bei den Auf-
zeichnungen erfindungsgemäß Halbtöne oder Grautöne zu er-
zeugen.

30 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_0 oder darunter stets maxi-
male Transparenz oder minimale Lichtextinktion ein.

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

1 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.

10

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

15 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.

20

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

25 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.

30 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
35 Zwischenton nachträglich einstellen.

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

- 1 Aufgrund der obigen technischen Lehre ist es dem Fachmann also möglich, anhand einiger Routineversuche jene Stoffpaare auszuwählen, die unter den Erfindungsgegenstand fallen. Hierzu brauchter lediglich von dem Stoffpaar, das durch
- 5 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
- 10 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.
- 15 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
- 20 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.

25

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 Brechungsindizes 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

30 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.

35

1 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.
5 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
10 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.
15 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,
20 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
30 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-

1 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
5 wirksame Rührreinrichtungen, Ultraschall oder wirksame Zer-
kleinerung des Feststoffes.

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

Die Formgebung kann darin bestehen, daß man das Matrixmate-
15 rial 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 Folienform-
20 verfahren, anwendet oder aber das Matrixmaterial als Be-
schichtung auf einem anderen transparenten Körper, wie
einer Glasplatte oder transparenten Kunststoffolie, auspo-
lymerisieren oder durch Verdampfen des Lösungsmittels oder
durch Erstarren eine Beschichtung dieses transparenten Kör-
25 pers, 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.

30 Die Matrixmaterialien können thermoplastische oder duropla-
stische Kunststoffe, natürliche oder synthetische Harze
sein, sie können zu Elastomeren oder starren Körpern härten.

Als Matrixmaterialien können die unterschiedlichsten Stoff-
35 klassen verwendet werden, wobei sich die spezielle Auswahl
einerseits nach dem Brechungsindex und andererseits nach
den für einen speziellen Verwendungszweck benötigten physi-
kalischen Eigenschafteten richtet. Sie sollen möglichst me-



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 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-% Vinylalkohol, 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), Innol 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.

25

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.

35 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

1 ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren oder Ester, Amide
oder Ammoniumsalze derselben, gesättigte oder ungesättigte
Halogenfettsäuren oder Ester, Amide oder Ammoniumsalze der-
selben, Acrylcarbonsäuren oder deren Ester, Amide oder Am-
5 moniumsalze, Halogenarylcarbonsäuren oder deren Ester, Ami-
de oder Ammoniumsalze, Thioalkohole, Thiocarbonsäuren oder
deren Ester, Amide oder Ammoniumsalze oder Carbonsäureester
von Thioalkoholen sowie Gemische derselben, wobei alle die-
se Verbindungen zweckmäßig 10 bis 60, vorzugsweise 10 bis
10 38, besonders 10 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten. In den
Estern können die Alkoholgruppen ihrerseits gesättigt oder
ungesättigt und/oder halogensubstituiert sein. Die Halo-
genatome sind in diesen Verbindungen zweckmäßig Chlor oder
Brom, besonders Chlor. Zweckmäßig enthalten die Halogenver-
15 bindungen einen oder zwei Halogensubstituenten. Als beson-
ders günstig erwiesen sich solche Verbindungen als organi-
sche Substanz (B), die wenigstens eine geradkettige alipha-
tische Gruppe, zweckmäßig mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen,
enthalten. In den Arylverbindungen ist die Arylgruppe vor-
20 zugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl.

Niedermolekular bedeutet bei den Substanzen (B) vorzugswei-
se Molekulargewichte von 100 bis 700, vorzugsweise 300 bis
500. Zweckmäßig benutzt man solche Substanzen (B), die bei
25 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 Erhö-
30 hung der optischen Absorption in einem bestimmten Wellenlän-
genbereich oder zur Erhöhung des Kontrastes gegenüber der
Umgebung, kann man den jeweiligen Stoffpaaren A/B Farbstof-
fe, Aufheller, UV- oder IR-Absorber zusetzen. Im Falle der
Verwendung von Laserstrahlen zur Datenaufzeichnung ist es
35 möglich, den Farbstoff bzw. die Wellenlänge des Lasers so
aufeinander abzustimmen, daß bei einer gegebenen Resonanz-
frequenz eine möglichst hohe Wärmeenergie zugeführt wird.
Auch können den Stoffgemischen geeignete Netzmittel und



