



(10) **DE 10 2009 053 808 B4** 2014.09.11

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 053 808.9**
(22) Anmeldetag: **18.11.2009**
(43) Offenlegungstag: **01.06.2011**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **11.09.2014**

(51) Int Cl.: **G09F 3/02 (2006.01)**
B31D 1/02 (2006.01)
G09F 3/03 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Bundesanstalt für Materialforschung und -
prüfung (BAM), 12205 Berlin, DE**

(72) Erfinder:
**Pretsch, Thorsten, 12207 Berlin, DE; Müller,
Werner, 12203 Berlin, DE**

(74) Vertreter:
Zimmermann & Partner, 80331 München, DE

(56) Ermittelte Stand der Technik:

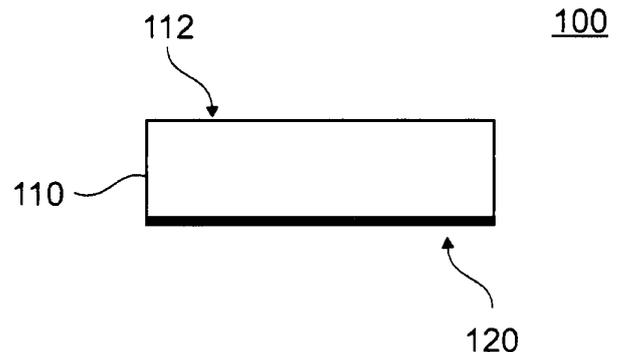
DE	200 04 025	U1
DE	601 33 458	T2
CN	1 587 001	A

(54) Bezeichnung: **Sicherheitsetikett zur Kennzeichnung von Waren**

(57) Hauptanspruch: Sicherheitsetikett zur Kennzeichnung einer Ware, umfassend:

eine Schicht umfassend ein Formgedächtnispolymer, wobei in die Schicht ein Oberflächenprofil, das Informationen zur Identifizierung der Ware beinhaltet, eingeprägt ist, und wobei die Schicht mindestens einen ersten und einen zweiten Zustand einnehmen kann, wobei die Schicht in dem ersten Zustand eine glatte Oberfläche aufweist und in dem zweiten Zustand das eingeprägte Oberflächenprofil aufweist, wobei das Sicherheitsetikett so angepaßt ist, daß die Schicht beim Auslesen des Sicherheitsetiketts von dem ersten bzw. dem zweiten Zustand in den zweiten bzw. den ersten Zustand schaltbar ist, und ein Verbindungsmittel zum Verbinden der Schicht mit der Ware, wobei in die Schicht weiterhin ein zweites Oberflächenprofil eingeprägt ist, und wobei die Schicht in einem dritten Zustand das eingeprägte zweite Oberflächenprofil aufweist,

wobei das Sicherheitsetikett so angepaßt ist, daß die Schicht beim Auslesen des Sicherheitsetiketts von dem ersten bzw. dem dritten Zustand in den dritten bzw. den ersten Zustand gebracht werden kann.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Sicherheitsetikett zur Kennzeichnung von Waren sowie dessen Verwendung. Weitere Aspekte der Erfindung betreffen Herstellungsverfahren für ein solches Sicherheitsetikett sowie Ausleseverfahren für ein solches Sicherheitsetikett.

[0002] Heute sind nahezu alle Branchen von Produktpiraterie betroffen. Gerade im Bereich von Produkten, deren Wert in erheblichem Maße durch ihre Ästhetik, ihr Design und besondere handwerkliche Qualität bestimmt ist, z. B. bei Kleidung, ist Produktpiraterie weit verbreitet. Unternehmen leiden enorm unter dieser Entwicklung. Allein in Deutschland sollen nach Schätzungen des Justizministeriums jährlich ca. 50.000 Arbeitsplätze aufgrund von Produktpiraterie verloren gehen. Im gesamteuropäischen Raum sollen insgesamt sogar 300.000 Arbeitsplätze betroffen sein.

[0003] Gegen die Produktpiraterie werden zunehmend Schutztechnologien in Form von technischen Sicherungsmitteln eingesetzt. Solche Sicherungsmittel umfassen beispielsweise Hologramme, Sicherheitsetiketten (VOID-Folien, Dokumentenfolien), Mikrofarbcodes, digitale Wasserzeichen, Kopie-Erkennung bzw. Datamatrix, DNA- oder Nano-Technologien, und RFID.

[0004] Die Druckschrift CN 1587001, nachfolgend D3 genannt, beschreibt ein Anti-Fälschungs-Verfahren für eine Produktverpackung am Beispiel eines Flaschenverschlusses oder eines Etiketts, die aus einem Formgedächtnispolymer hergestellt werden.

[0005] Jedoch sind viele dieser Technologien aufwendig und kompliziert sowohl in der Herstellung als auch in der Anwendung bei der Echtheitsprüfung. Beispielsweise ist die Herstellung eines Hologramms aufwendig und kompliziert. Voraussetzungen für die Aufzeichnung von Hologrammen ist die zeitliche und räumliche Stabilität der durch die Überlagerung der Wellenfelder ausgebildeten Interferenzmuster. Die aufzuzeichnenden Objekte dürfen sich während der manchmal Minuten dauernden Belichtungszeit nicht bewegen. Um ein Hologramm aufnehmen zu können, müssen deshalb die Teile der Aufnahmeapparatur und das Objekt räumlich fixiert werden. Meist wird der komplette holographische Aufbau oder zumindest Teile davon auf einen schwingungsfreien Tisch montiert. Solch ein Tisch besitzt eine große Masse, oft mehrere Tonnen Beton oder schwere Steinplatten, und steht auf mechanischen oder pneumatisch gedämpften Füßen. Zunächst wird mit Laserstrahlen ein Prototyp aus fotoempfindlichem Material erzeugt. Diese Vorlage ist allerdings zu weich, um damit Hologramme etwa in Kunststoff zu prägen. Deshalb wird das filigrane Relief galvanisch auf ein härte-

res Material wie Nickel kopiert. Auf eine Walze aufgebracht, überträgt diese Nickelvorlage das Hologramm auf eine Kunststoffolie. Nickel hat jedoch den Nachteil, daß es relativ weich ist und schnell verschleißt. Zur Produktion großer Hologrammstückzahlen benötigt man deshalb viele solche Prägevorlagen.

[0006] In der DE 200 04 025 U1 wird ein Abdeck- oder Siegeletikett, das mindestens eine Grundschicht aufweist beschrieben. Insbesondere ist die Grundschicht zumindest partiell in Form eines Materials ausgebildet, das sich bei Erwärmung oder bei Erhitzung des Abdeck- oder Siegeletiketts irreversibel verzieht oder zusammenzieht und das damit die Erwärmung oder Erhitzung des Abdeck- oder Siegeletiketts irreversibel kenntlich macht.

[0007] Die DE 601 33 458 T2 beschreibt Bildübertragungsfolien und Verfahren zur Übertragung von Bildern auf nicht ebene Oberflächen, welche die Folien nutzen. Die Bildübertragungsfolie kann unter einem ersten Satz von vorgegebenen Bedingungen mit der Oberfläche in Kontakt gebracht werden, wodurch das Bild auf die Oberfläche übertragen wird. Der erste Satz von vorgegebenen Bedingungen kann die Anwendung von Wärme und die Anwendung einer Kraft aufweisen, welche die Bildübertragungsfolie in Kontakt mit der Oberfläche preßt. Es kann veranlaßt werden, daß das Polymer mit Formgedächtnis oder die ähnliche Substanz unter einem zweiten Satz von vorgegebenen Bedingungen seine (ihre) ursprüngliche Form wieder annimmt.

[0008] Im Hinblick auf das oben Gesagte, schlägt die vorliegende Erfindung ein Sicherheitsetikett gemäß Anspruch 1, eine Ware gemäß Anspruch 9, eine Verwendung gemäß Anspruch 10, Herstellungsverfahren gemäß den Ansprüchen 12 und 14 sowie Ausleseverfahren gemäß den Ansprüchen 13 und 15 vor. Weitere Aspekte, Vorteile und Einzelheiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, der Beschreibung sowie den beigefügten Zeichnungen.

[0009] Gemäß einem Ausführungsbeispiel umfaßt ein Sicherheitsetikett zur Kennzeichnung einer Ware eine Schicht mit einem Formgedächtnispolymer. In die Schicht ist ein Oberflächenprofil, das Informationen zur Identifizierung der Ware beinhaltet, eingepreßt. Die Schicht kann mindestens einen ersten und einen zweiten Zustand einnehmen, wobei die Schicht in dem ersten Zustand eine glatte Oberfläche und in dem zweiten Zustand das eingepreßte Oberflächenprofil aufweist. Weiterhin ist das Sicherheitsetikett so angepaßt, daß die Schicht beim Auslesen des Sicherheitsetiketts von dem ersten Zustand in den zweiten Zustand schaltbar ist. Darüber hinaus weist das Sicherheitsetikett ein Verbindungsmittel zum Verbinden der Schicht mit der Ware auf.

[0010] Zur Überprüfung der Echtheit eines Produkts, z. B. eines Kleidungsstücks, einer Flasche Wein, einer Uhr, eines Medikaments, eines Markenartikels, etc., kann das Produkt mit dem beschriebenen Sicherheitsetikett, nachstehend auch Label genannt, mit einem Formgedächtnispolymer (FGP) speziell gekennzeichnet werden. Das Kunststoffteil oder die Kunststoffolie, die das FGP umfaßt, kann in unterschiedlicher Weise unauffällig in das Produkt integriert werden. Zunächst zeigt es keine besonderen Informationen an, da es sich im ersten Zustand mit glatter Oberfläche befindet. Das FGP hat zuvor jedoch einen oder mehrere Programmierungsprozesse durchlaufen. Dadurch enthält es in seinem Formgedächtnis versteckt spezielle Informationen über das zu schützende Produkt. Ruft man später durch Applikation eines oder mehrerer externer Stimuli (Erwärmen, Anlegen eines Magnetfeldes, etc.) einen oder mehrere Formgedächtniseffekte ab, so enthüllen sich diese Informationen. An Hand dieser Informationen kann die Echtheit des gekennzeichneten Produkts nachgewiesen werden.