- 1 Verlaufshilfsmittel zugesetzt werden, wie sie beispielsweise in der Lackindustrie zur Erzielung besserer Haftung und Oberflächenglattheit benutzt werden.
- 5 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.
- 10
- Aufgrund 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
- 15 Datenspeicherung, zu Dekorationszwecken, zu Werbezwecken und anderem.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

20

Beispiel 1

- 10 Gewichtsteile eines hochmolekularen linearen Copolyesters auf der Basis aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer
- 25 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.
- 30
- 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
- 35 Temperaturen über 77°C in den opaken Zustand überführt werden kann.

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

Beispiel 2

5

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 Gewichts-
teile einer 5 %igen Lösung von Docosansäure in Tetrahydro-
10 furan 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
15 wird derart auf eine 0,050 mm dicke Folie aus Polytereph-
thalsäureglycolester aufgebracht, daß nach dem Verdampfen
des Lösungsmittels eine Schichtdicke von 0,01 mm resul-
tiert. Die so erzeugte thermofunktionelle Schicht ist
opak/weiß und zeigt beim Erwärmen auf 63° C und anschlie-
20 Bänder 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 Temperatur-
25 steuerung beliebig viele Stufen zwischen Maximal- und Mini-
malwert der Extinktion entsprechend Temperaturen zwischen
40 und 63° C erreichen.

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

Beispiel 3

Zu 6 Gewichtsteilen einer 30 %igen Lösung eines Vinylchlo-
35 rid-Vinylacetat-Copolymers (Vilit AS 47 der Firma Chemi-
sche Werke Hüls AG) in Methylisobutylketon werden 6 Ge-
wichtsteile einer 10 %igen Lösung von Docosanol in Tetra-
hydrofuran gemischt. Diese Lösung wird derart auf eine

1 0,075 mm dicke Folie aus Polyterephthalsäureglycolester
aufgebracht, daß nach dem Verdampfen des Lösungsmittels
eine Schichtdicke von ca. 0,01 mm resultiert. Die so er-
zeugte thermofunktionelle Schicht ist opak/weiß und zeigt
5 beim Erwärmen auf 68° C und anschließender Abkühlung eine
fixierte Transparenz, die erst wieder durch erneute Erwär-
mung auf Temperaturen über 70° C in den opaken Zustand
überführt werden kann.

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

Beispiel 4

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

25 Die so erzeugte thermofunktionelle Schicht ist opak/weiß
und zeigt beim Erwärmen auf 72° C und anschließender Abküh-
lung 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.