[0011] Ein Fälscher, der ein solches Sicherheitsetikett nachmachen möchte, muß nun mehrere Probleme lösen. Er muß die ganz speziellen Materialien besorgen, die für das Sicherheitsetikett verwendet wurden. Er muß über die speziellen Informationen verfügen, die im Formgedächtnis des Materials versteckt werden. Er muß weiterhin über die Programmierungstechnologie verfügen. Eine Fälschung würde ein genaues Wissen über die thermo-mechanischen Eigenschaften von FGPe mit Zweiform- oder Dreiformgedächtnis einschließlich deren Programmierung voraussetzen. Insgesamt dürften sich erhebliche Schwierigkeiten ergeben, dieses Sicherheitslabel zu fälschen. Das Auslesen des Formgedächtniseffektes und damit das Enthüllen der versteckten Informationen kann jedoch so einfach gestaltet werden, daß ein Händler die Echtheit des Produktes im Laden selbst überprüfen kann.

[0012] Gemäß einer Weiterbildung kann in die Schicht weiterhin ein zweites Oberflächenprofil eingepreßt sein, wobei die Schicht in einem dritten Zustand das eingepreßte zweite Oberflächenprofil aufweist. Das Sicherheitsetikett ist dann so angepaßt, daß die Schicht beim Auslesen des Sicherheitsetiketts von dem ersten Zustand in den dritten Zustand gebracht werden kann.

[0013] Durch Verwendung sogenannter Dreiformgedächtnis-FGPe können drei unterschiedliche Oberflächenformen in der Schicht gespeichert werden, wobei zwei dieser Formen Informationen tragen können. Insofern wird nun die Fälschungssicherheit gegenüber den „einfacheren“ Sicherheitsetiketten mit Zweiformgedächtnis erhöht.

[0014] Gemäß noch einer Weiterbildung kann das Sicherheitsetikett so eingerichtet sein, daß die Schicht von dem zweiten Zustand und/oder dem dritten Zustand wieder in den ersten Zustand gebracht werden kann.

[0015] Mit Hilfe von sogenannten Zweibege-FGPe kann das Sicherheitsetikett beliebig oft zwischen dem „glatten“ Ausgangszustand und dem programmierten Oberflächenprofil hin und her geschaltet werden. Auf diese Weise sind mehrfache Ablesungen des Sicherheitsetiketts, beispielsweise auf verschiedenen Handelsstufen oder bei Import durch den Zoll möglich.

[0016] Gemäß einem Ausführungsbeispiel weist die Schicht eine Dicke im Bereich von 0,1 mm bis 20 mm auf.

[0017] Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung umfassen ein Formgedächtnispolymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: lineare Blockcopolymere, insbesondere Polyurethane und Polyurethane mit ionischen oder mesogenen Komponenten, Blockcopolymere aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid, Blockcopolymere aus Polystyrol und Poly(1,4-butadien), ABA Triblock-Copolymere aus Poly-(2-methyl-2-oxazolin) (A-Block) und Polytetrahydrofuran (B-Block), Multiblockcopolymere aus Polyurethanen mit Poly(ϵ -caprolacton)-Schaltsegment, Blockcopolymere aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid, Blockcopolymere aus Polystyrol und Poly(1,4-butadien), Polyurethansysteme, deren Hartsegment-bildende Phase aus Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) und einem Diol, insbesondere 1,4-Butandiol, oder einem Diamin und einem Schaltsegment auf der Basis eines Oligoethers, insbesondere Polytetrahydrofuran oder eines Oligoesters, insbesondere Polyethylenadipat, besteht, Materialien mit einer Hartsegment-bildenden Phase aus Toluol-2,4-diisocyanat, MDI, Diisocyanaten, die insbesondere aus MDI oder Hexamethylendiisocyanat in Carbodiimid-modifizierter Form und aus Kettenverlängerern, insbesondere Ethylenglycol, Bis(2-hydroxyethyl)hydrochinon oder einer Kombination aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Ethylenoxid aufgebaut sind, deren Schaltsegment-bestimmende Blöcke aus Oligoethern, insbesondere Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran oder aus einer Kombination aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Propylenoxid, oder aus Oligoestern, insbesondere Polybutylenadipat, bestehen, Materialien aus Polynorbornen, Graft-Copolymere aus Polyethylen/Nylon-6, Blockcopolymere mit polyedrischen oligomeren Silsesquioxanen (POSS), einschließlich den Kombinationen Polyurethan/POSS, Epoxid/POSS, Polysiloxan/POSS, Polymethylmethacrylat/POSS, silikonbasierte FGPe und Materialien aus Poly(cycloocten) ϵ -caprolacton.

[0018] Weitere Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung umfassen ein 6 Formgedächtnispolymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Polyvinylchlorid, Polyethylen-Polyvinylacetat-Copolymere, kovalent vernetzte Copolymer-systeme aus Stearylacrylat und Ester der Methacrylsäure.

[0019] Noch weitere Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung umfassen ein Formgedächtnispolymer, das als Formgedächtnispolymerkomposit ausgebildet ist, wobei in der Formgedächtnispolymermatrix mindestens ein Füllmaterial eingebettet ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: magnetische Nanoteilchen, ferromagnetische Partikel, insbesondere NiZn-Partikel, Eisenoxidpartikel, Magnetitpartikel, einen Nanoclay umfassend Siliziumnitrid, Siliziumcarbid, Siliziumoxid, Zirkonoxid und/oder Aluminiumoxid, oligomere Silsesquioxane, Graphit-Partikel, Kohlenstoffnanoröhrchen, Kunstfasern, insbesondere Kohlenstofffasern, Glasfasern oder Kevlarfasern, Metallpartikel, thermochrome Materialien, insbesondere Rutil, Zinkoxid, 9,9'-Bixanthyliden, 10,10'-Bianthrnyliden oder Bisdiethylammonium-tetrachloro-cuprat(II), und Kombinationen der genannten Füllmaterialien.

[0020] Sicherheitsetiketten gemäß weiteren Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung umfassen ein Formgedächtnispolymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: ein Poly(ester urethan)-Copolymer, ein nematisches Flüssigkristallelastomer, ein Photodeformationspolymer.

[0021] Ein weitere Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Ware, die mit einem Sicherheitsetikett gemäß einem der Ausführungsbeispiele gekennzeichnet ist.

[0022] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Sicherheitsetiketts nach einem der Ausführungsbeispiele zur Kennzeichnung einer Ware umfaßt.

[0023] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Herstellungsverfahren für ein Sicherheitsetikett das Erwärmen der Formgedächtnispolymerschicht über eine Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers, das Einprägen einer dreidimensionalen Oberflächenstruktur, die Informationen zur Identifizierung der Ware beinhaltet, in die Formgedächtnispolymerschicht sowie das Abkühlen der Formgedächtnispolymerschicht unter eine Fixierungstemperatur des Formgedächtnispolymers, um die Formgedächtnispolymerschicht in den ersten Zustand zu überführen.

[0024] Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Herstellungsverfahren für ein Sicherheitsetikett das Bereitstellen

einer Formgedächtnispolymerschicht, die eine erste und eine zweite Schalttemperatur aufweist, wobei die erste Schalttemperatur höher ist als die zweite Schalttemperatur, das Erwärmen der Formgedächtnispolymerschicht auf eine Temperatur oberhalb der ersten Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers, das Einprägen einer ersten dreidimensionalen Oberflächenstruktur, die erste Informationen zur Identifizierung einer Ware beinhaltet, in die Formgedächtnispolymerschicht, das Abkühlen der Formgedächtnispolymerschicht unter eine erste Fixierungstemperatur des Formgedächtnispolymers, die zwischen der ersten und der zweiten Schalttemperatur liegt, um die erste Oberflächenstruktur zu fixieren, das Einprägen einer zweiten dreidimensionalen Oberflächenstruktur, die zweite Informationen zur Identifizierung einer Ware beinhaltet, in die Formgedächtnispolymerschicht bei einer Temperatur, die oberhalb der zweiten Schalttemperatur liegt, und das Abkühlen der Formgedächtnispolymerschicht unter eine zweite Fixierungstemperatur des Formgedächtnispolymers, die unterhalb der zweiten Schalttemperatur liegt, um die zweite Oberflächenstruktur zu fixieren.

[0025] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Ausleseverfahren für ein Sicherheitsetikett das Bereitstellen eines Sicherheitsetiketts der oben beschriebenen Art, das Erwärmen des Sicherheitsetiketts über eine Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers, so daß die eingeprägte dreidimensionale Oberflächenstruktur erscheint, und das Ablesen der in der dreidimensionalen Oberflächenstruktur gespeicherten Information bezüglich der Ware.

[0026] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Ausleseverfahren für ein Sicherheitsetikett das Bereitstellen eines Sicherheitsetiketts der oben beschriebenen Art, das Erwärmen des Sicherheitsetiketts über eine zweite Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers, so daß eine eingeprägte zweite dreidimensionale Oberflächenstruktur erscheint, das Ablesen der in der zweiten dreidimensionalen Oberflächenstruktur gespeicherten Information bezüglich der Ware, das Erwärmen des Sicherheitsetiketts über eine erste Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers, so daß eine eingeprägte erste dreidimensionale Oberflächenstruktur erscheint, und das Ablesen der in der ersten dreidimensionalen Oberflächenstruktur gespeicherten Information bezüglich der Ware.

[0027] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen, Einzelheiten, Aspekte und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, der Beschreibung sowie den beigefügten Zeichnungen. Darin zeigt

[0028] Fig. 1 ein Sicherheitsetikett gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

[0029] Fig. 2 verschiedene Schritte bei der Durchführung eines Herstellungsverfahrens gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

[0030] Fig. 3 ein Herstellungsverfahren gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

[0031] Fig. 4 ein Herstellungs- und Ausleseverfahren gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

[0032] Fig. 5 ein Herstellungs- und Ausleseverfahren gemäß noch einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

[0033] Fig. 1 zeigt ein Sicherheitsetikett **100** gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung. Das Sicherheitsetikett **100** umfaßt eine Schicht **110** umfassend ein Formgedächtnispolymer. Als Formgedächtnispolymere (FGPe) werden im allgemeinen Kunststoffe bezeichnet, die sich nach einer Umformung an ihre frühere äußere Form scheinbar „erinnern“ können und insofern ein Formgedächtnis besitzen. Für zahlreiche FGPe wird die Rückverformung durch das Überschreiten einer sogenannten Schalttemperatur ausgelöst. Unter diesen thermosensitiven FGPe kann man allgemein unterscheiden zwischen FGPe, für die die Schalttemperatur einem Glasübergang entspricht ($T_{\text{trans}} = T_g$), und FGPe, für die die Schalttemperatur der Schmelztemperatur kristalliner Weichsegmente entspricht ($T_{\text{trans}} = T_m$). Im letzteren Fall weisen die FGPe zwei Komponenten auf, wobei eine erste Komponente ein elastisches Polymer (Hartsegment) und die zweite Komponente ein aushärtendes Wachs (Weichsegment) ist. Deformiert man das FGP, so wird das elastische Polymer durch das ausgehärtete Wachs in seiner deformierten Form „arretiert“. Erwärmt man das FGP anschließend, so wird das Wachs weich und kann einer rückstellenden Federkraft der elastischen Komponente nicht mehr entgegenwirken. Das FGP nimmt seine ursprüngliche Form an.

[0034] In die Schicht **110** ist nun ein Oberflächenprofil, das Informationen zur Identifizierung der Ware beinhaltet, eingepreßt. Dreidimensionale Oberflächenstrukturen können mit relativ hoher Auflösung durch Gebrauch eines Stempelwerkzeuges eingepreßt werden. Weitere Programmierungen erlauben die Dechiffrierung von zuvor eingepreßten Informationen. Auf dieser Grundlage kann die programmierte FGP-Schicht durch Abrufen von z. B. thermisch-induzierten Formgedächtnisübergängen zur Authentifizierungs- oder Identifizierung von Gegenständen ge-

nutzt werden. Weiterhin kann das FGP-Label eine optoelektronisch lesbare Schrift (Strichcode) enthalten, die aus verschiedenen breiten, parallelen Strichen und Lücken besteht. Alternativ oder zusätzlich kann das Oberflächenprofil auch einen zweidimensionalen Data Matrix Code enthalten. Der Data Matrix Code weist insbesondere eine hohe Informationsdichte pro FGP-Flächeneinheit auf. In beiden Fällen ist eine Direktbeschriftung des FGP-Labels mit einem Laser oder mittels Nadelprägung möglich. Zusätzlich ist für FGPe mit Mehrformgedächtnis die Kombination verschiedener Code-Schemas in ein und demselben FGP mittels der FGP-Label-Technologie möglich.

[0035] Die Schicht **110** weist in einem ersten Zustand eine glatte Oberfläche **112** auf. In einem zweiten Zustand weist die Oberfläche **112** das eingepreßte Oberflächenprofil auf. Je nach Anwendung ist die Schicht **112** typischerweise zwischen 0,1 mm und 20 mm dick. Insbesondere kann die Schicht eine Dicke im Bereich von 1 mm bis 5 mm, insbesondere 2 mm bis 3 mm, aufweisen. Dicken in diesem Bereich dürften für die meisten Anwendungen insofern ausreichen, als sie das Einprägen einer Oberflächenstruktur mit Profilhöhen bis ungefähr 4 mm erlauben. Möglich ist jedoch auch die Verwendung dünner FGP-Folien, die aufgeklebt oder aufkaschiert werden können.

[0036] Das Sicherheitsetikett **100** ist nun so angepaßt, daß die Schicht **110** beim Auslesen des Sicherheitsetiketts von dem ersten Zustand in den zweiten Zustand gebracht werden kann. Das Sicherheitsetikett weist weiterhin ein Verbindungsmittel (**120**) zum Verbinden der Schicht mit einer Ware auf. Beispielsweise kann das Verbindungsmittel, wie in Fig. 1 dargestellt, eine Klebeschicht sein. Gemäß weiterer Ausführungsbeispiele ist als Verbindungsmittel beispielsweise ein Randbereich der Schicht **110** oder ein zusätzlicher Bereich oder eine zusätzliche Schicht vorgesehen, die mit der Ware über Kleben, Nähen, Schweißen oder ähnliche Verbindungstechniken verbindbar sind.

[0037] Für das Sicherheitsetikett können verschiedene Formgedächtnispolymere verwendet werden. Diese kann man beispielsweise danach klassifizieren, ob der Effekt nur einmal hervorgerufen werden kann (Einwege-Effekt) oder aber reversibel ist (Zweiwege-Effekt). Weiterhin können die FGPe danach klassifiziert werden, ob sie zusätzlich zu ihrer glatten Grundstruktur mit ein oder zwei Oberflächenprofilen programmiert werden können (Zweifform- bzw. Dreifformgedächtnis).

[0038] Gemäß einem Ausführungsbeispiel ist das Formgedächtnispolymer der Schicht **110** ein FGP mit Einwege-Effekt (engl.: „one-way shape memory polymer“) und Zweifformgedächtnis (engl.: dual-shape). Dies sind FGPe mit einem sogenannten Einwege-Effekt, bei denen nach der Programmierung einma-

lig der Formgedächtniseffekt abgerufen werden kann und somit ist der einmalige Echtheitsnachweis möglich ist.

[0039] Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel ist das Formgedächtnispolymer der Schicht **110** ein FGP mit Zweiwege-Effekt (engl.: „two-way shape memory polymers“) und Zweiformgedächtnis. Dies sind FGPe mit einem sogenannten Zweiwege-Effekt, die reversibel durch Applikation externer Stimuli zwischen zwei Formen, der sogenannten „permanenten“ und „temporären“ Form hin- und herspringen können, wodurch der Echtheitsnachweis beliebig oft durchführbar ist.

[0040] Gemäß noch einem Ausführungsbeispiel ist das Formgedächtnispolymer der Schicht **110** ein FGP mit Einwege-Effekt und Dreiformgedächtnis (engl.: „triple-shape polymers“). Dies sind FGPe, in die zwei temporäre Formen eingepreßt und dementsprechend später zwei Formänderungen durch Applikation externer Stimuli abgerufen werden können. FGPe mit Dreiformgedächtnis und Einwege-Effekt bieten gegenüber FGPe mit Zweiformgedächtnis und Einwege-Effekt den Vorteil, daß zwei individuelle Formänderungen abrufbar sind, was einem Zugewinn an Informationen entspricht. Darüber hinaus kann man, wenn man den zweifach programmierten Ausgangszustand bereits kennt, sehen, ob das Material bereits eine oder zwei Formänderungen vollzogen hat.

[0041] Viele bekannte FGPe weisen einen thermisch induzierten Formgedächtniseffekt auf. Das bedeutet, daß bei Erwärmung programmierter Polymermaterialien über eine definierte Übergangstemperatur eine durch Entropieelastizität angetriebene Rückverformung stattfindet. Formgedächtnispolymere sind in der Regel Polymernetzwerke, bei denen chemische (kovalente) oder physikalische (nicht kovalente) Vernetzungsstellen die permanente Form bestimmen. Phasensegregierte, lineare Block Copolymere sind aus Hart- und Weichsegmenten aufgebaut. FGPe, deren Schalttemperatur zur Formwiederherstellung deutlich über der Umgebungstemperatur liegt, eignen sich für die Verwendung im Sicherheitsetikett **100**. Eine weitere Materialanforderung für das FGP besteht darin, daß die Oberflächenhärte so gewählt wird, daß hinreichend genaue Eindrücke in den Formeinprägungsprozessen entstehen.

[0042] In Vorversuchen wurden verschiedene Formgedächtnispolymere getestet und für die beschriebene Verwendung in einem Sicherheitsetikett als tauglich befunden. Als Formspeicher getestet wurden unter anderem ein thermoplastisches Poly(ester urethan)-Formgedächtnispolymer der Firma Bayer MaterialScience AG und ein duroplastisches Formgedächtnispolymer (Veriflex®) der Firma CRG Industries, LLC.

[0043] Sicherheitsetikette gemäß Ausführungsbeispielen können ein thermoplastisches Formgedächtnispolymer, insbesondere aus der Gruppe linearer Blockcopolymere, insbesondere Polyurethane und Polyurethane mit ionischen oder mesogenen Komponenten, Blockcopolymere aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid, Blockcopolymere aus Polystyrol und Poly(1,4-butadien), ABA Triblock-Copolymere aus Poly-(2-methyl-2-oxazolin) (A-Block) und Polytetrahydrofuran (B-Block), Multiblockcopolymere aus Polyurethanen mit Poly(ε-caprolacton)-Schaltsegment, Blockcopolymere aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid, Blockcopolymere aus Polystyrol und Poly(1,4-butadien), Polyurethansysteme, deren Hartsegment-bildende Phase aus Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) und einem Diol, insbesondere 1,4-Butandiol, oder einem Diamin und einem Schaltsegment auf der Basis eines Oligoethers, insbesondere Polytetrahydrofuran oder eines Oligoesters, insbesondere Polyethylenadipat, besteht, Materialien mit einer Hartsegment-bildenden Phase aus Toluol-2,4-diisocyanat, MDI, Diisocyanaten, die insbesondere aus MDI oder Hexamethylendiisocyanat in Carbodiimid-modifizierter Form und aus Kettenverlängerern, insbesondere Ethylenglycol, Bis(2-hydroxyethyl)hydrochinon oder einer Kombination aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Ethylenoxid aufgebaut sind, deren Schaltsegment-bestimmende Blöcke aus Oligoethern, insbesondere Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran oder aus einer Kombination aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Propylenoxid, oder aus Oligoestern, insbesondere Polybutylenadipat, bestehen, Materialien aus Polynorbornen, Graft-Copolymere aus Polyethylen/Nylon-6, Blockcopolymere mit polyedrischen oligomeren Silsesquioxanen (POSS), einschließlich den Kombinationen Polyurethan/POSS, Epoxid/POSS, Polysiloxan/POSS, Polymethylmethacrylat/POSS, silikonbasierte FGPe und Materialien aus Poly(cycloocten) umfassen.

[0044] Gemäß anderen Ausführungsbeispielen kann das FGP ein elastomeres FGP, insbesondere aus der Gruppe Polyvinylchlorid, Polyethylen-Polyvinylacetat-Copolymere, kovalent vernetzte Copolymersysteme aus Stearylacrylat und Ester der Methacrylsäure sein.

[0045] Gemäß weiteren Ausführungsbeispielen kann das FGP ein nematisches Flüssigkristallelastomer sein, oder auch Fotodeformation-Polymer. Derartige Materialien können über Zweiformgedächtnis und Zweiwegeeffekt verfügen.