30

35



1 Patentansprüche

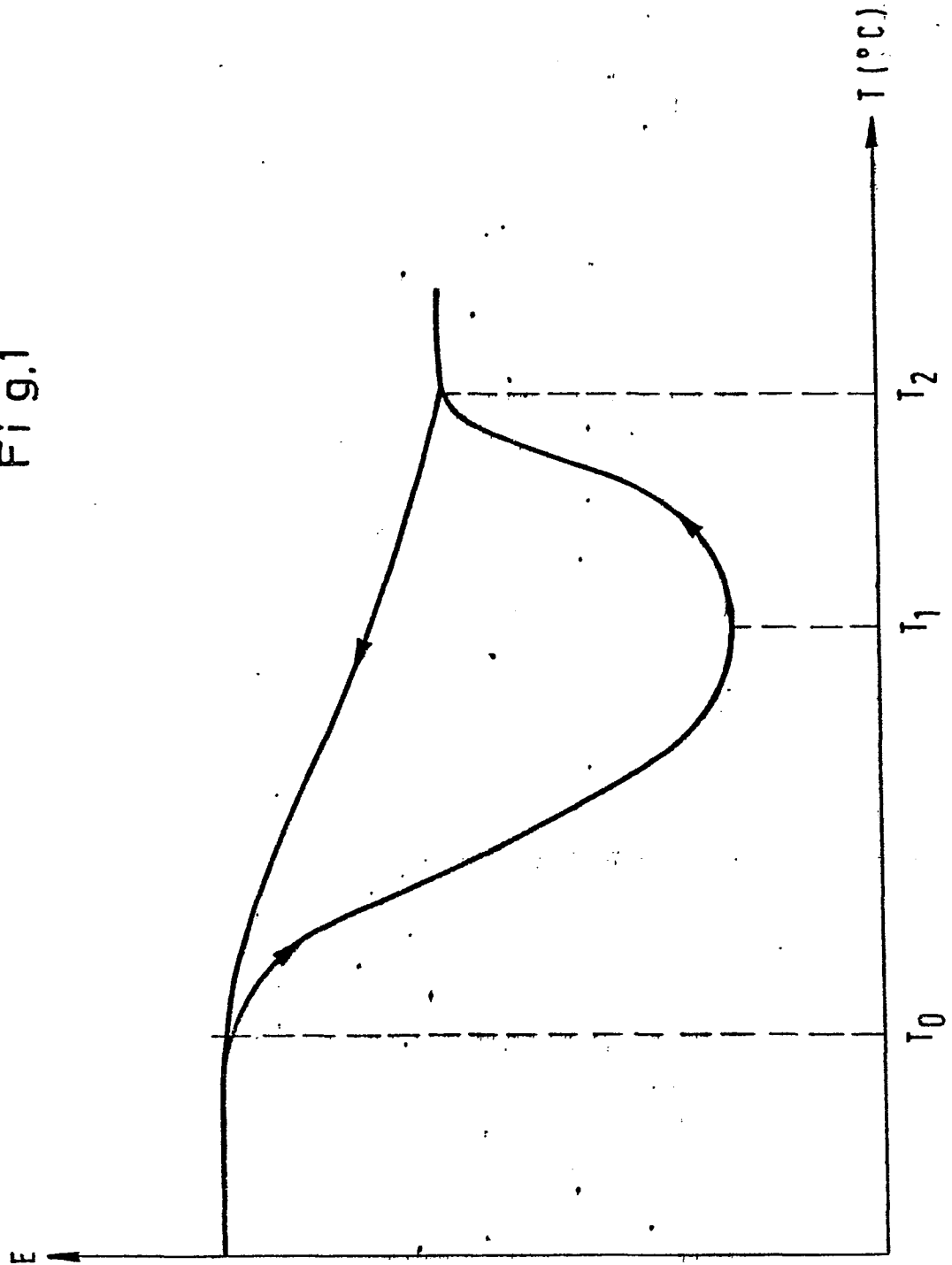
1. Körper mit reversiblen, fixierbaren und temperaturveränderlichen Lichtextinktionen, dadurch gekennzeichnet, daß
5 er aus wenigstens einem Polymer- und/oder Harzmatrixmaterial (A) und wenigstens einer zumindest teilweise in diesem unlöslichen, als disperse zweite Phase darin enthaltenen organischen niedermolekularen Substanz (B) besteht, wobei das Stoffpaar (A/B) unterhalb einer bestimmten Temperatur (T_0) in Abhängigkeit von einer vorausgehenden Erwärmung über T_0 unterschiedliche Lichtextinktionen besitzt und derart beschaffen ist, daß es
10 beim Erwärmen über eine oberhalb T_0 liegende Umwandlungstemperatur (T_2) und anschließenden Abkühlen unter T_0 maximale Lichtextinktion ergibt und beim Erwärmen im Zustand maximaler Lichtextinktion bis zu einer über T_0 und unter T_2 liegenden Klartemperatur (T_1) und anschließenden Abkühlen unter T_0 mit steigender Temperatur kleiner werdende Lichtextinktionen und beim Erwärmen auf eine
15 Temperatur zwischen T_1 und T_2 und anschließenden Abkühlen unter T_0 minimale Lichtextinktion ergibt.
2. Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als niedermolekulare organische Substanz (B) eine solche
25 mit wenigstens einem Heteroatom, vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und/oder Halogen, enthält.
3. Körper nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als niedermolekulare organische Substanz (B) ein
30 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
35 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,



- 1 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,
- 5 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.
- 10 4. Körper nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, 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.
- 15 5. Körper nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er eine organische niedermolekulare Substanz (B) enthält, die bei Phasenveränderung einen Volumensprung von wenigstens 5 %, vorzugsweise von 5 bis 15 %, besitzt.
- 20 6. Körper nach Anspruch 1 bis 5, 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.
- 25 7. Körper nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Matrixmaterial (A) enthält, das Weißbruch zeigt.
- 30 8. Körper nach Anspruch 1 bis 7, 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.
- 35 9. Verwendung eines Körpers nach Anspruch 1 bis 8 als löschbarer Aufzeichnungsträger.