[0046] Gemäß noch anderen Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung ist das FGP als Formgedächtnispolymer-Komposit ausgebildet. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass die Begriffe Formgedächtnispolymer und Formgedächtnispolymer-Komposit austauschbar verwendet wer-

den. Mit anderen Worten kann anstelle eines FGPs auch ein entsprechend geeignetes FGP-Komposit oder umgekehrt verwendet werden. Als FGP-Komposite werden Materialien bezeichnet, bei denen ein oder mehrere Füllstoffe in die FGP-Matrix eingebettet sind. Als Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht magnetische Nanoteilchen, ferromagnetische Partikel, insbesondere NiZn-Partikel, Eisenoxidpartikel und Magnetitpartikel. Ebenfalls können sogenannte Nanoclays als Füllstoffe verwendet werden. Die Nanoclays können beispielsweise auf Basis von Siliziumnitrid, Siliziumcarbid, Siliziumoxid, Zirkonoxid und/oder Aluminiumoxid gebildet sein. Andere mögliche Füllstoffe sind oligomere Silsesquioxane, Graphit-Partikel, Kohlenstoffnanoröhrchen, Kunstfasern, dabei insbesondere Kohlenstofffasern, Glasfasern oder Kevlarfasern, aber auch Metallpartikel, thermochrome Materialien, insbesondere Rutil, Zinkoxid, 9,9'-Bixanthylen, 10,10'-Bianthronylen oder Bisdiethylammonium-tetrachloro-cuprat(II), und Kombinationen der genannten Füllmaterialien.

[0047] Ebenfalls können als zusätzliches Identifikationsmerkmal bestimmte thermochrome Materialien, insbesondere anorganische Verbindungen, insbesondere Rutil und Zinkoxid, und organische Verbindungen, insbesondere 9,9'-Bixanthylen und 10,10'-Bianthronylen integriert werden. Ein weiteres Beispiel ist die Verbindung Bis-diethylammonium-tetrachloro-cuprat(II), die bei ca. 53°C eine fest-fest Phasenumwandlung verbunden mit einem Farbumschlag von grün nach gelb zeigt. Eine Farbänderung kann wie z. B. im Falle von Veriflex® mit einer Formänderung einhergehen.

[0048] Selbstverständlich können auch Kombinationen solcher Füllmaterialien verwendet werden. Die Füllstoffe sind geeignet, um die mechanischen, elektrischen, magnetischen, optischen und/oder thermochromen Eigenschaften eines FGPs einzustellen und an einen jeweiligen Anwendungszweck anzupassen.

[0049] In Sicherheitsetiketten gemäß den Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung können thermo-sensitive, UV- oder magnetosensitive und elektroaktive FGPe verwendet werden. Optisch steuerbare Formgedächtnispolymere sind z. B. Butylacrylate, die an ihren Seitenketten über Zimtsäure-Gruppen unter UV-Licht einer bestimmten Wellenlänge vernetzen und die Bindung bei Bestrahlung mit einer anderen Wellenlänge wieder lösen. Magnetisch steuerbare Formgedächtnispolymere können z. B. durch Einarbeitung fein verteilter magnetischer Nanoteilchen aus z. B. Eisenoxid in den Kunststoff erhalten werden. Solche Materialien sind dann in der Lage, die Energie eines magnetischen Feldes in Wärme umzuwandeln. Über den Anteil an Nanoteilchen und die Stärke des Magnetfeldes kann eine gewünschte Temperatur im Polymer gezielt eingestellt werden.

Als elektroaktive Polymere (EAP) können z. B. Formgedächtnispolymer-Komposite mit Kohlenstoffnanoröhrchen eingesetzt werden.

[0050] Weitere Beispiele für thermoplastische Elastomere sind Multiblockcopolymere. Typische Multiblockcopolymere sind zusammengesetzt aus den Blöcken (Makrodiolen) bestehend aus α,ω -Diol-Polymeren von Poly(ϵ -caprolacton) (PCL), Polyethylen glycol (PEG), Poly(pentadecalacton), Poly(ethylenoxid), Poly(propylenoxid), Poly(propylenglycol), Poly(tetrahydrofuran), Poly(dioxanon), Poly(lactid), Poly(glycolid) und Poly(lactid-ran-glycolid) oder aus α,ω -Diol-Copolymeren der Monomere, auf denen die oben genannten Verbindungen basieren, in einem Molekulargewichtsbereich M_n von 250 bis 500 000 g/mol. Zwei unterschiedliche Makrodiolen werden mit Hilfe eines geeigneten bifunktionellen Kopplungsreagenz (im speziellen ein aliphatisches oder aromatisches Diisocyanat oder Disäurechlorid oder Phosgen) zu einem thermoplastischen Elastomer mit Molekulargewichten M_n im Bereich von 500 bis 50 000 000 g/mol verknüpft. In einem phasensegregierten Polymer kann bei jedem der Blöcke des o. g. Polymers unabhängig vom anderen Block eine Phase mit mindestens einem thermischen Übergang (Glas- oder Schmelzübergang) zugeordnet werden.

[0051] Anwendbar sind auch Multiblockcopolymere aus Makrodiolen basierend auf Pentadecalacton (PDL) und ϵ -Caprolacton (PCL) und einem Diisocyanat. Die Schalttemperatur – hier eine Schmelztemperatur – kann über die Blocklänge des PCLs im Bereich zwischen ca. 30 und 55°C eingestellt werden. Die physikalischen Netzpunkte zur Fixierung der permanenten Form werden von einer zweiten kristallinen Phase mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 87–95°C gebildet. Auch Elends aus Multiblockcopolymeren sind geeignet. Durch das Mischungsverhältnis lassen sich die Übergangstemperaturen gezielt einstellen.

[0052] Zur Herstellung des Sicherheitsetiketts können auch Polymernetzwerke verwendet werden. Geeignete Polymernetzwerke zeichnen sich durch kovalente Netzpunkte und mindestens einem Schaltsegment mit mindestens einer Übergangstemperatur aus. Die kovalenten Netzpunkte bestimmen die permanente Form des Oberflächenprofils. Zur Herstellung eines kovalenten Polymernetzwerks wird eines der im obigen Abschnitt beschriebenen Makrodiolen mit Hilfe eines multifunktionellen Kopplungsreagenz vernetzt. Dieses Kopplungsreagenz kann eine mindestens trifunktionelle, niedermolekulare Verbindung oder ein multifunktionales Polymer sein. Im Falle des Polymers kann es sich um ein Sternpolymer mit mindestens drei Armen, ein graft-Polymer mit mindestens zwei Seitenketten, ein hypervernetztes Polymer oder um eine dendritische Struktur handeln. Sowohl im Falle der niedermolekularen als auch

der polymeren Verbindungen sollten die Endgruppen zur Reaktion mit den Diolen befähigt sein. Im speziellen können hierfür Isocyanatgruppen verwendet werden (Polyurethan-Netzwerke). Insbesondere können amorphe Polyurethannetzwerke aus Triolen und/oder Tetrolen und Diisocyanat verwendet werden. Die Darstellung sternförmiger Präpolymere wie Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]triol oder -tetrol erfolgt durch die ringöffnende Copolymerisation von rac-Dilactid und Diglykolid in der Schmelze der Monomere mit hydroxyfunktionellen Initiatoren unter Zusatz des Katalysators Dibutylzinn(IV)oxid (DBTO). Als Initiatoren der ringöffnenden Polymerisation werden Ethylenglykol, 1,1,1-Tris(hydroxy-methyl)ethan bzw. Pentaerythrit eingesetzt. Analog werden Oligo(lactat-co-hydroxycaproat)tetrole und Oligo(lactathydroxyethoxyacetat)tetrole sowie [Oligo(propylenglycol)-block-oligo(rac-lactat)-co-glykolat]trirole hergestellt. Solche Netzwerke können einfach durch Umsetzung der Präpolymere mit Diisocyanat, z. B. einem Isomerenmisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat (TMDI), in Lösung, z. B. in Dichlormethan, und anschließender Trocknung erhalten werden.

[0053] Weiterhin können die im obigen Abschnitt beschriebenen Makrodiole zu entsprechenden α,ω -Divinylverbindungen funktionalisiert werden, die thermisch oder photochemisch vernetzt werden können. Die Funktionalisierung erlaubt bevorzugt eine kovalente Verknüpfung der Makromonomere durch Reaktionen, die keine Nebenprodukte ergeben. Bevorzugt wird diese Funktionalisierung durch ethylenisch ungesättigte Einheiten zur Verfügung gestellt, insbesondere bevorzugt durch Acrylatgruppen und Methacrylatgruppen, wobei letztere insbesondere bevorzugt sind. Hierbei kann im speziellen die Umsetzung zu α,ω -Makrodimehacrylaten, bzw. Makrodia-crylaten durch die Reaktion mit den entsprechenden Säurechloriden in Gegenwart einer geeigneten Base durchgeführt werden. Die Netzwerke werden erhalten durch das Vernetzen der endgruppenfunktionalisierten Makromonomere. Diese Vernetzung kann erreicht werden durch das Bestrahlen der Schmelze, umfassend die endgruppenfunktionalisierte Makromonomerkomponente und ggf. ein niedermolekulares Comonomer, wie nachfolgend erläutert wird. Geeignete Verfahrensbedingungen dafür sind das Bestrahlen der Mischung in Schmelze, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 100°C, mit Licht einer Wellenlänge von vorzugsweise 308 nm. Alternativ ist eine Wärmevernetzung möglich wenn ein entsprechendes Initiatorsystem eingesetzt wird.

[0054] Werden die oben beschriebenen Makromonomere vernetzt, so entstehen Netzwerke mit einer einheitlichen Struktur, wenn lediglich eine Art an Makromonomer eingesetzt wird. Werden zwei Arten an Monomeren eingesetzt, so werden Netzwerke vom AB-Typ erhalten. Solche Netzwerke vom AB-Typ können auch erhalten werden, wenn die funktionali-

sierten Makromonomere mit geeigneten niedermolekularen oder oligomeren Verbindungen copolymerisiert werden. Sind die Makromonomere mit Acrylatgruppen oder Methacrylatgruppen funktionalisiert, so sind geeignete Verbindungen, die copolymerisiert werden können, niedermolekulare Acrylate, Methacrylate, Diacrylate oder Dimethacrylate. Bevorzugte Verbindungen dieser Art sind Acrylate, wie Butylacrylat oder Hexylacrylat, und Methacrylate, wie Methylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat. Diese Verbindungen, die mit den Makromonomeren copolymerisiert werden können, können in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Netzwerk aus Makromonomer und der niedermolekularen Verbindung vorliegen, insbesondere in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-%. Der Einbau von variierenden Mengen der niedermolekularen Verbindung erfolgt durch Zugabe entsprechender Mengen an Verbindung zur zu vernetzenden Mischung. Der Einbau der niedermolekularen Verbindung in das Netzwerk erfolgt in einer Menge, die der in der Vernetzungsmischung enthaltenen Menge entspricht.

[0055] Durch Variation des Molgewichtes der Makrodiole lassen sich Netzwerke mit unterschiedlichen Vernetzungsdichten (bzw. Segmentlängen) und mechanischen Eigenschaften erzielen. Die kovalent zu vernetzenden Makromonomere weisen typischerweise ein Zahlenmittel des Molgewichts, bestimmt durch GPC-Analyse von 2000 bis 30000 g/mol, bevorzugt von 5000 bis 20000 g/mol und insbesondere bevorzugt von 7500 bis 15000 g/mol auf. Die kovalent zu vernetzenden Makromonomere weisen typischerweise an beiden Enden der Makromonomerkette eine Methacrylatgruppe auf. Eine derartige Funktionalisierung erlaubt die Vernetzung der Makromonomere durch einfache Photoinitiation (Bestrahlung).

[0056] Die Makromonomere sind typischerweise Polyester-makromonomere, insbesondere Polyester-makromonomere auf der Basis von ϵ -Caprolacton. Andere mögliche Polyester-makromonomere basieren auf Lactideinheiten, Glycolideinheiten, p-Dioxanoneinheiten und deren Mischungen und Mischungen mit ϵ -Caprolactoneinheiten, wobei Polyester-makromonomere mit Caprolactoneinheiten insbesondere typisch sind. Typische Polyester-makromonomere sind weiterhin Poly(caprolacton-co-glycolid) und Poly(caprolacton-co-lactid). Über das Mengenverhältnis der Comonomere lässt sich die Übergangstemperatur einstellen.

[0057] Die verwendeten Makromonomere können insbesondere Polyester sein, umfassend die vernetzbaren Endgruppen. Ein typischer einzusetzender Polyester ist ein Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton oder Pentadecalacton, für den die oben aufgeführten Angaben über das Molgewicht gelten. Die Herstellung eines solchen Polyester-makromonomeren, an den Enden funktionalisiert, bevorzugt mit Me-

thacrylatgruppen, kann durch einfache Synthesen, die dem Fachmann bekannt sind, hergestellt werden. Diese Netzwerke, ohne Berücksichtigung der weiteren wesentlichen polymeren Komponente der vorliegenden Erfindung, zeigen semikristalline Eigenschaften und weisen einen Schmelzpunkt der Polyesterkomponente auf (bestimmbar durch DSC-Messungen), der abhängig von der Art der eingesetzten Polyesterkomponente ist und darüber somit auch steuerbar ist. Bekanntermassen liegt diese Temperatur (T_{m1}) für Segmente basierend auf Caprolactoneinheiten zwischen 30 und 60°C in Abhängigkeit von der Molmasse des Makromonomers.

[0058] Ein Netzwerk mit einer Schmelztemperatur als Schalttemperatur basiert auf dem Makromonomer Poly(caprolacton-co-glycolid)-dimethacrylat. Das Makromonomer kann als solches umgesetzt oder mit n-Butylacrylat zum AB-Netzwerk copolymerisiert werden. Die permanente Form wird durch kovalente Netzpunkte bestimmt. Das Netzwerk zeichnet sich durch eine kristalline Phase aus, deren Schmelztemperatur z. B. durch das Comonomerverhältnis von Caprolacton zu Glycolid gezielt eingestellt werden kann. n-Butylacrylat als Comonomer kann z. B. zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften der Schicht verwendet werden. Ein weiteres Netzwerk mit einer Glastemperatur als Schalttemperatur wird erhalten aus einem ABA Triblockdimethacrylat als Makromonomer mit einem Mittelblock B aus Polypropylenoxid und Endblöcken A aus Poly(rac-lactid). Die amorphen Netzwerke weisen einen sehr breiten Schalttemperaturbereich auf.

[0059] Zur Herstellung von Sicherheitsetiketten mit zwei Formen im Gedächtnis sind Netzwerke mit zwei Übergangstemperaturen geeignet, wie beispielsweise interpenetrierende Netzwerke (IPNs). Das kovalente Netzwerk basiert auf Poly(caprolacton)-dimethacrylat als Makromonomer; die interpenetrierende Komponente ist ein Multiblockcopolymer aus Makrodiolen basierend auf Pentadecalacton (PDL) und ϵ -Caprolacton (PCL) und einem Diisocyanat. Die permanente Form des Materials wird durch die kovalenten Netzpunkte bestimmt. Die beiden Übergangstemperaturen – Schmelztemperaturen der kristallinen Phasen – lassen sich als Schalttemperaturen für jeweils eine temporäre Form nutzen. Die untere Schalttemperatur T_{trans1} kann über die Blocklänge des PCLs im Bereich zwischen ca. 30 und 55°C eingestellt werden. Die obere Schalttemperatur T_{trans2} liegt im Bereich von 87–95°C.

[0060] Weiterhin können zur Herstellung der des Sicherheitsetiketts photosensitive Netzwerke verwendet werden. Geeignete photosensitive Netzwerke sind amorph und zeichnen sich durch kovalente Netzpunkte aus, die die permanente Form bestimmen. Ein weiteres Merkmal ist eine photoreaktive Komponente bzw. eine durch Licht reversibel schaltbare Einheit,

die die temporäre Form bestimmt. Im Falle der photosensitiven Polymere wird ein geeignetes Netzwerk verwendet, welches entlang der amorphen Kettensegmente photosensitive Substituenten enthält. Bei UV-Bestrahlung sind diese Gruppen fähig, kovalente Bindungen miteinander einzugehen. Deformiert man das Material und bestrahlt es mit Licht einer geeigneten Wellenlänge λ_1 , wird das ursprüngliche Netzwerk zusätzlich quervernetzt. Aufgrund der Vernetzung erreicht man eine temporäre Fixierung des Materials im deformierten Zustand (Programmierung). Da die Photovernetzung reversibel ist, lässt sich durch erneutes Bestrahlen mit Licht einer anderen Wellenlänge λ_2 die Vernetzung wieder lösen und somit die ursprüngliche Form des Materials wieder abrufen. Ein solcher photomechanischer Zyklus lässt sich beliebig oft wiederholen. Die Basis der photosensitiven Materialien ist ein weitmaschiges Polymernetzwerk, das, wie vorstehend ausgeführt, transparent im Hinblick auf die zur Auslösung der Formveränderung gedachten Strahlung ist, d. h. bevorzugt eine UV-transparente Matrix bildet. Typisch sind Netzwerke basierend auf niedermolekularen Acrylaten und Methacrylaten, die sich radikalisch polymerisieren lassen, insbesondere C_1 - C_6 -(Meth)Acrylate und Hydroxyderivate, wobei Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Poly(ethylenglycol) methacrylat und n-Butylacrylat und insbesondere n-Butylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat verwendet werden können.

[0061] Als Comonomer zur Herstellung der polymeren Netzwerke wird eine Komponente eingesetzt, die für die Vernetzung der Segmente verantwortlich ist. Die chemische Natur dieser Komponente hängt natürlich von der Natur der Monomere ab. Für die Netzwerke auf der Basis der oben beschriebenen Acrylatmonomere sind geeignete Vernetzer bifunktionelle Acrylatverbindungen, die mit den Ausgangsmaterialien für die Kettensegmente geeignet reaktiv sind, so daß sie gemeinsam umgesetzt werden können. Derartige Vernetzer umfassen kurze, bifunktionelle Vernetzer, wie Ethylendiacyrat, niedermolekulare bi- oder polyfunktionelle Vernetzer, oligomere, lineare Diacrylatvernetzer, wie Poly(oxyethylen)diacrylaten oder Poly(oxypropylen)diacrylaten, und verzweigte Oligomere oder Polymere mit Acrylatendgruppen. Als weitere Komponente umfaßt das Netzwerk eine photoreaktive Komponente (Gruppe), die für die Auslösung der gezielt steuerbaren Formveränderung mitverantwortlich ist. Diese photoreaktive Gruppe ist eine Einheit, die durch Anregung mit einer geeigneten Lichtstrahlung, typischerweise UV-Strahlung zu einer reversiblen Reaktion fähig ist (mit einer zweiten photoreaktiven Gruppe), die zur Erzeugung oder Lösung von kovalenten Bindungen führt. Typische photoreaktive Gruppen sind solche, die zu einer reversiblen Photodimerisierung fähig sind. Als photoreaktive Komponenten in den photosensitiven Netzwerken dienen typischerweise verschiedene Zimtsäureester

(Cinnamate, CA) und Cinnamylacrylsäureester (Cinnamylacrylate, CAA).

[0062] Zimtsäure und ihre Derivate dimerisieren unter UV-Licht von etwa 300 nm unter Ausbildung eines Cyclobutans. Die Dimere lassen sich wieder spalten, wenn mit UV-Licht einer kleineren Wellenlänge von etwa 240 nm bestrahlt wird. Die Absorptionsmaxima lassen sich durch Substituenten am Phenylring verschieben, verbleiben aber stets im UV-Bereich. Weitere Derivate, die sich photodimerisieren lassen, sind 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on (Chalkon), Cinnamylacrylsäure, 4-Methylcoumarin und verschiedene ortho-substituierte Zimtsäuren, Cinnamyloxysilane (Silylether des Zimtalkohols).

[0063] Bei der Photodimerisierung von Zimtsäure und ähnlichen Derivaten handelt es sich um eine $[2 + 2]$ Cycloaddition der Doppelbindungen zu einem Cyclobutanderivat. Sowohl die E- als auch Z-Isomere sind in der Lage, diese Reaktion einzugehen. Unter Bestrahlung läuft die E/Z-Isomerisierung in Konkurrenz zur Cycloaddition ab. Im kristallinen Zustand ist die E/Z-Isomerisierung jedoch gehindert. Aufgrund der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Isomere zueinander sind theoretisch 11 verschiedene stereoisomere Produkte (Truxillsäuren, Truxinsäuren) möglich. Der für die Reaktion erforderliche Abstand der Doppelbindungen zweier Zimtsäuregruppen beträgt etwa 4 Å.

[0064] Im weiteren werden nun verschiedene Möglichkeiten zur Programmierung der oben beschriebenen FGPs erläutert. Einzelne Programmierungsschritte können gegebenenfalls auch vertauscht werden, um die Programmierung speziellen Anforderungen anzupassen.