Fig. 1



2/4

Fig. 2

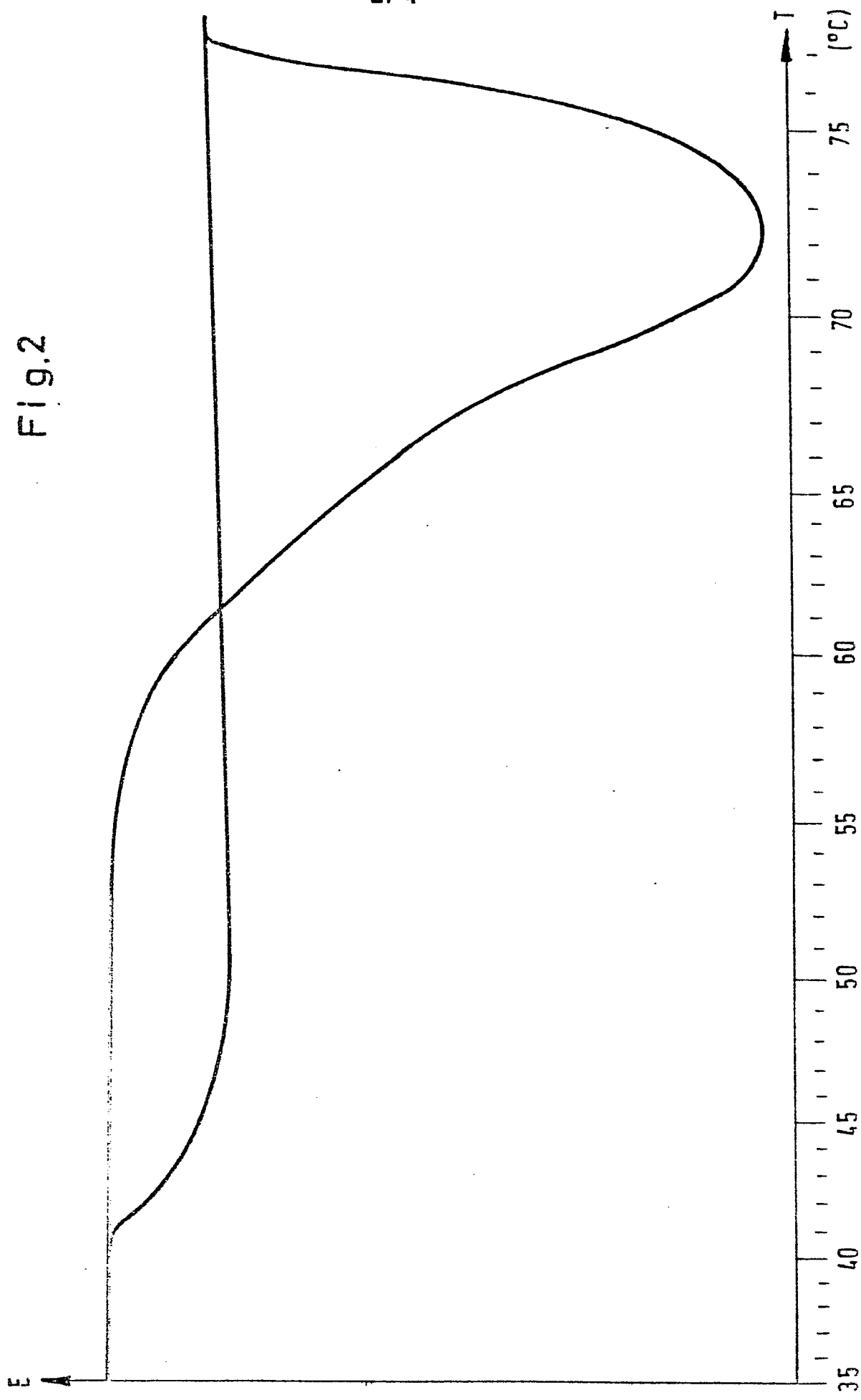