[0065] Die Fig. 2A bis Fig. 2D zeigen das Grundprinzip der Programmierung einer thermosensitiven FGP-Schicht **100**. Darin wird die Schicht **110** zunächst beispielsweise mittel eines Peltierelements **130** über die Schalttemperatur T_{trans} erwärmt. In einem nächsten Schritt wird mittels eines Stempels **10** ein Oberflächenprofil in die Oberfläche **112** der Schicht **110** eingepreßt. Gleichzeitig wird die Schicht **110** mittels des Peltierelements **130** unter die Kristallisationstemperatur T_c abgekühlt, um das Oberflächenprofil in der Schicht **110** zu fixieren. In Fig. 2C ist der Zustand gezeigt, in dem das Oberflächenprofil **15** in der Oberfläche **112** der Schicht **110** fixiert ist. Wird die Schicht **110** anschließend wieder erwärmt, so stellt sie sich in den Ausgangszustand zurück (Fig. 2D), wobei das programmierte Oberflächenprofil abrufbar eingespeichert bleibt.

[0066] Im weiteren wird nun die Programmierung von FGPs mit Zweiformgedächtnis und Einwege-Effekt und von FGPs mit Zweiformgedächtnis und Zweiwege-Effekt anhand von

[0067] Fig. 3 erläutert. Zur Erstellung eines Abbildes in einer FGP-Oberfläche als Identifikationsmerkmal kann das FGP-Label auf eine Temperatur erwärmt werden, die oberhalb von dessen Schalttemperatur liegt (Schritt **310**), wobei die Schalttemperatur eine Glasübergangstemperatur oder eine Schmelztemperatur von kristallinen Segmenten des FGPs sein kann. Auf diese Weise kann das FGP-Label zur Speicherung eines dreidimensionalen Profils vorbereitet werden. Alternativ kann für FGPs auch eine Bestrahlung mit UV-Licht erfolgen, die zum Aufbrechen von Vernetzungsbindungen im FGP führt. Anschließend kann die dreidimensionale Oberflächenstruktur in die FGP-Schicht eingepreßt werden (Schritt **320**), wonach diese dreidimensionale Oberflächenstruktur in der Schicht fixiert wird (Schritt **330**). Dies kann beispielsweise durch Abkühlen der FGP-Schicht unter eine Glasübergangstemperatur oder eine Kristallisationstemperatur des FGPs erfolgen, wobei während des Abkühlens der Prägedruck, der auf der FGP-Oberfläche lastet, aufrecht zu halten ist. Alternativ kann für bestimmte FGPs auch eine Bestrahlung mit UV-Licht erfolgen, die zum Vernetzen des FGPs führt. Nach dem Abrufen des Formgedächtnisübergangs (Schritt **340**) liegt die FGP-Schicht wieder in ihrem Ausgangszustand vor, in dem sie eine im Wesentlichen glatte Oberfläche aufweist. In einem Ausführungsbeispiel wird dies durch Erwärmen über die Schalttemperatur des FGPs beispielsweise mittels Anlegen einer elektrischen Spannung oder eines magnetischen Feldes erreicht. In einem anderen Ausführungsbeispiel wird die FGP-Schicht durch Bestrahlung mit UV-Licht in den Ausgangszustand überführt.

[0068] Ein alternatives Verfahren der Programmierung zeigt Fig. 4, wo ein Schriftzug in ein in der hochviskosen Schmelze vorliegendes FGP eingepreßt wird. Nach dem Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur kann z. B. ein thermosensitives FGP durch Aufbringen einer Last bei $T > T_{\text{trans}}$ und darauffolgender Kühlung unter $T < T_g$ oder $T < T_c$ und Aufrechterhaltung der Last in einer temporären Form fixiert werden. Die für die Verformung nötige Kraft hängt ebenso von der Härte des FGPs wie von der Umgebungstemperatur ab. Die dadurch erfolgte Deformation macht den Schriftzug unkenntlich; dieser wird erst wieder deutlich sichtbar, wenn der Formgedächtniseffekt durch Erwärmen abgerufen wird.

[0069] Gemäß Fig. 4 wird in Schritt **410** zunächst das FGP in der Schmelze bereitgestellt und sodann mittels eines Stempelwerkzeugs die gewünschte Information eingepreßt (Schritt **420**). Anschließend wird die Schicht in Schritt **430** auf Raumtemperatur RT abgekühlt, um die permanente Form des FGPs festzulegen. Im nächsten Schritt **440** wird die FGP-Schicht über T_{trans} erwärmt und mittels einer Auflast geglättet. In diesem Ausführungsbeispiel entspricht also gerade die glatte Oberfläche der eingepreßten temporären Form. Anschließend wird in Schritt **450** die tem-

poräre Form durch Abkühlen der Schicht unterhalb T_g oder T_c fixiert. Zum Auslesen der gespeicherten Oberflächeninformation muß nun die Schicht lediglich wieder über T_{trans} erwärmt werden (Schritt 460).

[0070] Für zahlreiche FGPe wird die Rückverformung durch das Überschreiten einer sogenannten Schalttemperatur ausgelöst. Unter diesen thermosensitiven FGPen kann man allgemein unterscheiden zwischen FGPen, für die die Schalttemperatur einem Glasübergang entspricht ($T_{trans} = T_g$) und FGPen, für die die Schalttemperatur der Schmelztemperatur kristalliner Weichsegmente entspricht ($T_{trans} = T_m$). Im letzteren Fall weisen die FGPe zwei Komponenten auf, wobei eine erste Komponente ein Hartsegment und die zweite Komponente eine Weichsegment ist. Deformiert man das FGP, so wird das elastische FGP durch die Hartsegmente und das Auskristallisieren amorpher Weichsegmente in seiner deformierten Form arretiert. Erwärmt man das FGP anschließend, so schmelzen die kristallinen Weichsegmente auf und verleihen dem FGP eine rückstellende Kraft, die entgegengesetzt der Einprogrammierungsrichtung wirkt. Am Ende des Formgedächtnisübergangs nimmt das FGP wieder seine ursprüngliche Form an.

[0071] In beiden Fällen erfolgt die Programmierung, indem oberhalb der Schalttemperatur eines Schaltsegments das Polymermaterial deformiert und anschließend unter Aufrechterhaltung der Deformationskräfte unter diese Temperatur (im Falle $T_{trans} = T_g$) bzw. unter die Kristallisationstemperatur ($T_{trans} = T_c$) abgekühlt wird, um die temporäre Form zu fixieren. Erneutes Erwärmen über die Schalttemperatur ($T_{trans} = T_g$ oder T_m) führt zu einem Phasenübergang und der Wiederherstellung der ursprünglichen Form.

[0072] Alternativ zur thermisch indizierten Rückverformung kann dies auch durch die Bestrahlung mit UV-Licht, dem Einwirken eines Magnetfeldes oder dem Anlegen einer Spannung geschehen, wenn es sich bei dem Label um ein FGP-Komposit handelt.

[0073] Bei FGPen mit Zweiformgedächtnis und Zweiwege-Effekt genügt die Einprägung einer temporären Form oberhalb von T_m und deren Fixierung durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb von T_c , um mechanische Aktivität beim erneuten Erwärmen und Abkühlen auszulösen. Ein Beispiel für eine Verbindung mit Zweiformgedächtnis und Zweiwege-Effekt ist Poly(cycloocten), das unter dem Handelsnamen Vestenamer® von der Evonik Degussa GmbH vertrieben wird. Ferner zeigen einige nematische Flüssigkristallelastomere und Fotodeformationspolymere den reversiblen Zweiwege-Effekt bei ihrer Erwärmung/Abkühlung.

[0074] Anhand von Fig. 5 wird nun ein Herstellungsverfahren und ein Ausleseverfahren für ein Sicher-

heitsetikett mit FGPen mit Dreiformgedächtnis und Einwege-Effekt beschrieben. Ähnlich zu dem oben beschriebenen Verfahren kann z. B. ein Schriftzug in ein in der hochviskosen Schmelze vorliegendes FGP eingeprägt werden (Schritte 510 und 520). Nach dem Abkühlen der Schmelze auf z. B. Raumtemperatur (Schritt 530) kann z. B. ein thermosensitives FGP durch Aufbringen einer Last bei $T > T_m$ und darauffolgender Kühlung unter $T < T_c$ und Aufrechterhaltung der Last (punching tool 1) in einer temporären Form fixiert werden (Schritt 540). Beispielsweise macht die im Ausführungsbeispiel erfolgte Deformation den Schriftzug „CODE“ unkenntlich. Eine weitere Verformung bei $T < T_c$ und anschließendes Abkühlen auf $T < T_g$ führen dann zur Fixierung einer zweiten Form (Schritt 550), in die die Oberflächenstruktur des Werkzeugs punching tool 2 eingeprägt ist. Nun liegt das Sicherheitsetikett im zweifach programmierten Zustand vor. Bei einem anschließenden Auslesevorgang wird die Schicht 110 auf $T > T_g$ erwärmt (Schritt 560), was zur Rückbildung der ersten temporären Form führt. Ein weiteres Erwärmen auf $T > T_m$ (Schritt 570) führt dann zur Rückbildung der permanenten Form.

[0075] Alternativ kann man auch von der einer glatten permanenten Form ausgehen. In diesem Fall entfällt das Einprägen des Stempels in die Polymerschmelze (Schritte 510 bis 530). Die in Fig. 5 dargestellten Einprägungen sind entsprechend den Stempelwerkzeugen beliebig wählbar.

[0076] Die vorliegende Erfindung wurde anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Diese Ausführungsbeispiele sollen keinesfalls als einschränkend für die vorliegende Erfindung verstanden werden. Insbesondere können einzelne Merkmale der verschiedenen Ausführungsbeispiele in andere Ausführungsformen übernommen werden oder verschiedene Ausführungsbeispiele miteinander kombiniert werden, solange sich die kombinierten Merkmale nicht technisch bedingt gegenseitig ausschließen.

Patentansprüche

1. Sicherheitsetikett zur Kennzeichnung einer Ware, umfassend:
 - eine Schicht umfassend ein Formgedächtnispolymer, wobei in die Schicht ein Oberflächenprofil, das Informationen zur Identifizierung der Ware beinhaltet, eingeprägt ist, und wobei die Schicht mindestens einen ersten und einen zweiten Zustand einnehmen kann, wobei die Schicht in dem ersten Zustand eine glatte Oberfläche aufweist und in dem zweiten Zustand das eingeprägte Oberflächenprofil aufweist, wobei das Sicherheitsetikett so angepaßt ist, daß die Schicht beim Auslesen des Sicherheitsetiketts von dem ersten bzw. dem zweiten Zustand in den zweiten bzw. den ersten Zustand schaltbar ist, und

ein Verbindungsmittel zum Verbinden der Schicht mit der Ware, wobei in die Schicht weiterhin ein zweites Oberflächenprofil eingepreßt ist, und wobei die Schicht in einem dritten Zustand das eingepreßte zweite Oberflächenprofil aufweist, wobei das Sicherheitsetikett so angepaßt ist, daß die Schicht beim Auslesen des Sicherheitsetiketts von dem ersten bzw. dem dritten Zustand in den dritten bzw. den ersten Zustand gebracht werden kann.

2. Sicherheitsetikett nach Anspruch 1, wobei das Sicherheitsetikett eingerichtet ist, daß die Schicht von dem zweiten Zustand und/oder dem dritten Zustand wieder in den ersten Zustand gebracht werden kann.

3. Sicherheitsetikett nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schicht eine Dicke im Bereich von 0,1 mm bis 20 mm aufweist.

4. Sicherheitsetikett nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: lineare Blockcopolymer, Blockcopolymer aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid, Blockcopolymer aus Polystyrol und Poly(1,4-butadien), ABA Triblock-Copolymer aus Poly-(2-methyl-2-oxazolin) (A-Block) und Polytetrahydrofuran (B-Block), Multiblockcopolymer aus Polyurethanen mit Poly(ϵ -caprolacton)-Schaltsegment, Blockcopolymer aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid, Blockcopolymer aus Polystyrol und Poly(1,4-butadien), Polyurethansysteme, deren Hartsegment-bildende Phase aus Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) und einem Diol, oder einem Diamin und einem Schaltsegment auf der Basis eines Oligoethers oder eines Oligoesters besteht, Materialien mit einer Hartsegment-bildenden Phase aus Toluol-2,4-diisocyanat, MDI, Diisocyanaten, Materialien aus Polynorbornen, Graft-Copolymer aus Polyethylen/Nylon-6, Blockcopolymer mit polyedrischen oligomeren Silsesquioxanen (POSS), einschließlich den Kombinationen Polyurethan/POSS, Epoxid/POSS, Polysiloxan/POSS, Polymethylmethacrylat/POSS, silikonbasierte FGPe und Materialien aus Poly(cycloocten) ϵ -caprolacton.

5. Sicherheitsetikett nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Polyvinylchlorid, Polyethylen-Polyvinylacetat-Copolymer, kovalent vernetzte Copolymersysteme aus Stearylacrylat und Ester der Methacrylsäure.

6. Sicherheitsetikett nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Formgedächtnispolymer als Formgedächtnispolymerkomposit ausgebildet ist, wobei in der Formgedächtnispolymermatrix mindestens ein Füllmaterial eingebettet ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: magnetische Nanoteilchen, ferromagnetische Partikel, einen Nanoclay umfassend Siliziumnitrid, Siliziumcarbid, Silizi-

umoxid, Zirkonoxid und/oder Aluminiumoxid, oligomere Silsesquioxane, Graphit-Partikel, Kohlenstoffnanoröhrchen, Kunstfasern, Glasfasern oder Kevlarfasern, Metallpartikel, thermochrome Materialien, und Kombinationen der genannten Füllmaterialien.

7. Sicherheitsetikett nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: ein Poly(ester urethan)-Copolymer, ein nematisches Flüssigkristallastomer, ein Photodeformationspolymer.

8. Ware, umfassend ein Sicherheitsetikett nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

9. Verwendung eines Sicherheitsetiketts nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Kennzeichnung einer Ware.

10. Ausleseverfahren für ein Sicherheitsetikett für eine Ware, umfassend:
Bereitstellen eines Sicherheitsetiketts nach einem der Ansprüche 1 bis 7;
Erwärmen des Sicherheitsetiketts über eine Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers, so daß die eingepreßte dreidimensionale Oberflächenstruktur erscheint; und
Ablesen der in der dreidimensionalen Oberflächenstruktur gespeicherten Information bezüglich der Ware.

11. Herstellungsverfahren für ein Sicherheitsetikett nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend:
Bereitstellen einer Formgedächtnispolymerschicht, die eine erste und eine zweite Schalttemperatur aufweist, wobei die erste Schalttemperatur höher ist als die zweite Schalttemperatur;
Erwärmen der Formgedächtnispolymerschicht auf eine Temperatur oberhalb der ersten Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers;
Einprägen einer ersten dreidimensionalen Oberflächenstruktur, die erste Informationen zur Identifizierung einer Ware beinhaltet, in die Formgedächtnispolymerschicht;
Abkühlen der Formgedächtnispolymerschicht unter eine erste Fixierungstemperatur des Formgedächtnispolymers, die zwischen der ersten und der zweiten Schalttemperatur liegt, um die erste Oberflächenstruktur zu fixieren;
Einprägen einer zweiten dreidimensionalen Oberflächenstruktur, die zweite Informationen zur Identifizierung einer Ware beinhaltet, in die Formgedächtnispolymerschicht bei einer Temperatur, die oberhalb der zweiten Schalttemperatur liegt; und
Abkühlen der Formgedächtnispolymerschicht unter eine zweite Fixierungstemperatur des Formgedächtnispolymers, die unterhalb der zweiten Schalttemperatur liegt, um die zweite Oberflächenstruktur zu fixieren.

12. Ausleseverfahren für ein Sicherheitsetikett für eine Ware, umfassend:

Bereitstellen eines Sicherheitsetiketts nach einem der Ansprüche 1 bis 7;

Erwärmen des Sicherheitsetiketts über eine zweite Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers, so daß eine eingeprägte zweite dreidimensionale Oberflächenstruktur erscheint;

Ablesen der in der zweiten dreidimensionalen Oberflächenstruktur gespeicherten Information bezüglich der Ware;

Erwärmen des Sicherheitsetiketts über eine erste Schalttemperatur des Formgedächtnispolymers, so daß eine eingeprägte erste dreidimensionale Oberflächenstruktur erscheint;

Ablesen der in der ersten dreidimensionalen Oberflächenstruktur gespeicherten Information bezüglich der Ware.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