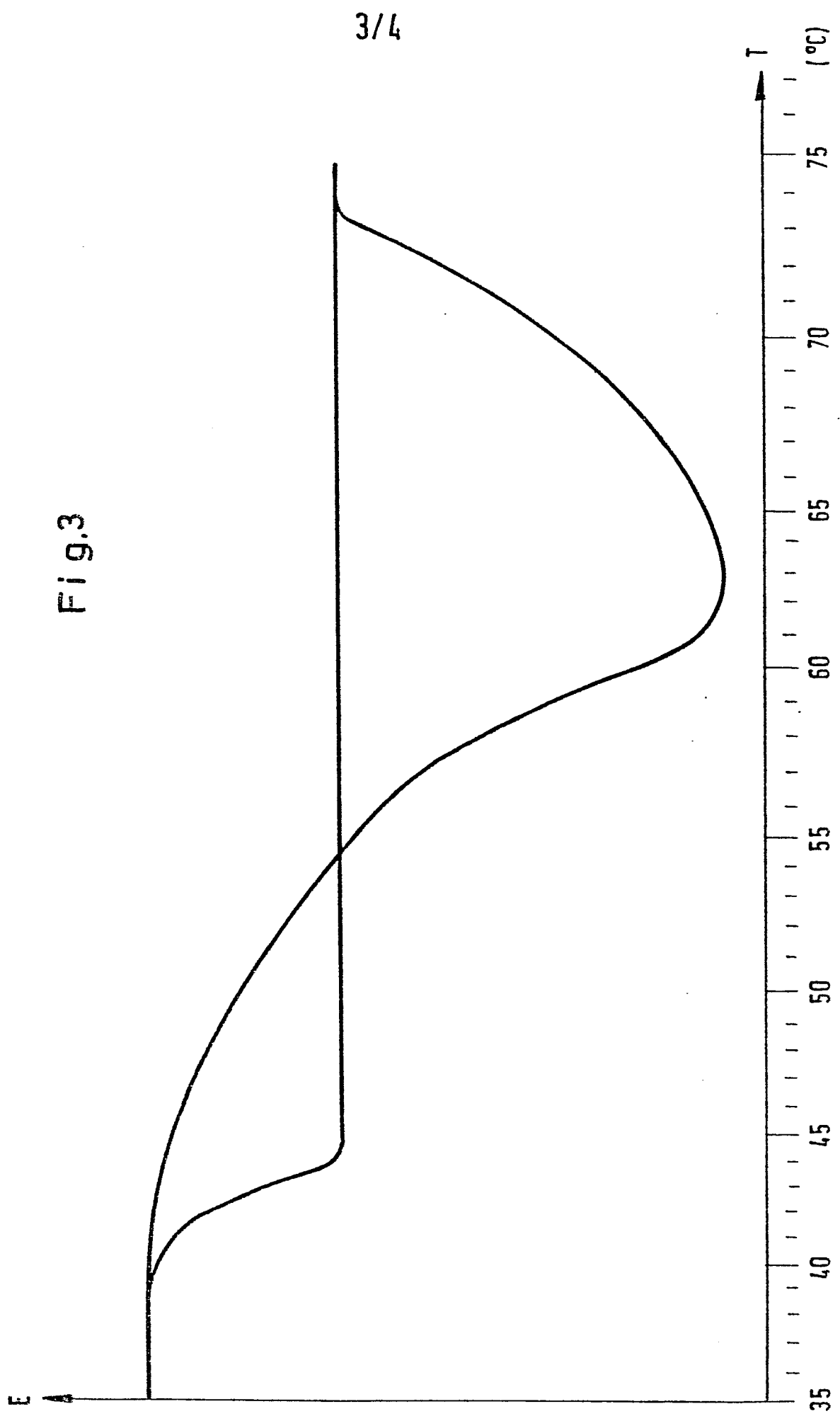


Fig 9.3



4/4