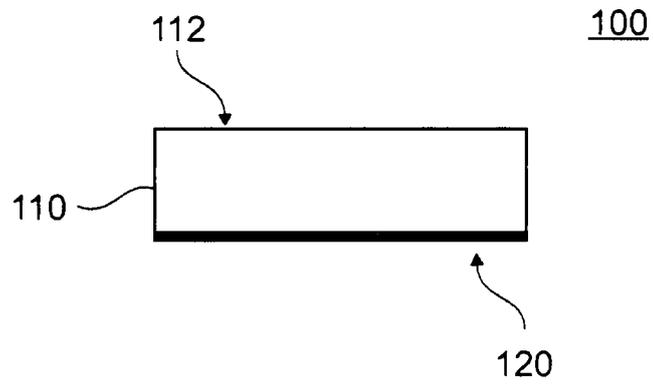


Fig. 1

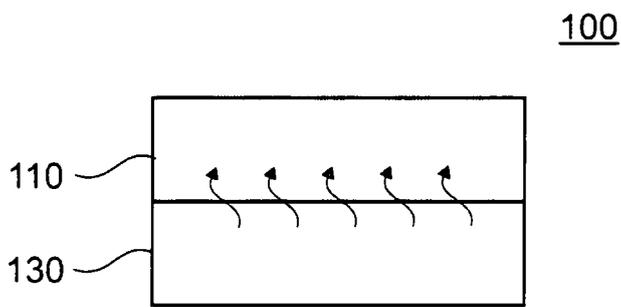


Fig. 2A

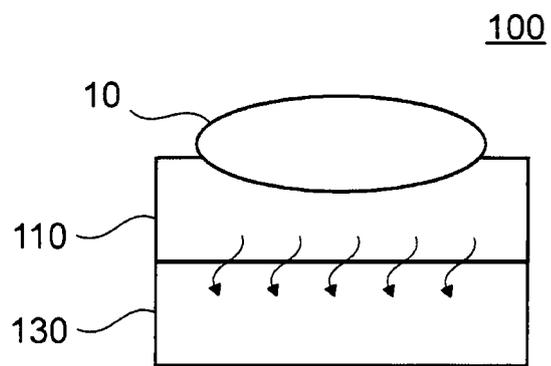


Fig. 2B

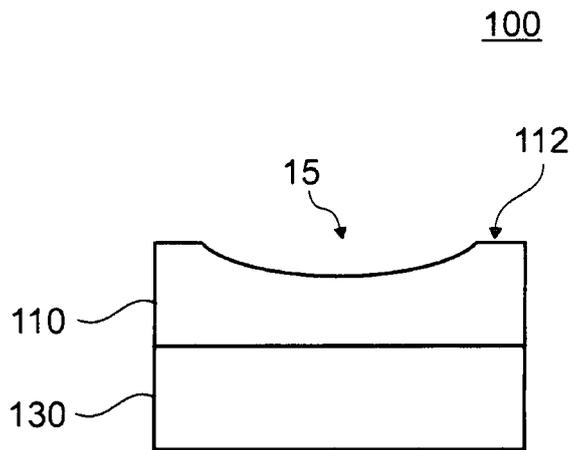


Fig. 2C

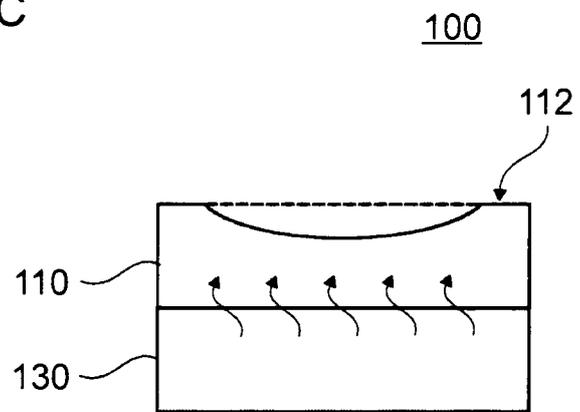


Fig. 2D

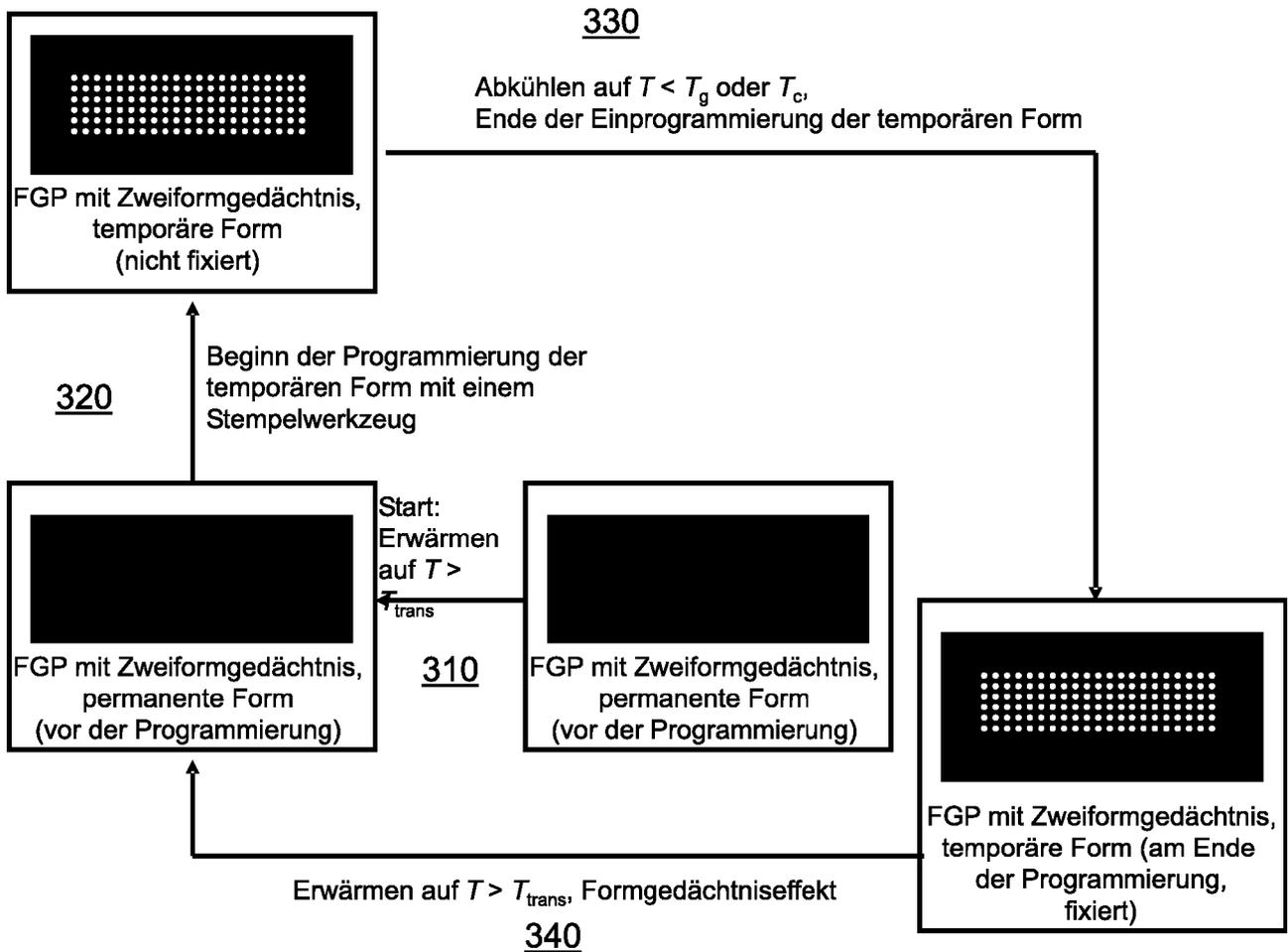


Fig. 3

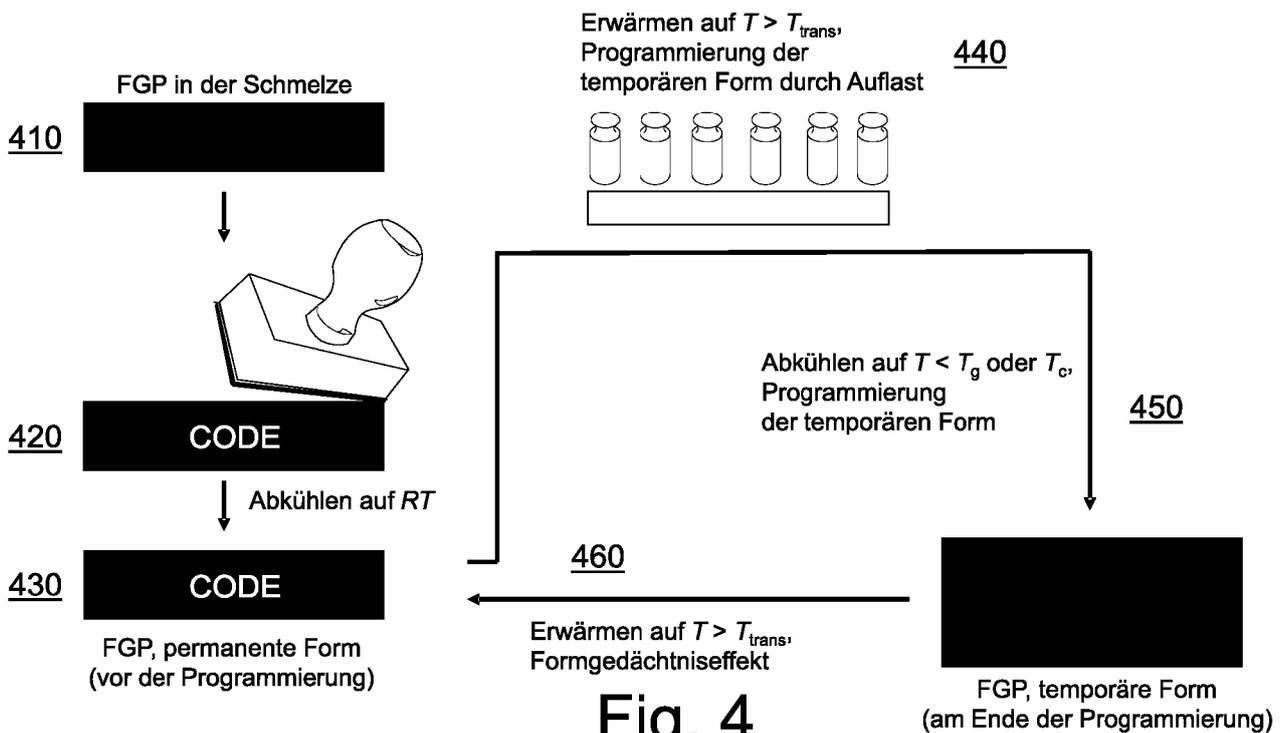


Fig. 4

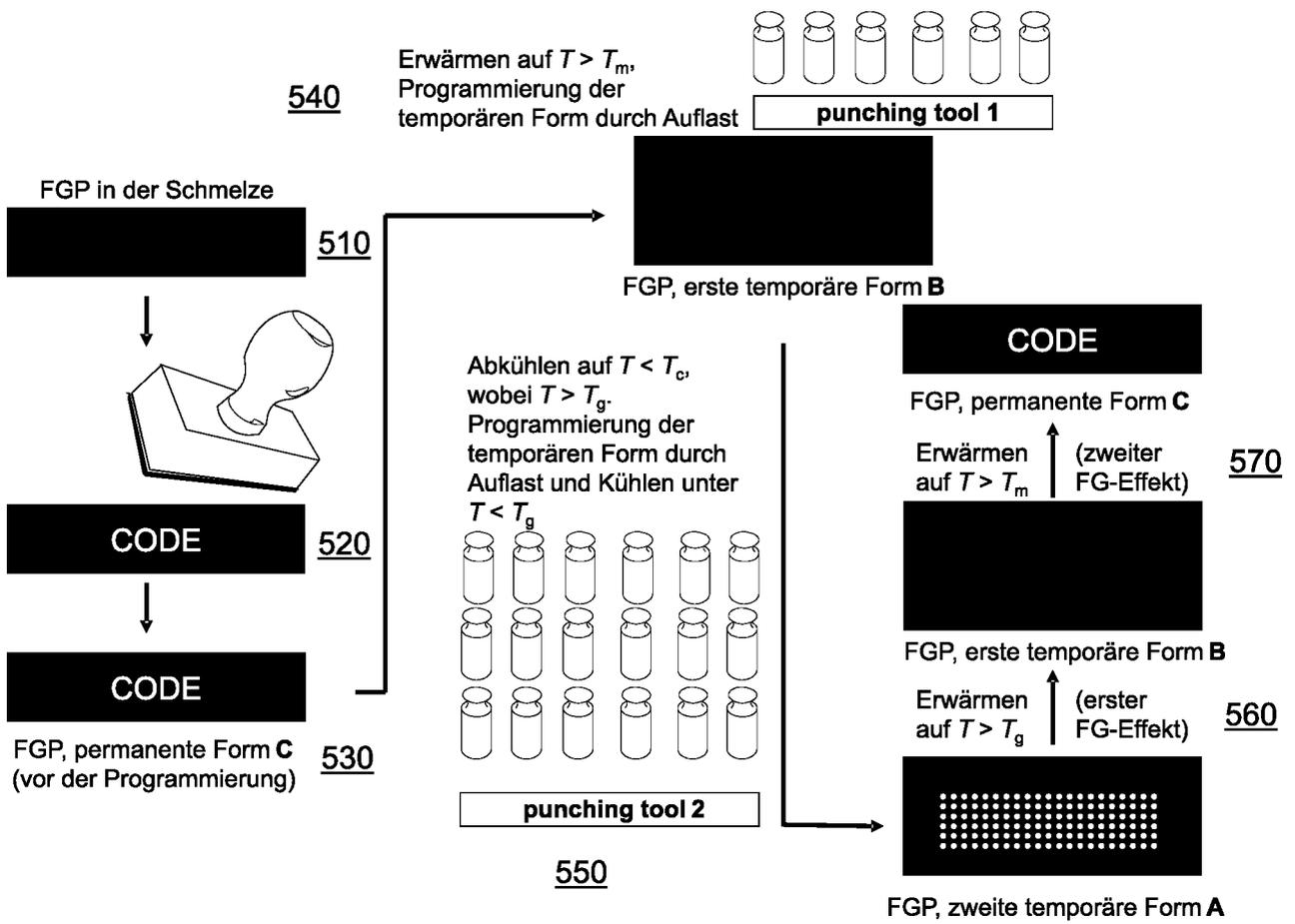


Fig. 5